

АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химической технологии переработки нефти и газа

АНАТОЛИИ ТИТОВИЧ ПИВОВАРОВ

ЛАРИСА БОРИСОВНА КИРИЛОВА ДАРИЯ

АЛЕКСЕЕВНА ЧУДИЕВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Конспект лекций по дисциплине Для студентов очной и заочной форм обучения
направления 240100,240400 по специальностям 240403.65,240401.65

Астрахань 2007

УДК: 66.01.5: 66.02

Авторы: кандидат технических наук Пивоваров АТ, кандидат
химических наук Кирилова ЛБ кандидат
технических наук Чудиевич ДА

ВВЕДЕНИЕ	4
ЛЕКЦИЯ № 1. Общетеоретические аспекты нефтяных дисперсных систем.....	5
ЛЕКЦИЯ № 2. Влияние различных органических соединений на условия образования и устойчивость НДС	14

ЛЕКЦИЯ № 3	Фазовые переходы и образование сложных структурных единиц (ССЕ) нефтяных, дисперсных систем. Методы определения дисперсности НДС. Другие способы описания структур НДС	19
ЛЕКЦИЯ № 4	Типы НДС в промышленных процессах. НДС «газ-жидкость»	33
ЛЕКЦИЯ № 5	Типы НДС в промышленных процессах. НДС «жидкость-жидкость»	40
ЛЕКЦИЯ № 6	Типы НДС в промышленных процессах. НДС «твердое тело-жидкость»	44
ЛЕКЦИЯ № 7	Типы НДС в промышленных процессах. НДС «жидкость-твердое тело», «газ-твердое тело»	47
ЛЕКЦИЯ № 8	Типы НДС в промышленных процессах. НДС «твердое тело-твердое тело»	51
ЛЕКЦИЯ № 9	Приготовление товарных нефтепродуктов. Хранение товарных нефтепродуктов. Концепция экстремальных состояний	64
Краткий терминологический словарь по нефтяным дисперсным системам		70
ЛИТЕРАТУРА		72

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Физико-химия нефтяных дисперсных систем» преподается студентам после изучения общей и неорганической химии, органической химии, физической химии, физики, общей и химической технологии, химии и первичной переработки нефти и газа и призвана подготовить студентов к изучению химической технологии переработки нефти и газа с точки зрения коллоидно-дисперсного строения нефтяных систем.

Целью преподавания дисциплины является привитие студентам знаний по современным представлениям об управлении процессами нефте- и газопереработки.

ЛЕКЦИЯ № 1

1. ОБЩЕТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

1.1. Общая характеристика дисперсных систем

Дисперсными называются системы, состоящие из некоторого вещества определенного состава называемого дисперсной средой в котором в виде отдельных образований, агрегатов молекул, распространены частицы другого вещества - дисперсной фазы, находящиеся в системе в хаотическом движении шги связанные определенным образом в пространственный каркас и физически взаимодействующие с дисперсионной средой [1].

В отличие от истинных растворов, являющихся гомогенными, то есть не имеющими поверхности раздела фаз между составляющими их компонентами, дисперсные системы гетерогенные, многофазные, в простейшем случае двухфазны. Фазой в этом случае называется совокупность однородных элементов системы, одинаковых по составу и свойствам и ограниченных от других элементов системы физическими поверхностями раздела. Необходимым условием для образования таких поверхностей и, следовательно, дисперсных систем, является нерастворимость шги малая взаиморастворимость веществ дисперсной фазы и дисперсной среды.

Свойства дисперсных систем зависят от степени раздробленности частиц дисперсной фазы, шги дисперсности системы, количественно определяющейся линейными размерами частиц. Если принять во внимание то, что в основном все частицы не имеют правильной формы (шар, конус, квадрат и т.д.), при оценке дисперсности системы используют значение эквивалентное диаметру D условной сферической частицы.

Величина, обратная диаметру условной сферической частицы D , называется дисперсностью.

Чем меньше размеры частиц дисперсной фазы, тем больше дисперсность, и наоборот [1,2]. Дисперсность системы характеризуется также удельной поверхностью ΔS , являющейся поверхностью раздела фаз, приходящейся на единицу, объема дисперсной фазы:

$$\Delta S = \frac{S}{V}, \quad (1)$$

где S - суммарная поверхность дисперсной фазы; V - суммарный объем дисперсной фазы.

Если принять, что все частицы дисперсной системы шарообразны, то (1) можно записать:

$$\Delta S = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} \text{ см}^{-1} \quad (2)$$

где r - радиус отдельной частицы

Дисперсные системы, содержащие частицы дисперсной фазы одинакового размера называются *монодисперсными*.

Дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы различаются по размерам называются *полидисперсными*.

1.2. Современные представления о нефтяных дисперсных системах

Нефть и производные от нее нефтяные системы (НС) являются предметом изучения многих естественных наук приемы и методы которых оказали влияние на наше представление об НС. Современная химия нефти сформировалась на базе методических подходов, принятых в физической, органической и аналитической химии.

Выделим традиционные направления в химии нефти: - *аналитическое направление* - изучение состава нефтей и нефтепродуктов для их практического

применения, выбора схемы переработки и поиска новых месторождений. Идентифицировано около 1000 индивидуальных соединений;

направление физической химии - изучение механизма и кинетики химических взаимодействий компонентов нефти, влияния P , V , T (при добыче, транспортировке, переработке и применении НС могут находиться при повышенных температурах и давлениях, когда возможны химические превращения нефтяных компонентов). Достаточно долго НС считали молекулярными растворами, средняя молекулярная масса входит во многие расчетные формулы зависимости физико-химических свойств нефтяной фракции от P , V , T - условий. Дело в том, что в связи с трудностями аналитического выделения отдельных компонентов из средних и тяжелых (масляных и газойлевых) фракций нефти их характеризовали понятием «средняя молекула». Например, широкое распространение получили модельные представления о строении средней молекулы смолоасфальтеновых веществ (САВ). Предполагали, что нефтяные фракции содержат гипотетические средние сложные молекулы равной молекулярной массы. Тогда непонятно, почему эксперименты показывают нелинейное поведение таких нефтяных систем, например сильную зависимость молекулярной массы и размера дисперсной фазы нефтяных фракций от условий ее изменения (растворителя, температуры). До сих пор в технологических расчетах используют законы, установленные для молекулярных растворов (Рауля-Дальтона, Генри, Ньютона Дарси и т.д.). поэтому, например, рассчитанные доли отгона при выделении легкокипящих компонентов не совпадают с экспериментальными данными и в лучшем случае учитываются введением эмпирических параметров;

коллоидное направление - представление о нефти как о сложной многокомпонентной смеси, проявляющей в зависимости от условий свойства молекулярного раствора или дисперсной системы, степень дисперсности которой зависит и от состава дисперсионной среды в отличие от традиционной коллоидной химии.

Классический пример удачного технологического применения коллоидно-химических представлений о строении нефтяного сырья - в мазефикаторной печи установки замедленного коксования, который постоянно закоксовывался при высокопарафинистом сырье, ввели высокоароматизированную фракцию. Асфальтены диспергировались и кинетическая устойчивость сырья повысилась, поэтому} закоксовывание стало происходить медленнее.

Итак, при переработке нефти и применении нефтепродуктов происходят фазовые превращения с изменением агрегатного состояния, а иногда и химического состава фаз. Регулирование фазовых переходов в НДС с помощью различных воздействий: жесткого УФ-облучения, механоактивации, вибрации, кавитации, акустической обработки, электрических и магнитных полей, а также добавок различной природы, оптимальное компаундирование нефтепродуктов - эффективный способ воздействия на параметры нефтехнологических процессов и свойства нефтепродуктов.

Нефть, газовый конденсат, нефтяные фракции и нефтепродукты, представляющие собой нефтяные системы (НС) в большинстве своем представляют коллоидные растворы в виде нефтяных дисперсных систем (НДС), исследование которых необходимо для квалифицированной организации процессов их добычи и переработки. Исключением могут служить некоторые высокоочищенные продукты нефтехимии и нефтепереработки (спирт, бензины-растворители, бензол, толуол и некоторые узкие фракции), эти продукты, допустимо считать, находящимися в истинном растворе.

Классическими признаками дисперсного состояния систем являются агрегатное состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды (шги гетерогенность), дисперсность, характер молекулярных взаимодействий на границе раздела фаз.

Необходимость учета особенностей поведения нефтяных дисперсных систем в процессах их добычи, транспортировки, переработки, хранения и применения была показана сравнительно недавно, после чего исследования в области коллоидных свойств нефтяных дисперсных систем начали интенсивно развиваться во многих научно-исследовательских институтах.

Широкое применение коллоидно-химических представлений для описания НДС привело к изменению в последнее десятилетие принципиальных подходов к разработке новых и совершенствованию существующих технологий. К ним можно отнести разработку новых видов профилактических средств, таких как Универсил, Северин, адовых тошгив, полиграфических красок и т.д., а также интенсивные технологии первичной переработки нефти, термического и каталитического крекинга производства битумов и т.д. [1,2].

Регулирование фазовых переходов в НДС с помощью различных воздействий: жесткого УФ-облучения, механоактивации, вибрации, кавитации, акустической обработки, электрических и магнитных полей, а также добавок различной природы, оптимальное колшаундирование нефтепродуктов -эффективный способ воздействия на параметры нефтетехнологических процессов и свойства нефтепродуктов [3].

В частности, воздействие различными полями на нефтяные системы открывает новые возможности в нефтяной и нефтегазоперерабатывающей промышленности [4, 5]. В нефтедобыче успешно используется сверхвысокочастотные воздействия в пласте для снижения вязкости нефти вследствие нагревания, снижения температуры начала кристаллизации парафина в нефть, десм\ льгации нефти, снижения поверхностного натяжения на границе нефть-порода за счет взаимодействия поля с шгастовой жидкостью [6,7].

На месторождениях «Оренбургнефть» более пяти лет применяют технологию с использованием постоянных магнитов. Защита от загрязнения осуществляется благодаря формированию асфальто-смоло-парафиновых отложений в определенном объеме с последующим флотационным выносом на устье скважины. После прохождения жидкости через зазор между стенкой трубы и поверхностью магнитного устройства в нефтегазовом потоке за счет физико-химических превращений металлсодержащих микропримесей образуется много дополнительных центров кристаллизации и флотационного выноса асфальто-смоло-парафиновых отложений. На скважинах, оборудованных магнитными депарафинизаторами больше не проводятся тепловые обработки, увеличился межочистной период. Отмечено стабильное увеличение дебитов скважин Росташинского месторождения после оборудования их магнитными депарафинизаторами [8-12].

Новые технологии подготовки нефти на промыслах основаны на оптигузации термохимической и гидродинамической обработки потока стойких эмульсий, образуемых тяжелыми высоковязкими нефтями, а также на включении в технологические схемы подготовки нефти элементов, позволяющих воздействовать на эмульсии электрическими и магнитными полями. Содержание воды в нефти после применения такого подхода снижается на порядок [13].

Для повышения эффективности переработки тяжелого углеводородного сырья применяют радиоактивное и СВЧ-излучения и термообработку при 300-600°C [14].

При комбинированной электромагнитной обработке сырой нефти СВЧ-сигналом и магнитным полем достигается снижение энергетических и аппаратных затрат при обезвоживании и обессоливании нефти и создание условий ускоренного разделения фаз нефть - вода в непрерывном потоке без использования деэмульгаторов [15].

Отмечают улучшение показателей десульфуризации при использовании магнитного поля, что в процессе гидроочистки [16].

Использование магнитного поля при карбамидной депарафинизации не только повышает отбор парафинов на 5-8% масс. На сырье, но и снижает температуру застывания депарафинированного продукта на 7-10°C [17, 18]. Явление агрегатирования парамагнитных компонентов под воздействием вращающегося магнитного поля позволяет интенсифицировать процесс депарафинизации остаточного сырья. Так, выход депарафинированного масла увеличивается на 3-4%, а скорость фильтрации сырьевой суспензии уменьшается на 45-67%. Одновременно снижается содержание масла в петролатуме в 1.5 -2.5 раза [19].

Таким образом, применение различных воздействий к нефтяным системам в процессах нефте- и газоперерабатывающей промышленности открывает большие возможности для модификации нефтяных систем и интенсификации процессов, в них происходящих.

Основной вклад в развитие науки о НДС внесли известные ученые в этой области такие как проф. З.И. Сюняев, проф. СафиеваР.З., проф. Туманян Б.П. и др.

1.3. Классификация НДС

По агрегатному состоянию дисперсной (фазы и дисперсионной среды) дисперсные системы нефтяного происхождения делятся на 9 типов. Реальные НДС в большинстве случаев являются многофазными или полигетерогенными.

В табл. 1 приведена классификация НДС по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Таблица 1 - Классификация НДС по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Агрегатное состояние		Условное обозначение	Тим	Примеры
дисперсной фазы	дисперсионной среды			
1	2	3	4	5
Твердая 1	Твердая 2	т ₁ /Т ₁	Твердые структуры	Целитсодержащие катализаторы нефтяной углерод различной степени анизотропности
Жидкая	Твердая	ж/т	Твердые эмульсии	Петролатум, гач, церезин
Газообразная	Твердая	г/т	Твердые пены	Нефтяной кокс
Твердая	жидкая	т/ж	Суспензии золи, гели	Крекинг-остатки, смолы пиролиза, мазуты, гудроны, пеки
Жидкая 1	Жидкая 2	Ж ₁ /Ж ₂	Жидкостные эмульсии	Вода-нефть, системы «масло-растворитель» вблизи критической температуры растворения
Газообразная	жидкая	г/ж	Газовые эмульсии, пены	Нефтяное сырье в процессе перегонки, ректификации
Твердая	Газообразная	т/г	аэрозоли	Твердые продукты неполного сгорания топлив в выхлопных газах

жидкая	газообразная	ж/г	аэрозоли	Туман, образованный каплями углеводородных жидкостей в воздухе, газах
газообразная	Газообразная		Гомогенная система, не относящаяся к НДС	Природные, попутные и заводские газы

Первые три строчки таблицы содержат примеры твердых структур нефтяного происхождения, проявляющих свойства твердых тел. Дисперсионная среда таких структур находится в твердом состоянии, в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы различают дисперсные структуры, эмульсии, пены.

Типичным представителем твердых структур типа т/т? являются нефтяные коксы нефтяные брикеты и цеолитсодержащие катализаторы. В виде твердых эмульсий находятся полужидкие из нефтяных фракций твердые углеводороды (парафины, церезины), а также подвергаемые обезмасливанию гачи и петролатумы.

Нефтяной углерод - один из ярких представителей полигетерофазной НДС - характеризуется наличием дисперсной фазы в твердом и газообразном состояниях. Нефтяные НДС с жидкой дисперсной средой наиболее многочисленны среди НДС типа т/ж.

НДС с дисперсионной средой в газообразном состоянии называются аэрозолями. Аэрозоли типа т/г образуются в процессе измельчения нефтяного кокса. Взвеси капель воды и углеводородных жидкостей в парах легколетучих компонентов, являются аэрозолями типа ж/г.

Последняя строчка таблицы занята примером газовой смеси - гомогенной системы. В этом случае следует учитывать ее специфическую микронеоднородность, а также то, что при высоких давлениях и температурах, превышающие критические температуры компонентов газовой смеси, в результате усиления межмолекулярных взаимодействий, возможно ее расслоение.

В нефтяной практике НДС по дисперсности разделяются на высоко- и грубодисперсные.

К высокодисперсным НДС (это коллоидно-дисперсные) относят нефтяные системы содержащие частицы с размерами от нескольких нанометров до долей микрона удельная межфазная поверхность которых может составлять десятки, сотни, и иногда сотни и тысячи квадратных метров на один грамм дисперсной фазы. Частицы грубодисперсных НДС имеют размеры от микрона и более, удельная поверхность таких НДС менее $1\text{ м}^2/\text{г}$.

Кроме такой классификации НДС существует ряд классификаций по дисперсности частиц: ультрамикроретерогенные; микроретерогенные; грубодисперсные.

Внутри НДС, принадлежащих к одному типу, имеются также своя классификация, например твердые пены, классифицируются по форме частиц. НДС также классифицируются по характеру молекулярных взаимодействий на границе раздела фаз.

1.4 Устойчивость НДС

Одним из важнейших свойств коллоидных систем, коими являются и НДС, можно определить ее устойчивость, которая косвенно определяет способность системы сопротивляться внутренним процессам межчастичного взаимодействия, приводящим к изменению размеров частиц дисперсной фазы и соответственно дисперсной системы, сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы в объеме. Устойчивость зависит от концентрации и характера взаимодействия дисперсных частиц.

Различают два вида устойчивости дисперсных систем: кинетическую, или седиментационную, и термодинамическую, или агрегативную.

Кинетическая, или седиментационная устойчивость определяет способность системы противостоять оседанию или всплыванию частиц дисперсной фазы в определенных условиях под действием силы тяжести. Кинетическая устойчивость понижается с увеличением дисперсных частиц и увеличивается под действием конвекционных потоков и при равновесии теплового движения и сил тяжести.

Под агрегативной или термодинамической устойчивостью НДС понимают способность частиц противостоять изменению своих размеров под действием внешних сил. Другими словами, под агрегативной устойчивостью понимают способность системы противостоять процессам, ведущим к изменению свободной энергии поверхности ядра частицы под действием внешних факторов.

Состояние и устойчивость НДС, а также переход НС из одной стадии в другую в зависимости от температуры можно наглядно проследить по графику зависимости предельного напряжения сдвига (ПНС) от температуры; (см. рис. 1).

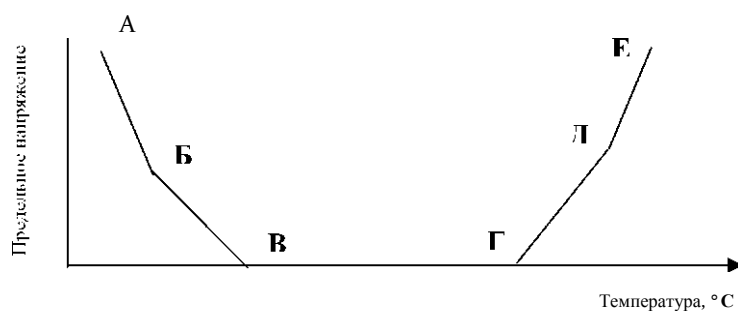


Рис. 1 - Зависимость предельного напряжения сдвига от температуры

При низких температурах НС находится в застывшем состоянии (точка А) и имеет максимальную величину ПНС. В этой точке молекулы НС за счет небольшой скорости теплового движения молекул образовали ассоциаты (твердую фазу). По мере повышения температуры (стадия А-В) НС претерпевает изменения, так как при этом из твердой фазы выплавляются молекулы с меньшей молекулярной массой и покидают твердую фазу. За счет потери материала величина ПНС уменьшается. Однако, НС имеет пока довольно устойчивую пространственную решетку. В точке В, совместно с выплавляющимися молекулами меньшей молекулярной массы выплавляются более тяжелые молекулы и начинается разрушение пространственной решетки. Поэтому при дальнейшем повышении температуры (стадия В-Г) величина ПНС продолжает уменьшаться резко. В стадиях А-В-В, особенно при температуре близкой к температуре застывания, физическое взаимодействие происходит на расстояниях 330-600 нм. Т.е. на расстоянии больших, чем расстояния химических связей. Поэтому переход из стадии В-Г в стадию В-В является физическим обратимым процессом. В точке В, пространственная решетка разрушена и молекулы имеют высокую скорость движения, за счет чего ослабляются силы притяжения и ориентации и НС переходит в жидкое состояние, близкое по свойствам к состоянию истинного раствора. Здесь (стадия В-Г) величина ПНС близка к нулю. Повышение температуры способствует испарению более легких молекул из раствора что в свою очередь способствует увеличению концентрации тяжелых молекул НС. Чем больше тяжелых молекул, тем больше межмолекулярное притяжение между оставшимися молекулами и в точке Г. Начинают образовываться ассоциаты тяжелых молекул и НС вновь обретает способность сопротивляться сдвигу. При дальнейшем

повышении температуры продолжает увеличиваться концентрация тяжелых молекул за счет испарения и за счет начинающихся химических реакции термической деструкции НС. На этой стадии (стадия Г-Д) величина ПНС увеличивается. При температуре в точке Д и выше преобладают сильные реакции термической деструкции, образуется кокс, за счет механической прочности которого, величина ПНС резко возрастает (стадия Г-Е).

НДС образуются и существуют под действием физических межмолекулярных сил возникающих под действием внутренней энергии Е (ее можно представить как потенциал парного взаимодействия двух частиц):

$$E = \pm k_0 e L'' \pm k_1 \Gamma^{-1} \pm k_2 \Gamma^{-2} \pm k_3 \Gamma^{-3} \pm k_4 \Gamma^{-4} \pm k_5 \Gamma^{-5} - k_6 \Gamma^{-6} \quad (3).$$

где Γ - расстояние между частицами (атомами, молекулами), e - заряд электрона, k - суммарные коэффициенты.

Первый член ($k_0 e L''$ - энергия короткодействующих сил отталкивания) соответствует взаимодействию двух свободных радикалов, образующих ковалентную связь и достигает 500 кДж/моль (С-С или С-Н связи углеводородов). Для нейтральных молекул этот член определяет энергию отталкивания.

Второй член выражения ($k_1 \Gamma^{-1}$ - энергия взаимодействия незаряженных частиц) отвечает кулоновскому взаимодействию между частицами и играет существенную роль в ионных жидкостях, меньшую - в диэлектриках, к которым относятся и нефтяные системы. Аналог взаимодействия между нейтральными молекулами в нефтяных системах - донорно-акцепторная связь, заряды при формировании ион-радикальных комплексов и комплексов с переносом заряда при диффузном двойном электрическом слое (экспериментально доказано в маслах).

Третий член выражения ($k_2 \Gamma^{-2}$ - энергия взаимодействия заряженных частиц с нейтральными частицами). В нефтяных системах отвечает образованию водородной связи.

Четвертый член ($k_3 \Gamma^{-3}$) - соответствует резонансному взаимодействию свободных радикалов с диамагнитными молекулами. *Пятый и шестой* ($k_4 \Gamma^{-4}$ - энергия взаимодействия диполей с диамагнитными молекулами, $k_5 \Gamma^{-5}$ - энергия взаимодействия мультиполей с диамагнитными молекулами) определяют мультиполь-мультипольное взаимодействие диамагнитных молекул. *Седьмой* ($k_6 \Gamma^{-6}$ - энергия короткодействующих сил притяжения) - характеризует энергию притяжения Ван-дер-Ваальса и вносит наименьший вклад в суммарную энергию взаимодействия (0,4-4 кДж/моль).

Таким образом, *первый, четвертый, пятый и шестой* члены характеризуют взаимодействие свободных радикалов и диамагнитных молекул.

В работах Ф.Г.Унгера и его учеников было выявлено значение процесса гемолитической диссоциации в нефтяных системах (процесс образования радикалов под влиянием внешних воздействий - температуры, среды) и наибольшего вклада этого эффекта в общую энергию межмолекулярного взаимодействия (ММВ).

Наличие парамагнетизма у нефтей было обнаружено в 1956 г. Гарифьяновым и Козыревым по спектрам ЭПР нефтей и битумов. Гутовский и Ильмов подтвердили наличие в нефтях неспаренных электронов, источниками которых являются ванадий (за счет наличия неспаренного 3d-электрона в составе ванадгипорфиринового комплекса) и ненасыщенные связи углерода в ароматических структурах тяжелых фракций нефти. В нефти и нефтяных системах в большом количестве присутствуют радикалы, не рекомбинировавшие после процессов гомолиза (на каждую частицу асфальтена приходится до десяти неспаренных электронов).

Важной разновидностью ММВ в НС являются донорно-акцепторные взаимодействия (*второй* член уравнения). Донорно-акцепторная активность нефтяных фракций возрастает по мере их утяжеления:

Дизельные топлива < гудроны < крекинг-остатки < асфальтены. Наиболее важной среди донорно-акцепторных взаимодействий является водородная связь (*третий* член уравнения). Сильные водородные связи (60-200 кДж/моль) нехарактерны для компонентов НС, средние связи (4,0-6,0 кДж/моль) образуют гетероатомы ареновые фрагменты. Слабые Н-связи (0,5-4 кДж/моль) образуют практически все углеводороды нефти. Вклад водородных связей в потенциальную энергию взаимодействия неполярных и малополярных соединений может достигать 99%.

Кроме физического межмолекулярного взаимодействия при определенных условиях между молекулами входящими в состав НС может возникнуть химическое взаимодействие.

Природная нефть и газовый конденсат состоят из низкомолекулярных соединений (НМС) и высокомолекулярных соединений (ВМС), которые как видно на рис. 1., при низких и высоких температурах образуют НДС. Условно считается, что у НМС молекулярный вес до 400, а у ВМС молекулярный вес более 400.

Химический состав НС оказывает сильное влияние на возможность образования и устойчивость НДС. Молекулы каждого вещества входящего в состав НС, с помощью присущих им виду межмолекулярного взаимодействия, способны вызвать тот или иной эффект при образовании НДС.

2. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ НДС

Природная нефть и газовый конденсат имеют элементный химический состав изменяющийся от их природы (месторождения) в пределах:

C=82,0 - 87,5%; H - 11,5-14,0%; S - 0,001-8,0%; N - 0,02-1,7%; O - 0,05-3,6%; Металлы (W, V, Ni, Си, Fe и др.) - 0,02-0,25%.

Вещества входящие в состав нефтей газовых конденсатов и нефтепродуктов по своему составу и строению делятся на: органические; гетероорганические; неорганические.

Органические вещества (углеводороды) по строению молекул подразделяются на: алканы; циклоалканы; арены (ароматические углеводороды); углеводороды гибридного строения. Гетероорганические вещества классифицируются на: сернистые; азотистые; кислородные; смолы; асфальтены.

К неорганическим веществам относится вода содержащаяся в нефтяной эмульсии добываемой из недр. Сюда также относятся механические примеси, состоящие главным образом из разрушенных горных пород и специальных буровых растворов.

Каждое вещество, входящее в НДС оказывает индивидуальное воздействие на свойства устойчивости и обратимость существования НДС.

Темой следующей лекции будет изучение влияния каждой группы веществ из приведенной классификации в отдельности.

ЖКЦИЯ №2

2.1 Алканы

Обнаружены и исследованы в нефтях и газовых конденсатах алканы от C_1 до C_{33} . Синтетически получены алканы до C_{70} . При нормальных условиях алканы: $C_1 - C_4$ газы, $C_5 - C_{10}$ жидкости и выше твердые вещества. Молекулы алканов в газообразном состоянии имеют высокую скорость движения и поэтому силы межмолекулярного притяжения ослаблены. Прямолинейность траектории движения молекул ограничивается столкновением их со стенкой сосуда или с другими молекулами. При столкновении молекулы резко изменяют направление и величину скорости движения. Такой характер движения молекул обуславливает распространение газа во всех направлениях. При этом газ заполняет весь объем емкости или, если емкость отсутствует, диффундирует в окружающую среду. При температуре газа близкой к температуре конденсации скорость движения молекул снижается, усиливается межмолекулярное притяжение, а при наличии в газе даже небольшого количества влаги, возникают водородные связи между молекулами воды и алканами. Водородные связи приводят к образованию в аппаратах и трубопроводах НДС с дисперсной фазой в виде твердых кристаллогидратов.

При дальнейшем снижении температуры скорость движения молекул продолжает уменьшаться и становится заметнее межмолекулярное притяжение молекул. При некоторой температуре молекулы алканов группируются в отдельные ассоциаты и образуются НДС (в виде росы или тумана). Ассоциаты молекул притягиваются друг к другу, в результате они сливаются в капли и происходит переход в жидкую фазу (конденсация). НДС может приобретать свойства коллоидного раствора. Чем уже фракция, тем ближе свойства к истинному раствору. В стадии раствора молекулы помимо линейного движения, приобретают вращательное движение. Вращательное движение молекул и особенно концевых и боковых метильных групп оказывает ориентационное воздействие на соседние молекулы, в результате чего изменяется температура конденсации (кипения) у изомеров. При понижении температуры истинного раствора скорости движения молекул замедляются. При температуре близкой к температуре застывания или кристаллизации, скорость линейного движения становится небольшой, а вращательное движение становится ощутимей, резко возрастает роль сил ориентации. Молекулы ВМС начинают формировать ассоциаты, которые разрастаясь соединяются друг с другом, образуя пространственную кристаллическую решетку между которой находятся молекулы НМС.

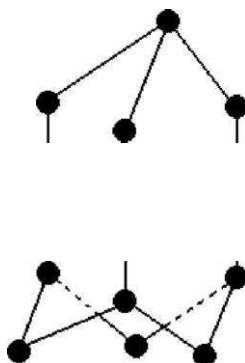
При достижении температуры кристаллизации все молекулы располагаются в определенном порядке, в основном параллельно, образуя кристаллы, наступает явление «застывания» при котором твердые углеводороды имеют рыхлую гексагональную структуру. При дальнейшем снижении температуры, кристаллическая структура переходит в орторомбическую форму. Это сопровождается уменьшением объема (сжатием или «усадкой»). Кристаллизация протекает при низкой скорости движения молекул и поэтому, в процессе производства парафинов для получения нужной структуры кристаллов необходимо поддерживать невысокую скорость охлаждения раствора.

Олефины усиливают химическую активность молекул НДС.

2.2 Циклоалканы

Циклоалканы (Ц) или нафтеновые углеводороды присутствуют в исходном сырье НПЗ и ГПЗ в количестве 30-55%. По фракциям Ц распределяются следующим образом в нефтях и газовых конденсатах. В легких фракциях они содержатся в виде моноциклических с одной или несколькими боковыми алкильными цепями. По мере утяжеления фракций число нафтеновых циклов в молекулах увеличивается до шести (в вакуумных фракциях и гудроне). Циклоалканы с тремя и четырьмя циклами в нефтях и газовых конденсатах практически отсутствуют. Комбинация сочетания циклов придает НДС

соответствующие свойства. Так, например, пространственная комбинация циклов придает углеводороду (адамантану) высокую температуру плавления и высокий коэффициент преломления [2]:



Все перечисленные представители Ц имеют гомологов с одной двумя или более боковыми алкильными цепями. При нормальных условиях Ц в легких фракциях представляют собой жидкие вещества в дизельном топливе, мазуте, гудроне - твердые вещества. Твердые Ц легко растворяются во фракциях. Большое значение имеет строение и длина углеводородных цепей. Строение цепи в виде кольца (цикла) ослабляет межмолекулярные силы ориентации, но усиливает притяжение молекул. Поэтому при застывании раствора НС кристаллы получают мельче и тоньше чем из раствора чистых алканов.

В жидкофазной НС молекулы имеющие боковую цепочку приобретают способность ориентироваться в молекулярном силовом поле металлов (Сн, Fe, Ni), образуя на поверхности металла молекулярные слои Ц. Способность ориентации зависит от числа циклов и длины боковых цепей. Чем больше циклов и чем короче боковые цепочки, тем слабее способность ориентации. Циклическое строение молекул определяет поступательный характер движения молекул. Вращательным движением обладают боковые алкильные цепи, если они имеются, что придает молекулам Ц способность взаимодействовать с электрическими, магнитными и силовыми полями молекул металлов. Ориентация усиливается наличием боковой цепи и с увеличением ее длины.

2.3 Арены

Арены (А) - ароматические углеводороды присутствуют во всех фракциях выкипающих при температурах выше 80°C и остатка от 20-85%. В бензиновых фракциях присутствуют моноциклические А с короткими боковыми цепями (бензол, толуол, ксилолы, этилбензол). Моноциклические А присутствуют во всех светлых и вакуумных фракциях. Бициклические арены с гомологами присутствуют в дизельной и вакуумной фракциях. Три- и полициклические А присутствуют в вакуумной фракции и гудроне.

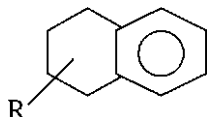
Строение аренов и наличие π - связей обуславливает ряд их специфических свойств, например, усиливает межмолекулярное взаимодействие. Кроме того, наличие n - связей обуславливает легкость возникновения реакций замещения (гидрирование, хлорирование, бромирование, сульфирование, алкилирование и др.). За счет утяжеления молекул и дефицита водорода в них увеличиваются силы межмолекулярного притяжения. Кроме того n - электроны обуславливают С-С сопряжение, что придает плоское строение цикла и склонность к полимеризации.

Циклическое строение молекул А также как и циклоалканов, определяет поступательный характер движения молекул. Вращательным движением обладают боковые алкильные цепи, если они имеются. Это придает молекулам аренов способность взаимодействовать с электрическими и магнитными полями и силовыми полями молекул металлов.

Взаимодействие в силовых полях вызывает пространственную ориентацию молекул в поле. Ориентация усиливается наличием и величиной длины боковой алкильной цепи. По сравнению с Ц способность ориентации у А выражена сильнее.

2.4 Углеводороды комбинированного строения

Углеводороды комбинированного строения (УКС) содержатся во фракциях выкипающих выше 150°C и остатках, особенно много гибридных углеводородов в масляных фракциях. Это полициклические углеводороды, молекулы которых содержат ароматические, нафтеновые кольца и алкильные группы:



тетралин и его гомологи - простейшие УКС.

УКС сочетают в себе свойства отдельных элементов функциональных групп атомов условно относимых к тем или иным веществам. Свойства приобретаемые молекулами от функциональных групп, не находятся в прямой пропорциональности от их массовой доли в молекуле. Так, например: 1) наличие длинных алкильных цепей значительно усиливает ориентационные свойства молекул; 2) наличие функциональных циклоалкановых или ароматических групп придает плоское строение этой части молекулы; 3) наличие боковых металлических или галогенированных углеводородных групп придает свойства образовывать водородные связи с другими молекулами.

2.5 Влияние гетероорганических соединений (ГОС) на условия образования и устойчивость НДС

2.5.1 Сернистые соединения (SC)

Наличие атомов серы в молекулах ГОС придает асимметричность молекуле и связанную с этим возможность индукционного возбуждения и проявления слабых полярных свойств. Кроме того, SC придают молекуле, в которую они входят, способность участвовать в образовании двойных связей и комплексов. Меркаптановые концевые группы придают слабые кислотные свойства

В нефтях, газовых конденсатах и углеводородных фракциях SC присутствуют во всех фракциях и остатках и виде сероводорода H_2S , меркаптанов $R-SH$, сульфидов $R-S-R$, дисульфидов $R-S-S-R$, моноциклических и более сложных полициклических соединений (производные тиофена, тиафана и тиоциклогексана). Распределение массовой доли содержания SC по фракциям имеет чаще всего максимум содержания SC в дизельной и в фракции легкого газойля.

Сероводород содержится только в легких бензиновых фракциях, в основном в бензиновых фракциях вторичного происхождения. Меркаптаны в бензиновых фракциях нефтей преобладают над другими сернистыми соединениями. Сульфиды наиболее распространены в средних фракциях нефти, где они составляют 50-80% от суммы сернистых соединений. Дисульфиды находятся в нефтях в небольшом количестве во фракциях до 300° C. На них приходится 7-15% всей серы. В нефтях найдено более 20 гетероциклических сернистых соединений - это, в основном, алкилпроизводные тиофана а также в небольшом количестве алкилпроизводные тиофена и тиоциклогексана. Электродонорные свойства серы в тиафанах ниже, чем в алифатических сульфидах. Еще в меньшей степени эти свойства проявляются в алкилтиофенах,

что объясняется сопряжением свободных электронных пар атома серы с π -электронами двойных связей. Поэтому тиофены и тиофаны труднее образуют комплексы с акцепторами электронов, чем диалкилсульфиды.

В керосиновых и масляных фракциях нефти содержатся сернистые соединения полициклического строения. Выделение этих соединений, особенно, в чистом виде представляет собой сложную задачу.

2.5.2 Азотистые соединения (NC)

NC в большинстве нефтей содержатся, как правило, в легких фракциях в незначительном количестве, а в средних и тяжелых фракциях и в асфальто-смолистых соединениях в остатках, в виде аминов, пиридина карбазола индола пиррола хинолина порфиринов, наличие которых в нефтях подтверждает гипотезу об органическом происхождении нефти..

Функциональные группы с атомов азота придают молекуле NC способность образовывать комплексные полициклические высокомолекулярные соединения в виде смол. Атом азота в молекуле обуславливает асимметричность молекулы и склонность к возникновению индуктивных полярных свойств.

2.5.3 Кислотные соединения (OC)

В природных и газовых конденсатах OC присутствуют только в остатках в незначительном количестве. В нефтях находятся следующие нативные OC: нефтяные кислоты и фенолы. Значительное количество кислорода нефти приходится на смолы. OC могут появляться в количествах до одного процента в продуктах вторичных процессов. Атом кислорода придает молекуле полярные и парамагнитные свойства за счет которых могут образовываться комплексы и ассоциаты (гидраты). Атомы кислорода обуславливают участие OC в образовании полициклических высокомолекулярных соединений.

2.5.4 Смолы и асфальтены (CA)

C и A родственные по химическим свойствам вещества отличаются друг от друга по растворимости в легких алканах (асфальтены в них нерастворимы). Основными структурными единицами смол являются конденсированные системы связанные между собой алифатическими цепочками и состоящие из ароматических (преимущественно), нафтеновых и гетероциклических колец с алкильными боковыми цепями. Молекулярные массы смол и асфальтенов колеблются от сотен до нескольких десятков тысяч. Между молекулами СА существуют межмолекулярные взаимодействия (ММВ), в результате образования водородных связей слабых донорно-акцепторных связей, π - π сопряжения, диполь-дипольного взаимодействия и сил Ван-дер-Ваальса. Наиболее сильно эти взаимодействия проявляются в асфальтенах. Из-за ММВ асфальтены в нефти обычно находятся в форме коллоидных частиц-полиассоциатов (типа мицелл), образующих ядро, сольватированное молекулами нефтяных смол.

CA могут находиться в молекулярно-растворенном, коллоидно-дисперсном состоянии или в виде макрофазы. При малых концентрациях в растворе (до 0,55 %) они практически не оказывают влияния на свойства раствора которые близки к свойствам истинного (молекулярного). При концентрациях CA в растворе выше 0,6 % молекулы CA образуют НДС с размерами частиц от 2 до 30 нм.

Наличие в молекулярной структуре гетероатомов способствует образованию нескольких электрических полюсов, что придает всей молекуле мультиполярные свойства. Это в свою очередь определяет способность молекулы СА адсорбироваться в межфазном слое. Взаимодействие молекул смол и асфальтенов с другими молекулами зависит от их хим. состава от того какие гетероатомы включены в молекулярную структуру, от этого зависят их свойства. Так:

1) Теплота сорбции аренов асфальтенами вторичного происхождения больше чем асфальтенами природного происхождения;

2) Природные асфальтены легче образуют сольватные соли, чем асфальтены вторичного происхождения.

2.6 Влияние на условие образования и устойчивость НДС неорганических соединений (НЕОС)

НЕОС представлены в нефти главным образом водой и солями, растворенными в ней и металлоорганическими соединениями в смолах. Атомы металлов способствуют образованию активных каталитических центров, а так же комплексных и водородных связей. Многие металлы изменяют скорости химических реакций, как например Co, Ni, W, Si, Fe, V и др. Присутствие НЕОС в НС способствует образованию и повышению устойчивости НДС.

При строении смол содержащих металлы образуется твердый осадок, состоящий из оксидов металлов.

ЛЕКЦИЯ №3

3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ОБРАЗОВАНИЕ СЛОЖНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ (ССЕ) НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Физическую суть большинства технологических процессов, связанных с добычей, транспортировкой и переработкой нефти, а также с применением нефтепродуктов, составляют **фазовые переходы I** (кипение-конденсация, плавление-кристаллизация, конденсация-растворение) и **II** рода происходящие в нефтяных системах (табл. 2).

Таблица 2 - Классификация процессов добычи, транспортировки и переработки нефти по типам фазовых превращений

Тип фазового превращения		Физико-химические явления в технологических процессах		
		добычи нефти	Транспорти-ровки нефти	переработки нефти
1		2	3	4
I рода	без изменения химического состава	Выпадение АСПО на стенках оборудования и в устье скважины; выделение конденсата из нефти при изменении $P, T, \Delta T$ -условий	Образование парафиновых пробок при перекачке высокосвязанных нефтей	Атмосферно-вакуум-ная перегонка нефти и нефтяных остатков; регенерация растворителей; депарафинизация масляных фракций
	с изменением химического состава	Выделение конденсата из нефти при внутрипластовом горении	-	Каталитические процессы; производство окисленного битума
II рода	без изменения химического состава	Получение микроэмульсий для закачки в пласт	-	Селективная очистка масляных фракций
	с изменением химического состава	-	-	Коксование; жидко-фазные процессы сернокислотного алкилирования

Далее мы рассмотрим термодинамику и кинетику образования фазы и фазовых переходов более подробно.

3.1 Фаза и межфазный слой

Фазой называется однородный слой НС с тождественными химическими, физическими и термодинамическими свойствами. Фаза отделяется от дисперсной среды межфазным слоем, который характеризуется межфазной поверхностью, по обе стороны которой свойства изменяются скачкообразно и высотой слоя H . Межфазная поверхность приобретает свойства от дисперсной среды и от фазы.

Между свойствами и термодинамическими параметрами слоя (P, V, T) существует строгая зависимость.

Процесс фазообразования в НДС проходит три стадии:

1) Образование дозародышей, имеющих докритические размеры. Образование дозародышей находится в динамическом равновесии с их распадом. Дозародыши представляют собой сгустки молекул практически не оказывающих влияние на свойства НС.

2) Дозародыши продолжают рост и достигают критических размеров. Начинают образовываться зародыши. Процесс образования их находится в неустойчивом равновесии с исходной средой.

3) Самопроизвольный рост зародышей достигающих критических размеров. Начинается фазообразование во всем объеме. Зародыши превращаются в фазу (гранулы, глобулы, пузырьки, капли и т.д.). Фаза находится в неустойчивом равновесии с дисперсной средой. Фаза может прийти в движение под действием внешних сил.

Высота межфазного слоя также зависит от разности сил отталкивания и притяжения по обе стороны межфазного слоя. Чем больше эта разница - тем выше высота слоя. Скорость образования слоя зависит также от скоростей образования и разрушения поверхностей по обе стороны слоев. Под действием этих сил и сил внутреннего трения ММВ частицам пузырькам или каплям придается форма (преимущественно сферическая). В случае очень вязких сред, образовавшиеся частицы «фиксируются» во всем объеме и в результате образуются желеобразные или пористые системы.

3.2 Формирование и строение сложных структурных единиц (ССЕ)

Ассоциаты (сообщество молекул одинаковой структуры), агрегаты (сообщество молекул разной структуры), глобулы объединяются термином - *сложная структурная единица (ССЕ)* - это элемент дисперсной структуры и вид существования фазы в НС. Она представляет собой ядро, окруженное оболочкой с разгруппированными (см рис. 2).

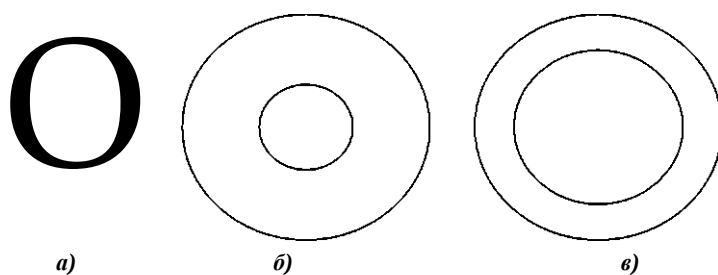


Рис2 - Разновидности сложных структурных единиц: а) Пора (адсорбционно-сольватный слой на ее внутренней поверхности; б) и в) Адсорбционно-сольватный слой на поверхности ядра (б—ядро из пузырька, в—ядро

Ядро отделяется от оболочки, а оболочка от дисперсной среды, сферами. В центре ССЕ находится ядро, представляющее собой пузырек, капельку или твердую частицу в зависимости от типа коллоидного раствора. Ядро окружено адсорбционно-сольватной оболочкой. ССЕ располагается в дисперсной среде.

Твердое ядро образуется из твердых углеводородов и асфальто-смолистых веществ (АСВ), которые за счет взаимодействия межмолекулярных **сил** (ММС) образуют фазу в виде зародыша. Формирование адсорбционно-сольватного слоя происходит самопроизвольно за счет поверхностных **сил** взаимодействия ядра с выделением тепла.

Согласно второму закону термодинамики, в системах обладающих избытком энергии, могут протекать самопроизвольные процессы, обуславливающие притяжения молекул дисперсной среды к ССЕ. В результате этого, в НС происходит равновесный процесс перераспределения молекул между дисперсной фазой и дисперсной средой. Таким образом, на поверхности зародыша происходит обмен и накопление определенных типов веществ, т.е. адсорбция и десорбция. Зародыш с адсорбированными на его поверхности слоями называется первичной ССЕ. Молекулы на поверхностном слое ССЕ находятся в непрерывном динамическом равновесии со средой. Атомы и молекулы расположенные в объеме ядра и сольватного слоя (надмолекулярной структуры) энергетически скомпенсированы в отличие от молекул расположенных на ее поверхности.

Твердое ядро образуется из твердых углеводородов и АСВ, которые за счет взаимодействия межмолекулярных сил (ММС) образуют фазу в виде зародыша. Формирование адсорбционно-сольватного слоя происходит самопроизвольно за счет поверхностных сил взаимодействия ядра с выделением тепла. Согласно второму закону термодинамики, в системах обладающих избытком энергии, могут протекать самопроизвольные процессы, обуславливающие притяжение молекул дисперсной среды к ССЕ. В результате этого, в НС происходит равновесный процесс перераспределения молекул между дисперсной фазой и дисперсной средой. Таким образом, на поверхности зародыша происходит обмен и накопление определенных типов веществ, т.е. адсорбция и десорбция. Зародыш с адсорбированными на его поверхности слоями называется первичной ССЕ. Молекулы на поверхностном слое ССЕ находятся в непрерывном динамическом равновесии со средой. Атомы и молекулы расположенные в объеме ядра и сольватного слоя (надмолекулярной структуры) энергетически скомпенсированы в отличие от молекул расположенных на ее поверхности.

В асфальтеносодержащих системах ССЕ имеют преимущественно сферическую форму, а ядра ССЕ парафиносодержащих НДС, образованных из высокомолекулярных алканов, являются несферическими, что установлено методом оптической поляризационной спектроскопии. Таким образом, возможна также классификация НДС по виду и форме ССЕ.

В НДС различают трехмерные (частицы), двумерные (нити, волокна капилляры, поры) и одномерные (пленки) ССЕ.

Таблица 3 - Основные типы ССЕ и их состав в НДС различных

Состав ССЕ		Тип НДС	Примеры
Внутренней части	Сольватного слоя		
Карбены, карбоиды Асфальтены Высокомолекулярные парафины Пузырек газовой фазы из низкокипящих компонентов	Полициклические арены Моно-, би-, полициклические арены смоли САВ Высококипящие компоненты	Необратимые золи Обратимые гели и золи Обратимые гели и золи Обратимые газовые эмульсии	Нефтяные пеки, смолы пиролиза Масляные фракции, нефтяные остатки Нефти и нефтяные фракции при охлаждении Нефти и нефтяные фракции в процессе кипения

Использование термина «*мицелла*» вместо **ССЕ** представляется неточным, поскольку мицеллообразующие вещества (по модели Хартли) обязательно должны быть диффундирующими, т.е. иметь полярную и неполярную части.

Кроме ССЕ в НДС присутствуют мицеллы ПАВ нативного и синтетического происхождения. Последние в качестве присадок вводятся в нефтяные системы для улучшения технологических характеристик переработки и транспортировки, а также для регулирования разнообразных нативных свойств нефтепродуктов. Соединения, обладающие поверхностно-активными свойствами, могут образовываться при протекании процессов окисления в НДС, что убедительно показано при изучении кинетики окисления газойля, дизельного топлива и н-гептадекана ПАВ свойства проявляют нативные компоненты нефтяных систем, такие как нефтяные кислоты и фенолы, смолы, ванадилпорфириновые комплексы и т.д. Обычно происходит образование совместных мицелл, состоящих из ПАВ нативного и синтетического происхождения.

3.3. Методы определения размера ССЕ

Методы определения дисперсности НДС (размера ССЕ) можно разделить на прямые и косвенные. Так, оптические и дифракционные методы анализа относятся к прямым, поскольку основаны на анализе характеристик излучений, взаимодействовавших с объектом. Дисперсная фаза и дисперсионная среда НДС, разделенные поверхностью раздела характеризуются различными физическими постоянными: показателем преломления, диэлектрической проницаемостью и др. Прохождение излучений любой природы через НДС будет сопровождаться поглощением и отражением (рассеиванием). Излучения, используемые в анализе, могут быть самой разнообразной природы: электромагнитные волны различных частот - от рентгеновского ($\lambda = 0,01-40$ А) до видимого ($\lambda = 0,4-0,7$ мкм) и инфракрасного ($\lambda = 0,8-300$ мкм) диапазонов (оптические методы), пучки заряженных частиц - электронов (дифракционные методы).

Косвенные методы анализа позволяют регистрировать дисперсное состояние НДС по изменению ее макроскопических параметров: вязкости, диэлектрической проницаемости, поверхностного натяжения; по

давлению насыщенного пара растворителя и т.д. В зависимости от диапазона размеров измеряемых частиц применяется тот или иной метод.

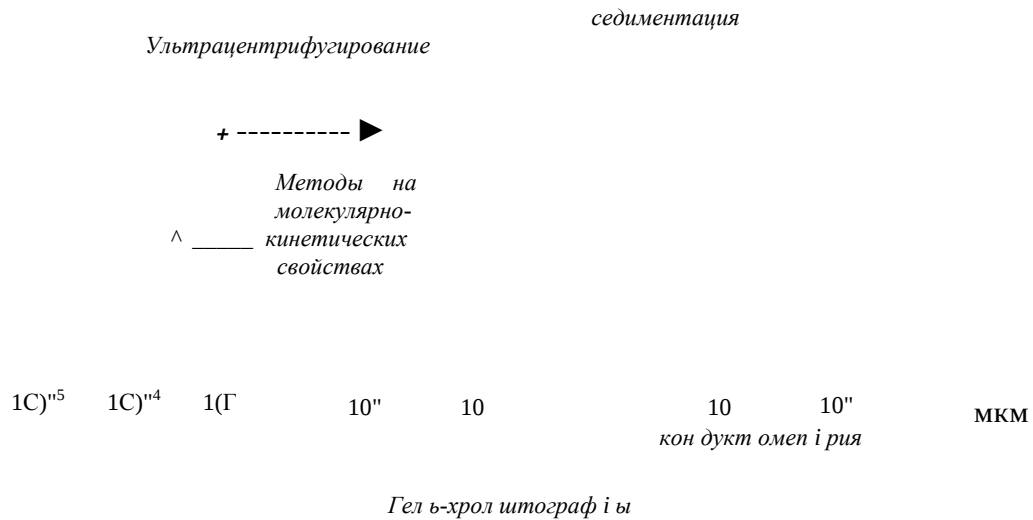


Рис. 3 - Схема методов исследования дисперсности в зависимости от размеров дисперсных частиц НДС.

3.3.1. Седиментационные методы

При седиментации оседание частицы происходит под действием силы тяжести (или центробежных сил) и силы вязкого трения, пропорциональной скорости движения. Из условия равенства этих сил при установившемся равномерном движении частицы радиус ее равен:

$$R = \frac{2(d-d_0)g}{9\eta} t \quad (4)$$

где η - вязкость дисперсионной среды;

$(d-d_0)$ - разность плотностей дисперсионной фазы и дисперсионной среды;

H - высота сосуда;

g - ускорение свободного падения;

t - время оседания частиц.

Время измеряют по моменту прекращения изменения массы осадка на чашечке динамометра в сосуде, оно соответствует времени оседания всех частиц. Т.о. определяют радиус монодисперсных частиц НДС. Метод применим и для полидисперсных НДС, в которой частицы дисперсионной фазы распределены по некоторому закону.

Седиментационный метод является классическим методом анализа суспензий с размерами частиц от 1 до 100 мкм. При меньших размерах частиц сказывается броуновское движение. Достижение седиментационно-диффузионного равновесия для частиц радиусом менее 0,1 мкм может достигать нескольких лет, что неприемлемо. Для определения размеров более маленьких частиц возможно заменой гравитационного поля центробежным (ускорение до 10^5 - 10^6 g).

Ультрацентрифугирование позволяет определять размеры частиц от десятков ангстрем до долей микрона

1.53.2. Методы, основанные на изучении молекулярно-кинетических свойств

В первую очередь, рассмотрим оптические методы анализа. Как известно, в оптических методах анализа исследуют сигналы в области 100-800 нм, вызванные электронными переходами внешних валентных электронов. Фотометрический метод количественного анализа основан на способности определяемого вещества компонента смеси или окрашенных аналитических форм поглощать электромагнитное излучение оптического диапазона. Цветность как способность к поглощению определенных квантов электромагнитного излучения оптического диапазона определяется

электронным строением молекулы. Обычно ее связывают с наличием в молекуле так называемых хромофорных групп, которые ответственны за определенные электронные переходы, в том числе и переходы с переносом заряда характерные для молекул органических соединений с одновременным содержанием электронодонорных и электроноакцепторных заместителей.

Вы знаете, что нефть и продукты, из нее получаемые, имеют окраску от светло-желтой (керосин, дизельное топливо, легкие нефти, газоконденсаты) до темно-коричневой и черной (тяжелые смолистые нефти, мазуты). Эта окраска обусловлена присутствием в нефти окрашенных веществ ароматической природы - смол и асфальтенов (САВ). Чем больше этих веществ в нефти, тем она темнее. Поэтому по цвету нефти можно сразу определить, является ли она низко- или высокосмолистой.

Концентрацию окрашенных соединений в растворе обычно определяют фотометрически по степени поглощения света прошедшего через раствор, используя для расчетов закон Бугера-Ламберта-Бэра

Спектры оптического поглощения. Оптическая плотность раствора зависит не только от C и l , но и от длины волны излучения, прошедшего через раствор. Перепишем закон Бугера-Ламберта-Бэра в виде

$$A = \epsilon_{\lambda} C l, \quad (5)$$

где A - оптическая плотность раствора.

ϵ - константа, характерная для данного соединения (коэффициент экстинкции, или погашения данного соединения в данном растворе), индекс λ указывает на зависимость ϵ от длины волны измерения;

C - концентрация соединения в растворе.

l - толщина слоя, через который прошел луч света (внутренняя ширина кюветы).

Спектр оптического поглощения есть графическое представление зависимости оптической плотности или коэффициента экстинкции от длины волны. Спектр $\epsilon(X)$ можно строить по точкам, соединяя их на графике плавной кривой или в графических редакторах: приложениях типа Excel. Для индивидуальных веществ спектр имеет форму гауссовой кривой. Максимум (вершина) этой кривой отвечает длине волны максимума поглощения. Для нефти, которая является смесью соединений с разными λ , кривая оптического поглощения имеет вид экспоненты, круто поднимающейся вверх от малых значений A в области длинных волн 600-700 нм, до весьма высоких в области коротких 360-400 нм. Это значит, что в нефти содержится незначительное количество слабо поглощающих красных хромофоров и значительное - сильно поглощающих голубых хромофоров. Форма кривой $\epsilon(X)$ отражает распределение этих хромофоров в нефти данного вида

Показано, что разведение нефти может привести к диссоциации соединений, в ней содержащихся (например, асфальтенов) и тем изменить ее свойства. Поскольку нефть часто имеет очень густую окраску, требуются кюветы с очень тонким слоем, порядка 0,01-0,005 см (100-50 мкм) для того, чтобы луч мог

просветить этот слой и дать приемлемые значения оптической плотности, чтобы можно было пренебречь

потерям света за счет поглощения. Поскольку все дисперсные системы, в том числе и нефтяные, способны сильно поглощать и рассеивать свет, более целесообразным представляется определение интенсивности света выходящего из кюветы в направлении падающего луча света в специальных приборах колориметрах-нефелометрах. Все расчеты аналогичны, только вместо коэффициента экстинкции (ϵ) - K (коэффициент мутности раствора).

Более точные значения дают методы фотокорреляционной спектроскопии (**ФКС**), спектроскопии ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**), временной диэлектрической спектроскопии (**ВДС**), спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (**ЭПР**).

В качестве источников излучения в методе **ФКС** служат различные лазеры, позволяющие получить высокомонокроматичные пучки, что позволяет измерять размеры дисперсных частиц от нескольких нанометров до десятых долей микрометра в практически непрозрачных системах. Рассеянное излучение регистрируется с помощью фотоэлектронных умножителей.

Как известно, по методу импульсного ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**), основанного на явлении спинного эха под влиянием сильного магнитного поля, рассчитывают коэффициенты поступательной диффузии компонентов системы. Импульсный метод ЯМР применяли для экспресс-анализа нефтей и тяжелых остаточных фракций и продуктов [20, 21]. С помощью ЯМР возможна оценка степени закоксованности катализатора с которой коррелирует уменьшение порового пространства по различию в коэффициентах диффузии молекул.

Возможность применения временной диэлектрической спектроскопии (**ВДС**) обусловлена тем, что в подавляющем большинстве НДС являются диэлектриками, компоненты которых подвержены поляризации с последующей переориентацией. Исходя из времени диэлектрической релаксации, которая характеризует вращательную диффузию поляризованной частицы, можно оценить ее размер. Метод ВДС применяли для исследования дисперсного строения масляных фракций нефти [20], мазутов и смол пиролиза [21].

Метод **ЭПР** заключается в изучении резонанса спиновых зондов-радикалов в переменном электромагнитном поле. Интенсивность поглощения энергии в момент резонанса пропорциональна концентрации парамагнитных центров. Весьма перспективно использование ЭПР-спектроскопии для исследования микронеоднородности нефтяных систем, например, смесей нефтяных и синтетических масел [22,23].

3.3.3. Дифракционные методы

Наиболее распространенными дифракционными методами исследования дисперсности НДС являются *электронная микроскопия* и *рентгеновское рассеяние*.

При рассеянии пучков ускоренных электронов частицами дисперсной фазы получают дифракционные картины. Различные модификации *электронных микроскопов* позволяют наблюдать детали объектов до 0,1 нм. При исследовании малых частиц получают информацию об их внешней форме и структуре. Метод хорош для изучения микрокристаллических образцов, но использование криотехники делает возможным анализ дисперсного состояния жидких НДС [24].

Метод *рентгеновского рассеяния* также относится к дифракционным. Длины волн рентгеновских лучей от 0,05 до 0,2 нм. Рентгеновское излучение рассеивается электронами атомов и молекул исследуемого образца. Интенсивность рассеянного света фиксируется и характеризует электронную плотность.

Рентгеноструктурный метод нашел широкое применение для анализа структуры различных НДС [25,26]: парафино- и асфальтеносодержащих дисперсий, масел, битумов и углеродных материалов.

3.3.4. Кондуктометрический метод

Определение дисперсности кондуктометрическим методом основано на измерении электрического сопротивления в момент прохождения частицей калиброванного микроотверстия. Особенностью метода является то, что:

- 1) достоверные результаты при применении этого метода можно получить при их малой концентрации. Увеличение концентрации может привести к попаданию в межэлектродную область нескольких частиц одновременно, поэтому применяют растворители: обычно исследуют 20-25% растворы нефтепродуктов в бензоле;
- 2) Кроме того, среда должна быть электропроводной. С этой целью добавляют электролит (раствор LiCl в бутаноле).
- 3) Электролит и растворитель должны быть предварительно тщательно очищены от мех.примесей и пыли;
- 4) система должна быть кинематически устойчивой хотя бы на время проведения опыта (10 минут).

Кондуктометрический метод успешно применяли при определении степени дисперсности остаточных нефтяных фракций [27,28].

3.3.5. Гель-проникающая хроматография (ГПХ)

Принцип метода ГПХ заключается в том, что при прохождении раствора исследуемого нефтепродукта через колонку, заполненную твердым гелем, происходит разделение компонентов этого раствора за счет различной способности их проникать в поры геля. Поры в частицах геля неодинаковы. Те молекулы образца которые слишком велики для самых крупных пор, не задерживаются гелем, они первые выходят из колонки. Молекулы средних размеров могут входить только в некоторые поры, двигаясь по колонке со средней скоростью. Самые маленькие молекулы входят во все поры геля и поэтому задерживаются в колонке больше всех и появляются на хроматограмме последними. Гель выбирают по интервалу его проницаемости. При анализе используют калибровочный график, который отражает размеры стандартных веществ и распределение пор в геле. При исследовании НДС в качестве растворителя обычно применяют бензол. Результаты представляют в виде кривой с координатами относительный объем удерживания V_{om} - диаметр d , нм. На рис. 4 показаны результаты анализа НДС методом ГПХ.

Как видно из рис.4, средний диаметр частиц составил для нефтяных остатков 4 нм, а для выделенных из них асфальтенов - 6-7 нм [29].

Метод ГПХ находит все более широкое применение в практике исследования дисперсности НДС, однако он тоже не свободен от недостатков: процедура подготовки и регенерации геля трудоемка продолжительность анализа достаточно велика - до нескольких суток.

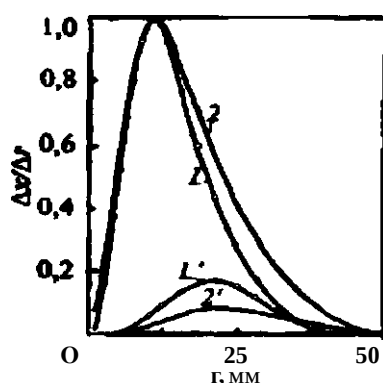


Рис.4 - Распределение по размерам частиц компонентов нефтяных остатков по ГПХ: 1, 1' - остаток и асфальтены нефти Вест-Кост; 2, 2' — остаток и асфальтены кувейтской нефти.

3.3.6. Косвенные методы

Косвенные методы определения дисперсности НДС основаны на измерении их макроскопических свойств. Например, вязкостно-тепловых характеристик, диэлектрической проницаемости поверхностного натяжения; по давлению насыщенного пара растворителя и т.д.

Наблюдается взаимосвязь этих параметров с размером частиц - одинаковый характер имеют кривые зависимости дисперсности различных нефтей от концентрации высших жирных спиртов Сп-Смфис.3).

и я

Л

302»

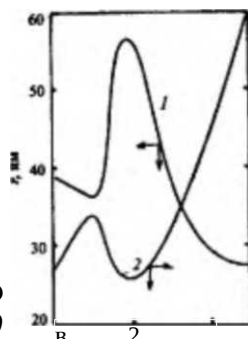


Рис.5 - Зависимость радиуса z CSE (метод из западно-сибирской (1) и кувейтской (2) высших жирных спиртов $C_{12}-C_{14}$

турбидиметрии) и выхода В фракции н.к.-250(С) нефтей (атмосферная перегонка) концентрации

3.3 Устойчивость CSE

CSE могут иметь постоянные свойства только в данной дисперсной среде при сохранении воздействия внешних факторов (температура давление).

Наличие сольватного слоя и его толщина придают системе в целом определенные свойства и в значительной степени влияют на ее устойчивость (шти ее однородность). В частности, устойчивость коллоидных систем может быть обусловлена наличием достаточно развитых сольватных оболочек (слоев), сформированных из молекул среды (в первую очередь обладающих полярными свойствами). Эти оболочки слипанию отдельных частиц. Наличие CSE придает НДС свойство сопротивляться сдвигу и выдавливанию из зазора

Образование устойчивых развитых слоев маловероятно для коллоидных систем с лиофобной дисперсной фазой. Однако в лиофильных системах поверхностные молекулы дисперсной фазы достаточно сильно взаимодействуют с молекулами дисперсной среды за счет химических и водородных связей и сольватизация происходит скорее и структура прочнее.

Сольватные слои обладают хорошей устойчивостью, однако устойчивость сольватных слоев снижается:

- 1) При проникновении на периферию слоя низкомолекулярных углеводородов;
- 2) При наличии в НДС ПАВ;
- 3) При искривлении поверхности раздела фаз;

3.4 Термодинамические аспекты устойчивости CSE

Энергия взаимодействия атомов, или молекул, находящихся в объеме ядра называется объемной энергией а энергия взаимодействия между атомами, отдельными группами атомов или свободными радикалами и т.д. расположенными на поверхности называется поверхностной энергией. Общая энергия состояния дисперсной фазы складывается как алгебраическая сумма из объемной и поверхностной энергии.

Между качественными и количественными изменениями в НДС существует зависимость между величиной поверхностной и объемной энергии взаимодействия компонентов составляющих ядро.

Образование зародышей дисперсной фазы сопровождается изменением общей энергии системы. При образовании зародышей в гомогенной среде общая энергия системы равна:

$$AG = -AG_0 + AG_S; \quad (4)$$

где AG , AG_0 , AG_S - общая, объемная и поверхностная энергия.

Можно выразить также количество энергии через химический потенциал:

$$\Delta u = \mu_x - \mu_0 > 0;$$

где: μ_0 , μ_x - химические потенциалы в стабильной и исходной среде. Δu - изменение химического потенциала.

Величина $\Delta u > 0$ является движущей силой фазового перехода и для конкретных случаев выражается через соответствующие термодинамические параметры. Так, при выделении твердой или жидкой фазы из перенасыщенного раствора с концентрацией C и перенасыщения C/C_0 величина движущей силы равна:

$$\Delta u = -kT \ln(C/C_0); \quad (6)$$

где: C_0 - молярная концентрация насыщенного раствора; C - молярная концентрация исходного раствора; k - коэффициент, учитывающий природу; T - температура, К.

Аналогично, для конденсации и кипения:

$$\Delta u = -kT \ln(P/P_0); \quad (7)$$

где: P_0 - давление насыщенных паров раствора при температуре кипения (конденсации), Па.

P - давление насыщенных паров раствора при температуре системы Па.

Изменение энергии:

$$AG = 4\pi r a; \quad (8)$$

где: r - эквивалентный радиус частицы, м.

a - поверхностное натяжение на границе фаза - дисперсная среда, Дж/м².

Работа возникновения единичной сферической частицы дисперсной фазы иного агрегатного состояния и химического свойства требует совершения работы:

$$AG = 4\pi r a - 4/3 \pi r^3 (\rho^3/V_m) * (\mu^* - \mu); \quad (9)$$

Где: V_m - молярная концентрация новой фазы.

Химический потенциал вещества зарождающейся дисперсной частицы, μ_x оказывается повышенным,

по сравнению с химическим потенциалом стабильной исходной фазы (μ_0 , на величину:

$$\Delta u = \mu_x - \mu_0 = 2aV_m/r; \quad (10)$$

иными словами, чтобы зародилась и начала устойчиво существовать фаза необходимо, чтобы радиус частицы был не меньше величины r_{kp} , который называется критическим. Отсюда:

$$r_{kp} = 2aV_m/\Delta u; \quad (11)$$

Изменение энергии при зарождении фазы, сопровождается, при общем ее снижении, некоторым повышением ее между значениями r_{kp} и r_m . Это связано с уменьшением (ужиманием) поверхности и объема частицы.

С увеличением размера частиц химический потенциал образующего их вещества начинает падать, а движущая сила их роста - разность химических потенциалов - нарастать. Т.о. размер частицы прямо зависит от разности химических потенциалов и общей энергии системы; обратно зависит от химического потенциала

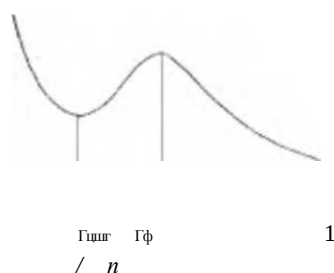


Рис. 6 – Зависимость величины изменения минимального потенциала от радиуса

Радиус настиг/ьот больших до П-л юлекулярные раса /воры ВА 1С в низкомолекулярн ых соединениях.

П— SJXJS J депарафинизации, деасфальтизация.

I—при пригон говлении юварных просеки гов, хранения, перекачке.

2.4. Другие способы описания структур в нефтяных системах [2]. 2.4.1.

Диссипативные структуры.

Т.е. самоорганизующиеся структуры. Ярким примером диссипативных структур являются ячейки Бенара (1900 г.). Рассмотрим тонкий горизонтальный слой вязкой жидкости, находящейся в состоянии покоя между двумя поверхностями неопределенных размеров. Если подогревать жидкость через нижнюю поверхность, а верхнюю выдерживать при постоянной температуре, то устанавливается некая разность температур (температурный градиент). Она порождает вертикальный поток тепла. Если градиент температуры мал, то никакого движения жидкости не наблюдается. При критическом значении температурного градиента скачком возникает конвективное движение, приводящее к четко выраженным струйкам - образуются ячейки в форме правильных роликов макроскопических размеров (рис. 7).

Корреляция между движением молекул распространяется на расстояния порядка 10^8 см.. НС достаточно часто оказываются в подобных условиях, например, при использовании масел по назначению или при перегонке и экстракции

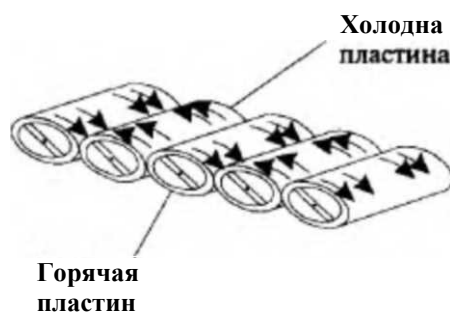


Рис.7 – Ячейки Бенара.

нефтяных систем (тонкие слои на поверхности ректификационных и экстракционных тарелок).

Установлено возникновение диссипативных структур в тех процессах, где применяют поточные реакторы постоянного перемешивания, и в модельных экспериментах, воспроизводящих условия окисления углеводородных тошгив. Вещества поступают на вход реактора при определенных концентрациях и температуре, а выводятся затем при других значениях этих показателей. Температура наблюдаемых состояний может быть неустойчива и может осциллировать с некоторой частотой (термокинетический осциллятор) и такие системы являются примером диссипативной структуре в открытой системе с массопереносом.

2.4.2. Фрактальные структуры.

Весьма полезными и результативными для решения научных и прикладных задач, касающихся НДС, может оказаться использование фрактальной теории, возникшей на стыке физики неупорядоченных частиц, физической химии, моделирования и программирования.

Основатель фрактальной теории проф. Гарвардского университета Мандельброт. **Фракталы** -нерегулярные и фрагментарные фигуры. К ним относятся коллоиды, пористые среды, катализаторы береговые линии материков и т.п.

Важнейшие свойства фракталов можно продемонстрировать на наглядном геометрическом примере - кривой Коха (рис.8).

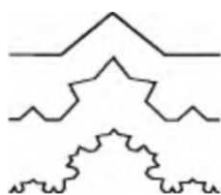


Рис.8 - Схема построения кривой Коха. Ее строят следующим образом. Отрезок делится на три равных отрезка Средний отрезок выбрасывается и заменяется ломаной, состоящей из двух отрезков длиной $1/3$. Далее алгоритм применяется вновь к каждому отрезку с уменьшением масштаба в три раза Общая длина такой ломаной:

$$L = a(Ra)^D \quad (12)$$

Где a - масштаб измерения, R - расстояние между измеряемыми точками, D - показатель степени.

Интересно, что D не зависит от масштаба измерения и является характеристикой ломаной линии. Для описанного алгоритма $D = \ln 4 / \ln 3$. Данная линия представляет собой фрактал и ее фрактальная размерность D превышает топологическую d .

Фрактальные объекты характеризуются определенными свойствами. Свойство *самоподобия* означает, что если в окрестности любой точки выделить область небольшого объема то участки фрактала в ней физически подобны. *Однородность* указывает на одинаковый алгоритм построения фрактала. *Масштабная инвариантность*, или **скейлинг**, говорит о независимости фрактальной размерности от масштаба измерений. Скейлинг очень важен для предсказания свойств кластеров и систем с ними.

В физических системах фрактальными кластерами принято называть структуры, которые образуются в результате ассоциации при диффузионном движении частиц. Такие части имеют характерную ветвистую структуру. Свойства кластеров определяют фрактальной размерностью. Определение фрактальной размерности кластеров дает возможность судить о характере их роста плотности упаковок, взаимодействия отдельных молекул с кластером и кластеров между собой.

Образование кластеров связано с процессами формирования новой фазы аэрозолей осадков, эмульсий и т.д. Различают две модели образования кластеров: *модель Виттена-Сандера*, шаги агрегации частиц, ограниченных диффузией, и *модель кластер-кластерной агрегации*.

Кластер в модели Виттена-Сандера образуется в результате случайных блужданий и ассоциации с зародышем последовательно вводимых частиц. С помощью этой модели можно описывать процессы роста фракталов в сильно разбавленных растворах.

В случае кластер-кластерной модели в пространство одновременно залучается большое количество частиц. В результате случайных блужданий и агрегации частиц формируется большое количество малых кластеров. Данная модель более близка к реальным условиям и позволяет изучать агрегацию кластеров в предкритической области, вблизи фазового перехода.

Недавно к семейству фрактальных структур на основе независимых измерений фрактальных параметров причислены асфальтеновые частицы.

Надо отметить, что модель ССЕ, успешно используемая для описания многих явлений в НДС, с точки зрения фрактальной теории является предельным случаем, когда фрактальная размерность совпадает или приближается к топологической. Скорее всего, в нефтяных системах образуются фрактальные структуры, поскольку упорядоченное перераспределение вещества в соответствии с потенциалом ММВ значительно осложняется изменениями траектории диффузионного движения молекул различных компонентов НС.

Методами вискозиметрии и ЭПР-спектроскопии установлена фрактальная размерность пеков и предложена модель фрактальной структуры асфальтенов пека в виде надмолекулярных образований с парамагнитным каркасом. На частицах асфальтенов адсорбированы смолы (рис.9).

Изучение строения НДС с позиций современных физических теорий пока находится на уровне качественных представлений, однако уже и здесь открываются новые возможности для интерпретации известных явлений, начиная с описания процессов вязкого течения нефти в пласте вплоть до процессов седиментации и формирования осадков при получении и применении нефтепродуктов.



Рис.9 - Фрактальная модель последовательной агрегации асфальтеновых кластеров пека:
 1 — жесткий парамагнитный состав асфальтенов; 2 — сольватный слой, образованный стопами; 3 — дисперсионная среда,

ТИПЫ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

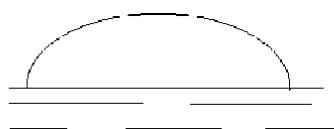
Нефтяные дисперсные системы «газ - жидкость»

Процессы переработки природного газа и нефти в ректификационных колоннах и абсорберах тарельчатого типа протекают при барботажных режимах, приближающихся к режиму эмульгирования, когда происходит интенсивное образование газовой эмульсии и пены.

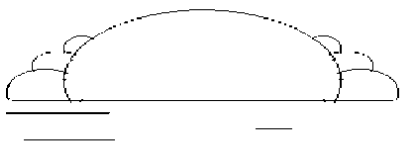
Проводить процесс в таких режимах трудно, так как он может переходить в режим захлебывания, приводящий к выносу жидкой фазы из колонны вместе с газом в виде пены. Появление пены в топливных баках реактивного самолета искажает показания уровнемера и может привести к трагическим последствиям.

Геометрические и кинетические характеристики пен определяют макрокинетику диффузионных процессов адсорбции, абсорбции, десорбции, сепарации и насыщения. Для управления этими процессами необходимо знать структуру свойства и закономерности образования и разрушения пен.

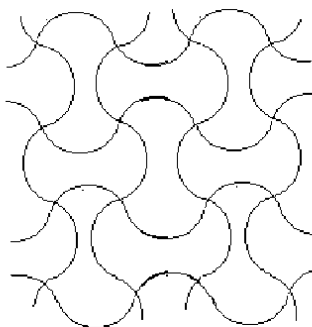
В зависимости от соотношения объемов газовой и жидкой фаз - K , ячейки пены могут иметь разные формулы, сферическую ($K = 5-10$), ячеистую ($K = 10-100$) и полиэдрическую (K больше 100) (рис. 1). Нестабилизированные пены, например, из чистых жидкостей быстро разрушаются, не образуя полиэдрической формы. Стабилизированные пены существуют относительно долго (десятки минут) и их ячейки постепенно переходят из сферической в полиэдрическую форму.



а) Сферическая



б) Ячеистая



в) Полиэдрическая

Рис. 1 Структурные формы пены

Дисперсность форм пены оценивают средним диаметром ячеек, кривыми распределения ячеек по размерам при удельной поверхности удела фаз. Размеры изменяются от 10^{-4} м до 5×10^{-3} и условий получения пен.

Механизм образования и соответственно способы получения пены бывают двух типов:

- диспергационный (барбордирование газа через слой жидкости, смешение потоков жидкости и газа в трубах, насадках, в аппаратах с мешалками и др.);
- конденсационный (за счет перенасыщения жидкой фазы газом или паром при снижении давления, повышении температуры проведения химических реакций и других процессов).

Интенсивность пенообразования очень сильно зависит от наличия природных стабилизаторов пены. Например, в газоконденсатных фракциях 340-360°C такими стабилизаторами являются парафины, асфальтены, механические примеси, обладающие поверхностно-активными свойствами.

Важным параметром пены является толщина пленки. Общепринятыми является представление о трехслойной структуре плёнки пены. Наружные слои образованы молекулами ПАВ, а средний слой представляет собой пенообразующий раствор в виде жидкости.

Если толщина плёнок составляет 100-200 мк, то такие плёнки называют толстыми. Тонкие пленки имеют толщину 10 мк. В процессе утончения плёнка теряет свою окраску и становится черной (первичные черные плёнки толщиной 10-20 мк.) При дальнейшем утончении проявляется радужная окраска, которая при достижении толщины 4-5 мк опять исчезает (вторичные черные плёнки). Эти вторичные пленки состоят из двух слоев ПАВ и обладают большой механической прочностью.

Поверхностно-активными свойствами обладают вещества имеющие дифильное строение, из неполярной углеводородной части, состоящей из функциональных различных групп: $-\text{COOH}$, $-\text{COONa}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{O}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$ и др.

Поверхностно-активными свойствами обладают неорганические соли. Строение и свойства поверхностных слоев ПАВ имеют чрезвычайно важное значение для стабилизации пен и для выбора пеногасителя.

Поверхностные пленки классифицируются на четыре типа:

1. Газообразные пленки - образуются при малых концентрациях ПАВ на поверхности и малых значениях сил взаимодействия между их молекулами. Эти плёнки образуют молекулы животных кислот.
2. Жидкорастянутые плёнки - образуются в результате действия сил притяжения углеводородной части молекул ПАВ и некоторого отталкивания друг от друга полярных групп.
3. Жидкие плёнки - образуются из жидкорастянутых плёнок при увеличении давления. Такие плёнки образуют жирные высшие кислоты.
4. Твердые плёнки - образуют вещества характеризующиеся большой энергией когезии (сцепления), превышающей энергию адгезии. Обычно это высокомолекулярные ПАВ, склонные к образованию геля (связнодисперсной системы).

Стабилизация плёнок и пен как и других дисперсных систем обуславливается следующими факторами: адсорбционной упругостью плёнки или поверхностного слоя, электростатической составляющей расклинивающего давления, гидродинамическим сопротивлением сольватного слоя и структурно-механическим барьером. Адсорбционной упругостью обладают жидкие и жидкорастянутые плёнки. Эта упругость не обеспечивает стабильности пен, однако существенно увеличивает длительность их существования. Электростатическая составляющая расклинивающего давления в пенах возникает в результате образования двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Структурно-механический барьер связан с образованием на границе раздела фаз адсорбционных слоев,

обладающих высокой механической прочностью. Они возникают при адсорбции молекул ПАВ, склонных к гелеобразованию на межфазной границе. Сильное влияние на структурно-механический барьер, оказывают низкомолекулярные ПАВ.

Устойчивость пен можно разделить на два вида:

- гидродинамическая, обусловленная скоростью вытекания жидкости из пленок и каналов, -
- структурная, определяемая физико-химическими свойствами пенообразующего раствора.

Гидродинамическая устойчивость зависит от геометрических характеристик пен, от способа ее получения и режима формирования.

Структурная устойчивость зависит от природы и концентрации ПАВ, наличия примесей и других параметров раствора.

Влияние концентрации ПАВ на пенообразующую способность растворов различно для различных типов ПАВ. В этом отношении ПАВ можно разделить на две группы. Для первой группы пенообразующая способность раствора увеличивается, с повышением концентрации по закону насыщения, которое обычно наступает при критической концентрации мицеллообразования. К таким ПАВ можно отнести алкилсульфат натрия, пенообразователь ПО-3Ф (смесь алкилсульфатов вторичных спиртов), солянокислотные соли первичных алифатических аминов и алкипиридина. Ко второй группе относятся низкомолекулярные ПАВ. Пенообразующая способность их имеет максимум при некоторой концентрации в растворе.

Длина углеводородной (алкильной) цепи оказывает влияние на устойчивость пен. Так низкомолекулярные спирты и кислоты могут быть пеногасителями. Жирные спирты и кислоты могут быть пеногасителями. Жирные спирты с числом углеродных атомов выше 10 являются стабилизаторами пен в растворах лаурилсульфата и пенообразователя ПО-3Ф при их добавке до 0,1%.

При оценке пенообразующей способности газового конденсата и нефти следует четко разделить геометрические размеры образующихся элементов пен и их устойчивость, так как между ними нет корреляции. В отличие от пен, образующихся из водных растворов ПАВ, нефтегазовые пены характеризуются относительно толстым слоем. Такие пены могут быть отнесены к нефтяным дисперсным системам в которых образуется ССЕ. В зависимости от механизма образования газовой эмульсии, ядром ССЕ могут быть растворимые в газоконденсате пары (конденсационная газовая эмульсия) и нерастворимые в жидкости газы (пены полученные диспергационным способом). Закономерности образования и возможности регулирования геометрических размеров таких ССЕ изучены довольно хорошо. Эти закономерности могут использоваться для интенсификации технологических процессов переработки нефтяного сырья, в том числе сопровождающихся газо- или парообразованием (прямая перегонка замедленное коксование, аминовая очистка природного газа и др.)

При аминовой очистке природного газа происходит вспенивание диэтанолamina (ДЭА) - поглотителя сероводорода причиной которого является попадание в раствор примесей обладающих поверхностно-активными свойствами (ингибиторы коррозии, продукты взаимодействия аминов с меркаптанами, жидкие углеводороды, химические реагенты используемые для подготовки газа, соли пластовых вод, механические примеси - окалина сульфиды и д.п.) В настоящее время разработаны пеногасители на основе наполненных полиметилсилоксановых эмульсий, модифицированных соляной кислотой и моноэтанолamiном в различной концентрации. В зависимости от состава эти образцы получили названия: ВНИПИгаз-1, ВНИПИгаз-2, ВНИПИгаз-3, ВНИПИгаз-4.

Рассмотрим НДС «газ-жидкость» с точки зрения фазовых переходов. Вспомните, что внешне различные фазовые переходы I рода протекающие в закрытых системах, описываются одинаковыми термодинамическими уравнениями и являются причиной конденсационного образования НДС. При фазовых переходах I рода изменяется скачкообразно удельный объем. Одним из фазовых переходов I рода, как известно, является

кипение-конденсация, являющимся очень важным в различных технологических операциях с нефтяными системами.

Известны два предельных режима кипения - пленочный и пузырьковый, а в реальных случаях - смешанный. Пленочный режим кипения заключается в испарении летучих компонентов с поверхности (плёнки) жидкой фазы. Кипение в пузырьковом режиме проходит через стадию образования кинетически малоустойчивой газожидкостной эмульсии, с последующим её разделением на газовую и жидкую фазы в соответствии с изученным механизмом фазообразования (см. п.3.1- процесс фазообразования). Образующаяся эмульсия на первой стадии формирования зародышей пузырьков пара высокодисперсна и кинетически относительно устойчива (*метастабильное состояние*), а на стадии роста паровых пузырьков эмульсия становится грубодисперсной со склонностью к разрушению с последующим ее разделением на газовую и жидкую фазы. Разделение НС на жидкую и газообразную фазу проводится в большинстве нефтетехнологических процессов, однако недостаточно изучены механизмы зарождения, роста и отрыва пузырьков пара в нефтях и газовых конденсатах, а соответственно и возможности управления этими стадиями. Цель данного раздела определить единый методический подход к кипению НС, что позволит рассмотреть закономерности кинетики выделения легкокипящих компонентов и сформировать универсальные принципы ее регулирования.

До сих пор при расчетах фазового равновесия углеводородных растворов исходят из уравнения состояния, применяемых для идеальных систем с введением эмпирических поправок на их неидеальность. Установленные при этом отклонения расчетных значений доли отгона от экспериментальных при разгонке модельных углеводородных систем (бензол-этанол) и нативных нефтей в условиях однократного испарения (ОИ) убеждают в необходимости обратить внимание на поведение систем в области метастабильного состояния, предшествующего кипению.

В научной литературе лучше всего изучено кипение чистых органических жидкостей в условиях, обеспечивающих гомогенное зародышеобразование. В подобных условиях возможно сравнение экспериментальных и теоретических значений температур перегрева капелек жидкой фазы без вскипания.

Применение малых воздействий (физических полей различной природы или небольших концентраций добавок, содержащих искусственные или природные ПАВ) приводит к изменению условий зарождения пузырьков газовой фазы при кипении и влияет на кинетику обменных процессов между жидкой и паровой фазами. Для очень маленьких пузырьков нужно учитывать также изменение поверхностного натяжения по сравнению с плоской или слабоискривленной поверхностью раздела.

В соответствии с теорией кипения для перехода жидкости в устойчивое парообразное состояние система должна преодолеть некий активационный барьер. Величина образующегося при этом газового пузырька критического размера $r_{кр}$, соответствует соблюдению двух условий равновесия: механического и молекулярно-кинетического.

Первое условие сводится к равенству давления внутри пузырька $P(r)$ сумме внешнего P и лапласовского давлений (избыточное внутреннее давление ΔP , возникающее за счет резкого увеличения кривизны поверхности дисперсных частиц в конденсированном состоянии - $\Delta P = \pm 2\sigma/r$):

$$P(r) = P + 2\sigma_{lv}/r_{кр}, \text{ где} \quad (1)$$

σ - межфазное натяжение (Н/м);

σ_{lv} - поверхностное натяжение (Н/м).

Второе условие выполняется в том случае, если давление пара в пузырьке равно упругости пара над вогнутой поверхностью жидкости (соотношение Томсона-Кельвина):

$$P(r) = P_{\infty} \exp(2\sigma V_m / rRT), \text{ где} \quad (2)$$

P_{∞} - равновесное давление пара над плоской поверхностью;

V_m - молярный объем ($\text{м}^3/\text{моль}$).

Совместное решение этих двух уравнений дает следующую формулу:

$$r_{\text{кр}} \approx (2\sigma_{lv}/kT) \ln(P_{\infty}/P). \quad (3)$$

Из этого выражения видно, что макроскопические пузырьки могут возникнуть только при условии $P_{\infty} > P$, т.е. в пересыщенной летучими компонентами нефтяной системе.

Анализ формулы для работы образования критического зародыша по Гиббсу:

$$\Delta G_{\text{кр}}(r) = 16\pi\sigma^3(V_m)^2/(3|\Delta\mu|^2) \quad (4)$$

показывает, что при одной и той же величине пересыщения и др. одинаковых условиях для НС с меньшим значением поверхностного натяжения σ_{lv} процесс выделения легкокипящих компонентов будет протекать значительно интенсивнее. Такой же эффект должен наблюдаться и при введении в нефтяные системы ПАВ, проявляющих свою активность на границе раздела нефть - газ.

Экспериментально показано, что применение полифункциональных реагентов (ПФР) затрудняет зарождение пузырьков критических размеров и препятствует их росту.

Одной из причин, препятствующих достижению фазового равновесия в нефтяной системе и наиболее полному разделению компонентов газовой и жидкой фаз, является неравновесность процесса кипения. Следует считать также, что ректификация как совокупность элементарных актов испарения и конденсации осуществляется обычно в неравновесных условиях. Помимо обычного расчета параметров ректификации для каждой конкретной нефти (количество флегмы, подаваемой на орошение колонны, перепада давления и температур по высоте колоны и скоростей относительного движения встречных потоков жидкости и пара) необходимо таким образом готовить НС к процессу, чтобы она имела минимально возможное для нее поверхностное натяжение на границе раздела с воздухом. Снижение энергии Гиббса, для образования пузырьков пара критических размеров, в присутствии ПАВ позволяет увеличить отбор фракций (или снизить тепловую нагрузку колонны), а максимальная поверхность возникающей газовой эмульсии способствует протеканию массообменных процессов между паровой и жидкой фазами.

На практике наиболее эффективными приемами предварительной подготовки сырья перегонки являются:

- применение волновых технологий и введение добавок.

Для интенсификации процесса кипения НС проф. О.Ф. Глаголевой с сотр. РГУ им.ИМ. Губкина предложен значительный арсенал добавок:

- синтезированных индивидуальных веществ и их композиций (присадок) (*полиэтиленсилоксан, ионол, присадка ВНИИНП-102, оксигетилированные алкилфенолы, алкилфенолы, высшие жирные спирты, дезэмульгаторы (дипроксамин, прогалит)*);

- экстрактов масляных и остаточных фракций нефти (*крекинг-остаток, тяжелый каталитический газойль, отгон битумного производства и др.*)

При оптимальном содержании масляных фракций в качестве активирующих добавок к сырью перегонки турбидиметрически установлено снижение эффективного радиуса ССЕ. Показано, что применение оптимальных количеств масляных фракций в качестве активирующих добавок к сырью перегонки позволило бы свести к минимуму изменение технологической схемы действующих установок АВТ.

Механизм действия вводимых добавок заключается в снижении межфазного натяжения на границе раздела жидкость-воздух, а также в изменении дисперсной структуры самой нефтяной системы под влиянием добавок. Влияние вводимых в НДС различных ПАВ (синтетических и природных концентратов) на величину поверхностного натяжения

неодинаково и определяется поверхностной активностью содержащихся в исходной системе нативных ПАВ.

Необходимо отметить, что при пузырьковом режиме кипения даже небольшие количества компонента с поверхностно-активными свойствами, вызывают большие изменения теплоотдачи по сравнению с чистой жидкостью. Это связано с влиянием компонента на скорость роста пузырьков.

4.2 Нефтяные дисперсные системы «жидкость - жидкость»

НДС «жидкость-жидкость» может образоваться в смесях углеводородов различных молекулярных масс и различного химического состава или в смесях углеводородов с неорганическими веществами. НДС может образоваться при условии, что образующие её жидкости либо не растворимы, либо частично растворимы друг в друге.

Углеводородная среда, образующая эмульсию, в промышленных условиях, часто находится в смеси с гетероорганическими и неорганическими веществами и чаще всего, представляет собой нефть или газовый конденсат. Устойчивость углеводородных НДС зависит от химического и фракционного состава. Чем уже фракция, тем менее устойчива НДС. Из химических групп на устойчивость НДС сильно влияют молекулы, имеющие отдельные атомы или группы атомов, способных нести электрический заряд.

НДС «жидкость - жидкость» образуют с водой нефть и тяжелые газовые конденсаты. В природе такие НДС образуют эмульсии типов «вода в углеводородах» или «углеводороды в воде». Эмульсии первого типа в природе встречаются предпочтительней. Эмульсии существуют в виде частиц (капель) одной жидкости (дисперсной фазы) распределенной в другой (дисперсная среда). Форма дисперсной фазы стремится к шару, но под действием сил притяжения или выталкивания сжимаются до эллипсоида.

Между дисперсной фазой и дисперсной средой образуется межфазная поверхность, имеющая поверхностное натяжение и поверхностный заряд, который образуется либо за счет заряда молекул воды и растворенных в ней солей, в которых содержатся атомы, способные нести электрический заряд, либо за счет возбужденных зарядов углеводородов при резонансе атомов углерода в молекулах углеводородов. В первом случае образуются сильные заряды, способствующие образованию прочной оболочки. Во втором случае резонансные заряды слабые и серьезного влияния на прочность оболочки не оказывают. Кроме того, прочность оболочки может усиливаться от водородных связей.

В зависимости от типа эмульсии («вода в нефти» или «нефть в воде»), за счет разницы в плотностях между дисперсной фазой и дисперсной средой возникает движение дисперсной фазы, приводящее к разрушению эмульсии. Скорость движения фазы описывается уравнением Стокса:

$$W = 2 \times r^2 \times g \times (q_f - q_c) / 9 \times \eta \quad \text{м/с} \quad (18)$$

где: q_f и q_c - плотности дисперсной фазы и дисперсной среды, кг/м^3 ;

η - динамическая вязкость дисперсной среды Пуаз;

r - приведенный радиус дисперсной фазы (частицы), м.

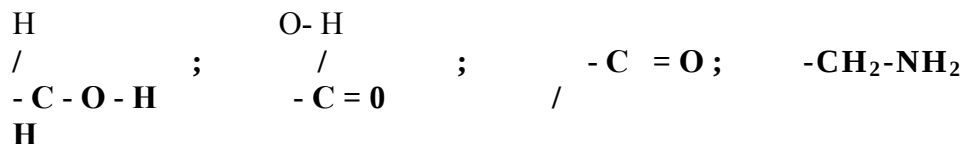
Разность $(q_f - q_c)$ является движущей силой процесса разложения НДС (эмульсии).

Чем больше эта разность, тем быстрее разрушается НДС. Если $(q_f - q_c) > 0$ то, происходит оседание частиц за счет сил тяготения.

Если $(q_f - q_c) < 0$ то, происходит всплывание частиц за счет сил вытеснения.

Под действием этой движущей силы частицы дисперсной фазы движутся вверх или вниз. При этом они сталкиваются друг с другом, что часто приводит к слиянию частиц и образованию крупных капель, т.е. происходит коалесценция.

Для широких фракций, имеющих высокие температурные пределы выкипания, и особенно для остатков, характерно присутствие гетероорганических соединений и асфальтосмолистых веществ (АСВ) в качестве ВМС. В этих веществах могут присутствовать функциональные группы атомов:



и «мостиковые» группы атомов:



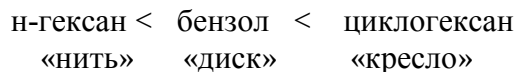
Присутствие этих атомов и атомных групп повышает энергию межмолекулярных связей за счет:

- увеличения молярной массы молекул, а следовательно сил притяжения между молекулами;
- увеличение потенциала заряженных атомных групп;
- увеличения резонансного взаимодействия;
- образования водородных связей.

Присутствие этих атомов и атомных групп придает поверхности раздела фаз прочность за счет:

- межмолекулярного притяжения;
- ориентации молекул;
- взаимодействия зарядов.

Наличие таких межмолекулярных взаимодействий способствует образованию сольватного промежуточного слоя между фазой и средой, т.е. превращению дисперсной фазы в ССЕ. На прочность ССЕ оказывает влияние строение молекул, особенно для фракций с низкотемпературными пределами выкипания. Так, например, для углеводородов C_6 силы межмолекулярного взаимодействия возрастают в ряду:



ВМС способствуют увеличению адсорбционной способности сольватного слоя. За счет этого, в течение длительного времени, в сольватном слое происходит адсорбция АСВ и твердых парафинов, что приводит к укреплению поверхности раздела фаз. Этот процесс называется «старением эмульсии». В процессе подготовки нефти или нефтяных фракций к переработке, необходимо свежесформированные водные смеси, как можно быстрее направлять на обезвоживание.

В процессах обезвоживания для снижения прочности оболочки ССЕ (глобул) применяют химические дезэмульгаторы и электрическое поле. Скорость осаждения глобул зависит от их размера. По величине и скорости осаждения глобулы условно делятся на крупные, у которых, r - приведенный радиус больше 800 нм, средние, r от 50 до 800 нм, и мелкие, r менее 50 нм.

Наибольшей устойчивостью обладают глобулы с малым радиусом.

Рассмотрим также некоторые **коллоидно-химические способы интенсификации жидкофазных процессов** нефтепереработки и нефтехимии. Промышленное значение имеют два жидкофазных процесса каталитического алкилирования: **алкилирование изоалканов олефинами** и **алкилирование аренов олефинами**.

Для проведения первого из названных процессов в качестве катализатора в России используют преимущественно серную кислоту, а за рубежом - фтористоводородную. Сернокислотное алкилирование представляет собой классический случай протекания химического превращения на границе раздела жидких фаз в прямой эмульсии углеводородов в серной кислоте с изменением состава взаимодействующих фаз. Необходимым является предупреждение образования стойких эмульсий и отделение образующейся жидкой углеводородной фазы (алкилата) от отработанной серной кислоты с продуктами полимеризации и окисления. Для регулирования дисперсного состава и свойств межфазных слоев в реакционной системе применяются ПАВ.

Известно, что сернокислотное алкилирование изоалканов олефинами протекает по известному карбоний-ионному механизму Штерлинга. В связи с этим существуют следующие версии коллоидно-химического механизма действия ПАВ в этом процессе:

- **кинетическая версия** - образование конечных продуктов протекает на границе раздела фаз и введение ПАВ снижает стабильность возникающих карбокатионов, что ведет к более быстрым превращениям карбокатионов и снижает вероятность протекания побочных реакций. Кроме того, карбокатионы могут входить в состав мицелл ПАВ и потому не участвовать в побочной реакции с олефинами. Установлено, что неионогенные ПАВ также промотируют сернокислотное алкилирование, хотя и в меньшей степени по сравнению с ионогенными. В связи с этим можно сделать вывод, что предложенная версия механизма действия ПАВ не единственная. К тому же в условиях роста межфазной поверхности при введении ПАВ определяющими будут диффузионные факторы, а не кинетические;

- **диспергационная версия** - рост дисперсности и развитие межфазной поверхности эмульсии в присутствии ПАВ увеличивает скорость и селективность сернокислотного алкилирования;

- **мицеллообразование ПАВ в серной кислоте**. Одним из следствий этого является солубизация углеводородов, которое может быть причиной увеличения растворимости изоалканов в серной кислоте и улучшения показателей процесса. Однако, с повышением концентрации ПАВ выше оптимальной для ПАВ «нафтеносырые кислоты» (0,1%) повышения растворимости изоалканов фактически не происходит, что видно по следующим данным о влиянии этих ПАВ на растворимость изобутана в 94,5% серной кислоте при 10°C и 0,1 МПа:

Концентрация ПАВ в серной кислоте, % об.	0	0,001	0,01	0,1	1,0
Объем поглощенного изобутана*10 ⁻⁶ , м	0,79	0,77	0,82	1,17	0,93

- **особенности строения межфазных слоев эмульсии**. Экстремальные зависимости (экстремум соответствует критической концентрации мицеллообразования (ККМ)), полученные в ходе исследований влияния ПАВ как на свойства растворов исходной серной кислоты (*влияние ПАВ на растворимость углеводородов в серной кислоте, динамическую вязкость, поверхностное и межфазное натяжение, плотность*) так и на показатели процесса алкилирования (*выход продуктов в расчете на бутены, октановое число*) указывают на особое значение строения межфазных слоев (см. табл. 1).

Таблица 1 - Влияние концентрации ПАВ «нафтеновые кислоты» на показатели процесса сернокислотного алкилирования изобутана бутенами (10-12 °С; 0,18 МПа; 95% серная кислота, 30 мин, изобутан:бутены=9,7:1,0)

Показатель	Значение показателя при содержании ПАВ в расчете на H ₂ SO ₄ , в % об.			
	0	0,05	0,1	0,5
Выход, % мас.:				
алкилата	179,3	183,1	193,3	187,5
алкилбензина	146,0	146,4	155,2	156,6
октановое число (моторный метод)	90,2	91,4	91,8	92,0

Введение в систему синтетических ПАВ, способных вытеснить из межфазного слоя более слабых образующихся в процессе карбкатионов с повышенной молекулярной массой - конкурентов синтетическим ПАВ, приводит к формированию упорядоченных межфазных слоев, которые выполняют роль мембраны распределяющей молекулы алкилата между сернокислотной и углеводородной частями эмульсии в соответствии с их диффузионными характеристиками. Как известно, самый большой коэффициент диффузии имеет триметилпентан, являющийся наиболее высокооктановым компонентом алкилата.

Рябов предложил следующие причины эффективного действия ПАВ в процессе алкилирования аренов олефинами:

- *увеличение межфазной поверхности* за счет диспергирования катализаторного комплекса (хлорида алюминия в бензоле и этилбензоле);

- *вытеснение с поверхности катионоактивными ПАВ* катализаторного комплекса в объемную фазу карбкатионов C₂H₅⁺, являющихся инициаторами реакций алкилирования бензола;

- *экстремальный характер влияния ПАВ* связан с активностью и адсорбцией на поверхности раздела фаз до достижения ККМ, после которой происходит мицеллообразование в объеме, играющую отрицательную роль в процессе алкилирования.

В других процессах добавки ПАВ тоже улучшают показатели процесса. Например, при альдольной и сложноэфирной конденсации *n*-масляного и изомасляного альдегидов добавление анионоактивных ПАВ (например, алкансульфоната - «Волгоната» в количестве 0,001% мас.) увеличивает выход целевого продукта на 11,5% мас. Этот интервал концентраций ПАВ соответствует ККМ. Турбулизация эмульсии при изменении режима перемешивания и при добавлении ПАВ улучшает выход эфира не менее чем на 7% мас. В этом случае добавки ПАВ приводят возрастанию поверхности раздела фаз за счет уменьшения межфазного натяжения.

Коллоидно-химические факторы играют роль и в процессе пиролиза смешанного сырья. Современная тенденция к переводу этиленовых установок на смешанное сырье - бензин со сжиженными углеводородными газами - ведет к снижению удельного расхода углеводородов на получение этилена и пропилена порядка 10%. Установлена зависимость предела концентрации добавляемых сжиженных газов от температуры в колонне (рис. 1).

Рис. 1 - Зависимость концентрации грубодисперсной фракции ($>0,2\text{мм}$) асфальтенов S_a от содержания бутана S_b в сырье пиролиза при температуре в колонне первичного фракционирования: 1 - 175°C , 2 - 165°C .

По-видимому, эффективным путем предупреждения роста частиц асфальтенов может быть введение в качестве добавок к циркулирующему закалочному маслу ароматических концентратов для образования устойчивого межфазного слоя ССЕ с асфальтенами в ядре.

4.3 Нефтяные дисперсные системы «твердое тело - жидкость»

НДС типа твердое тело - жидкость может образоваться из двух компонентов - жидкости и нерастворимого или частично растворимого в этой жидкости твердого тела. НДС такого типа образуются в основном в виде суспензий. В зависимости от условий образования, могут получаться обратимые и необратимые НДС. Обратимые НДС образуются при физических процессах, при которых природа и состав исходных компонентов не претерпевает изменений и возможен обратный процесс, при котором восстанавливаются первоначальные свойства компонентов (кристаллизация, застывание). К обратимым НДС можно также отнести обратимые химические реакции, при которых возможен обратный процесс, в результате которого система стремится восстановить первоначальные свойства системы. Необратимые НДС образуются при химических процессах, при которых происходит необратимое изменение природы и состава компонентов (термокаталитические процессы, производство окисленных битумов и др.).

Кристаллизация

Наиболее распространенный физический процесс в производстве парафина - это процесс кристаллизации, который для производства парафина является основной технологической операцией влияющей на качество и выход готовой продукции. В процессе кристаллизации получается НДС в виде суспензии, представляющей собой кристаллы концентрата алканов (дисперсная фаза) в депарафинизированном масле (дисперсная среда). После кристаллизации кристаллы отделяются фильтрацией, которая предъявляет требования к структуре концентрата алканов. Структура должна обеспечивать необходимую скорость фильтрации и полноту отделения масла. Кроме того, для обеспечения нормальной скорости фильтрации и ускорения кристаллизации сырьё разбавляется специальным растворителем.

В производстве парафина кристаллизации предшествует термообработка, задачей которой является нагрев раствора сырья (парафинистого дистиллята) до температуры полного растворения твердых алканов и получения однородного раствора (около 80°С). Затем сырьё охлаждается до температуры на 5-10 °С выше температуры насыщения, т.е. температуры, при которой начинают образовываться зародыши кристаллов. В зависимости от содержания нормальных алканов температура насыщения может быть от 25 до 40 °С. В этой стадии асфальто-смолистые вещества (АСВ) и входящие в них асфальтены и карбиды находятся в мелкодисперсном состоянии и представляют собой готовые центры межмолекулярного притяжения. Молекулы ВМС за счет более высокого межмолекулярного притяжения образуют группы-дозародыши. Эти дозародыши находятся при данной температуре в динамическом равновесии со средой, т.е. образовавшийся зародыш распадается, а в новом месте среды вновь образуется новый дозародыш, затем он распадается, а появляется следующий и т.д. Условный диаметр молекулярных образований (дозародышей) меньше 5×10^{-6} м. Дозародыши сначала образуются из молекул n-алканов и АСВ. Так как в растворе присутствует больше молекул n-алканов, а молекулы n-алканов получаются крупнее, чем молекулы АСВ, то образовавшиеся дозародыши n-алканов крупнее и межмолекулярное притяжение у них сильнее, чем у молекул АСВ, но последних (уже готовых центров кристаллизации) численно больше. Поэтому, на дозародыши АСВ могут притягиваться некоторое количество молекул n-алканов. При этом под воздействием электрических полей полярных центров молекул АСВ, индуцируются полярные центры у молекул n-алканов, и они полностью или частично теряют пространственную ориентацию.

Следующая технологическая операция - охлаждение производится в специальных аппаратах - кристаллизаторах. При дальнейшем охлаждении на дозародышах адсорбируются молекулы ВМС и *n*-парафинов, что приводит к новой стадии кристаллизации - образованию зародышей кристаллов.

Зародыши представляют собой более устойчивую форму НДС, чем стадия дозародышей. Размеры зародышей превышают 0.5×10^{-6} м. Зародыши образовавшиеся из *n*-шжанов имеют кристаллическую структуру, а зародыши образовавшиеся на центрах АСВ имеют:

- аморфную структуру, если они образовались только из молекул АСВ,
- слабо выраженную кристаллическую структуру, если они образовались из смеси молекул АСВ и *n*-шжанов.

Дальнейшее снижение температуры приводит к дальнейшей адсорбции на центрах кристаллизации новых молекул *n*-шжанов, АСВ и ВМС. При этом могут быть превзойдены критические размеры зародышей, и начнется процесс образования кристаллической фазы. Для обеспечения последующей фильтрации необходимо, чтобы в процессе кристаллизации получилась бы структура со сквозными порами через которые мог бы фильтроваться раствор масла в растворителе. Для образования нужной структуры кристаллической фазы большое значение имеет темп охлаждения. При небольшой скорости снижения температуры (0,5 - 1 °С в минуту) молекулы *n*-шжанов смогут успеть достигнуть и адсорбироваться на центрах кристаллизации образованных только *n*-шжанами и поэтому будет получаться желательная кристаллическая структура. Резкое снижение температуры образованию большого количества новых центров кристаллизации (дозародышей) на АСВ и отвлекает на них молекулы *n*-шжанов.

Поэтому рост дозародышей *n*-шжанов замедляется и следовательно снижается потенциальная возможность образования желательной кристаллической структуры. В этом случае кристаллы *n*-шжанов будут получаться мельче, а форма кристаллов искажена влиянием молекул АСВ.

Дальнейшее охлаждение приводит к росту кристаллов, а при достижении конечной температуры кристаллизация завершается. Количество образующихся центров АСВ прямо пропорционально их концентрации в растворе. При малом содержании АСВ (менее 1%) образуется прочная кристаллическая решетка из *n*-шжанов, которая имеет много глухих пор снижающих скорость последующего процесса фильтрации. При содержании около 1% АСВ, за счет действия молекул АСВ, интенсивность роста кристаллов *n*-шжанов снижается и поры не закристаллизуются. Эта кристаллическая структура обеспечивает максимальную скорость фильтрации (см. рис.12). При содержании АСВ более 1%, начинает образовываться на центрах АСВ твердый аморфный осадок, который забивает поры и препятствует фильтрации. Поэтому скорость фильтрации и содержанием АСВ в растворе сырья существует максимум.

Скорость фильтрации характеризуется специальным показателем - фильтруемостью. Фильтруемость прежде всего зависит от структуры кристаллов, т.е. пористости твердой фазы. Оригинальный способ определения фильтруемости (и структуры твердой фазы) с помощью ультразвука предложен Гришиным А.П. Этот способ основан на измерении дисперсной фазы из выкристаллизовавшихся твердых углеводородов. Принцип измерения основан на измерении сопротивления среды прохождению ультразвука с изменяющейся длиной волны.

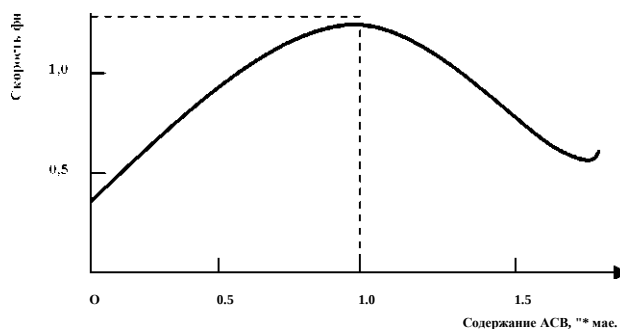


Рис. 12 - Зависимость скорости фильтрации от содержания асфальтено-смолистых веществ в париринистом жисттляте.

При длине волны равной среднему размеру частиц максимальное сопротивление ультразвуку (точнее максимальное поглощение энергии ультразвуковой волны). Гришин показал, что измерение величины частиц дисперсной фазы в конце процесса кристаллизации позволяет судить о качестве кристаллической структуры твердых углеводородов. Полученный после фштьтрации твердый кристаллический осадок - гач содержит избыточное количество дисперсной среды, которая заключена в глухих порах осадка. Удаление среды производится двумя методами:

- 1) пролтывка растворителем и 2) термообезмасливание.

Первый основан на фильтрации через слой твердого осадка полярного растворителя. За счет близости полярных свойств растворителя и АСВ происходит растворение последних.

Второй способ основан на постепенном, медленном повышении температуры кристаллического осадка при этом жидкости начинают вытекать в виде капель АСВ («потеть»),

ЖКЦИЯ №7

4.4. Нефтяные дисперсные системы «жидкость - твердое тело» и «газ - твердое тело»

В процессах газо- и нефтепереработки встречаются НДС типа жидкость - твердое тело. Эти системы образуются на поверхности адсорбента или катализатора. В каталитических и вторичных промышленных процессах встречаются НДС типа Г-Т и Ж-Т. Если в процессе применяется твердый катализатор, то он должен обладать избирательными адсорбционными свойствами. В таких системах происходит адсорбирование молекул газа, паров или жидкости на поверхности катализатора. Процесс адсорбции протекает в три стадии:

1. Сближение молекул реагентов с каталитической поверхностью, которое происходит под действием Ван-Дер-Вальсовских сил межмолекулярного взаимодействия, которые способствуют удержанию молекул реагентов на поверхности катализатора.
2. Концентрация молекул на поверхности катализатора наблюдается: а) при слабой адсорбции, когда силы Ван-Дер-Вальса и силовое поле адсорбента (катализатора) слабы, адсорбция заканчивается практически мономолекулярным слоем молекул реагентов. Адсорбция второго слоя молекул будет блокирована. Если размеры и конфигурация межцентровых расстояний реагентов будут близки конфигурации межцентровых расстояний активных центров адсорбента, то адсорбция будет протекать селективно. Это соответствует малой емкости и большой селективности адсорбента. Это соответствует представлениям Ленгмюра:

$$a = a_{\max} (1 - \theta);$$

(18)

где: $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \delta \cdot \epsilon \cdot \zeta \cdot \eta \cdot \theta \cdot \iota \cdot \kappa \cdot \lambda \cdot \mu \cdot \nu \cdot \xi \cdot \omicron \cdot \pi \cdot \rho \cdot \sigma \cdot \tau \cdot \upsilon \cdot \phi \cdot \chi \cdot \psi \cdot \omega$ - заполненная молекулами реагентов и максимальная емкость адсорбента. Кр- константа равновесия.

б) При сильной адсорбции на поверхности образуется многомолекулярный слой молекул адсорбата. Силовое поле адсорбента (катализатора) воздействует на молекулы адсорбата через несколько слоев молекул адсорбата, поэтому действие активных центров ослабляется. Такой тип взаимодействия соответствует большой емкости и слабой селективности.

Притяжению молекул и удержанию их на поверхности могут способствовать образующиеся между атомами водорода и полярными группами водородные связи. Это соответствует представлению Поляни:

$$\lg K = \lg K_0 - (3 - a); \quad (19)$$

Где: K_0 - константы адсорбционного равновесия в текущий момент времени и в начальный период, a - емкость адсорбента. P - селективность адсорбента.

3) В результате перечисленных типов взаимодействия молекул поверхности с молекулами адсорбата происходит адсорбция без химических реакций, т.е. чисто физический процесс. Если между молекулами, адсорбируемыми на поверхности, возникают химические реакции, то взаимодействие может происходить по следующим типам:

а) между молекулами реагентов и молекулами активных центров возникает химическое взаимодействие, при этом образуются продукты реакции, которые имеют значительно слабую адсорбцию, чем исходные молекулы, и поэтому вытесняются молекулами сырья. Этот процесс называется хемосорбцией. Во время хемосорбции могут образовываться промежуточные продукты, которые могут быть инертными к реагентам, либо вступать с ними в реакцию.

б) между молекулами реагентов над поверхностью катализатора или молекулами продуктов хемосорбции (промежуточных продуктов) на поверхности катализатора и молекулами второго реагента возникает химическая реакция с образованием конечных продуктов. В этом случае в реакцию включаются все молекулы реагентов и молекулы продуктов хемосорбции.

в) между молекулами реагентов над поверхностью катализатора или молекулами продуктов хемосорбции (промежуточных продуктов) на поверхности катализатора и молекулами второго реагента возникает несколько параллельных химических реакций с образованием желательных и побочных продуктов. В результате реакции, образующиеся желательные конечные продукты имеют очень низкую энергию спина межмолекулярного взаимодействия, в том числе и с молекулами катализатора (точнее его активными центрами). В этом случае желательные продукты реакции легко вытесняются молекулами свежего сырья и покидают поверхность. Молекулы побочных продуктов остаются на активных центрах катализатора и могут вступать между собой в химические реакции, в результате которых за счет новых химических связей образуются продукты, имеющие еще большую энергию спина межмолекулярного взаимодействия с молекулами катализатора. Эти продукты, получившие название «продуктов шюттнения» или «кокса», покрывают активные центры катализатора. Это вызывает снижение активности катализатора.

Отличительной особенностью физической от химической адсорбции является низкая теплота физической адсорбции (до 20 Кдж/моль) и высокая теплота химической адсорбции (от 80 до 400 Кдж/моль). Другая особенность дисперсных каталитических систем - это участие в процессе твердых пористых веществ. Даже продукты шюттнения (кокс) имеют пористую структуру. Наличие пор придает катализаторам очень большую удельную поверхность.

Дубинин классифицирует катализаторы по величине пор на: макропористые, мезопористые и микропористые (рис. 13).

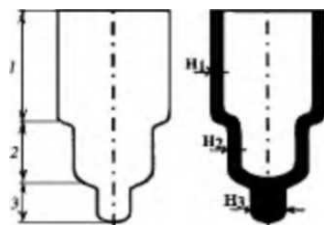


Рис.13- Состояние пор катализатора: а) до адсорбции; б) после адсорбции: 1 —макропора, 2—переходная жимезопора, 3 — микропора; H₁—H₃ — толщины жимефазных адсорбционных слоев.

К макропористым относятся адсорбенты (катализаторы) имеющие средний диаметр пор - $d > 200$ нм; уд. поверхность 0,5-2,0 м²/гр. На таких катализаторах протекают реакции, которые точнее описываются по Ленмюру.

К мезопористым относятся адсорбенты (катализаторы) имеющие средний диаметр пор - d от 5 до 200 нм; уд. поверхность от 2,0 до 500 м²/гр. К таким адсорбентам (катализаторам) относятся силикагели и алюмогели. На таких катализаторах протекают реакции, которые точнее описываются по Поляни.

К микропористым относятся адсорбенты (катализаторы) представляющие «супермикропоры» имеющие средний диаметр пор - d менее 0,7 нм. Диаметр пор этих адсорбентов настолько мал что в поры не приходят некоторые крупные молекулы. Такие адсорбенты называются «молекулярными ситами». Так, например, «сита» имеющие диаметр менее 5 нм не пропускают молекулы нормальных парафинов, у которых поперечный размер молекулы 4,7 нм. Можно подобрать такие адсорбенты которые не «фильтруют» даже молекулы N₂, Ar.

Для микропористых тел, из-за эффекта стенки и нахождения адсорбата в поле действия сил стенок, применимо представление об объемном заполнении пор. Взаимодействие молекул дисперсионной среды и ССЭ со стенками пор приводит к замедлению диффузии, которая иногда становится лимитирующей стадией процесса. Попавший в пору адсорбат находится в более связанном состоянии в микропорах, чем в мезо- или макропористом катализаторе.

В мезопорах под влиянием силового поля катализатора создаются условия для капиллярной конденсации, поэтому часть высококипящих нефтяных компонентов на поверхности мезопор находится в конденсированном состоянии. На каталитической поверхности формируется межфазный слой, состоящий из адсорбирующихся ССЭ и молекул дисперсионной среды нефтяного сырья, и продуктов каталитического превращения, десорбирующихся с поверхности катализатора. На поверхности поры возникает межфазный слой (рис. 14) с динамическим равновесием адсорбции сырья - десорбции продуктов реакции.

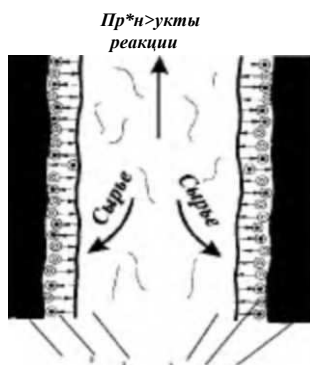


Рис.14 - Схема адсорбции-десорбции ССЭ различного типа на поверхности каталитической поры: 1 - поверхность твердой стенки поры, 2 — межфазный слой, 3 — паровая фаза (• - адсорбция ССЭ. С конденсированными ядрами, о — десорбция ССЭ в виде газовых пузырьков).

Доступ сырья к каталитическим центрам, десорбция продуктов превращений возможны после их диффузии через межфазный слой. Толщина межфазного слоя определяется природой катализатора и сырья, условиями проведения процесса. Межфазный слой представляет собой микрогетерогенную динамическую систему. Его свойства например, время жизни, могут лимитировать скорость и глубину протекания каталитического процесса.

На следующей лекции мы рассмотрим влияние на протекание каталитических процессов НДС с участием твердых катализаторов во внутридиффузионной области соотношением поровой структуры катализаторов и дисперсности нефтяного сырья.

ЖКЦИЯ №8

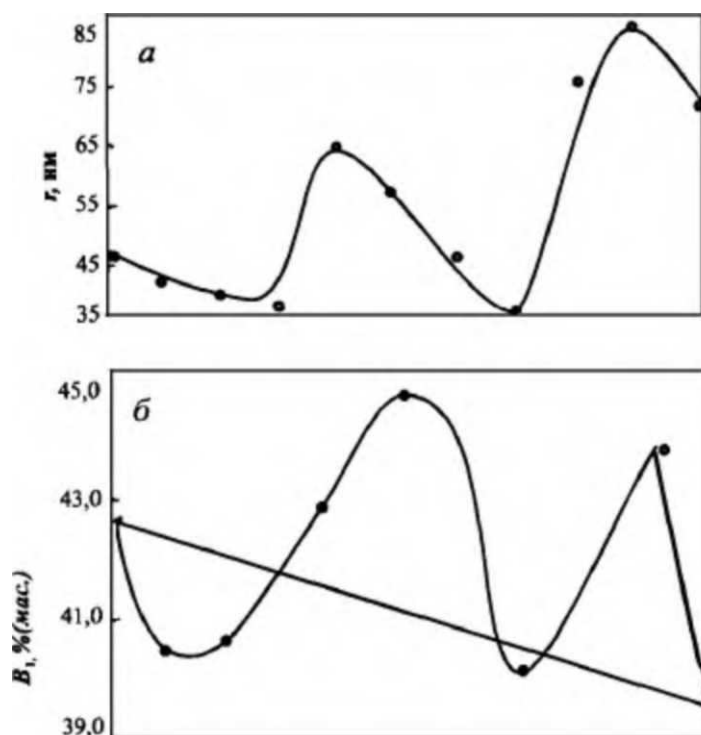
Влияние на протекание каталитических процессов НДС с участием твердых катализаторов.

Достичь влияния на протекание каталитических процессов можно двумя путями:

- регулированием процесса синтеза катализаторов (см следующую лекцию);
- регулированием дисперсной структуры сырья введением добавок, оптимальным компаундированием различных видов нефтяного сырья и применением физических полей.

Рассмотрим интенсификацию процесса каталитического крекинга с помощью регулирования дисперсной структуры сырья введением добавок, оптимальным компаундированием различных видов нефтяного сырья и применением физических полей.

На рис.15 представлены результаты изменения дисперсности компаундов сырья, составленных из вакуумных газойлей различного происхождения, коррелирующие с выходом бензина и кокса на катализаторе.



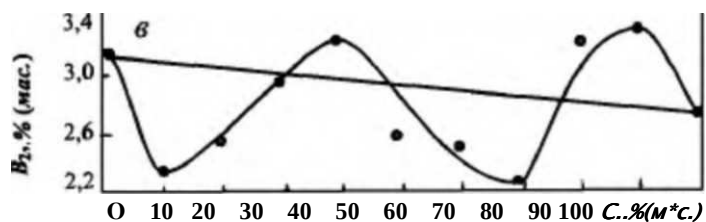


Рис15- Зависимость среднего размера $\bar{g}$ CSE (а), выхода бензина B_1 (б) и кокса B_2 (в) от i содержания газойля месторождения «Нефтяные камни» С] в газойле западно-сибирской нефти.

В таблице 5 представлено экстремальное влияние нативных активирующих добавок на результаты

каталитического крекинга (со стационарным и псевдоожиженным слоем катализатора), систематизированные проф.

Таблица 5 - Влияние активирующих добавок нефтяного происхождения на выход продуктов каталитического крекинга вакуумного газойля

№	Добавка	Оптимальная концентрация добавки, % (масс.)	Изменение выхода, %		
			Бензина (+)	Легкого газойля (+)	Кокса (-)
1	Крекинг-остаток	0,5-1,0	0	0	30-60
2	Смола пиролиза (СП)	0,4-1,0	0-8,0	0-30	20-60
3	Окисленный нефтепродукт	0,2-1,0	0-4,0	20-60	20-60
4	Тяжелый газойль каталитического крекинга	0,5-1,0	0-5,0	0	20-60
5	Асфальтены	0,01-0,06	0	0	20-60
6	Бензин гидроочистки	2,0-3,0	5-20	-	20-70
7	Бензиновый отгон СП	0,4-2,0	5-30	5-15	30-85
8	Бензин прямогонный	5,0	12-15	-	40-60

Капустиным В.М. в [30].

Можно разделить эти добавки на две группы - тяжелые ароматизированные НДС и бензиновые добавки. В первой группе наиболее активна добавка №3, что связано с большим количеством асфальтенов в ней. Во второй группе отличается добавка №7.

Установлено, что добавки, повышающие агрегативную устойчивость и снижающие поверхностное натяжение сырья (рис. 16), улучшают показатели каталитического крекинга

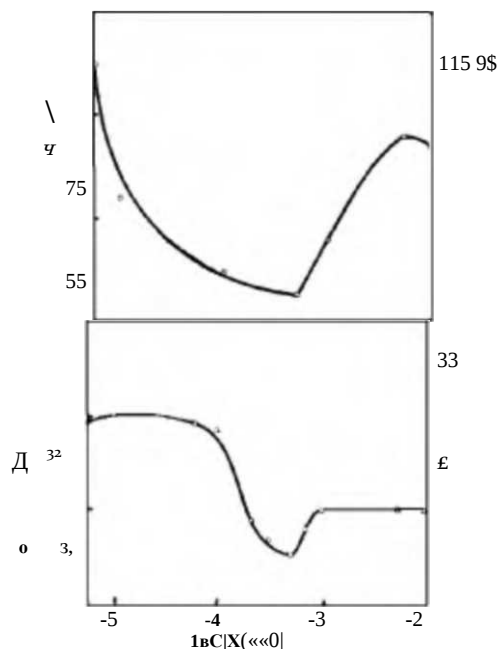


Рис. 16 - Зависимость среднего радиуса ССЕ r , поверхностного натяжения σ вакуумного газойля от содержания ПАВ прохинор-2556.

Сочетание оптиматной добавки - бензина СП и предварительной ультразвуковой обработки сырья при 22 кГц в течение 5 минут улучшает показатели процесса каталитического крекинга (табл. 6) [31].

Таблица 6 - Совместное влияние акустической обработки и добавок (бензин (ТГ) на результаты каталитического крекинга вакуумного газойля

Состав продуктов каталитического крекинга и показатели качества бензинов крекинга	Вакуумный газойль без добавок	Вакуумный газойль с добавкой бензина СП. % (мас.)		
		2	10	10
		Без акустической обработки	С акустической обработкой	С акустической обработкой
Состав продуктов крекинга:				
Газ до С4	17,6	18,4	17,5	17,8
Бензин	31,0	35,1	33,6	38,4
Легкий каталитический газойль	29,4	28,5	30,8	27,4
Тяжелый каталитический газойль	6,5	6,6	6,8	5,0
кокс	6,2	5,3	5,7	5,6
потери	6,0	5,7	5,6	5,6
Качество бензина крекинга				
Содержание серы, % (масс.)	0,23	0,13	0,14	0,13
Октановое число (моторный метод)	74,3	74,5	75,2	78,4

Как видно из табл. 6, содержание серы в бензине крекинга уменьшается.

Для всех гидрогенизационных процессов эффективным средством интенсификации служит введение бензиновых добавок и ПАВ в оптимальной концентрации. В таблице 7 [32] представлены результаты влияния различных концентраций бензина СП (до 90% аренов) на глубину очистки дизельного топлива от сернистых соединений.

Таблица 7 Влияние бензина СП на обессеривания дизельного топлива

Показатель	Значение показателей обессеривания при концентрации добавки, % (масс.)					
	0	0,5	1,5	2,0	3,0	5,0
Содержание серы в гидрогенизате, % (масс.)	0,16 87,3	0,13 89,9	0,10 92,1	0,07 94,5	0,063 95,0	0,065 94,0
Степень обессеривания сырья, %						

Установлена также оптимальная концентрация неионогенных ПАВ (диссолювана лапрола прохинора дипроксамина) - 100-1000 ррт, при которой степень обессеривания увеличивается на 5-8% [33].

Итак, интенсификация промышленных гетерогенно-каталитических процессов переработки нефтяного сырья возможна путем соответствующей подготовки сырья.

4.5 Нефтяные дисперсные системы «твердое тело - твердое тело»

НДС типа твердое тело - твердое тело в нефтепереработке образуются в процессе синтеза твердых адсорбентов и твердых катализаторов. С точки зрения физико-химической механики, НДС основными технологическими операциями синтеза матрицы адсорбентов и катализаторов являются: • смешение компонентов.

- образование сложной структурной единицы.
- рост размеров сложных структурных единиц.
- расслоение системы на фазы.
- формирование граничного слоя каталитической системы.

Целью синтеза является получение катализаторов (или адсорбентов) с такими показателями качества как: активность, для адсорбентов этим показателем адсорбционная емкость; хим. состав; насыпная плотность; удельная поверхность; удельный объем пор; средний радиус пор и распределение объема по радиусу пор; механическая прочность.

Рассмотрим технологию приготовления катализаторов крекинга с точки зрения межмолекулярного взаимодействия компонентов. Синтез (приготовление) катализаторов и адсорбентов связан с процессами образования золь и гелей, синерезисом и другими процессами, протекающими в коллоидных дисперсных системах. Более подробно механизм и закономерности этих процессов представлены в курсе «Поверхностные явления и дисперсные системы». В дисперсных системах катализаторов каталитического крекинга формируются две фазы: аморфная и кристаллическая. Между ними находится промежуточный (межфазный) слой, как в любой ССЕ. Соотношение между этими фазами должно быть определенным, так как именно это соотношение определяет качествоготавливаемого катализатора

Перечислим технологические стадии получения (синтеза) твердых катализаторов и адсорбентов и разберем эти стадии с точки зрения образования и преобразования каталитических дисперсных систем:

- Процессы смешения и активации системы;
- Образование золь и/или геля;
- Синерезис;
- Кристаллизация;
- Промывка;
- Ионный обмен (в случае необходимости);
- Сушка;
- Прокалка.

На всех этих стадиях необходимо регулировать синтез, чтобы получить КДС с необходимыми свойствами.

В случае синтеза цеолитов система описывается следующей химической формулой: $\text{Me}_x/\text{n} [\text{Al}_x^* \text{Si}_y^* \text{O}_{2(x+y)}] \cdot z\text{H}_2\text{O}$, где

Me - металл, n - его степень окисления, x - число атомов алюминия, y - число атомов кремния, z - число молекул воды, причем всегда $y > x$ (правило Левенштейна - запрет на образование связей $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$).

Сейчас известно около 50 природных и 600 синтетических цеолитов (от греч. *zeo* - киплю и *lithos* - камень, из-за способности вспучиваться при нагревании).

Синтетические цеолиты называют по типу структуры буквами латинского и греческого алфавитов - (Z, A, X, Y, Z (ZSM-5 - цеолит Z фирмы Сокони S Мобил М 5-й модификации - *пентаси*) и т.д.

Основной структуры цеолитов является тетраэдр, TO_4 , где Т - атомы Si или Al. Поскольку координационное число трехзарядного алюминия при этом равно четырем, то апомоксислородному тетраэдру может быть приписан общий единичный отрицательный заряд. Электронейтральность обеспечивают катионы, расположенные вблизи тетраэдров. Соединение тетраэдров через атомы кислорода образует различные вторичные структуры: различные кольца и многогранники.

Основной структурной единицей цеолитов типа A, X, Y, является содалитовая ячейка она представлена на рис.17. Содалит образуется 24 тетраэдрами, которые образуют кубоктаэдр (усеченный кубом октаэдр).

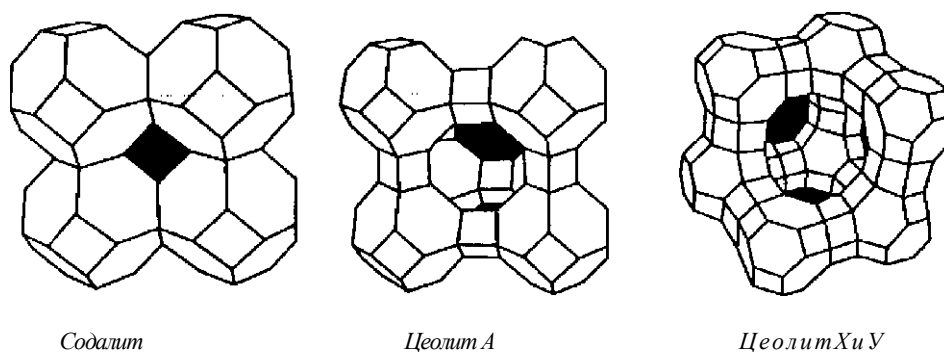


Рис. 17 - Структура содалита и цеолитов А, Х, Y.

Структура цеолита А образуется путем связывания содалитовых ячеек двумя 4-членными кольцами. Структура цеолитов Х и Y образуется путем связывания содалитовых ячеек двумя 6-членными кольцами.

На рис. 21 представлен основной элемент пентасилов - фрагмент из пяти- и шестичленных колец. Сочетание фрагментов дает цепочки, образующие слои. Т.о. формируется система каналов: десятичленное кольцо из прямых (круглых в сечении) каналов с $d=0,55$ нм, и зигзагообразные (эллиптические $0,51 \times 0,55$ нм) каналы (рис.21).

Такие геометрические структуры (содалитовые ячейки, кольца) являются как бы окнами (порами), открывающими доступ к объему, в котором адсорбируются молекулы.

Соотношение числа атомов кремния к числу атомов алюминия в цеолите называют модулем -М. Цеолиты с модулем до 5 называют низкокремнеземными, с $M=5-10$ - высококремнеземными, с $M>10$ - ультравысококремнеземными. Природные цеолиты, имеющие $M=4$ называют шабазитами, $M=6$ - эрионитами.

Рис. 18 - Фрагмент структуры цеолита типа фожазита: I-III - места локализации катионов, 1-4 кристаллографические позиции атомов кислорода, α - большая полость, β - малая полость

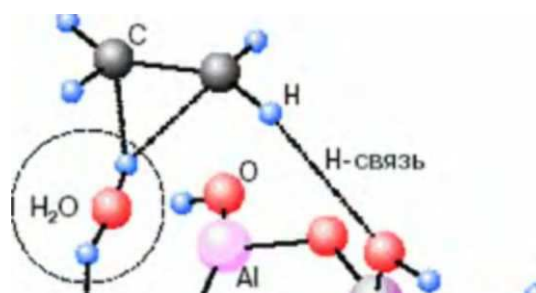


Рис. 19 – Комплекс-фрагмент цеолита-вода-этилен

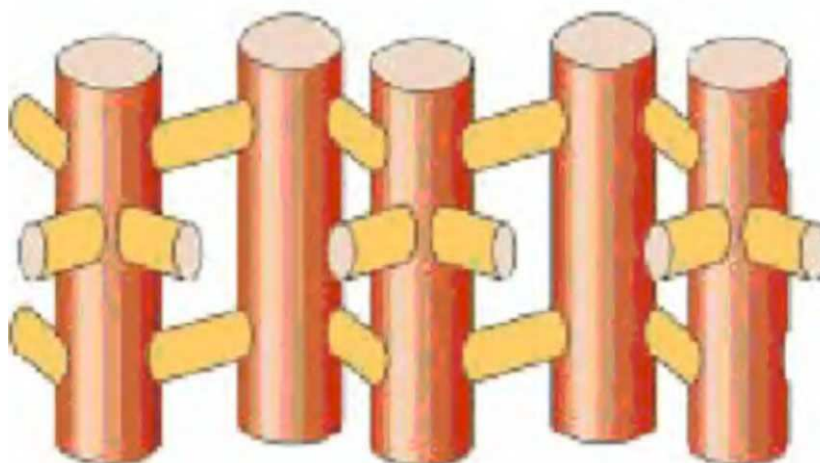


Рис. 20 - Схематическое изображение каналов в цеолите типа пентасила (ZSM-5)

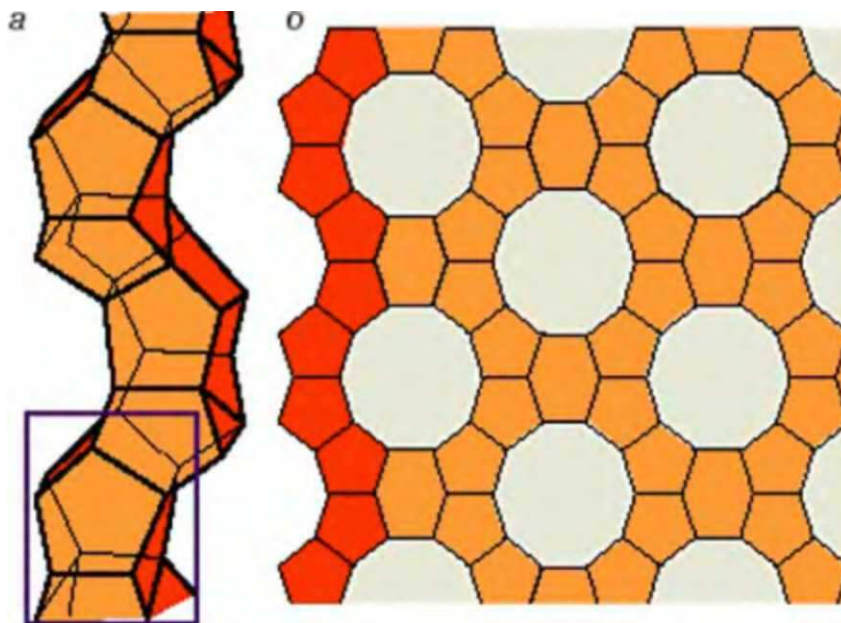


Рис. 21 - Схематическое изображение структуры цеолита типа пентасила (ZSM-5).

Основной элемент выделен рамкой Различают цеолиты по размерам пор и модулю (M):

- микропоры малых размеров - 0,3-0,45 нм - А и M=2;
- микропоры средних размеров - 0,55 нм - **пентасилы**, M=20-100;
- микропоры больших размеров - 0,75 нм - **фожазиты** (X, M=2-3, Y, M=4-5,5) и 0,64*0,76 - **р**, M=;
- микропоры экстрабольших размеров - больше 0,8 нм - **морденит** (M=10);
- мезопоры - 1,2 нм - **VPL-5** (алюмофосфат ванадия типа 5) и 1,2-1,5 нм - **MCM-41**. Приведенные ранее

размеры пор могут отличаться в пределах одного типа из-за типа катионов - у 3A (KA) - d=0,3 нм, у 4A (NaA) d=0,42 нм и у 5A (CaA) d=0,5 нм.

Наличие пор таких размеров приводят к селективности. На рис.22 представлены различные типы молекуллярной селективности:

- **Селективность к реагентам.** Определяется проницаемостью пор для реагентов. Примером может служить крекинг алканов. Линейные алканы, проникающие в поры цеолита подвергаются крекингу, а разветвленные алканы, имеющие больший размер, не крекируются, хотя по оценке их относительной реакционной способности, должны превращаться легче, и наблюдается на аморфных системах. Это используется в процессе цеоформинга.
- **Селективность к продуктам** имеет значение, если в порах образуются продукты большого размера, выход которых из пор или полостей затруднен. Такой тип селективности проявляется при алкилировании толуола метанолом. В этой реакции преимущественно образуется п-ксилол, м-ксилол и о-ксилол остаются в порах и подвергаются изомеризации или превращаются в кокс. Коэффициент диффузии п-ксилола в порах цеолита в 1 000 раз выше, чем м- и о-ксилола. Необходимо отметить также, что чем меньше размеры пор, тем устойчивее катализатор к закоксовыванию в порах - достаточно большая по размеру молекула кокса не помещается даже в порах средних размеров.

- **Селективность к переходным состояниям.** Если переходное состояние реакции велико по размеру и не помещается в порах цеолита, такая реакция может не пойти. Более выгодным оказывается маршрут с меньшим переходным состоянием. Это обнаруживается при трансэтилировании м-ксилола на мордените. Основным продуктом является 1,2,4-триметилбензол; 1,3,5-изомер не образуется, поскольку в порах морденита недостаточно места для соответствующего переходного состояния.

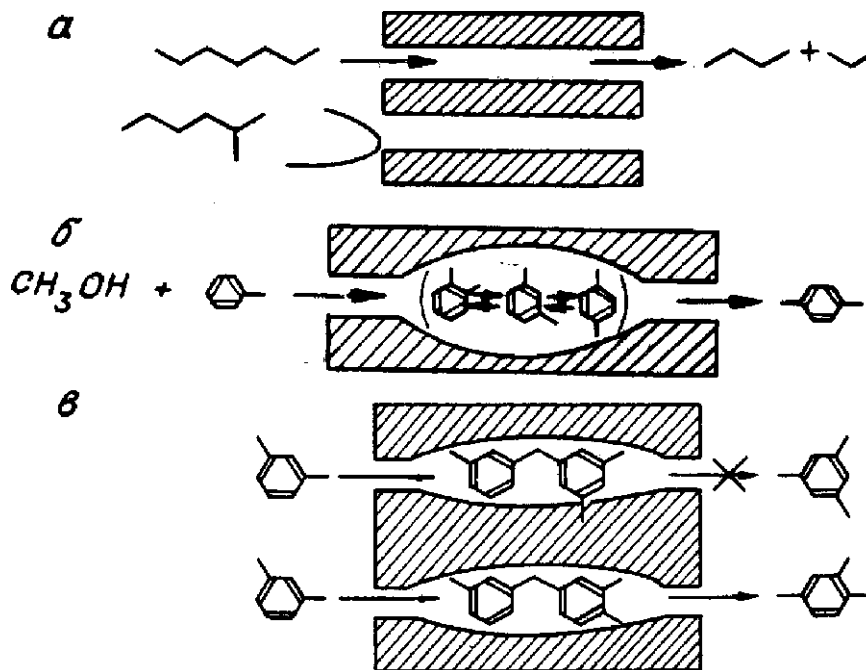


Рис. 22 - Селективность к реагентам (*а*), продуктам (*б*), переходным состояниям (*в*).

Не только кристаллическая структура, но и каталитические свойства катализатора зависят от модуля. На рис.23 в качестве иллюстрации приведены результаты опытов К.В. Топчиевой и Я.И.Зельцер по изучению реакции изомеризации *гшс-б* тена-2.

Как видно из рис. 23, с повышением модуля каталитическая активность цеолита вначале растет, а потом снижается за счет снижения числа шлюмокислородных [AlO₄]-тетраэдров в решетке цеолита.

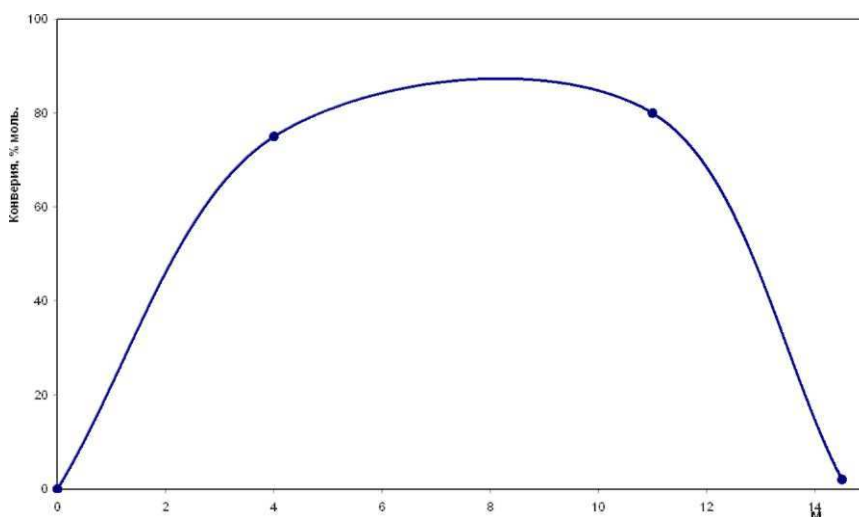


Рис. 23 - Влияние величины модуля M на конверсию при изомеризации цис-бутенов-2.

Повышение модуля ведет к уменьшению числа кислотных центров, и к повышению их силы (концепция «следующих ближайших соседей» - СБС). По Левенштейну, самыми сильными кислотными центрами являются атомы А1, у которых все девять ближайших соседей - атомы Si, и активность и кислотность цеолитов пропорциональны числу СБС-центров. Скорость коксообразования на алюмосиликате возрастает при увеличении содержания атомов А1, т.е. при повышении числа и силы кислотных центров. Предварительная обработка цеолита (**деалюминирование**), уменьшающая силу кислотных центров и их плотность, ведет к уменьшению скорости образования кокса. При этом нужно учесть влияние силы и плотности кислотных центров на селективность процесса.

Для каждого катализатора, процесса есть рекомендуемые границы модуля. Например, для цеолитов типа Y рекомендован оптимальный модуль при использовании в процессе каталитического крекинга 7-12. Синтезированы силикалиты (структура подобная пентасилам), M которых более 100. В силикате очень мало кислотных групп, он имеет гидрофобные, органофильные свойства.

Свойства цеолитов зависят и от расположения катионов в структуре, обратите внимание на рис. 18. Для фожазитов (природного аналога цеолитов типа X и Y) основными (в порядке убывания энергетической выгоды) являются места I-III. Наличие катиона в центре I будет стабилизировать структуру. Полизарядные катионы лучше компенсируют отрицательный заряд первичной структуры. Чем выше заряд катиона, тем стабильнее цеолит: лантан стабильнее кальция.

Опишем подробно перечисленные промышленные стадии получения КДС. 1) Приготовление катализатора начинается с технологической операции **смешения и активации (добавление затравки)**.

На этой стадии процесса смешиваются силикаты с сульфатами и образуется золь и/или гель. Необходимо отметить, что на коагуляцию гидрогеля из растворов для приготовления катализатора заданной кристаллической структуры оказывает влияние соотношение исходных компонентов и скорость перемешивания сырьевой смеси. В зависимости от типа получаемых катализаторов, применяется два способа образования геля - из пересыщенных растворов силиката и сульфатов для производства аморфного катализатора, например, АШНЦ, либо с добавлением затравки для получения цеолитсодержащего катализатора марки Цеокар. Твердая затравка направляет процесс в сторону образования цеолита Y, потому что в ней уже имеются шпомосиликатные блоки с необходимой структурой цеолита.

Нужно отметить, что в составе промышленного катализатора крекинга обязательно должна быть шпомосиликатная аморфная матрица (не менее 70%), наличие которой необходимо для отвода тепла от цеолита в условиях реакции-регенерации, во избежание разрушения кристаллической структуры. Кроме того, в реакторе матрица обеспечивает транспорт сырья к цеолиту (поэтому в качестве матрицы используют широкопористые алюмосиликаты), а также равномерность распределения кокса и увеличение прочности катализатора.

Большое влияние на качествоготавливаемого катализатора имеет время выдержки **затравки в зоне активации**. Степень кристалличности имеет максимум около 5% при времени выдержки 0,5 - 2,5 сек., а затем резко пропадает до 3,5%(см. рис.24), что соответствует аморфной структуре геля.

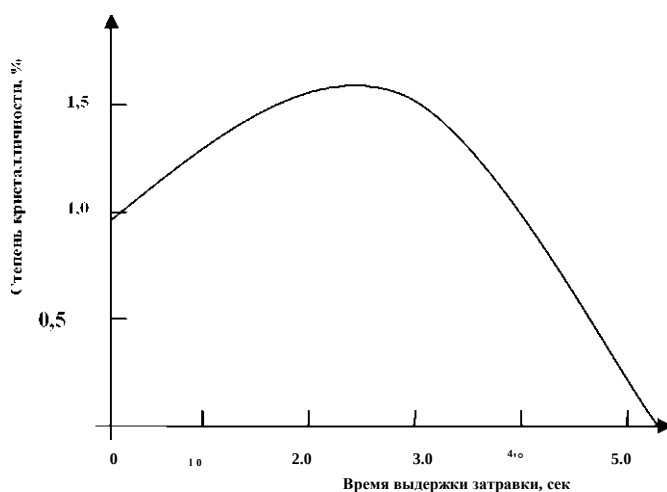


Рис. 24 - Зависимость степени кристалличности от времени выдержки поправки в зоне активации.

Крылов Олег Валентинович объясняет этот экстремум тем, что при повышении концентрации Na^+SO_4 с 60 до 120 г/л (в два раза) происходит полимеризация силикатных ионов в щелочной среде в присутствии электролита Na^+SO_4 . В результате образуются шпомосиликатные ионы, способствующие дальнейшему росту кристаллов цеолита. При дальнейшем увеличении

концентрации происходит ингибирование, и значение модуля резко падает, а гель приобретает аморфные свойства. Затем следуют стадии

- 2) **синерезиса** (*старения* - самопроизвольного выделения жидкости из геля), в течение 12-16 часов при 50°C ;
- 3) **кристаллизации** в течение 10-20 часов при 150°C и охлаждение до 70°C для остановки перехода метастабильной формы Y в более стабильную - P. Кристаллизация цеолита - автокаталитический процесс, скорость которого чувствительна к составу раствора.
- 4) **промывки** от остаточного количества маточного раствора;
- 5) После перечисленных выше стадий синтеза полученные цеолитоодержащие катализаторы обрабатываются солями для **ионного обмена Na^+ на водород** (обмен с аммониевой солью и термическое разложение иона NH_4) **или поливалентные катионы** (редкоземельных элементов) для введения брэнстедовской кислотности (в случае поливалентных катионов -

гидролизом ионов редкоземельных элементов) и для повышения термической и гидротермальной устойчивости катализаторов.

Изменяя условия синтеза, возможно получать образцы, разные по модулю, типам вторичных структур. И если раньше успех синтеза определяла интуиция, то сейчас синтезу предшествует моделирование на ЭВМ. Квантовохимические расчеты позволяют оценить изменения как в структуре цеолита (показано, что при адсорбции воды, этилена происходит миграция ионов Ni^{2+} в более доступные места структуры фожазита, рис. 18 с I к III), так и взаимодействию ющих с ним молекул. В качестве примера приведем оценку возможности переноса протона на углеводород, проведенную Кубасовым А.А. и Степановым Н.Ф. при моделировании тройной системы цеолитный фрагмент-вода-этилен. На рис. 19 показано, что вода, «адсорбированная» на трехкоординированном атоме А1 цеолита, способна активировать этилен.

Сравнение основных показателей качества катализаторов крекинга, выпускаемых в России и зарубежом

Таблица 8 - Основные показатели качества катализаторов крекинга, выпускаемых в России и

Наименование показателей качества	Катализаторы выпускаемые в России	Катализатор США Durabed - 8
1	2	3
1. Активность	49-53	50,8
2. Насыпная плотность кг/м	640-680	900
3. Уд. поверхность, см /гр	210-340	122
4. Уд. объем, см ³ /гр	0,5-0,6	0,37
5. Стабильность	45-55	49,4
6. Прочность, гр/см ²	93-95	97

представлены в таблице 8.

В табл. 9 приведены типы применяемых цеолитов в цеолитсодержащих катализаторах в промышленных процессах.

Таблица 9 - Типы применяемого цеолита в промышленных процессах

№ п/п	Промышленный процесс и его краткая характеристика	Тип применяемого цеолита	Примечание
1	Крекинг керосиново - газойлевых фракций (95% бензина полу чаемого в мире)	Модифицированный Y	1. Предприятия Оргсинтеза
2	Получение моторных топлив из олефиново - содержащих газов (высокооктановые бензины и дизельные тошшва)	Цеолиты семейства пентасилов	1. Предприятия Оргсинтеза
3	Конверсия метанола в моторные топлива (Работает установка в Новой Зеландии в течение 5 лет).	Цеолиты семейства пентасилов	1. Предприятия Оргсинтеза
4	Алкилирование бензола, толуола, олефина (процесс при котором парафиновый углеводород соединяется с олефиновым, разрывая его двойную связь. При этом образуется парафиновый углеводород с разветвленной цепью. Углеводороды этого типа желательны в бензинах, т. к. повышают октановые числа топлив. Кроме того, при шжилировании возможно замещение атома водорода в ароматических углеводородах на шжилную группу, это реакция Фриделя -Крафтса).	Цеолиты семейства пентасилов, (3-цеолиты	1. Предприятия Оргсинтеза
5	Циклизация пропана и бутана (позволяет получать нафтеновые и ароматические углеводороды, являющиеся ценным нефтехимическим сырьем)	Пентасилы ZSM	1. Предприятия Оргсинтеза

6	Дождж отходящих и выхлопных газов автомобилей до CO и H_2O	Катализаторы дождж на основе модифицированных медью пентасшюв	1. Машино-строительные предприятия
---	---	---	------------------------------------

Для получения **мезопоистых материалов типа MCM** приемы формирования необходимых структур несколько другие. В процессе синтеза в смесь добавляют **поверхностно-активные вещества** с гидрофильной «головой» и длинным углеродным «хвостом» переменной длины. В описанном синтезе раствор содержат 26% соли гексадецилтриметилмония $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$ -ОН/СІ, который смешивают с оксидами алюминия, кремния и раствором силиката, выдерживают 48 часов в автоклаве, промывают, сушат и прокачивают при 540°C . Полученный материал имеет гексагональные каналы однородного размера около 4 нм и удельную поверхность порядка $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Такой прием основан на способности ПАВ формировать сферические или цилиндрические мицеллы в водных растворах, в которых органическая часть направлена внутрь трубки. Анионы силикатов или алюминатов реагируют с полярной головкой поверхностно-активного реагента образуя мицеллу. Конденсация силикатных групп ведет к образованию неорганического трубчатого полимера (механизм 1 на рис.25). Беспорядочно ориентированные

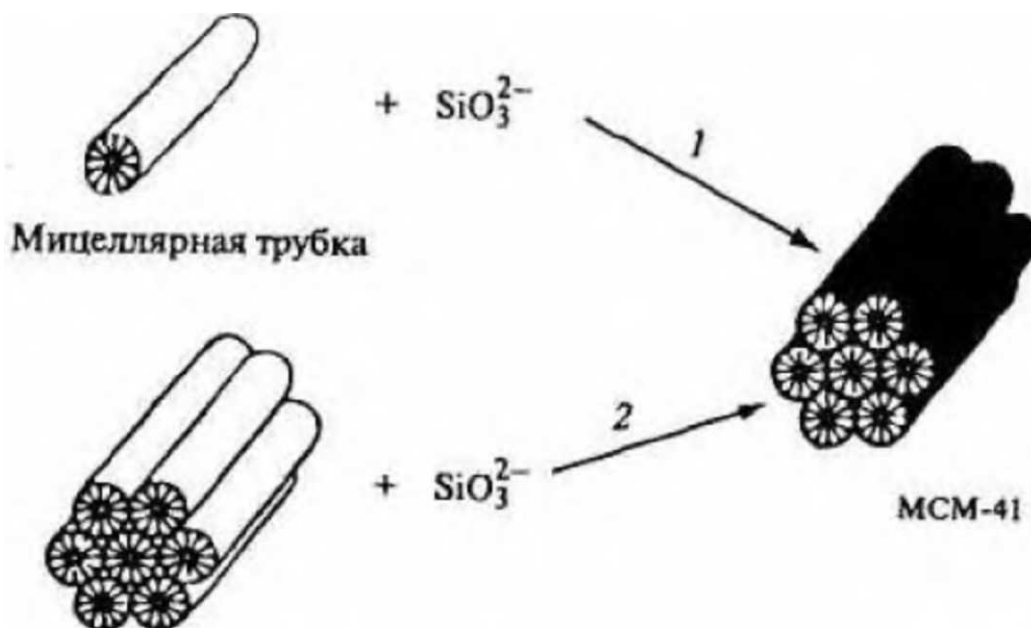


Рис. 25 - Механизм синтеза мезопористых структур MCM-41 Доказано, что характер пористой структуры зависит от выбора ПАВ и условий синтеза. С ростом числа звеньев в углеводородной цепи от 8 до 12 и 16 средний диаметр пор Si-MCM-41 возрастает от 1,8 до 3,7 нм. Как правило, объем и размер пор растут с ростом модуля M . Мезопористые материалы в отличие от обычных цеолитов термостабильны до 900°C , но разрушаются в водяном паре при 550°C . Считается, что кислотность MCM-41, как и других алюмосиликатов, связана с атомами Al, находящимися на стенках мезопор, их кислотная активность близка к кислотной силе цеолитов.

Мезоструктуры только начинают применять в катализе, но они имеют большое будущее. Значительные размеры пор позволяют подвергать химическим превращениям крупные органические молекулы, диффузия которых к активным центрам микропористых цеолитов затруднена. В порах мезоструктур можно иммобилизовать сложные металлосодержащие

палочкообразные мицеллы могут объединяться в жидкие гексагональные кристаллы. Органическая часть впоследствии выжигается при нагреве в воздухе; остаются полые силикатные или алюминатные цилиндры гексагонального устройства, формирующие структуру МСМ-41. По другому механизму (представленному на том же рис.25) упорядочение гексагональных структур происходит лишь в условиях прокаливания.

каталитически активные комплексы, которые из-за своих размеров можно размещать только на внешней поверхности. Начаты работы по иммобилизации в мезопористых материалах биокатализаторов - энзимов и хиральных комплексов, способных провести асимметрический синтез. Подобные исследования открывают перспективу создания искусственных ферментов, способных проводить процессы при низких температурах и давлениях.

ЖКЦИА №9

5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТОВАРНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

5.1 Приготовление жидких товарных нефтепродуктов

Большинство товарных нефтепродуктов с целью получения требуемого качества приготавливаются методом компаундирования (смешения). Исходными продуктами (компонентами) служат нефтяные фракции, полученные при первичной перегонке, продукты вторичных процессов и специально приготавливаемые продукты (присадки). Все смешиваемые продукты, составляющие по массе большую часть смеси и отвечающие требованиям по большинству основных показателей качества товарной продукции называются **базовыми компонентами**. Специально приготовленные продукты, добавление которых в незначительных количествах смеси существенно изменяет один или несколько показателей первоначальных свойств называются **присадками**.

Компаундирование производится с целью получения товарной продукции путем исправления некоторых показателей качества одного продукта за счет добавки другого продукта имеющего запас качества по этим показателям. Компаундирование (смешение) производится по предварительному расчету необходимого соотношения смешиваемых компонентов (рецептуре).

Компаундирование дает громадный технико-экономический эффект, так как позволяет вовлекать в производство товарной продукции нефтяные фракции, не соответствующие требованиям ГОСТа или ТУ. Это позволяет значительно расширить ассортимент товарных нефтепродуктов при ограниченном ассортименте исходных компонентов.

Компаундированию подвергаются только те компоненты, которые способны образовывать истинные или коллоидные растворы. Компаундированию всегда предшествует перемешивание компонентов. Перемешивание компонентов производится с целью придания товарному продукту свойств однородного состава во всех точках хранилища. Однородность состава можно оценить по методу Кафарова:

$$n = (C_i / C_o) * 100\%; \text{ если } C_i < C_o; \text{ или} \quad (20) \quad (21)$$

$$n = (100 - C_i) / (100 - C_o); \text{ если } C_i > C_o;$$

где: C_o - величина показателей качества определенного в 1-ой конкретной точке объема и требуемое по норме соответственно. Критерий однородности в этом случае, определяется по формуле:

$$I = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_m}{m} \quad (22)$$

Однородность состава товарного нефтепродукта обеспечивается специальными устройствами и системами для перемешивания. Скорость достижения однородного состава - W определяется по уравнению:

$$W = K \cdot F \cdot \Delta C; \quad (23)$$

Где: K - коэф. массопередачи $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$; F - поверхность контакта смешиваемых компонентов, м^2 ; ΔC - разница в концентрациях смешиваемых компонентов и раствора, кг/кг .

Как видно из приведенного уравнения, скорость получения однородного состава зависит от коэффициента массопередачи, который в свою очередь зависит от гидродинамического режима т.е. от «тurbулизации» перемешиваемых компонентов и раствора

Поверхность контакта зависит от дисперсности перемешиваемых компонентов, т.е. от эффективности работы смесителей различных конструкций и систем. На ряде предприятий в России и за рубежом применяются автоматизированные системы контроля качества исходных компонентов и получаемой продукции производятся надежными и точными анализаторами качества а смешение производится непосредственно в трубах. Такие системы позволяют оптимизировать процесс смешения и дают значительный экономический эффект за счет точности дозировки компонентов, имеющих запас качества

5.2 Рецептúra компаундирования

Все показатели качества по возможности расчета рецептуры смешения, делятся на две группы: аддитивные и неаддитивные [37]. Аддитивные показатели это такие, которые при смешении одноименных продуктов образуют такую величину показателя качества которая является среднеарифметической или средневзвешенной величиной исходных показателей качества и их доли в смеси. Для большинства нефтепродуктов расчет показателей качества готовой смеси производится по массовым долям исходных компонентов, при этом качество получаемого продукта (смеси) определяется по уравнению:

$$K = \frac{K_1 m_1 + K_2 m_2}{x_1 + x_2} \quad (24)$$

Где: $K_1, K_2, K_{\text{ш}}$ - показатели соответственно первого, второго компонентов смеси
 X_1, X_2 - концентрации первого и второго компонентов % мас. Количество добавляемого компонента можно определить из уравнения:

$$X = \frac{K_{\text{ш}} - K_2}{K_1 - K_2} \cdot 100 \quad (25)$$

Для некоторых показателей качества например, температуры вспышки, октановое и цетановое числа температуры плавления, применяются формулы с поправками. Например, расчет температуры вспышки смеси производится по аналогичной формуле с поправкой P (табл. 10):

$$T_{\text{всп}} = \frac{x_1 m_1 + x_2 m_2}{m_1 + m_2} + P \quad (26)$$

где $T_{\text{всп}}$, T_1, T_2 - температуры вспышки готового продукта (смеси).

первого и второго компонента соответственно. X_1, X_2 - концентрации первого и второго компонента % мас. **Таблица 10 - Поправка температуры готовой смеси в зависимости от соотношения компонентов**

X_1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
x_2	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35
Δt	3,3	6,5	9,2	11,4	14,5	17,0	19,4	21,7	23,9	25,9	27,6	29,0	30,0

Где: X_1 - концентрация компонента с меньшей температурой вспышки
 X_2 - концентрация компонента с большей температурой вспышки

Для некоторых показателей качества расчет рецептуры приготовления товарных нефтепродуктов, возможно, производить по аддитивным уравнениям, если массовые концентрации заменить другими. Так, например, для расчета давления насыщенных паров смеси вместо массовой следует применять мольную концентрацию:

$$P_{\text{см}} = P_1 X_1 + P_2 X_2 \quad (27)$$

Где $P_1, P_2, P_{\text{см}}$ - давление насыщенных паров первого, второго компонентов и смеси соответственно. X_1, X_2 - мольные концентрации первого и второго компонентов соответственно.

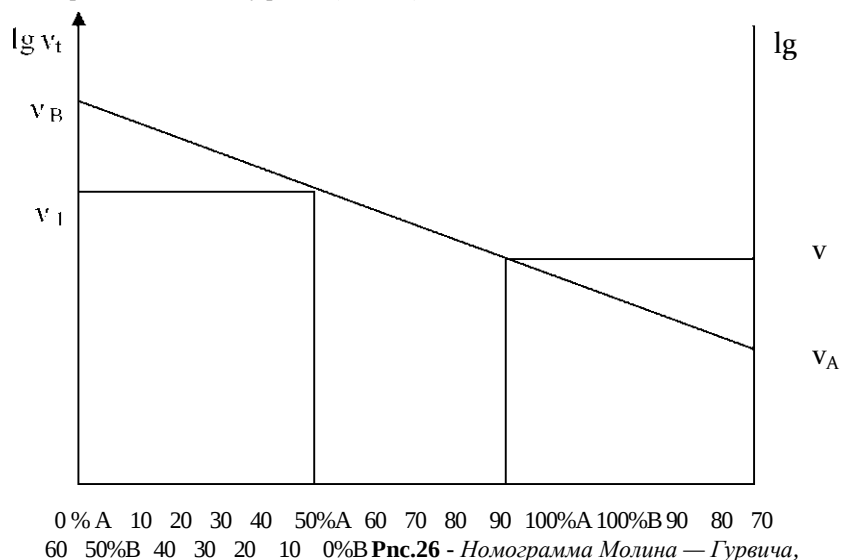
Для расчета плотности жидких нефтепродуктов следует применять объемную концентрацию:

$$\rho = \rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 \quad (28)$$

где: $\rho_1, \rho_2, \rho_{\text{см}}$ - плотность первого, второго компонентов и смеси соответственно.

V_1, V_2 - объемные концентрации (или объемы) первого и второго компонентов соответственно.

Для расчета вязкости смеси масел следует численные значения вязкости исходных компонентов выражать в логарифмическом виде. Тогда определение необходимого соотношения компонентов можно определить по номограмме Молина-Гурвича (Рис. 26).



При известной вязкости исходных компонентов, с помощью этой номограммы можно решать два типа задач: определять вязкость заданного состава или по вязкости готовой смеси определять состав исходных компонентов.

5.3. Хранение нефтепродуктов

Подавляющее большинство нефтепродуктов хранится в жидком виде в стальных емкостях (резервуарах, цистернах, бидонах, канистрах и т.п.). Товарные нефтепродукты, имеющие температуру застывания ниже $+10^{\circ}\text{C}$, хранятся в

резервуарах снабженных спешильньггги змеевиками обогрева и теплоизоляцией. Товарные нефтепродукты приготавливаются из нефтяных фракций и остатков, поэтому представляют собой нефтяные дисперсные системы с широким диапазоном температур кипения.

Молекулы жидких товарных нефтепродуктов подвергаются воздействию силовых полей ММВ (межмолекулярного взаимодействия), т.е. силовых полей и полярных и индуцированных молекул, гравитационного поля земного притяжения и силового поля молекул металлических стенок сосудов. Силовое поле молекул металлических стенок зависит от природы металла. Величину напряженности силового поля стенок металла можно расположить в ряд:

$$\text{Железо} > \text{Сталь} > \text{Алюминий} > \text{Медь}$$

Под действием гравитационного поля земли происходит расслоение углеводородных молекул: молекулы ВМС оседают на дно, а молекулы НМС поднимаются вверх. Молекулы АСВ за счет высокой плотности, также оседают на дно. За счет взаимодействия молекул товарного нефтепродукта с молекулами стенок и дна происходит адсорбция и хемосорбция молекул ВМС и АСВ. При хранении продуктов в негерметичных резервуарах в них при большом и малом «дыхании» могут попадать пыль, влага и кислород из атмосферы. Продукты засоряются (в них появляются мех. примеси), окисляются (в них появляются кислородные соединения), или увлажняются. Таким образом, свойства хранящего в емкости жидкого продукта во времени меняются. Срок хранения нефтепродуктов зависит от природы нефтепродуктов и колеблется от одного месяца (спирты, жирные кислоты, жидкие парафины, альдегиды, кетоны и др.), до полу года (топочные мазуты, дизельное топливо, керосин осветительный, смазочные масла и др.).

6. Концепция экстремальных состояний

Рассмотрим изменение дисперсного строения нефтепродуктов под влиянием внешних воздействий на физико-химические, эксплуатационные и экологические свойства нефтепродуктов.

Нефтяные топлива Одним из ярких примеров таких превращений является процесс осадкообразования в тошгивах.

Хорошо изучен свободнорадикальный механизм окисления n-алканов. В то же время оказалось, что при глубоком окислении n-гептадекана при 140°C на кинетической кривой накопления гидропероксидов обнаруживаются максимум, после прохождения которого появляются кратковременные (100 с) импульсы взрывного характера (количество выделяющего газа 10^{-2} моль/л). По-видимому, в окисляемой системе накапливаются ПАВ - промежуточные продукты окисления, которые по достижении ККМ образуют мицеллы - ловушки гидропероксидов. Периодичность процесса окисления связана с протеканием реакций не в гомогенной, а в гетерогенной мицеллярной системе. В ядрах (внутренней части мицелл), образованных полярными продуктами окисления, происходят реакции с выбросом газообразных продуктов, разрушением мицелл, и повторением всего процесса. Продукты разложения гидропероксидов остаются в ядрах таких мицелл, что повышает ашиокишительные свойства нефтяных топлив и масел [35,36].

Таким образом, механизм действия антиокислительных присадок не сводится к образованию малоактивных радикалов в гомогенной системе. Установлено, что ионол оказывает диспергирующее действие на дисперсионные топлива [38,39]. Перспективным представляется основанный на вышеописанных принципах поиск новых типов коллоидных присадок комплексного действия. Примером таких коллоидов могут быть присадки на основе тиопроизводных аш-триазинов с фрагментами пространственно-замещенных фенолов, применяемые для реактивных и дизельных топлив [40,41].

При приготовлении коллоидных топлив, например, мазута судовых топлив, следует составлять рецептуры, исходя из экстремумов в зависимостях концентрации коллоидов с размерами ССЭ и/или макромолекулами

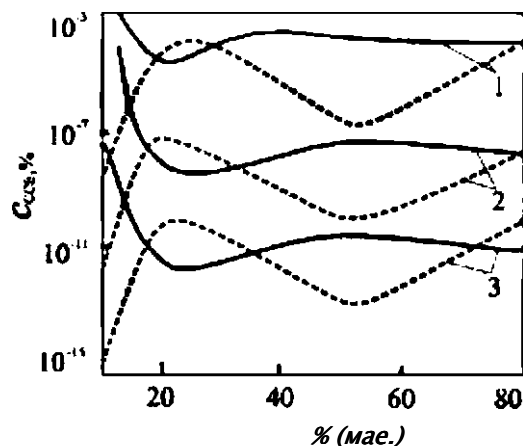


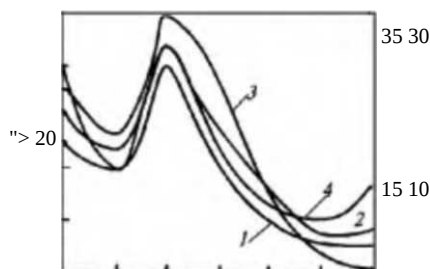
Рис.27 - Зависимость относительного содержания ССЭ (C_{CCB}) в композиции керосиногазлитевой фракции с нефтяными остатками—гудроном (сплошные кривые) и крекинг-остатком (пунктир) от их содержания в составе 1, 2, 3 - ССЭ со среднелинейными размерами соответственно 10, 30, 60 нм[42].

Уровень выброса загрязняющих веществ зависит не только от качества топлива но и от конструкции и режима работы двигателя. Исследования показали, что при уменьшении перепада давления на форсунке газотурбинного двигателя, процесс горения будет все больше зависеть от процессов испарения и горения топлива. Увеличить глубину протекания химических реакций (полноту сгорания топлива) можно переходом из диффузионной области (перепад давления меньше 0,2 МПа) в кинетическую (более 0,3 МПа). Способы регулирования этих стадий различны. В диффузионной области улучшить экологические характеристики топлива можно технологическими приемами очистки от вредных соединений и введением диспергирующих присадок [43, 44]. В кинетической области ускорения реакций окисления углеводородов можно добиться присадками - промоторами гомогенного окисления [45].

свойствами коллоида (рис.27).

Влияние конструктивных особенностей двигателя на экологические свойства топлива подтверждается данными о влиянии содержания серы в топливе на дымность отработанных газов (ОГ) при разных частотах вращения вала (рис.28) [46].

Установлено, что в экстремумах кривой - при частоте вращения вала 1200 мин^{-1} диспергирование топлива максимально, а при 1500 мин^{-1} - минимально.

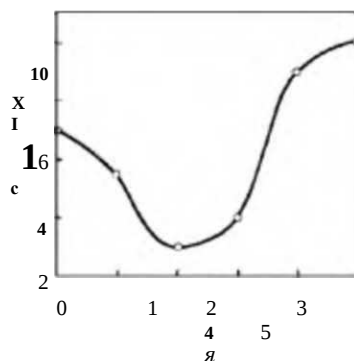


10 12 и 16 18 20 22 '.

.'0°, май'''

Рис.28 - Зависимость числа дажности ОГ (SN) двигателя КАМАЗ от частоты вращения (n). Содержание серы в топливе: 1-0,05%, масс, 2-0,1%, 3 - 0,2%, 4-0,5%.

Показана эффективность катионных ПАВ в процессе флотационной очистки сточных вод от нефтепродуктов. Зависимость эффективности ПАВ от pH сточных вод также носит экстремальный характер (рис. 29), что вызвано изменением дисперсности и устойчивости эмульсий [47].



8

Рис.29 - Зависимость средних размеров ССБ (ξ) защитного состава «Аквэмин» от кратности (n) механохимической и акустической обработки.

Таким образом, внешние воздействия оказывают влияние на дисперсную структуру нефтепродуктов, обеспечивая их переход в экстремальное состояние, в котором достигается оптимальное сочетание физико-химических, эксплуатационных и экологических свойств [2].

Краткий терминологический словарь по нефтяным дисперсным системам

Адгезия - адгезионное взаимодействие частиц дисперсной фазы с макроповерхностями.

Адгезия - сцепление приведенных в контакт разнородных твердых или жидких тел (фаз). Аэрозоль -

золь (см.) в воздушной среде.

Гель - студнеобразная коллоидная система, в которой частицы дисперсной фазы объединены между собой в пространственную структуру.

Гидрозоль - золь (см.) в водной среде.

Дифильные молекулы - молекулы поверхностно-активного вещества способные ориентироваться на поверхности раздела дисперсная фаза - дисперсионная среда таким образом, чтобы полярная часть молекулы была бы обращена к полярной фазе, а неполярная часть молекулы к неполярной фазе.

Диспергирование - тонкое измельчение твердых тел и жидкостей в различных средах, приводящих к образованию дисперсных систем.

Дисперсная система - гетерогенный состав компонентов, состоящий из дисперсной среды с равномерно распределенной в ней дисперсной фазой с сильно развитой поверхностью контакта между ними.

Дисперсионная среда - компонент дисперсной системы в которой распределена дисперсная фаза (см.)

Дисперсная фаза - компонент дисперсной системы распределенный в объеме дисперсной среды в виде мелких твердых частичек или капель или пузырьков.

Золь - высокодисперсная коллоидная система с жидкой или газообразной средой, частицы которой не связаны между собой в пространственную структуру.

Коагуляция - слипание или слияние частиц, в результате чего величина агрегатов фазы увеличивается.

Коагесценция - самопроизвольное слияние частиц дисперсной фазы.

Коацервация - выделение из раствора полимера новой жидкости обогащенной полимером.

Когезия - сцепление частиц вещества (молекул, ионов, атомов составляющих одну фазу.) Когезия обусловлена силами межмолекулярного межатомного притяжения. Преодоление этих сил требует совершения работы.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) - концентрация ПАВ, при которой начинают образовываться мицеллы.

Лиофильная дисперсная фаза - дисперсная фаза (см.) обратимых дисперсных систем, способная раствориться в дисперсной фазе.

Люминесценция - свечение физического тела которое является избыточным над его тепловым излучением, при данной температуре возбужденное каким-либо источником энергии(напр. светом, химической реакцией механическим воздействием).

Органозоль - золь (см.) в органической среде.

Релаксация - процесс перехода системы из неравновесного состояния, вызванного внешним воздействием, в состояние термодинамического равновесия.

Седиментация - направленное движение частиц дисперсной фазы под действием силы земного притяжения или центробежной силы.

Синергетика - наука, изучающая синергизм (см.)

Синергизм - явление увеличения эффекта суммарного воздействия, каких либо веществ или факторов на объект при их совместном действии, по сравнению с суммой эффектов воздействия этих факторов в отдельности. При этом один из этих факторов может не иметь эффекта воздействия на объект.

Синергисты - вещества вызывающие синергизм (см.)

Синерезис - самопроизвольное выделение жидкости из студней или гелей (см.).

Степень кристалличности - массовая доля образовавшихся кристаллов от исходного количества вещества Тиксотропия - обратимое изменение физико-механических свойств полимерных и дисперсных систем при механическом воздействии при постоянной температуре.

Флокула - рыхлый хлопьевидный агрегат, образованный из частиц дисперсной фазы и отдельных частиц дисперсной среды.

Флокуляция - образование агрегатов из нескольких частиц, разделенных прослойками среды. В результате Ф. образуются флокулы (см.).

Флуктуация - колебание значения технологического параметра или размера около средней величины при многочисленных измерениях.

Флюоресценция - люминесценция (см.) возникающая при возбуждении, которая быстро затухает.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. -М.: ООО «ТУМА ГРУПП». Издательство «Техника», 2000.-336 с.
- 2 Сафиева Р. З. Физикохимия нефти М.: Химия, 1998 - 448с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

3. Пивоварова НА Разработка вариантов по термическому превращению остатков АГПЗ и углублению переработки конденсата Отчет по научно-исследовательской работе кафедры ХТНГ АГТУ за 2002 г. - 46 с.
4. Унтер Ф.Г., Андреева ЛИ., Гейнц Э.Р. и др. Использование магнитронных устройств для омагничивания жидких сред. Сб. науч. трудов. Электрон, и электромеханические системы и устройства Науч. произв. центр «Полюс», Томск, 1997, с. 179- 183.
5. Шепелев ИИ, Твердохлебов В.П, Хузеев АП. Кривоносенко АВ. Интенсификация процесса разрушения нефтяных и водно-масляных эмульсий с использованием электроимпульсного воздействия. Мат-лы IV международной конференции в 2-х томах. Томск: «СТТ», 2000 Т.2. с. 420-422.
6. Патент Чехия № 281889 МПК (6) С 10 G 15/10 Способ и устройство для переработки тяжелого углеводородного сырья Заявл. 30.07.96, опубл. 12.03.97.
7. Гаврилюк О.В., Бушковский АЛ, Глазков О.В. и др. Опыт применения магнитных активаторов в нефтедобыче. Мат-лы IV международной конференции в 2-х томах. Томск: «СТТ», 2000 Т. 1. с. 556 - 559.
8. Патент РФ 2095119 И 01 D 17/06 Газизов М.Г., Хазиев Н.Н., Голубев В.Ф. и др. № 96113911/25 Заяв. 04.07.96 Оп. 10.11.97 БИ№ 31.
9. АС 191728 С 10 G 33/02 Каган Я.М., Бабаян О.А Межлумов О.А и др. Устройство для разрушения нефтяной эмульсии. Заявл. 24.11.1964 Оп. 26.01.1967 БИ№ 4.
10. Патент РФ 2094083 И 01 D 17/04 Устройство для разделения эмульсий Зобов АМ.. Шпилевская ЛИ, Логинов О.П, № 96115605/25 Заяв. 20.08.96 Оп. 27.10.97 БИ№ 30.
11. Вольцов А А, Крючков В. А, Вольцов А А. Новые технологии подготовки нефти. Мат-лы IV международной конференции в 2-х томах. Томск: «СТТ», 2000. Т. 1. с. 535 - 538.
12. Magnetic Separation is attractive for a desulfurization process and reduce catalyst consumption in FCC units. Chem Eng., 1997, v. 104, № 7, p. 17.
13. Патент Чехия № 281889 МПК (6) С 10 G 15/10 Способ и устройство для переработки тяжелого углеводородного сырья Заявл. 30.07.96, опубл. 12.03.97.
14. Патент РФ № 2160762 МПК (7) С 10 G 33/00 Способ обезвоживания и обессоливания нефти Ильин СИ, Бекишов Н.П. Лукшин Л.Ю., Сироткин О.Л Заявл. 10.08.2000 Опубл. 20.12.2000 БИ 2000 №35.
15. Magnetic Separation is attractive for a desulfurization process and reduce catalyst consumption in FCC units. Chem Eng., 1997, v. 104, № 7, p. 17.
16. Ас. СССР №707301 С 10 G 43/08 Штейнгардт Г.С., Меньшой В.В., Скиданова Н.П и др. 07.09.79
17. Ас. СССР №768245 С 10 G 43/08 Скиданова НИ, Пивоваров АТ., Штейнгардт ГС. 06.06.80.

18. Крючков В.В. Интенсификация процесса депарафинизации остаточного сырья с помощью магнитных полей. Автореф. дис. к.т.н, М., 1991, 24 с. МИНГ им. И.М. Губкина
19. Рябов В.Д. Химия нефти и газа М.: Издательство «Техника», 2004, С. 201.
20. Дворяшкін І.К., Маклаков А.І. // В сб. трудов междунар. конф. «Проблемы комплексного освоения трудноизвлекаемых запасов нефти и природных битумов (добыча и переработка)» Казань, ИОФХКНЦ РАН, 4-8 октября 1994. т. 4. с. 114-125. Фахрутдинов Р.З., Кагалов В.Ф., Прокофьев В.П. // Там же. Т. 5. с. 1608-1610.
21. Кузеев И.Р., Мехатюва Н.Б., Самигултин Г.Х. // Нефтьгаз. 1997. № 3. с. 29-30.
22. Сагитова Ч.Х., Якушев Р.Г., Сафиева Р.З. // Химия и технология топлив и масел. 1992. № 6. С. 29-30.
23. Сагитова Ч.Х., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. // В сб. тр. междунар. конф. «Проблемы комплексного освоения трудноизвлекаемых запасов нефти и природных битумов (добыча и переработка)» Казань, ИОФХКНЦ РАН, 4-8 октября 1994. Т.4. С. 203.
24. Агаев А.Н., Курило С.М., Садыхов К.И. и др. // Химия и технология топлив и масел. 1993. № 3. С. 28-29.
25. Главатин О.Л. Физикохимия диспергирующих присадок к маслам. Киев: Наукова думка 1989. 184 с.
26. Barre L., Espinat D., Rosenberg E. // Rev.de Inst. Franc, du Petrole. Marsavril 1997. V. 52. № 2 P. 161-174.
27. Годун Б. А., Бодан А.Н. // Химия и технология топлив и масел. 1974. № 11. С. 37-39.
28. Годун Б.А. Влияние технологии производства битумов на их структуру. Автореф. дис. канд. техн. наук Львов, 1982. 20 с. ЛИИ.
29. Антошкин А.С., Фишук Г.Ф., Нестеров А.Н., Глаголева О.Ф.. // Химия и технология топлив и масел. 1987. №3. С. 31-33.
30. Капустин В.М. Регулирование фазовых переходов в каталитических процессах переработки сырья. Автореф. дис. д-ра техн. наук М., М., 1992. 48 с. ГАНГ им. И.М.Губкина
31. Афанасьева Н.Н. Регулирование физико-химических свойств и дисперсности сырья для производства окисленных битумов. Автореф. дис. канд. хим. наук. М., 1987. 25 с. ГАНГ им. И.М.Губкина
32. Pritchardson R.L., Alley S.K. // Prepr. Symp. in Hydrotreating / J. Am. Chem. Soc. V. 20. № 2. Дис. д-ра техн. наук. М., М., 1992. 48 с. ГАНГ им. И.М.Губкина.
33. Кузеев И.Р., Хафизов Ф.Ш., Самигуллин Г.Х. и др. // в сб. тр. АО «Ново-Уфимский НПЗ»: Исследования, и оптимизация технологических систем переработки нефти. М.: ИНИИТ-Нефтехим 1996. Вып. 2. С. 63-70.
34. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. Уч. Пособие для ВУЗов. М Химия 1999 - 568 с.
35. Тютюпин О.Г. Влияние состава сырья гидроочистки на эффективность активирования его добавками. Автореф. дис. канд. техн. наук. М., 1992. 25 с. МИНХ и ГП ГАНГ им. И.М.Губкина
36. Дасмуратов М.А. Гидроочистка вакуумного дистиллята в присутствии активирующих добавок Автореф. дис. канд. техн. наук М., 1990. 129 с. МИНХ им. И.М.Губкина
37. Харитонов В.В., Попова Т.В. // Химическая физика 1994. Т. 13. № 4, С. 5-11.
38. Бакунин В.Н. // Нефтехимия. 1997. № 5. С. 455-459.
39. Лихтерова Н.М., Литвинов И.А., Городецкий В.Т., Бухаркин А.К. // Химия и технология топлив и масел. 1994. № 6. С. 17-24.

40. Серегин Е.П., Лихтерова Н.М., Городецкий В.Т. и др. // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 9. С. 22-24.
41. Кошелев В.Н., Келарев В.И., Белов Н.В. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1995. 3 1. С. 25-27.
42. Кошелев В.Н. Синтез и свойства пяти- и шестичленных азотсодержащих гетероциклических соединений с двумя и тремя гетероатомами. Автореф. дис. д-ра техн. наук. М., М., 1996. 53 с. ГАНГ им. ИМГубкина
43. Введение новых стандартов на дизельное топливо в США // Oil and Gas J. 1993. V. 91. № 35. С.21-24,26.
44. Савельева О.И. Синтез и исследование антидымных присадок и коллоидов на их основе для дизельных топлив. Автореф. дис. канд. техн. наук М., 1997. 23 с. ГАНГ им. ИМГубкина
45. Магарил Е.Р. Улучшение приспособленности автомобилей к окружающей среде по выбросам токсичных веществ с отработавшими газами. Автореф. дис. канд. техн. наук. Тюмень, 1997. 23 с. Тюменский нефтегазовый университет.
46. Федерико Хесус ПМ. Возможные пути получения дизельных топлив с улучшенными экологическими и эксплуатационными свойствами в Боливии (на примере российских нефтей) Автореф. дис. канд. техн. наук. М., 1997. 25 с. ГАНГ им. ИМГубкина