

АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химической технологии переработки нефти и газа

АНАТОЛИЙ 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 А.Т.  
кандидат химических наук Кириллова Л.Б.  
кандидат технических наук Чудиевич Д.А.

**Ответственный за выпуск:** заместитель заведующего кафедрой ХТНГ, кандидат химических наук, доцент Кириллова Л.Б.

**Рецензент:** доктор технических наук, профессор Тараканов Г.В.

## **ФИЗИКО-ХИМИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

### Конспект лекций

Конспект лекций разработан в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования (ГОС ВПО), утвержденного Госкомвузом РФ и учебными планами по направлениям 240100 «Химическая технология и биотехнология», 240400 «Химическая технология органических веществ и топлива», специальностям 240403.65 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», 240401.65 «Химическая технология органических веществ», утвержденным ректором АГТУ для дневного и заочного обучения.

Даются современные представления о нефтяных дисперсных системах, рассматриваются общетеоретические аспекты нефтяных дисперсных систем, влияние различных органических соединений на условия образования и устойчивость нефтяных дисперсных систем.

Освещены основные принципы приготовления товарных нефтепродуктов и вопросы их хранения.

Пособие рекомендуется для бакалавров, студентов и магистрантов вузов химико-технологического профиля.

Работа выполнена на кафедре Химической технологии переработки нефти и газа Астраханского Государственного Технического Университета.

Конспект лекций утвержден на заседании методического совета

Факультета « 10 » декабря 2005 г., протокол № 2

ИД №

© Астраханский Государственный Технический Университет, 2007

ISBN

© Пивоваров А.Т., Кириллова Л.Б., Чудиевич Д.А.

## Содержание

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>4</b>
ЛЕКЦИЯ № 1. <b>Общетеоретические аспекты нефтяных дисперсных систем</b> .....	<b>5</b>
ЛЕКЦИЯ № 2. <b>Влияние различных органических соединений на условия образования и устойчивость НДС</b> .....	<b>14</b>
ЛЕКЦИЯ № 3 <b>Фазовые переходы и образование сложных структурных единиц (ССЕ) нефтяных дисперсных систем. Методы определения дисперсности НДС. Другие способы описания структур НДС</b> .....	<b>19</b>
ЛЕКЦИЯ № 4 <b>Типы НДС в промышленных процессах. НДС «газ-жидкость»</b> .....	<b>33</b>
ЛЕКЦИЯ № 5 <b>Типы НДС в промышленных процессах. НДС «жидкость-жидкость»</b> .....	<b>40</b>
ЛЕКЦИЯ № 6 <b>Типы НДС в промышленных процессах. НДС «твердое тело-жидкость»</b> .....	<b>44</b>
ЛЕКЦИЯ № 7 <b>Типы НДС в промышленных процессах. НДС «жидкость-твердое тело», «газ-твердое тело»</b> .....	<b>47</b>
ЛЕКЦИЯ № 8 <b>Типы НДС в промышленных процессах. НДС «твердое тело-твердое тело»</b> .....	<b>51</b>
ЛЕКЦИЯ № 9 <b>Приготовление товарных нефтепродуктов. Хранение товарных нефтепродуктов. Концепция экстремальных состояний</b> .....	<b>64</b>
<b>Краткий терминологический словарь по нефтяным дисперсным системам</b> .....	<b>70</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	<b>72</b>

## **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.

## 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 или 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 или малая взаиморастворимость веществ дисперсной фазы и дисперсной среды.

Свойства дисперсных систем зависят от степени раздробленности частиц дисперсной фазы, или 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  $\Delta S$ , 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 змеевик 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 нефтетехнологических 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 (или 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, судовых топлив, 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 компаундирование 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 используются сверхвысокочастотные воздействия в пласте для снижения вязкости нефти вследствие нагревания, снижения температуры начала кристаллизации парафина в нефти, деэмульсации нефти, снижения поверхностного натяжения на границе нефть-порода за счет взаимодействия поля с пластовой 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 металлосодержащих 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 Ростащинского месторождения после оборудования их магнитными депарафинизаторами [8-12].

Новые технологии подготовки нефти на промыслах основаны на оптимизации 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. Сафиева Р.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	Тип	Примеры
дисперсной фазы	дисперсионной среды			
1	2	3	4	5
Твердая 1	Твердая 2	$t_1/t_2$	Твердые структуры	Цеолитсодержащие 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  $t_1/t_2$  являются нефтяные коксы, нефтяные брикеты и цеолитсодержащие катализаторы. В виде твердых эмульсий находятся полученные 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 ДС с жидкой дисперсной средой наиболее многочисленный 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 укрупнением дисперсных частиц, а увеличивается под действием конвекционных потоков и при равновесии теплового движения и сил тяжести.