

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания
ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ФИЗИКО-ХИМИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Направление
подготовки/специальность

21.03.01 Нефтегазовое дело

Направленность
(профиль)/специализация

«Эксплуатация и обслуживание
объектов транспорта, хранения и
переработка нефти и газа»

Форма обучения

Очная

Год начала обучения

2026

Реализуется

6 семестре

Разработано
Доцент кафедры ТПНиПЭ
Пикалов С.Г.

Ставрополь
2026 г.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Пикалов С.Г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ БАКАЛАВРОВ
ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ ФИЗИКО-
ХИМИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Ставрополь, 2026

© СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ.....	5
ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ.....	6
САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА.....	7
САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЙ.....	7
ИНЫЕ ФОРМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.....	7
КОНТРОЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ ПРЕПОДАВАТЕЛЯМИ.....	7
КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.....	8
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	8

ВВЕДЕНИЕ

Целью освоения дисциплины «Физико-химия нефтяных дисперсных систем» является формирование профессиональных компетенций ПК-1, ПК-2 будущего бакалавра по направлению подготовки 21.03.01 Нефтегазовое дело», профиль «Эксплуатация и обслуживание объектов транспорта, хранения и переработка нефти и газа».

Дисциплина «Физико-химия нефтяных дисперсных систем» относится к обязательной части Б1.В.07 (часть, формируемая участниками образовательных отношений).

Ее освоение происходит в 6 семестре

Индекс	Формулировка:
Профессиональные компетенции	
ПК-1	Способен обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья.
ПК-2	Способен обеспечить документационное сопровождение разработки и внедрения мероприятий по повышению эффективности технологического процесса переработки нефти, газа и химического сырья

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ

Реализация образовательной программы подготовки бакалавров должна обеспечиваться доступом каждого к библиотечным фондам и базам данных, формируемым по полному перечню дисциплин образовательной программы. Библиотека вуза должна иметь достаточное количество современных учебников и учебных пособий по всем циклам дисциплин и постоянно пополняться научной литературой и периодическими изданиями экологического профиля. Во время самостоятельной подготовки обучающиеся должны быть обеспечены доступом к сети Интернет.

Объем времени, отведенный на внеаудиторную самостоятельную работу, находит отражение:

- в рабочем учебном плане – в целом по образовательной программе, по каждому блоку, по дисциплине (модулю);
- в рабочих программах учебных дисциплин (модулей) с распределением по разделам или конкретным темам.

Под самостоятельной работой бакалавров понимается планируемая учебная, учебно- исследовательская, а также научно-исследовательская работа, которая выполняется во внеаудиторное время по инициативе бакалавра или по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

Самостоятельная работа проводится с целью:

- систематизации и закрепления полученных теоретических знаний и практических умений обучающихся;
- углубления и расширения теоретических знаний;
- формирования умений использовать нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;
- развития познавательных способностей и активности: творческой инициативы, самостоятельности, ответственности, организованности;
- формирования практических умений и навыков;
- развития исследовательских умений.

Задачи самостоятельной работы:

- овладение теоретическими знаниями о современных научно-технических и практических проблемах промышленной экологии;
- формирование опыта собственной поисковой, творческой, научно-исследовательской деятельности.

Самостоятельная работа способствует развитию ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального (в том числе научного) уровня.

ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ

Основными видами самостоятельной учебной деятельности бакалавров являются:

- 1) предварительная подготовка к аудиторным занятиям, в том числе к тем, на которых будет изучаться новый, незнакомый материал;
- 2) своевременная доработка конспектов лекций;
- 3) подбор, изучение, анализ и, при необходимости, конспектирование рекомендованных литературных источников;
- 4) выяснение наиболее сложных, непонятных вопросов и их уточнение во время консультаций;
- 5) подготовка к зачету или экзамену;
- 6) выполнение собственных научных исследований, либо участие в научных исследованиях, проводимых на кафедре;
- 7) систематическое изучение периодической печати, научных монографий, поиск и анализ дополнительной информации по учебным дисциплинам.

На самостоятельную работу бакалавров, обучающихся по направлению 21.03.01 Нефтегазовое дело», по дисциплине «Физико-химия нефтяных дисперсных систем» отводится 76 астрономических часа.

Виды самостоятельной работы по дисциплине «Физико-химия нефтяных дисперсных систем» могут быть разделены на основные (аудиторные) и дополнительные (внеаудиторные).

Основные виды самостоятельной работы выполняются в обязательном порядке с последующим контролем результатов преподавателем, который проводит практические занятия и лабораторные работы.

Дополнительные (внеаудиторные) виды самостоятельной работы выполняются по выбору бакалавра и заданию преподавателя без его непосредственного участия. Дополнительные виды самостоятельной работы по дисциплине рекомендуются тем бакалаврам, которые наиболее заинтересованы в изучении дисциплины.

К основным (обязательным) видам самостоятельной работы бакалавров при изучении дисциплины «Физико-химия нефтяных дисперсных систем» относятся:

а) самостоятельное изучение теоретического материала; Дополнительными видами самостоятельной работы являются:

а) подготовка докладов и сообщений для выступления на семинарах; б) участие в ежегодной научно-технической конференции;

Дополнительные виды самостоятельной работы не являются обязательными и выполняются бакалаврами по собственной инициативе с предварительным согласованием с преподавателем, либо при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

Виды и содержание самостоятельной работы, формы их контроля:

Коды реализуемых компетенций	Вид деятельности студентов	Итоговый продукт самостоятельной работы	Средства и технологии оценки	Объём часов, в том числе		
				СРС	Контактная работа с преподавателем	Всего
6 семестр						
ПК-1 ПК-2	Самостоятельное изучение литературы по темам 1 – 9	Конспект	Проверка конспекта, собеседование	19	8	27
ПК-1 ПК-2	Подготовка к практическим занятиям	Конспект	Проверка конспекта, собеседование	19	8	27
ПК-1 ПК-2	Подготовка к лабораторным работам	Отчёт	Защита отчёта, собеседование	19	8	27

ПК-1 ПК-2	Подготовка к лекциям	Конспект	Проверка конспекта, собеседование	19	8	27
Итого за 6 семестр				76	32	108
Итого				76	32	108

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Самостоятельное изучение теоретического материала по дисциплине «Физико-химия нефтяных дисперсных систем» предусмотрено на всём протяжении курса. Такая работа сопровождает лабораторные работы, практические занятия, текущий контроль и промежуточную аттестацию, и в то же время является отдельным видом самостоятельной работы.

Источники для самостоятельного изучения теоретического материала по дисциплине «Физико-химия нефтяных дисперсных систем»:

- учебники по предмету;
- учебные пособия по отдельным темам;
- научные статьи в периодической печати и рекомендованных сборниках;
- научные монографии.

Умение бакалавров быстро и правильно подобрать литературу, необходимую для выполнения учебных заданий и научной работы, является залогом успешного обучения. Самостоятельный подбор литературы осуществляется при подготовке к практическим занятиям лабораторным работам, при написании научных рефератов.

Выполнение самостоятельной работы на занятиях с проверкой результатов преподавателем позволяет бакалаврам усваивать изучаемый материал более глубоко.

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЙ

Задания для самостоятельной работы преимущественно содержатся в учебно-методическом комплексе дисциплины (практикум). Сдача выполненного задания производится преподавателю, ведущему практические занятия, в установленные сроки.

ИНЫЕ ФОРМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

К иным формам самостоятельной работы бакалавров относятся: подготовка сообщений, докладов, выступлений на «круглых столах», семинарах, конференциях. Если преподаватель поручил бакалавру подготовить доклад к семинару, сообщение или иное выступление, то самостоятельная работа по их написанию может проходить в следующей последовательности.

1. Нужно подобрать литературу, проконсультироваться у преподавателя по содержанию предстоящего доклада (выступления).
2. Необходимо изучить литературу, сгруппировать материал и составить подробный план доклада (выступления).
3. Следует написать полный текст доклада (выступления). Для выступления с докладом обычно отводится 10-12 минут, поэтому все содержание доклада должно быть не более 7-10 страниц.
4. Бакалавру рекомендуется продумать методику чтения доклада. При возможности следует подготовить доклад с презентацией или раздаточным материалом.
5. Важно потренироваться в чтении доклада.

КОНТРОЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ ПРЕПОДАВАТЕЛЯМИ

Оценка самостоятельной работы бакалавра влияет на итоговую оценку по дисциплине «Физико-химия нефтяных дисперсных систем» следующим образом: во-первых, оценка самостоятельной работы учитывается в такой форме текущего контроля, как опрос на занятиях; во-вторых, самостоятельная работа по предмету поощряется, и преподаватель может использовать (и, как правило, использует) оценку самостоятельной работы в качестве поощрительной составляющей на зачете или экзамене; в спорных моментах оценка самостоятельной работы может разрешить ситуацию в пользу обучающегося.

Контроль самостоятельной работы бакалавров предусматривает:

- соотнесение содержания контроля с целями обучения;
- объективность контроля;

- валидность контроля (соответствие предъявляемых заданий тому, что предполагается проверить);
- дифференциацию контрольно-измерительных материалов.

Основными формами контроля самостоятельной работы бакалавра преподавателями являются:

1. просмотр и проверка продукта самостоятельной работы преподавателем;
2. самопроверка, взаимопроверка выполненного задания в группе;
3. обсуждение результатов выполненной работы на занятии;
4. письменный опрос;
5. индивидуальное собеседование;

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Независимо от вида самостоятельной работы критериями оценки самостоятельной работы могут считаться:

- уровень освоения бакалавром учебного материала;
- умение бакалавра использовать теоретические знания при выполнении практических задач;
- умение бакалавра активно использовать электронные образовательные ресурсы, находить информацию, изучать ее и применять на практике;
- умение ориентироваться в потоке информации, выделять главное;
- обоснованность и четкость изложения материала;
- оформление материала в соответствии с требованиями.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература:

1. Шукин, Е.Д. Коллоидная химия : учебник для бакалавров / Е. Д. Шукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. - 6-е изд. - Москва : Юрайт, 2012. - 443, [1] с. : ил., табл. ; 22см. - Гриф: Рек. МО
2. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
3. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1): Учебное пособие – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 109 с.

Дополнительная литература:

1. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2009. - 336 с. : ил., рис.
2. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти: Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998.- 448 с.
3. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы.- М.: Химия, 1990. - 224 с.
4. Капустин В.М., Сюняев З.И. Дисперсные состояния в каталитических системах нефтепереработки. - М.: Химия, 1992. – 160 с.
5. Макарова, Л. Б. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для вузов / Л. Б. Макарова ; Моск. гос. ун-т прикладной биотехнолог., кафедра химии пищи. – М. : МГУПБ, 2001. – 140 с.

Введение

Цели преподавания дисциплины «Физико-химия нефтяных дисперсных систем»:

- заложить основу знаний о нефтяных дисперсных системах, их формировании, свойствах, способах разделения;
- заложить основу знаний по теории и практике процессов переработки нефти и газа на базе химического научного подхода к изучению строения углеводородных систем;
- дать представления о физико-химической стороне технологии нефти и газа, позволяющие определять практические способы оптимизации производственных процессов;
- расширить специальную подготовку студентов, обучающихся по направлению 21.03.01 Нефтегазовое дело

Задачами изучения дисциплины является приобретение студентами теоретических знаний и практических навыков, необходимых будущим специалистам для принятия технически и экономически обоснованных решений при:

- организации и осуществлении входного контроля сырья и материалов, используемых при переработке нефти и газа, а также контроля качества продукции;
- планировании и проведении научных исследований с целью создания новых процессов переработки нефти и газа;
- проектировании новых технологических схем, выборе технологических параметров, расчете и выборе оборудования;
- анализе и оценке альтернативных вариантов технологической схемы и отдельных узлов.

Темы практических работ:

Раздел 1. Строение и образование нефтяных дисперсных систем

Фаза и межфазный слой

Энергетические взаимодействия и размеры ССЕ в НДС

Раздел 2. Свойства нефтяных дисперсных систем

Влияние физических процессов на химические превращения и свойства НДС

Механическая прочность и однородность нефтяных дисперсных структур

Раздел 3. Нефтяные дисперсные системы в промышленных процессах.

Основы физико-химической технологии нефти

Раздел 4. Коллоидные аспекты технологических процессов и пути их интенсификации.

Физико-химическая технология добычи и транспорта нефти

Физико-химическая технология переработки нефти

Физико-химическая технология компаундирования и получения товарных нефтепродуктов

Химмотология, трибология и физико-химическая технология нефти

Список литературы:

1. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти: Физико-химические основы технологии переработки нефти. - М.: Химия, 1998.- 448 с.
2. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы.- М.: Химия, 1990. - 224 с.
3. Капустин В.М., Сюняев З.И. Дисперсные состояния в каталитических системах нефтепереработки. - М.: Химия, 1992. - 160 с.
4. Макарова, Л. Б. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для вузов / Л. Б. Макарова ; Моск. гос. ун-т прикладной биотехнолог., кафедра химии пищи. - М. : МГУПБ, 2001. - 140 с.

Список рекомендуемой литературы

Основная литература:

1. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия : учебник для бакалавров / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. - 6-е изд. - Москва : Юрайт, 2012. - 443, [1] с. : ил., табл. ; 22см. - Гриф: Рек. МО
2. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. - М. : Химия, 2015. - 400 с. : ил. - (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). - Библиогр.: с. 394-395. - ISBN 978-5-98109-099-8.

3. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1): Учебное пособие - М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. - 109 с.

Дополнительная литература:

1. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2009. - 336 с. : ил., рис.

2. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти: Физико-химические основы технологии переработки нефти. - М.: Химия, 1998.- 448 с.

3. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы.- М.: Химия, 1990. - 224 с.

4. Капустин В.М., Сюняев З.И. Дисперсные состояния в каталитических системах нефтепереработки. - М.: Химия, 1992. - 160 с.

5. Макарова, Л. Б. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для вузов / Л.

Б. Макарова ; Моск. гос. ун-т прикладной биотехнолог., кафедра химии пищи. - М. : МГУПБ, 2001. - 140 с.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ БАКАЛАВРОВ
ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ ФИЗИКО-ХИМИЯ
НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Направление подготовки/специальность 21.03.01 Нефтегазовое дело

Направленность (профиль)/специализация	«Эксплуатация и обслуживание объектов транспорта, хранения и переработка нефти и газа»
Форма обучения	Очная
Год начала обучения	2026
Реализуется	6 семестре

Ставрополь, 2026

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Пикалов С.Г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ БАКАЛАВРОВ
ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ ФИЗИКО-ХИМИЯ
НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Ставрополь, 2026

Содержание

Введение.....	5
Практическое занятие № 1. Фаза и межфазный слой.....	6
Практическое занятие № 2. Энергетические взаимодействия и размеры ССЕ в НДС.....	10
Практическое занятие № 3. Влияние физических процессов на химические превращения и свойства НДС.....	13
Практическое занятие № 4. Механическая прочность и однородность нефтяных дисперсных структур.....	19
Практическое занятие № 5. Основы физико-химической технологии нефти.....	23
Практическое занятие № 6. Физико-химическая технология добычи и транспорта нефти.....	29
Практическое занятие № 7. Физико-химическая технология переработки нефти.....	35
Практическое занятие № 8. Физико-химическая технология компаундирования и получения товарных нефтепродуктов.....	43
Практическое занятие № 9. Химмотология, трибология и физико-химическая технология нефти .50 Список рекомендуемой литературы.....	55

ВВЕДЕНИЕ

Целью освоения дисциплины «Физико-химия нефтяных дисперсных систем» является формирование профессиональных компетенций ПК-1, ПК-2 будущего бакалавра по направлению подготовки 21.03.01 Нефтегазовое дело», профиль «Эксплуатация и обслуживание объектов транс-порта, хранения и переработка нефти и газа».

Дисциплина «Физико-химия нефтяных дисперсных систем» относится к обязательной части Б1.В.07 (часть, формируемая участниками образовательных отношений).

Ее освоение происходит в 6 семестре

Индекс	Формулировка:
Профессиональные компетенции	
ПК-1	Способен обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья.
ПК-2	Способен обеспечить документационное сопровождение разработки и внедрения мероприятий по повышению эффективности технологического процесса переработки нефти, газа и химического сырья

Практическое занятие № 1. Фаза и межфазный слой

Цель: Приобретение знаний и умений о нефтяной системе как многокомпонентной смеси, которая может проявлять в зависимости от внешних условий свойства как молекулярного раствора так и дисперсной системы и применении полученных знаний и умений в дальнейшей производственной и исследовательской деятельности бакалавра.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать понятия фазы и межфазного слоя;

Умения: уметь использовать стадии фазового перехода в нефтяной системе при проектировании технологического оборудования;

Компетенции или их части:

- Способен обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья. ПК-1

- Способен обеспечить документационное сопровождение разработки и внедрения мероприятий по повышению эффективности технологического процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-2)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы для регулирования межфазных слоёв и соответственно свойств НДС при протекании технологических процессов, хранении и транспортировке нефтепродуктов.

Теоретическая часть Фаза и межфазный слой

В большинстве случаев образование НДС является результатом протекания фазовых переходов. Особенности строения элементов внутренней организации НДС и их изменения в процессе фазовых переходов являются предметом рассмотрения в данном параграфе.

Фазой называется однородная часть системы с тождественным химическим составом, одинаковыми физическими и термодинамическими свойствами, отделенная от других частей межфазной поверхностью, при переходе через которую свойства изменяются скачкообразно. Между свойствами и параметрами термодинамической системы имеется определенная зависимость, или, другими словами, состояние системы строго определяется совокупностью ее термодинамических параметров (p , V , T).

Межфазный слой, как реальный объект, состоит из элементов структуры дисперсной фазы и характеризуется высотой H .

Процесс фазообразования в нефтяных системах можно расчленить на следующие три стадии:

1) образование дозародышей, имеющих докритические размеры (при этом в системе фазообразование не происходит, так как возникающие вследствие флуктуации дозародыши термодинамически неустойчивы и распадаются в исходной фазе);

2) формирование зародышей критических размеров, находящихся в неустойчивом равновесии с исходной фазой, по гомогенному или гетерогенному механизму;

3) самопроизвольный рост критических зародышей, который приводит к развитию фазообразования во всем объеме нефтяной системы.

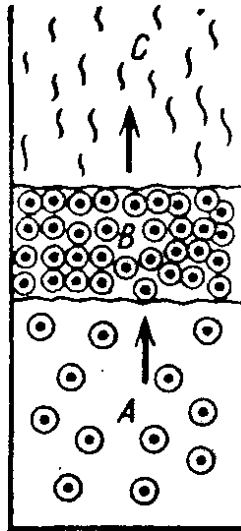


Рис. 6. Стадии фазового перехода в нефтяной системе

Третья стадия характеризуется агрегативной и кинетической неустойчивостью двухфазной системы, в которой начинается перемещение дозародышей или структурных единиц (слой **A**, рис. 6), переходом путем седиментации структурных единиц в развитый межфазный слой (**B**) и, наконец, коалесценцией — разрушением структурных единиц и формированием фазы с минимальной межфазной поверхностью (слой **C**).

По Е. Д. Щукину, работа формирования зародышей критических размеров по гетерогенному и гомогенному механизмам связана соотношением

$$A_{\text{гет}} = K A_{\text{гом}}.$$

Коэффициент K зависит от краевого угла смачивания и может изменяться от 1 до 0.

При хорошем смачивании поверхности посторонних включений работа образования новой фазы будет снижаться и составлять только часть работы формирования зародышей по гомогенному механизму. Независимо от механизма фазообразования поведение сформировавшихся гетерогенных систем определяется в дальнейшем соотношением сил тяжести возникших дисперсных частиц и противодействием движению возникающих сил вязкого сопротивления, определяемых законом Стокса

$$P = 6\pi\eta r v,$$

где η — вязкость дисперсионной среды; r — радиус частицы; v — скорость движения.

В случае очень вязких сред возникает ситуация, когда образовавшиеся частицы фиксируются во всем объеме дисперсионной среды в строго определенном положении. Характерной особенностью такой ситуации является постоянная частичная концентрация неоднородностей в объеме дисперсионной среды. Хотя в этой стадии неоднородности имеют некоторые возможности для роста своих размеров, но они не могут преодолеть сил сопротивления среды и в ней застревают — «замораживаются». Так формируются материалы, имеющие важное значение в промышленности (кокс, сажи, адсорбенты, нефтеносные породы), различные вяжущие и пластичные нефтепродукты (битумы, пеки, пластичные смазки, профилактические средства на нефтяной основе и др.).

Первая стадия формирования гетерогенной системы уже влияет на ее физико-химические свойства (появляется структурно-механическая прочность, происходит перераспределение углеводородов, возникают каталитические эффекты и др.). На второй стадии фазовые переходы в гетерогенной системе полностью еще не происходят, она находится в состоянии, устойчивом против расслоения. Изменением внешних воздействий можно создать условия, при которых частицы в поле силы тяжести начнут перемещаться в дисперсионной среде (пузырьки в жидкости, ассоциаты в жидкости). На второй кинетической стадии в гетерогенной системе создаются новые условия, изменяющие принципиально ее поведение, в системе реализуются процессы расслоения.

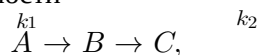
После установления равенства сил тяжести зародышей с силой вязкого сопротивления дисперсионной среды происходит равноускоренное движение с постоянной скоростью (кинетическая стадия)

$$v = 2r^2 g (d_n - d_{\text{дс}}) / (9\eta)$$

где r — радиус неоднородности; g — ускорение свободного падения; d_n , $d_{\text{дс}}$ — соответственно плотности неоднородности и дисперсионной среды.

В зависимости от знака перед $(d_n - d_{\text{дс}})$ будет либо осаждение (+), либо всплывание (—) частиц дисперсной фазы. Поскольку реальные системы полидисперсны, то частички с различными радиусами будут всплывать или осаждаться в течение неодинакового времени. Всплывание или осаждение частиц дисперсной фазы приводит к изменениям дисперсности НДС, появляется поверхность вплоть до полного разделения макрофаз. Граница (поверхность), отделяющая исходную и новую фазы, называется межфазной поверхностью (слоем).

Кинетические стадии перемещений зародышей в нефтяной системе (например, процесс перегонки) могут быть представлены в виде следующей последовательности



где k_1 и k_2 — скорости формирования и разрушения структурных единиц в слое **A** и на границе слоев **B** и **C** соответственно.

Из этой схемы видно, что, изменяя значения k_1 (например, увеличивая) и k_2 (уменьшая), представляется возможным: регулировать (например, увеличивать) высоту межфазного слоя **B**. Регулирование значений k_1 и k_2 может быть достигнуто в результате изменения баланса сил межмолекулярного взаимодействия в элементе структуры дисперсной фазы и дисперсионной среде. Обозначим силы, действующие в слое **A** и приводящие к формированию элемента

структуры дисперсной фазы, через $P-J$ (разность сил отталкивания и притяжения), а в слое C — через $C_{\text{ММВ}}$.
 Существование межфазного слоя B обеспечивается разностью сил $C_{\text{ММВ}} - P + J$.

Рассмотрим кинетику изменения высоты межфазного слоя B в случае изменяющегося баланса сил в системе при протекании фазового перехода в результате действия внешних сил (например, в процессе кипения: температуры, добавок, гидростатического давления). Принимая за скорость формирования (разрушения) высоты слоя B отношение бесконечно малого приращения высоты слоя к соответствующему приращению сил, действующих в системе $\Delta H / (C_{\text{ММВ}} - P + J)$, и используя механизм протекания последовательных реакций, получаем систему кинетических уравнений. Пусть в начальный момент действия баланса сил в слое A имеем его высоту, равную H_0 (высота, соответствующая высоте исходной фазы). При некотором изменении баланса сил, приводящем к фазовому переходу, высота слоя A будет уменьшаться ($H_0 - H$). Межфазный слой B будет иметь высоту $(H - H_1)$, а слой $C - H_1$.

Скорость необратимого изменения высоты слоя A под действием баланса сил $(C_{\text{ММВ}} - P + J = a)$ выражается следующим дифференциальным уравнением для реакции первого порядка $dH/da = k_1(H_0 - H)$.

После интегрирования этого уравнения имеем

$$H_0 - H = H_0 e^{-k_1 a}.$$

Аналогично находим высоту слоев B и C :

$$H - H_1 = \frac{H_0 k_1}{(k_2 - k_1)(e^{-ak_1} - e^{-ak_2})},$$

$$H_1 = H_0 \left[1 - \frac{k_2}{(k_2 - k_1)} + \frac{k_1 e^{-ak_2}}{(k_2 - k_1)} \right]$$

Изменение максимальной высоты $(H - H_1)$ межфазного слоя зависит не от абсолютных скоростей формирования слоев, а только от отношения скоростей, т. е. от отношения констант k_1 и k_2 .

$$(H - H_1)_{\text{max}} = H_0 \left(\frac{k_2}{k_2 - k_1} \right).$$

Баланс сил a при котором достигается максимальная высота межфазного слоя (условия экстремума), определяется по выражению

$$a_{\text{экс}} = \ln \frac{k_2}{(k_2 - k_1)}.$$

Минимальная высота межфазного слоя достигается в случае, когда k_1 и $k_2 \rightarrow \infty$, и соответствует монослою.

Схема изменения высот слоев A , B и C приведена на рис. 7. Видно, что с изменением баланса сил при фазовом переходе высота слоев изменяется по различным законам. Кривая слоя A выражает уменьшение высоты исходной фазы. Аналогично этому, кривая слоя C показывает нарастание высоты макрофазы. Кривая изменения высоты межфазного слоя B имеет экстремальный характер. Принципиально экстремум может иметь минимум или максимум (как на рис. 7). Это зависит от того, в каком направлении изменяются размеры элемента структуры дисперсной фазы при внешних воздействиях (уменьшаются или увеличиваются) в процессе фазового перехода.

Положение экстремума высоты межфазного слоя (ближе или дальше к оси ординат, большая или меньшая ее глубина, минимальный или максимальный экстремум) зависит от соотношения скоростей реакций формирования и разрушения элементов структуры дисперсной фазы.

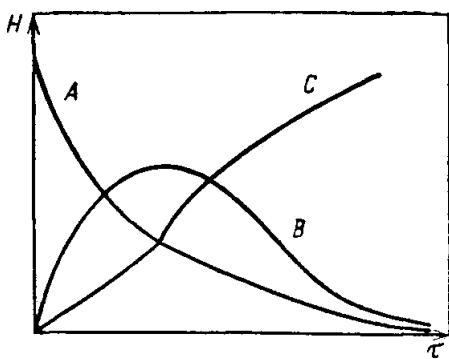


Рис. 7. Схема изменения высот слоев А, В, С в процессе фазового перехода. Экспериментальные исследования изменения высоты межфазного слоя от внешних воздействий показывают экстремальность ее изменения и справедливость теоретических закономерностей, приведенных на рис. 7.

Вопросы и задания

1. Понятие фазы.
2. Процесс фазообразования в нефтяных системах.
3. Формирования зародышей критических размеров по гетерогенному и гомогенному механизмам.
4. Кинетическая стадия формирования НДС.
5. Кинетика изменения высоты межфазного слоя в случае изменяющегося баланса сил в системе при протекании фазового перехода в результате действия внешних сил.
6. Схема изменения высот слоев А, В, С в процессе фазового перехода.

Список литературы:

1. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2009. - 336 с. : ил., рис.
2. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1): Учебное пособие – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 109 с.
3. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы.- М.: Химия, 1990. - 224 с.
4. Шукин, Е.Д. Коллоидная химия : учебник для бакалавров / Е. Д. Шукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. - 6-е изд. - Москва : Юрайт, 2012. - 443, [1] с. : ил., табл. ; 22см. - Гриф: Рек. МО
5. Макарова, Л. Б. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для вузов / Л. Б. Макарова ; Моск. гос. ун-т прикладной биотехнолог., кафедра химии пищи. – М. : МГУПБ, 2001. – 140 с.

Практическое занятие № 2.

Энергетические взаимодействия и размеры ССЕ в НДС

Цель: Приобретение знаний и умений о нефтяной системе как многокомпонентной смеси, которая может проявлять в зависимости от внешних условий свойства как молекулярного раствора так и дисперсной системы и применении полученных знаний и умений в дальнейшей производственной и исследовательской деятельности бакалавра.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать силы межмолекулярного взаимодействия в НДС;

Умения: уметь использовать энергетические взаимодействия и баланс сил, действующих в НДС при проектировании и эксплуатации технологического оборудования;

Компетенции или их части:

- Способен обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья. ПК-1

- Способен обеспечить документационное сопровождение разработки и внедрения мероприятий по повышению эффективности технологического процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-2)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия позволят регулировать степень упорядоченности НДС и размеры ССЕ, что позволит влиять на качество получаемой продукции.

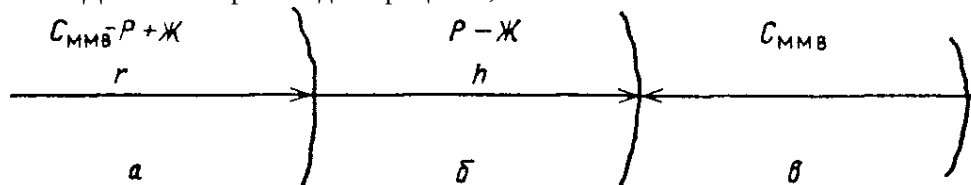
Теоретическая часть

Энергетические взаимодействия и размеры ССЕ в НДС

На ССЕ в дисперсионной среде действуют три силы: силы межмолекулярного взаимодействия (P) и отталкивания ($Ж$) молекул в ядре, а также сила межмолекулярного взаимодействия в дисперсионной среде ($C_{ММВ}$). Соотношение этих сил определяет состояние ССЕ. Если $P - Ж - C_{ММВ} > 0$, то в системе происходит формирование ядра ССЕ при одновременном снижении толщины адсорбционно-сольватного слоя. При $P - Ж - C_{ММВ} < 0$ происходит обратная картина — уменьшение радиуса ядра r и увеличение толщины h . Постоянное значение r и h достигается при равенстве баланса сил в системе (рис. 18). Таким образом, регулированием баланса сил представляется возможным управлять размерами составных частей ССЕ (ядра и адсорбционно-сольватного слоя). При таком подходе к НДС возникает необходимость введения новых понятий: растворяющая сила — $РС$, диспергирующая сила — $ДС$, агрегирующая сила — $АС$. Например, $РС$ соответствует той величине внешнего воздействия, которая необходима для перевода единицы количества дисперсной фазы из ассоциированного состояния в молекулярное.

Рис. 18. Баланс сил, действующих в ядре (а), адсорбционно-сольватном слое (б) и дисперсионной среде (в)

При внешних воздействиях на НДС также происходят процессы, связанные с изменением количества и размеров



ССЕ, соответственно массы дисперсной фазы. Сила, с которой при внешних воздействиях дисперсионная среда взаимодействует с ядрами ССЕ, увеличивая их размеры, т. е. повышая на единицу средний размер (массу) ССЕ, называется агрегирующей силой, а обратные аналогичные силы изменения — дезагрегирующей силой. При этих воздействиях может изменяться и порядок расположения молекул в дисперсной фазе (рис. 19).

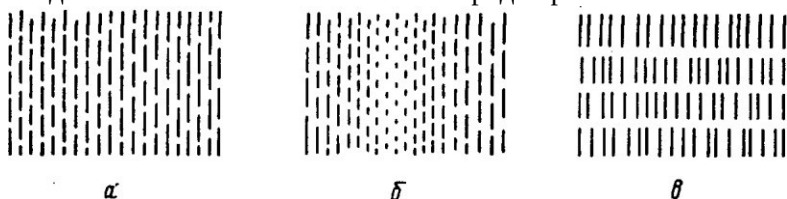


Рис. 19. Структура различных форм жидких кристаллов:
а — нематическая; б — холестерическая; в — смектическая

Рассмотрим энергетическое равновесие между фазами (дисперсионной средой и дисперсной фазой) в НДС. Условие равновесия может быть записано следующим образом (см. рис. 18).

$$2r(C_{\text{ММВ}} - P + Ж) = 2h(P - Ж);$$

$$h/r = C_{\text{ММВ}}/(P - Ж) - 1,$$

где $C_{\text{ММВ}}$ — силы ММВ в дисперсионной среде; $P - Ж$ — разница сил притяжения и отталкивания в адсорбционно-сольватном слое.

Если разность $P - Ж$ положительна, то адсорбционно-сольватный слой формируется с наружной стороны ядра ССЕ, а если она отрицательна, то — с внутренней (поры, капилляры). Силы, действующие в ядре ($C_{\text{ММВ}} - P + Ж$) и адсорбционно-сольватном слое $P - Ж$, обуславливают геометрические размеры составляющих ССЕ r и h . В момент равновесия сумма сил, действующих извне, равна $C_{\text{ММВ}}$. Из анализа формулы (11) вытекает следующее.

1. При $C_{\text{ММВ}} = P - Ж$ наступает $h_{\text{min}}/r_{\text{max}}$ — первое экстремальное состояние; рост размера ядра происходит самопроизвольно под влиянием $C_{\text{ММВ}}/(P - Ж) - 1$ до такого значения, при котором наблюдается прорыв адсорбционно-сольватного слоя и начинается процесс дезагрегирования ССЕ. При первом экстремальном состоянии система наполнена в наименьшей степени зародышами.

2. С увеличением относительного значения $C_{\text{ММВ}}$ наступает второе экстремальное состояние $h_{\text{max}}/r_{\text{min}}$. Система наполнена в максимальной степени зародышами. Несмотря на относительное увеличение $C_{\text{ММВ}}$ ниже критического значения, h/r уменьшиться не может. Для дальнейшего изменения $h_{\text{max}}/r_{\text{min}}$ существует термодинамический запрет. Однако, если изменить природу внешнего воздействия, значение $h_{\text{max}}/r_{\text{min}}$ может быть изменено (достигается синергический эффект). Переход из первого во второе экстремальное состояние характеризуется дезагрегированием ядра и увеличением адсорбционно-сольватного слоя, что соответственно выражается:

$$\Delta r = r_{\text{max}} - r_{\text{min}},$$

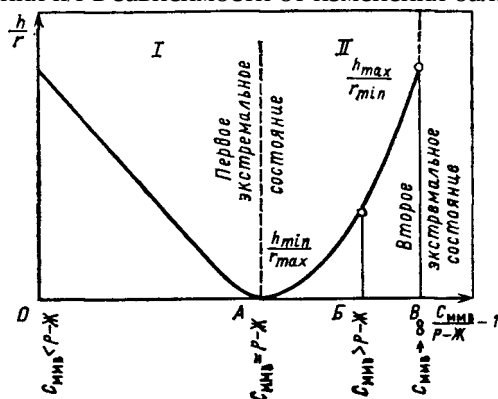
$$\Delta h = -(h_{\text{max}} - h_{\text{min}}).$$

3. $C_{\text{ММВ}} < P - Ж$; при этом r растет и h уменьшается, т. е. происходит агрегирование надмолекулярной структуры.

4. $C_{\text{ММВ}} > P - Ж$; в этом случае происходит дезагрегирование надмолекулярной структуры.

На рис. 20 приведены динамика отношения h/r в зависимости от изменения баланса сил в нефтяной дисперсной системе. По мере увеличения $C_{\text{ММВ}}$ относительно $P - Ж$ в нефтяной дисперсной системе изменяются размеры радиуса ядра и толщины адсорбционно-сольватного слоя экстремальным образом. На участке ОА отношение h/r имеет отрицательное значение, поскольку $C_{\text{ММВ}}/P < 1$ (h — уменьшается), что указывает на процесс агрегирования, в то время как на участке АВ отношение h/r имеет положительное значение (h растет). Таким образом, регулируя баланс сил (соотношение $C_{\text{ММВ}}/(P - Ж) - 1$), можно в широких пределах изменять геометрические размеры (r и h) сложной структурной единицы, степень упорядоченности молекул в ней и существенно влиять на кинетику технологических процессов дисперсных систем.

Рис. 20. Динамика изменения отношения h/r в зависимости от изменения баланса сил $C_{\text{ММВ}}/(P - Ж) - 1$:



I — область агрегирования; II — область дезагрегирования

Реальные соединения, содержащиеся в нефти, могут образовывать ядра различной степени дисперсности и упорядоченности, что позволяет зафиксировать неупорядоченную структуру даже у легко кристаллизующихся соединений. В результате может быть получен даже из легко

кристаллизующихся соединений как полностью аморфный нефтепродукт, так и нефтепродукт с преимущественно кристаллической структурой.

Переход нефтяной системы из неравновесного в равновесное состояние называется релаксацией. От релаксационных явлений в значительной мере зависит степень упорядочения ядер ССЕ. В целом релаксационные явления в ядре ССЕ зависят, кроме степени регулярности строения исходных соединений, от их размера (молекулярной массы), температуры, скорости ее изменения и других факторов.

Вполне понятно, что соединения с малыми по размеру и малоразветвленными звеньями в ядре придут к равновесию быстрее, чем соединения из более разветвленных звеньев и имеющие большую молекулярную массу. На релаксационное поведение, как следует из сказанного, оказывает влияние полярность соединений. Чем выше полярность соединений, тем больше энергия ММВ, отрицательно влияющая на скорость достижения равновесия.

Температура в нефтяных системах сложным образом сказывается на релаксационных явлениях. Для соединений, имеющих низкую температуру плавления, с повышением температуры в системе увеличивается подвижность молекул и скорость перехода из неравновесного состояния в равновесное.

При формировании дисперсных структур с понижением температуры релаксационные явления протекают медленнее; особенно в структурах, в которых соединения имеют пространственное расположение структурных звеньев.

Таким образом, в зависимости от размеров, состояния и природы структур, температуры и других факторов времена релаксации различаются существенно. Для структур с малой вязкостью дисперсионной среды времена релаксации незначительны ($10^{-8} - 10^{-10}$ с). С повышением молекулярной массы соединений, переходом из жидкого в вязкотекучее, эластичное и твердое состояния времена релаксации увеличиваются. Большое влияние релаксационные явления оказывают на процессы стеклования и кристаллизации нефтепродуктов. Релаксационные явления оказывают влияние не только на упорядоченность, но и на форму ССЕ. Например, формы пор в вязкой среде принимают причудливые очертания.

Таким образом, регулируя внешними воздействиями баланс сил в НДС, можно в широких пределах изменять размеры (г и h) ССЕ и степень упорядоченности молекул в ней и существенно влиять на качество получаемых нефтепродуктов, на степень их кристалличности, что весьма важно при решении прикладных задач.

Вопросы и задания

1. Действие баланса сил в нефтяной системе на размеры составных частей ССЕ.
2. Влияние внешних воздействий на количества и размеры ССЕ.
3. Условие энергетического равновесия между фазами и следствия вытекающие из него.
4. Динамика изменения отношения h/г в зависимости от изменения баланса сил.
5. Переход нефтяной системы из неравновесного в равновесное состояние.
6. Факторы влияющие на релаксационные явления НДС.

Список литературы:

1. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2009. - 336 с. : ил., рис.
2. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1): Учебное пособие – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 109 с.
3. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы.- М.: Химия, 1990. - 224 с.
4. Капустин В.М., Сюняев З.И. Дисперсные состояния в каталитических системах нефтепереработки. - М.: Химия, 1992. – 160 с.
5. Макарова, Л. Б. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для вузов / Л. Б. Макарова ; Моск. гос. ун-т прикладной биотехнолог., кафедра химии пищи. – М. : МГУПБ, 2001. – 140 с.

Практическое занятие № 3.

Влияние физических процессов на химические превращения и свойства НДС

Цель: Приобретение знаний и умений о нефтяной системе как многокомпонентной смеси, которая может проявлять в зависимости от внешних условий свойства как молекулярного раствора так и дисперсной системы и применении полученных знаний и умений в дальнейшей производственной и исследовательской деятельности бакалавра.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать влияние физических процессов на химические превращения и свойства НДС;

Умения: уметь использовать влияние физических процессов на химические превращения и свойства НДС при проектировании и эксплуатации технологического оборудования;

Компетенции или их части:

- Способен обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья. ПК-1

- Способен обеспечить документационное сопровождение разработки и внедрения мероприятий по повышению эффективности технологического процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-2)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, помогут при решении задач интенсификации химико-технологических процессов.

Теоретическая часть

Влияние физических процессов на химические превращения и свойства НДС

Химические превращения в НДС в определенной степени обусловлены физическими процессами, происходящими на поверхности ядра ССЕ. Ю. С. Липатовым и его школой показано экстремальное изменение толщины адсорбционно-сольватного слоя эпоксидной смолы ЭД-5 в растворе диметилформамида на поверхности частиц стеклянного порошка. Адсорбционно-сольватный слой, как реально существующий объект, обладает толщиной и характеризуется поверхностной энергией, значение которой в зависимости от природы веществ и толщины слоя может колебаться в широких пределах. Под действием поверхностной энергии адсорбционно-сольватного слоя соединения, находящиеся в нем, испытывают напряженное состояние, что обуславливает особенности химических превращений в НДС при соответствующих условиях.

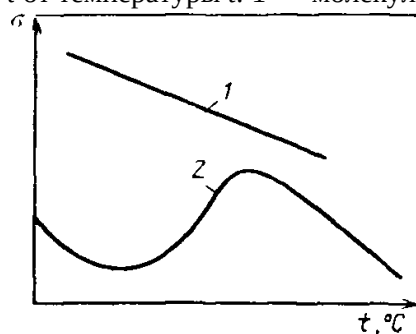
Процессы формирования из молекул дисперсных частиц Х. Элиас предлагает называть мультимеризацией, которая может протекать с образованием обратимых ассоциатов (ассоциирование) или получением агрегатов в результате необратимых химических изменений (агрегирование). Общим для процессов мультимеризации является формирование в результате флуктуационных процессов либо в объеме нефтяной системы, либо на поверхности (например, катализатора) ССЕ с адсорбционно-сольватным слоем, расположенным на поверхности ядра или внутри него (на поверхности поры).

На химические явления в нефтяных системах существенное влияние оказывает соотношение объемной энергии ядра A_0 и поверхностной энергии адсорбционно-сольватного слоя A_n . В растворах и твердых сплошных телах $A_0/A_n \rightarrow \infty$, т. е. свойства системы обуславливаются в основном свойствами молекул в объеме, которые на различных участках объема одинаковы.

Иначе обстоит дело в НДС. В этом случае A_0/A_n имеет конечное значение и на свойства дисперсных систем (в том числе на химические свойства) существенное влияние начинает оказывать энергия поверхностных центров, обусловленных действием ван-дер-ваальсовых сил и наличием на поверхности различного рода химических «дефектов» — свободных радикалов, функциональных групп или, иными словами, неоднородностей поверхности. Изменение отношения A_0/A_n в зависимости от h/γ как известно, носит экстремальный характер. На рис. 52 показана динамика поверхностного натяжения и изобары адсорбции для молекулярной жидкости (кривая 1) и НДС (кривая 2) в зависимости от температуры. Видно, что с изменением температуры поверхностное натяжение для молекулярных жидкостей ($A_0/A_n \rightarrow \infty$) изменяется монотонно, в то время как динамика поверхностного натяжения для НДС ($A_0/A_n \rightarrow 0$) носит экстремальный характер. Такой же экстремальный характер имеет адсорбция на поверхности твердых тел (рис. 53): при низких температурах наблюдается физическая адсорбция, при высоких — активированная адсорбция. Оба эти процесса обычно разделены промежуточной областью, которая характеризуется увеличением количества адсорбированного вещества. Для каждой температуры характерно равновесное количество адсорбированного вещества с соответствующим значением

толщины h . Вполне естественно, такое сложное изменение энергетических параметров ССЕ от внешних воздействий влияет не только на их адсорбционный потенциал, но и на особенности химического поведения.

Рис. 52. Зависимость поверхностного натяжения σ от температуры t : 1 — молекулярный раствор; 2 —



нефтяная дисперсная система

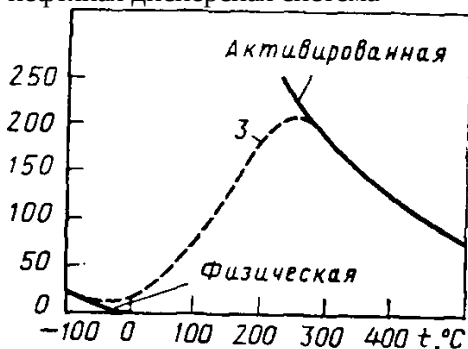


Рис. 53. Изобара адсорбции оксида углерода палладием

Активированная адсорбция молекул приводит к искажению их конфигурации, деформации и тем самым повышению их реакционной способности. В результате энергия активации диссоциации активированных молекул оказывается меньше, чем энергия активации диссоциации молекул в объеме. Поэтому молекулы обладают различной склонностью к химическим превращениям.

Химические процессы, происходящие в НДС, более интенсивно реализуются в адсорбционно-сольватном и межфазном слоях, чем в объеме. Глубина и селективность протекающих процессов зависят от природы и протяженности активной зоны (толщины адсорбционно-сольватного и межфазного слоев), которые поддаются управлению внешними воздействиями. Наиболее перспективным и не требующим значительных затрат способом управления протяженностью активной зоны на поверхности ССЕ и межфазного слоя является компаундирование (составление композиции) сырья из продуктов различного происхождения (в определенном соотношении) и одновременное введение в композицию различных добавок (в оптимальном соотношении). Оптимальные соотношения компонентов сырья и добавок могут быть выявлены в лабораторных условиях по экстреграммам. Вероятно, максимальной эффективностью будут характеризоваться добавки композиционного состава, проявляющие синергический эффект.

Продукты реакции из адсорбционно-сольватного слоя могут освобождаться двумя путями: в результате деструкции снижаются силы межмолекулярного взаимодействия продуктов реакции, и они покидают самопроизвольно адсорбционно-сольватный слой, освобождая место

новым порциям молекул исходного сырья;

при формировании высокомолекулярных соединений в адсорбционно-сольватном слое необходимо слияние ядер ССЕ, снижение поверхностного натяжения и освобождение таким образом продуктов реакции из связанного состояния.

Принципиально интенсификация химико-технологических процессов может быть реализована на поверхности ядра ССЕ в любом его агрегатном состоянии, но ощутимый эффект достигается тогда, когда ядро находится в ассоциированном (жидкие катализаторы) и особенно в агрегированном (твердые катализаторы) состоянии.

В качестве примера использования жидкого катализатора можно привести процесс алкилирования — присоединение олефина к изоалкану. В процессе контакта жидкого композиционного сырья (6—7 моль изобутана на 1 моль олефина) с кислотой (серной, фтористоводородной) формируется дисперсная система. Ядром ССЕ является ассоциат кислоты,

на поверхности которого формируется адсорбционно-сольватный слой из композиционного сырья, где и реализуется процесс алкилирования при температуре $0 - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давления $0,3 - 1,0\text{ МПа}$. В дальнейшем по мере достижения необходимой глубины алкилирования дисперсные частицы коалесцируют друг с другом, алкилат (широкая бензиновая фракция) образует макрофазу, происходит расслоение системы на фазы — продукты алкилирования и отработанная кислота. Вполне естественно, что результат процесса алкилирования существенно зависит от дисперсности частиц, регулируемой перемешиванием компонентов реакционной смеси и введением в систему добавок, в качестве которых часто используют поверхностно-активные вещества.

В. П. Овсянниковым показано, что основным фактором при формировании алкилированных продуктов является образование дисперсий, обуславливающих каталитическую активность дисперсных систем в процессе алкилирования. Совместное действие гидродинамического фактора (скорость вращения вала мешалки — 30000 ч^{-1}) и добавок (ОП-7, ОП-10, ЧАС $\text{C}_7 - \text{C}_9$, фракции СЖК $\text{C}_7 - \text{C}_9$) существенно влияет на межфазную поверхность и результаты процесса алкилирования.

Аналогичные явления происходят и на поверхности твердых катализаторов при контакте с реагентами. Химизм каталитических превращений (в том числе гидрогенизационных) углеводородов нефти, сопровождающихся изменением их молекулярной структуры, изучен достаточно подробно. Однако убедительная интерпретация данных многочисленных исследований только на основе решающей роли химических превращений невозможна без учета представлений об их физических превращениях, которым до сих пор уделялось значительно меньше внимания.

К физическим превращениям компонентов нефтяного сырья при каталитических процессах относятся следующие: образование и сосуществование при температурах каталитического крекинга на поверхности катализатора, и в некоторых случаях в объемной фазе, НДС типа жидкостной, газожидкостной эмульсий и пены;

влияние геометрических размеров и свойств образовавшихся НДС на конечные результаты процесса, например устойчивость и продолжительности жизни газожидкостной эмульсии или пены на распределение углеводородов между жидкой и газовой фазами, а следовательно, на выход и качество продуктов; установление адсорбционно-десорбционного равновесия между исходными и конечными продуктами реакции в активных зонах пор твердых катализаторов. Контакты поверхности катализатора с нефтяными системами, находящимися в молекулярном или дисперсном состоянии, по-разному влияют на результаты процесса.

О превращениях модельных соединений на поверхности катализатора можно судить, применяя метод масс-спектральной термической десорбции, разработанный в работе. На рис. 54 приведены результаты превращения изопропилбензола при разных температурах на поверхности цеолита и катализатора РГЦ-6Ц ($65,4\text{ \% Al}_2\text{O}_3$, $27,9\text{ \% SiO}_2$, $1,5\text{ \% Na}_2\text{O}$, $5,2\text{ \% P}_2\text{O}_5$).

Экстремальное изменение выхода основных продуктов реакций в зависимости от температуры подтверждает значительную роль физических явлений при химических превращениях. Изменением состава катализаторов, введением добавок на стадии их получения достигается регулирование удельной поверхности и объемной энергии дисперсных частиц катализатора, внешними воздействиями соотношение этих энергий на различных стадиях получения катализатора может быть изменено экстремальным образом, в результате чего на дисперсных частицах образуются адсорбционно-сольватные слои различной толщины, сказывающиеся определенным образом на результатах превращения модельных смесей. Экстремальный выход продуктов превращения подтверждается и при гидрогенизации индивидуальных соединений, модельных смесей углеводородов и серо-органических соединений на поверхности промышленного алюмокобальтмолибденового катализатора $4,5\text{ \% CoO}$, $12,5\text{ \% MoO}_3$ имеющего насыпную массу 640 кг/м^3 и удельную поверхность $100\text{ м}^2/\text{г}$, а также на лабораторных образцах катализатора, изготовленных К. Н. Мамаевой.

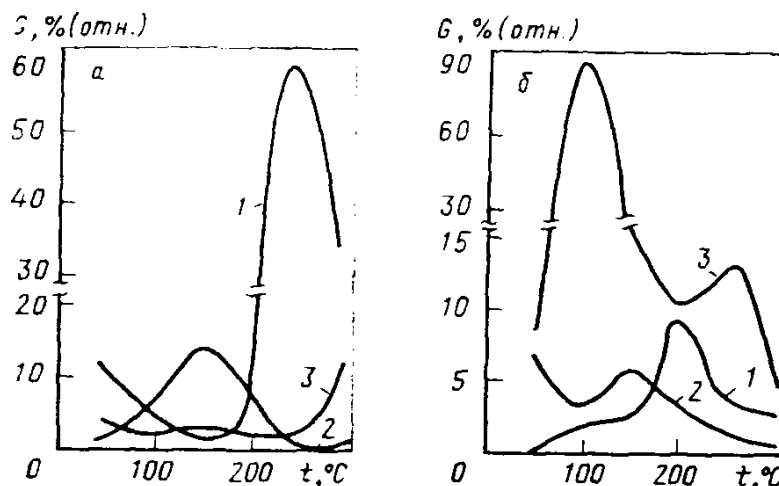


Рис. 54. Зависимость выхода бензола (1), изопропилбензола (2) и фенола (3) в процессе масс-спектральной термической десорбции с цеолитом (а) и с РТС-64 (б) от температуры t

На рис. 55 приведены результаты изменения превращения стирола ($C_5H_6CH=CH$) на поверхности катализатора в зависимости от температуры. Результаты процесса могут быть изменены введением в состав дисперсной фазы или дисперсионной среды добавок. На рис. 56 показано влияние на степень превращения стирола добавок различных элементов в катализатор. При разных температурах из-за экстремального изменения удельной поверхностной энергии катализатора степень превращения изменяется также экстремально. При средних температурах (около 400 °C) степень превращения не очень высока, но процесс протекает весьма интенсивно. В промышленных условиях в настоящее время процесс гидроочистки осуществляют обычно при 380 – 420 °C.

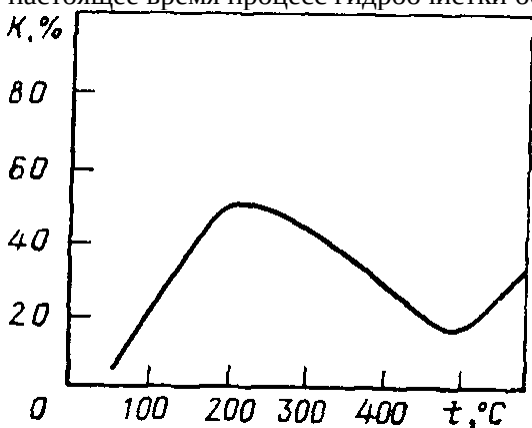


Рис. 55. Зависимость степени превращения K стирола от температуры t

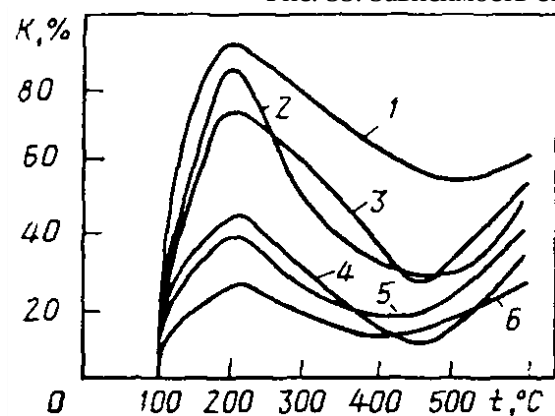


Рис. 56. Зависимость степени превращения K стирола от температуры t на катализаторах, содержащих 10^{-3} % (мас.):

1 — кобальта; 2 — железа; 3 — меди; 4 — кальция; 5 — рубидия; 6 — скандия

В работах для индивидуальных соединений, модельных смесей и реальных систем при добавке в них различных соединений получены данные о существенном влиянии на степень их превращения состава дисперсионной среды. Ниже показано, как влияет природа добавок

индивидуальных соединений на гидрогенолиз тиофена [температура — 400 °С, состав смеси, % (мас.) 45,2 — тиофена, 54,8 — углеводорода] на промышленном алюмокобальтмолибденовом катализаторе:

	Чистый тиофен	Тиофен + н-октан	+ Тиофен + бензол	+ Тиофен + + цикло- гексан	Тиофен + + стирол
Степень гидрогено-лиза тиофена, % (мас.)	51,1	31,2	31,8	46,5	90,5

Результаты лабораторных исследований нашли подтверждение при реализации промышленного процесса гидроочистки дизельного топлива в присутствии добавок в нем бензинового отгона смолы пиролиза. Для исследований использовали дизельное топливо (фракция 190 – 360 °С, содержание серы = 1,2 % мас., йодное число — 3,5 г. I₂/100 г.), в качестве добавки

— бензиновый отгон смолы пиролиза (фракция 70 – 146 °С, содержание серы = 0,065 % мас., йодное число — 85,4 г. I₂/100 г.). Содержание бензинового отгона смолы пиролиза в дизельной фракции варьировалось от 0,5 до 5 % (мас.).

ТАБЛИЦА 18 Изменение содержания серы и степени обессеривания топлива от количества добавки

Показатель	Содержание добавки, % (мас.)					
	0	0,5	1,5	2,0	3,0	5,0
Температура процесса 360°С						
Содержание серы, % (мас.)	0,20	0,14	0,12	0,10	0,092	0,096
Степень обессеривания дизельного топлива	84,1	88,9	90,5	92,1	92,7	92,4
Температура процесса 370°С						
Содержание серы, % (мас.)	0,16	0,127	0,10	0,07	0,063	0,065
Степень обессеривания дизельного топлива	87,3	89,9	92,1	94,5	95,0	94,0

Из данных, приведенных в табл. 18, следует, что остаточное содержание серы и степень обессеривания дизельного топлива в зависимости от количества добавки проходит через экстремум, хотя и маловыраженный. Повышение температуры и количества добавки (до 3 % мас.) увеличивает степень обессеривания дизельного топлива, в результате чего снижается остаточное содержание серы в нем, или при сохранении остаточного содержания серы в дизельном топливе можно повысить производительность установки. Стимулирование химических превращений на стадии физических превращений может быть реализовано и при осуществлении каталитических процессов. Сырьем каталитических процессов являются бензиновые и дизельные фракции, вакуумные дистилляты и мазуты, существенно различающиеся по содержанию ПАВ естественного происхождения, а следовательно, и по склонности к образованию НДС в условиях процесса. Естественными ПАВ в сырье каталитического крекинга являются карбоновые кислоты, содержание которых в керосиновой фракции может достигать десятых долей процента и увеличиваться до 1,0 %) по мере перехода к более тяжелым фракциям. Поверхностно-активными свойствами обладают полициклические ароматические углеводороды, смолы и асфальтены, которые могут содержаться в сырье каталитического крекинга. Различия в склонности к межмолекулярным взаимодействиям компонентов нефтяного сырья сохраняются до высоких температур (500 °С и выше) и являются причиной достаточно длительного существования жидкостных эмульсий. Представляется возможным регулирование ММВ введением добавок. Экспериментально установлена эффективность таких активирующих добавок, как асфальтены, крекинг-остатки, экстракты, тяжелые газойли каталитического крекинга и другие побочные продукты нефтепереработки и нефтехимии.

Вследствие увеличения продолжительности жизни газожидкостной эмульсии и пены при введении активирующих добавок углеводороды сырья перераспределяются. Это выражается в концентрировании в адсорбционно-сольватных слоях, обладающих поверхностно-активными свойствами серо-, азот-, кислород- и металлоорганических соединений. Последние отрицательно влияют на активность катализатора, вызывая его закоксовывание. В присутствии активирующих добавок большая часть таких соединений удаляется с поверхности катализатора вместе с пеной. В

результате на поверхность катализатора попадает сырьё, в значительной степени освобожденное от нежелательных соединений. Под действием адсорбционного поля пор на поверхности катализатора реализуется фазовый переход типа пар — жидкость с образованием нового адсорбционного слоя. Экспериментальные лабораторные исследования и опытно-промышленные испытания показывают эффективность введения в систему добавок.

Аналогия в поведении гидрогенизационных и каталитических процессов и связь их с физическими явлениями (адсорбция) на поверхности катализаторов позволяют обосновать новое научно-прикладное направление — физико-химическую технологию каталитических процессов.

Вопросы и задания

1. Понятие мультимеризации.
2. Влияние соотношения объёмной энергии ядра и поверхностной энергии адсорбционно-сольватного слоя на физические свойства и адсорбирование растворов и НДС.
3. Протекание химических процессов в НДС.
4. Пути освобождения продуктов реакции адсорбционно-сольватного слоя.
5. Интенсификация химико-технологических процессов с позиции НДС.
6. Физические превращения компонентов нефтяного сырья при каталитических процессах с позиции ФХНДС.
7. Стимулирование химических превращений на стадии физических превращений при осуществлении каталитических процессов.

Список литературы:

1. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1): Учебное пособие – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 109 с.
2. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы.- М.: Химия, 1990. - 224 с.
3. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия : учебник для бакалавров / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. - 6-е изд. - Москва : Юрайт, 2012. - 443, [1] с. : ил., табл. ; 22см. - Гриф: Рек. МО
4. Макарова, Л. Б. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для вузов / Л. Б. Макарова ; Моск. гос. ун-т прикладной биотехнолог., кафедра химии пищи. – М. : МГУПБ, 2001. – 140 с.

Практическое занятие № 4.

Механическая прочность и однородность нефтяных дисперсных структур

Цель: Приобретение знаний и умений о нефтяной системе как многокомпонентной смеси, которая может проявлять в зависимости от внешних условий свойства как молекулярного раствора так и дисперсной системы и применении полученных знаний и умений в дальнейшей производственной и исследовательской деятельности бакалавра.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать физическую основу механической прочности НДС;

Умения: уметь использовать особенности формирования механической прочности НДС при проектировании и эксплуатации технологического оборудования;

Компетенции или их части:

- Способен обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья. ПК-1

- Способен обеспечить документационное сопровождение разработки и внедрения мероприятий по повышению эффективности технологического процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-2)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при дальнейшей производственной деятельности бакалавров при регулировании качества выпускаемой продукции и поддержании нормального технологического режима.

Теоретическая часть

Механическая прочность и однородность нефтяных дисперсных структур

Нефтяные дисперсные структуры могут изменять объем и форму в результате воздействия внешних сил, к которым могут быть отнесены механические напряжения, тепловые и химические (кислоты, щелочи, растворители, активные газы) воздействия. Ниже рассматриваются вопросы, связанные с механической прочностью дисперсных структур. Под действием механических напряжений нефтяная дисперсная структура способна к течению, но с различной скоростью. Текучесть (пластичность) дисперсных систем — величина обратно пропорциональная коэффициенту внутреннего трения (вязкости). Поэтому переход нефтяной системы из одного состояния в другое (молекулярный раствор, золь, гель) изменяет вязкость и соответственно ее способность к течению, выраженную с помощью различных количественных характеристик.

Под механической прочностью или прочностью понимают способность нефтяной дисперсной структуры сопротивляться разрушению (нарушению сплошности структуры и разделению ее на куски), происходящему в результате механического напряжения (сжатие, изгиб, растяжение). Для количественной оценки прочности введены такие характеристики, как предел прочности или разрушающее напряжение (σ_p — значение напряжения, при котором в данных условиях происходит разрушение образца) и максимальная деформация (ϵ_p), развивающаяся к моменту разрыва, и др. Значения этих величин зависят от природы и типа нефтяной дисперсной структуры, ее дисперсности и величины внешнего воздействия.

Для нефтяной дисперсной структуры (кристаллических парафинов) наблюдается два основных вида разрыва: хрупкий и пластический, различающиеся скоростью и величиной деформации. При хрупком разрыве сечение образца до и после разрыва примерно одно и то же в отличие от пластического разрыва, сопровождающегося сужением сечения образца. При хрупком разрыве происходит диспергирование вещества. Поэтому в ряде случаев для оценки механической прочности хрупких нефтяных дисперсных структур P используют работу (A), необходимую для создания единицы вновь образованной поверхности раздела S : $P = dA/dS$.

На основе прочности фазовых контактов с валентными связями и межмолекулярных взаимодействий представляется возможным теоретически рассчитать прочность твердых тел. Однако, это весьма сложная задача, так как результаты расчета сильно искажаются из-за наличия дефектов, пористости и других причин. Предполагая, что твердое тело является совокупностью двух сред — идеально-упругой, которая подчиняется закону Гука о пропорциональности деформации приложенному напряжению, и вязкой, которая подчиняется закону Ньютона, — Максвелл предложил релаксационную теорию твердых тел, в соответствии с которой напряжение σ_p зависит от деформации ϵ_p и скорости деформации ($d\epsilon_p/dt$):

$$d\sigma/dt = K_0(d\epsilon_p/dt)(\sigma_p/T_p),$$

где K_0 — модуль упругости; T_p — время релаксации или период времени, в течение которого напряжение уменьшается в «е» раз («е» = 2,7183).

При воздействии внешнего напряжения на твердое тело, находящееся в равновесном состоянии (минимум свободной энергии), происходит увеличение свободной энергии, которая является функцией формы тела. Для того, чтобы тело перешло под действием напряжения в новое равновесное состояние (с новым минимумом свободной энергии), оно должно изменить свою структуру и форму, т. е. срелаксировать. Для многих тел, в том числе и для нефтяных дисперсных структур, времена релаксации весьма значительны.

Исходя из теоретических предположений расчетным путем установлено, что прочность твердых тел, в которых действуют ван-дер-ваальсовы силы примерно в 50—100 раз меньше, чем для тел, в которых взаимодействия основаны на валентных связях. Приближенная оценка прочности фазовых контактов в процессе коксования нефтяного сырья основывается на следующих представлениях: взаимодействие частиц мезофазы развивается постепенно от коагуляционных контактов к фазовым с последующим образованием коксового скелета. Оценка прочности коагуляционного контакта, образованного в результате действия дальнедействующих сил, между двумя частицами, соприкасающимися острыми ребрами с радиусами кривизны порядка микрон $p_1 = (A^*r)/(12h^2)$ (A^* — сложная константа Гамакера с учетом среды, r — радиус кривизны, h — расстояние между частицами) дает величину $p_1 \lesssim 10^{-8}H$.

Прочность фазовых контактов обусловлена валентными связями. Прочность точечного контакта, когда достигнуто непосредственное соприкосновение частиц и образовано лишь несколько валентных связей n рассчитывается по формуле:

$$p_1 \approx n\bar{b}^2\bar{e}^2$$

где $\bar{e}$ — заряд электрона; $\bar{b}$ — характерное межатомное расстояние.

Фазовый контакт реализуется на значительно большей площади ($n \approx 10$ атомных ячеек), «соединительный» мост между частицами уже образован $n \cdot 10^2$ и более валентных связей и

$$p_1 \approx n \cdot 10^2 \cdot \frac{\bar{e}^2}{b^2} \geq 10^{-6}H.$$

В практике для оценки прочностных свойств нефтяных дисперсных структур применяют условные методы, которые стандартизированы в СССР и других странах.

Для дисперсных, структур, сформированных физическими связями, характерно определение прочности методами пенетрации, определение модуля сдвига (жесткости) отношением величины усилия сдвига, приходящегося на единицу площади поперечного сечения образца, к углу сдвига, определение изгибаемости и т. д. Установлено, что на прочностные свойства нефтяных дисперсных структур оказывают влияние химический состав, структура и дисперсность элементов структуры дисперсной фазы, а также содержание легкоплавких соединений. Прочностные свойства нефтяной дисперсной структуры весьма чувствительны к температуре, что и следует из данных, приведенных ниже для парафина с $t_{пл} = 57 - 60$ °С:

Температура, °С	25	35	40
Модуль сдвига, $10^4 \cdot \text{Н/м}^2$	—	4,90	0,54
Пенетрация, $\text{мм} \cdot 10^{-1}$	15	27	60

Особое значение механические свойства имеют для нефтяных дисперсных структур, сформированных на основе химических связей (нефтяных коксов). Механические свойства характеризуют работоспособность нефтяных коксов и изготовленных из них изделий. Нефтяные коксы различного происхождения, особенно изделия из них, в связи со специфичностью структуры разрушаются по определенным, характерным для данного углеродистого вещества участкам, обладающим наименьшим сопротивлением разрыву. В связи с этим важным свойством углеродистого вещества, как и любого твердого тела, является сопротивление разрушению. До наступления разрушения углеродистых веществ наблюдается более или менее широкая область упругих и необратимых пластических деформаций. При упругой деформации после снятия внешних сил тело принимает прежнюю форму, в то время как при пластической деформации его размеры и даже свойства изменяются.

Для оценки поведения коксов при гидрорезке, хранении, транспортировании, дроблении и использовании в промышленности важно знать такие его свойства, как механическая прочность, коэффициент упругого расширения, коэффициенты релаксации и прочности частиц и их изменения в процессе термообработки.

Механическая прочность кускового кокса определяется чаще всего методом раздавливания или толчения. Испытанию на раздавливание обычно подвергают образцы—кубики размером $40 \times 40 \times 40 \text{ см}^3$. Поверхность кубиков должна быть отполированной и без трещин. Механическая прочность на раздавливание представляет собой отношение приложенной нагрузки к площади поперечного сечения кубика. Она зависит от макроструктуры кокса (пористости), которая, в свою очередь, определяется режимом коксования. С увеличением пористости механическая прочность на раздавливание снижается. При пористости около 62 % она составляет всего 1,5 МПа, а при пористости около 37 % равна 8 МПа.

Макро- и микроструктура, обуславливающие механическую прочность нефтяных коксов, оказывают решающее влияние на степень интенсивности их измельчения. При дроблении коксы разрушаются в основном вдоль волокон и по границам различной волокнистости, отличающейся от участков точечной структуры большей упругостью и твердостью. Поскольку доли волокнистой и точечной структуры в различных нефтяных коксах существенно различаются, степень их измельчения будет неодинаковой.

Коэффициент упругого разрушения $K_{y.p}$ характеризует упругие свойства кокса после снятия нагрузки. В связи с тем что упругие свойства коксов определяют в последующем структуру и качество электродов, коэффициент упругого расширения для различных коксов имеет непосредственно практическое значение.

Коэффициент упругого расширения находят следующим образом. Определенное количество кокса после размельчения до стандартных размеров частиц высыпают в специальную матрицу и прессуют. По достижении требуемого удельного давления измеряют высоту h_1 спрессованного столбика кокса. Испытание при этом давлении продолжается 5 мин. Затем давление полностью снимают и снова измеряют высоту h_2 спрессованного столбика кокса. Коэффициент упругого расширения рассчитывают по формуле (в %):

$$K_{y.p} = (h_2 - h_1)/h_1 \cdot 100.$$

Коэффициент упругого расширения является показателем растрескиваемости электродов в эксплуатационных условиях. Известно, что при $K_{y.p}$ не более 7—8 % прессованные изделия не растрескиваются; при больших значениях этого коэффициента происходит расслоение изделия с образованием трещин. Поэтому, если требуется изготовление однородной электродной продукции, то смешение коксов, значительно различающихся по не допускается.

Коэффициент релаксации характеризует пластические свойства кокса, которые являются проявлением внутреннего трения, возникающего в результате перемещения вещества под нагрузкой. Коэффициент релаксации определяют на том же приборе, что и $K_{y.p}$ с тем отличием, что после создания необходимого внешнего давления на столбик кокса пуансон фиксируется в определенном положении в течение 5 мин. За это время в результате течения вещества под нагрузкой происходит перераспределение уплотненных частиц кокса, сопровождающееся снижением давления внутри столбика кокса, которое и регистрируется в конце опыта. Коэффициент релаксации рассчитывают по формуле (в %):

$$K_{\text{рел}} = (P_1 - P_2)/P_1 \cdot 100,$$

где P_1 — начальное давление на столбик кокса; P_2 — конечное давление, которое устанавливается в массе кокса в течение 5-минутной выдержки под нагрузкой.

Чем выше коэффициент релаксации коксов, тем лучше качество (выше однородность и плотность) изготовленной из них электродной продукции. Коэффициент релаксации зависит как от качества кокса, так и от удельного давления, при котором определен этот показатель. При давлении 20 МПа в зависимости от качества сырья, по данным А. Ф. Красюкова, нефтяные коксы имеют коэффициент релаксации от 4,5 до 10 %. Повышение давления прессования до 100 МПа приводит к снижению $K_{\text{рел}}$ до 2,5—6,0 %. Поэтому при изготовлении прессованной электродной продукции необходимо учитывать удельное давление прессования и подбирать кокс с соответствующей оптимальной релаксацией при этих условиях.

Вопросы и задания

1. Механическая прочность НДС.
2. Количественная оценка прочности НДС.
3. Виды разрывов НДС.
4. Релаксация твёрдых тел по Максвеллу.
5. Прочность фазовых контактов.

6. Факторы влияющие на прочностные свойства НДС.
7. Значение механических свойств для нефтяных дисперсных структур, сформированных на основе химических связей (нефтяных коксов).
8. Упругие свойства кокса.
9. Пластические свойства кокса.

Список литературы:

1. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2009. - 336 с. : ил., рис.
2. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти: Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998.- 448 с.
3. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы.- М.: Химия, 1990. - 224 с.
4. Макарова, Л. Б. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для вузов / Л. Б. Макарова ; Моск. гос. ун-т прикладной биотехнолог., кафедра химии пищи. – М. : МГУПБ, 2001. – 140 с.

Практическое занятие № 5.

Основы физико-химической технологии нефти

Цель: Приобретение знаний и умений о нефтяной системе как многокомпонентной смеси, которая может проявлять в зависимости от внешних условий свойства как молекулярного раствора так и дисперсной системы и применении полученных знаний и умений в дальнейшей производственной и исследовательской деятельности бакалавра.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать основы физико-химической технологии нефти;

Умения: уметь использовать основы физико-химической технологии нефти при проектировании и эксплуатации технологического оборудования;

Компетенции или их части:

- Способен обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья. ПК-1

- Способен обеспечить документационное сопровождение разработки и внедрения мероприятий по повышению эффективности технологического процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-2)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при написании дипломной работы бакалавра, и при дальнейшей их производственной деятельности для интенсификации и оптимизации производственных процессов и улучшения качества выпускаемой продукции.

Теоретическая часть

Основы физико-химической технологии нефти

В процессе перемещения нефтяного сырья в гранулированных породах-коллекторах, пустоты которых представлены межзерновыми порами, большое значение имеют поверхностные явления. По мере транспорта нефти и газа, в процессе хранения и переработки, а также потребления товарных нефтепродуктов происходят многократные фазовые переходы. В некоторых случаях фазовые переходы сопровождают добыча, транспорт нефти, в других случаях

— переработка нефти, потребление топлив и масел — являются основой процесса.

Физико-химическая технология нефти — это совокупность физических и химических методов воздействия на нефтяное сырье с целью изменения его состояния, состава и свойств в процессе его перемещения в пласте, транспорта на дневную поверхность, подготовки и транспорта к потребителю и получения и потребления товарной продукции.

В настоящее время существует два подхода к технологии нефти. Исторически первый подход к технологии нефти базируется на нерегулируемых ММВ и фазовых переходах. В ее основе лежат теоретические представления о нефтях, как о молекулярных растворах. Технические расчеты и реализация вышеуказанных технологических процессов в настоящее время осуществляется именно с позиции таких представлений. Другими словами, начальные стадии фазовых переходов — возникновение и последующий рост различных типов ССЕ. исследователями во внимание не принимаются. Прикладной стороной теории нерегулируемых фазовых переходов является обычная, ныне существующая химическая технология. Применение обычной технологии позволяет иметь коэффициенты нефтеотдачи в пределах 15—50%. конденсатоотдачи 20—80%, а газоотдачи 70—90%, глубину переработки нефти на уровне 50— 60%. Принципиально возможно повышение вышеуказанных коэффициентов и при применении обычной технологии. Однако это требует для неподготовленного к фазовым переходам сырья воздействия жестких условий (перегрев или переохлаждение сырья, низкие или высокие давления и др.). Другими словами, для достижения повышенных коэффициентов нефтеотдачи и глубины переработки нефти требуются силовые приемы, значительные капитальные затраты, поэтому такую технологию еще называют силовой.

Второй подход базируется на теории регулируемых внешними воздействиями ММВ и фазовых переходов, которая является научной основой физико-химической технологии нефти.

Интенсивное развитие научно-технической революции за последние 40—50 лет вызвало к жизни ряд прикладных отраслей знаний, появившихся на стыке различных фундаментальных наук. К числу их относится и физико-химическая технология нефти, опирающаяся на такие науки как органическая, физическая и коллоидная химия. Целенаправленно положения физико- химической технологии нефти были применены на практике в 1967 г.. В физико-химической

технологии нефти научно обосновываются способы добычи, получения и применения нефтяных систем, в основе которых лежат регулируемые внешними воздействиями межмолекулярные взаимодействия и фазовые переходы. Целью физико-химической технологии нефти является достижение максимальных выходов, улучшение качества нефтепродуктов и улучшение технико-экономических показателей процессов. В физико-химической технологии нефти обосновываются технологические приемы воздействия на нефтяные системы. Эффективность этих приемов зависит от ряда факторов.

Качество сырья. Важное значение для фазообразования имеет наличие в сырье низкомолекулярных (газы) и высокомолекулярных (асфальтены, высокомолекулярные алканы) фазооб-разующих компонентов.

Поскольку содержание и отношение фазообразующих компонентов в природном сырье, да и в продуктах его переработки находится не в оптимальном соотношении, то нефтяное сырье надлежащим образом не подготовлено к фазообразованию. Подготовка сырья производится одним из следующих способов или их сочетанием:

смешением различных видов сырья для повышения его транспортабельности и оптимизации технологии переработки (приготовление композиционной смеси). На рис. 66 показаны экстремальные изменения устойчивости против расслоения смеси нефтей и газоконденсатов. На экстрематграмме видны оптимальные концентрации смеси, при которых транспорт композиционной смеси будет происходить при минимальных отложениях парафинов и асфальтенов на стенках трубопроводов. Оптимальным смешением западно-сибирской и ухтинской нефтей (7:1) при переработке в условиях Московского НПЗ достигается повышение отбора светлых (на 1—2 %) и вакуумного газойля (на 2—3 %) на композиционную смесь;

подбором соответствующей добавки к композиционной смеси (экстракты, крекинг-остатки, пиролизная смола, различные кубовые остатки, синтетические добавки) с целью выявления синергического эффекта;

действием различных полей на исходную смесь, композиционной добавки на композиционное сырье для углубления синергических эффектов.

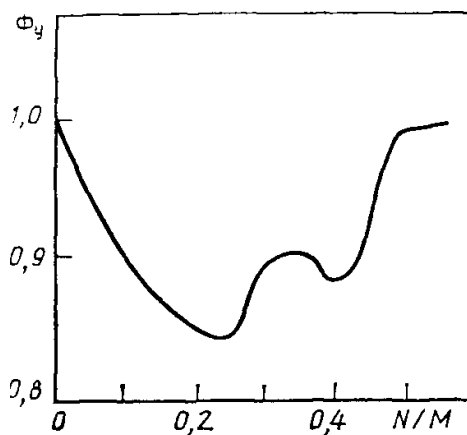


Рис. 66. Экстремальное изменение устойчивости против расслоения смеси западно-сибирской нефти (N) и березанского газоконденсата (M)

Все эти операции в принципе реализуемы в подземных (воздействие на породу и флюиды породы) и наземных условиях. Соответствующим подбором сырья и внешних воздействий возможно получение нефтепродуктов с регулируемыми анизотропными и изотропными свойствами. Это имеет существенное значение, например, при получении коксов рядовой или кристаллической (игольчатой) структуры [6].

Температура процесса. На подвижность молекул как в дисперсионной среде, так и в дисперсной фазе оказывает влияние температура. Формирование, развитие и разрушение ССЕ осуществляется через ряд стадий, которые зависят от температуры:

- 1) диффузия компонентов НМС и ВМС в дисперсионной среде;
- 2) возникновение или разрушение первичных ССЕ в результате концентрационных и температурных флуктуаций;
- 3) диффузия первичных ССЕ и перемещение их в дисперсионной среде в период фазового перехода;
- 4) переход первичных ССЕ во вторичные за счет слияния их друг с другом (коалесценция) или их диспергирование;

- 5) рост или уменьшение ядер ССЕ за счет перехода соединений из дисперсионной среды в ядро или наоборот;
- 6) расслоение НДС на фазы или повышение ее устойчивости;
- 7) переход физических связей ССЕ в химические (при кристаллизации или стекловании). В большинстве случаев лимитирующей стадией является диффузия ВМС и особенно ССЕ, т. е. процесс лимитируется диффузионными факторами (например, вязкостью системы).

С изменением температуры в НДС могут протекать структурные превращения. При низких температурах образуются золи и студни. Температура образования НДС определяется составом системы, количеством склонных к ассоциированию соединений.

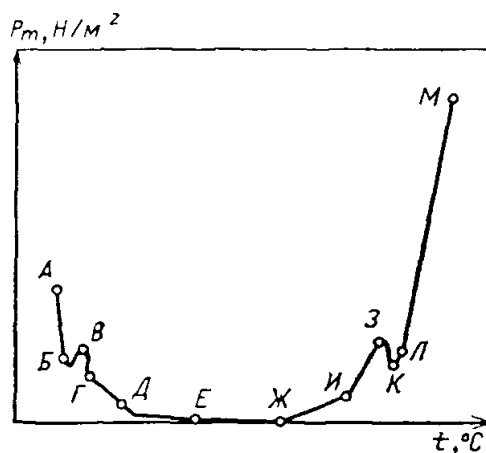
Например, температура застывания бензинов составляет $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, мазутов $10\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Образование дисперсной или молекулярной структуры в нефтяной системе зависит от ее температуры. При средних температурах нефтяные системы пребывают преимущественно в молекулярном состоянии. Для некоторых систем, например концентрированных, асфальтеносодержащих, молекулярное состояние не обнаруживается при любых температурах. Все изменения в НДС, склонных к образованию гомогенной системы, при повышении температуры могут быть представлены в следующем виде:

связно-дисперсная система (студни) $\leftrightarrow$ свободно-дисперсная система (золи) $\leftrightarrow$ молекулярный раствор $\leftrightarrow$ свободно-дисперсная система (золи) $\rightarrow$ связно-дисперсная система (гели).

В случае, когда система всегда находится в дисперсном состоянии, возможны следующие изменения: связно-дисперсная система $\leftrightarrow$ свободно-дисперсная система $\rightarrow$ связно-дисперсная система. В студнях и золях возможно явление синерезиса.

На рис. 67 схематически представлены стадии перехода НДС из одного состояния в другое в зависимости от температуры. Разделение схемы на две области вне пределов зоны молекулярных растворов (ЕЖ) основано на различии в прочности связи внутри структурных единиц и между ними. Химический состав, порядок расположения молекул, расстояние между ними, структура студней, золь и гелей в двух областях (АЕ и ЖМ) и их свойства могут отличаться принципиально друг от друга. Область, в пределах которой действуют ММВ, имеет участки АБ (студни) и ГЕ (золи). Участок АБ, в свою очередь, состоит из двух зон, в которых соответственно образуются упруго-хрупкие и упруго-пластичные студни (на рис. 67 они не показаны), как и участок ГЕ, который включает зону ГД (кинетически неустойчивое состояние золя). Каждая зона отделена друг от друга характерными температурами, в пределах которых сохраняется одна и та же закономерность изменения свойств НДС. Соответственно их именуют в точках температурами: Б — стеклования (кристаллизации), В — плавления, Д — перехода в устойчивое дисперсное состояние, Е — перехода в состояние молекулярного раствора. В зоне ЕЖ нефтяная многокомпонентная система находится в состоянии молекулярных растворов. В некоторых остатках (пеки, битумы) зона ЕЖ вообще может отсутствовать.

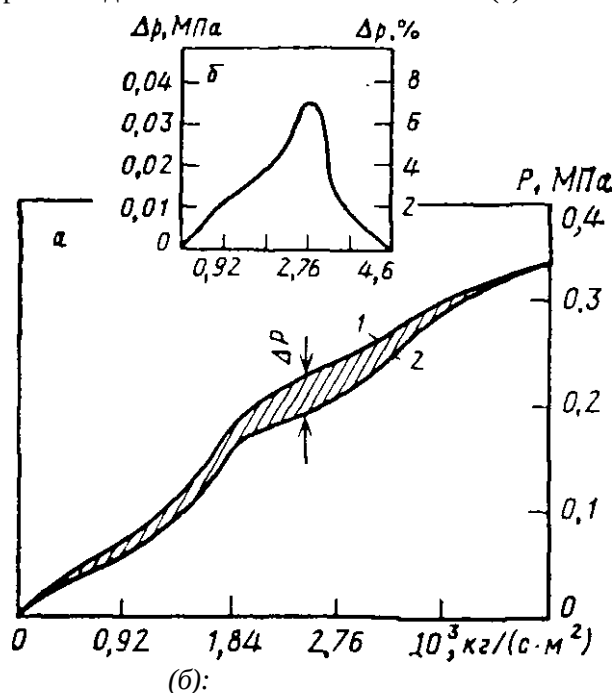
Рис. 67. Принципиальная схема стадий перехода НДС из состояния студня в твердую пену (гель) в зависимости от температуры



Скорость процесса. Увеличение движущей силы процесса может достигаться путем: а) увеличения концентрации фазообразующих компонентов в исходном сырье и б) изменением температуры и давления.

На рис. 68 приведены данные А. С. Антошкина [174] по зависимости давления на входе в змеевик (функция размеров пузырьков в НДС) и массовой скорости сырья. Заштрихованная область между кривыми соответствует диапазону совместного действия активатора и гидродинамического режима. Существует интервал значений массовой скорости, в котором их зависимость от давления незначительная. Видимо, наличие интервала объясняется прочностью ССЕ при таком гидродинамическом режиме и относительным постоянством их размеров в этом выбранном диапазоне массовых скоростей. Введение в систему добавки уменьшает прочность ССЕ по экстремальной зависимости, Δp имеет экстремальное значение при массовой скорости подачи сырья, равной $2,76 \cdot 10^3 \text{ кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$.

Рис. 68. Зависимость давления p на входе в змеевик от его изменения (а) и от массовой скорости ω



(б):
1 — исходный мазут; 2 — активированный мазут

Такие же экстремальные зависимости от времени коксования гудрона западно-сибирской нефти и дистиллятов крекинг-остатка получил В. В. Черников

Данные о зависимости разности равновесных температур $(\Delta T_p)^1$ от скорости охлаждения приведены на рис. 69. Давление. Наибольшему воздействию давления подвергаются нефтяные системы, в которых образуются элементы структуры дисперсной фазы в виде пузырьков. Изменение размеров пузырька происходит под действием непрерывно изменяющегося гидростатического давления жидкости по мере всплывания элементов структуры паровой фазы. А. И. Усейновым впервые установлена экстремальная зависимость вывода вакуумного газойля в присутствии добавки от глубины вакуума в системе (рис. 70). Наибольший эффект наблюдается в области низких остаточных давлений (ниже 0,009 МПа). Введение в систему добавки изменяет дисперсность и позволяет увеличить поверхность испарения, что и сказывается положительно на выходе вакуумного газойля. В свою очередь, давление в зоне испарения зависит от концентрации добавки и массовой скорости сырья, что видно на примере перегонки одного из мазутов тюменской нефти. При этом оптимальная концентрация добавки, вызывающая экстремальное снижение давления, — 1,5 % (мас.). При вакуумной перегонке мазута добавка 1,5 % (мас.) ароматизированного экстракта увеличивает выход вакуумного газойля на 10 %. А. Э. Грушевенко показал, что изменение остаточного давления в процессе перегонки в системе по своему эффекту равносильно другому внешнему воздействию (например, введению добавки).

¹ $\Delta T_p = T_{\max} - T_0$ (где $T_{\max}$ — максимальная температура активированного, а T_0 — исходного образца сырья).

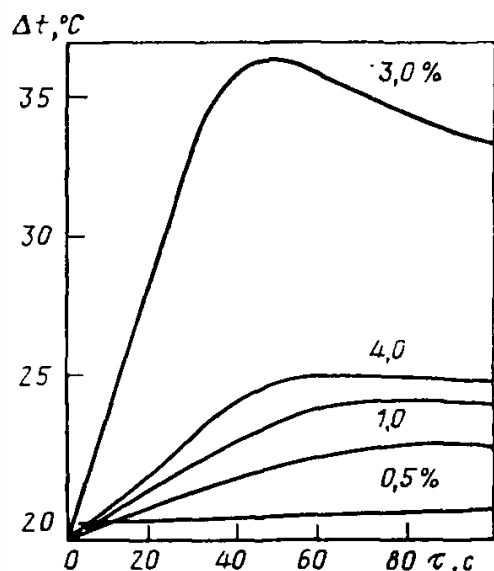


Рис. 69. Изменение температуры образцов мазута по времени с различными концентрациями добавки экстракта III масляной фракции (указаны на кривых) после подачи теплового импульса (продолжительность теплового импульса 40 с)

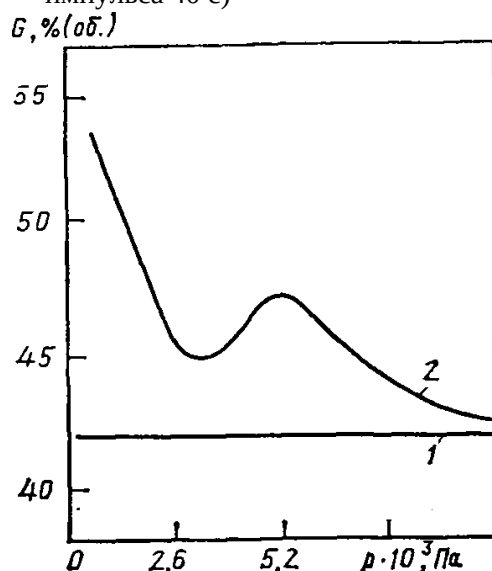


Рис. 70. Зависимость выхода G вакуумного газойля (фр. 350 – 430 °С) от остаточного давления при вакуумной перегонке мазута в лабораторных условиях:

1 — без добавки; 2 — с добавкой 3% (мас.) экстракта

Таким образом, при действии вышеуказанных факторов проявляются нелинейные эффекты, реализация которых составляет основу физико-химической технологии нефти. Физико-химическая технология может быть применена для:

- интенсификации бурения (применение буровых растворов и специальных жидкостей на нефтяной основе с регулируемой устойчивостью против расслоения);
- увеличения добычи нефти путем повышения коэффициента нефтеотдачи с применением реагентов и способов, основанных на учете теории регулируемых фазовых переходов;
- улучшения транспорта фазообразующих видов сырья;
- подготовки нефтяного сырья к фазообразованию в условиях нефтеперерабатывающих заводов;
- компаундирования и приготовления сырья на различных стадиях его переработки и товарных нефтепродуктов;
- оптимизации технологии применения нефтепродуктов;
- разработки методологических основ приборов и средств контроля технологическими процессами;
- решения экологических вопросов, связанных с защитой воздушного бассейна, водоемов и почвы.

Вопросы и задания

1. Понятие физико-химической технологии нефти.
2. Влияние качества сырья на эффективность физико-химической технологии нефти.
3. Влияние температуры процесса на эффективность физико-химической технологии нефти.
4. Изменения в НДС при повышении температуры.
5. Стадии перехода НДС из одного состояния в другое в зависимости от температуры..
6. Влияние скорости процесса на эффективность физико-химической технологии нефти.
7. Влияние давления на эффективность физико-химической технологии нефти.
8. Области применения физико-химической технологии нефти.

Список литературы:

1. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1): Учебное пособие – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 109 с.
2. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти: Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998.- 448 с.
3. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы.- М.: Химия, 1990. - 224 с.
4. Макарова, Л. Б. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для вузов / Л. Б. Макарова ; Моск. гос. ун-т прикладной биотехнолог., кафедра химии пищи. – М. : МГУПБ, 2001. – 140 с.

Практическое занятие № 6.

Физико-химическая технология добычи и транспорта нефти

Цель: Приобретение знаний и умений о нефтяной системе как многокомпонентной смеси, которая может проявлять в зависимости от внешних условий свойства как молекулярного раствора так и дисперсной системы и применении полученных знаний и умений в дальнейшей производственной и исследовательской деятельности бакалавра.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать физико-химическая технология добычи и транспорта нефти;

Умения: уметь использовать физико-химическая технология добычи и транспорта нефти при проектировании и эксплуатации технологического оборудования;

Компетенции или их части:

- Способен обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья. ПК-1

- Способен обеспечить документационное сопровождение разработки и внедрения мероприятий по повышению эффективности технологического процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-2)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при написании дипломной работы бакалавра, и при дальнейшей их производственной деятельности для интенсификации и оптимизации производственных процессов и улучшения качества выпускаемой продукции.

Теоретическая часть

Физико-химическая технология добычи и транспорта нефти

Нефть, газ и газоконденсат (нефтяное сырье) по мере перемещения по порам (в том числе и капиллярным), по стволу скважины, в процессе подготовки и транспорта претерпевают сложные изменения, связанные с фазообразованием. Скапливающееся в породах-коллекторах нефтяное сырье с водой—флюиды— полностью насыщают поры в условиях высоких температур (20—80

°С) и давлений (70—150 МПа). Флюиды в породах-коллекторах (гранулярные, трещиноватые) присутствуют в молекулярном и структурированном состояниях. Коэффициент структурированности (отношение массы флюида в структурированном состоянии к его массе в молекулярном состоянии) во многом определяет поведение нефтяного сырья в подземных и наземных условиях.

В связи с тем что структурирование может происходить на поверхности пор и в их объеме, различают коэффициенты поверхностной структурированности (K_s) и объемной структурированности (K_v). Коэффициенты структурированности обуславливаются пористостью горных пород на 15—25 %, кривой распределения пор по размерам, природой флюидов, а также параметрами пласта (температурой, давлением). Вполне естественно, чем меньше размер пор, больше содержание фазообразующих компонентов и более благоприятные условия для фазообразования, тем больше нефтяного сырья находится в структурированном состоянии.

В условиях пласта создаются благоприятные возможности для формирования всех типов ССЕ (пора, пузырек, капля, ассоциат, кристаллит). Кроме того, при воздействии на пласт интенсивных методов (подземное сжигание части нефти, введение реагентов и т. д.) происходит разрушение коллекторов, попадание в них высокодисперсных частиц твердых механических примесей, продуктов различных реакций (например, углеродистых частиц), способствующих структурообразованию и соответственно изменяющих физико-химические свойства флюидов. Флюиды в породе могут находиться в различном агрегатном состоянии (газы, жидкости), на которые по-разному влияют одинаковые внешние воздействия.

Для изучения свойств и параметров пород-коллекторов применяют методы физики и химии пласта (исследование образцов пород-коллекторов — кернов), подземной гидродинамики и промысловой геофизики (исследование поведения нефтяного сырья в породах-коллекторах и скважинах).

Физико-химическая технология транспорта нефти (по стволу скважины, от месторождения к нефтеперерабатывающим заводам и т. д.) близка по своей сути к наиболее изученной физико-химической технологии переработки нефти физическими способами, так как управление процессами регулируемых ММВ и фазовых переходов происходит в более контролируемых условиях, чем при реализации физико-химической технологии добычи нефтяного сырья. Аналогия

между транспортом и переработкой нефтяного сырья с точки зрения физико-химической технологии заключается в том, что коэффициенты K_s и K_v при одинаковых условиях одного порядка. В связи с этим начнем с рассмотрения общих закономерностей ФХТ транспорта нефтяного сырья.

Транспорт флюидов по стволу скважины и инертного сырья по магистральным трубопроводам различается. Под нормальным технологическим режимом эксплуатации скважин подразумеваются усилия, при которых обеспечиваются наибольшие дебиты нефтяного сырья. Наряду с экстремальными, технологическими факторами (смятие эксплуатационной скважины, ее разрушение, вибрация и т. д.) ограничивают дебит скважины факторы, связанные с физико-химическими свойствами потока, движущегося по скважине в условиях изменяющегося давления и температуры. К ним, прежде всего, относятся песчаные пробки, образующиеся в результате скрепления частиц при помощи вяжущих компонентов нефти, парафиноасфальтеновые отложения, кристаллогидраты природных газов и т. д. Все эти явления так или иначе связаны с фазообразованием, изменением размеров различных типов элементов структуры дисперсной фазы, динамикой расслоения дисперсной системы и могут быть решены на основе теории регулируемых ММВ и фазовых переходов. По мере перемещения от забоя скважины на дневную поверхность снижаются температура и давление, что ведет к изменению условий равновесия в потоке нефтяного сырья и выпаданию из него парафинов, асфальтенов, воды, песка с образованием структурированных систем на внутренних поверхностях эксплуатационных колонн (осадков, газогидратов).

Исходя из общих положений теории регулируемых фазовых переходов необходимо с учетом природы нефтяного сырья повысить его устойчивость против расслоения внешними воздействиями, например, введением различных добавок. Для этого устанавливают по экстреграмме оптимальное количество добавки и вводят ее в систему.

Рассмотрим с позиций ФХТ процесс кристаллогидратообразования и методы его предотвращения при транспорте газоконденсата. В присутствии влаги, особенно минерализованной (пластовой) воды, при высоких давлениях и низких температурах, способствующих процессу конденсации, в газах образуются кристаллогидраты. Первым этапом этого процесса является формирование ССЕ с ядрами из воды, на поверхности которых адсорбируются соединения из нефти, обладающие промежуточной полярностью между полярностями ядра и дисперсионной среды в соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера. Кроме вышеуказанных факторов, на процесс конденсации и кристаллогидратообразования существенное влияние оказывают размеры ядра ССЕ: чем они больше, тем процесс идет интенсивнее. Отсюда необходимость снижения r_{min} , что наиболее эффективно может быть достигнуто введением модификаторов (активаторов) в потоке газа. В качестве таковых могут быть регуляторы рН-среды (кислоты, щелочи, спирты, гликоли и др.).

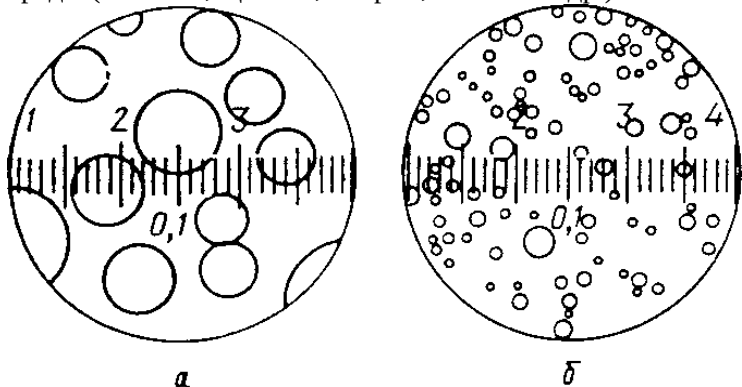


Рис. 71. Степень дисперсности глобул эмульсий различных нефтей в экстремальном состоянии (рН = 7)

Сведения об изменении степени дисперсности ССЕ и глобул воды при изменении рН-среды приведены в работе Б. И. Кесселя. Для экспериментов были взяты три типа нефтей и из них составлены 10%-е водонефтяные эмульсии с различными значениями рН-среды. Фотографии в проходящем свете при комнатной температуре глобул с применением микроскопа Д-16 (увеличение в 250 раз) показывают, что в экстремальном состоянии (рН = 7) степень их дисперсности зависит от группового состава нефтей, от склонности их к структурированию (рис.71). Динамика изменения степени полидисперсности и размера глобул воды в прикамских нефтях в зависимости от рН-среды приведена на рис. 72.

Наибольший эффект снижения гидравлического сопротивления достигается при комплексной подготовке нефтяного сырья к транспорту (составление композиционного сырья, введение композиционных добавок, «разгазирование» нефти и др.).

Реализация физико-химической технологии при добыче нефти, как было сказано, сложнее, чем при ее транспорте, хотя общие закономерности поведения дисперсных частиц сохраняются и в условиях пласта.

Рассмотрим вкратце модель пласта, состоящего из породы (дисперсной системы) и флюида. Дисперсионной средой в породе являются неорганические вещества (силикаты, полевой шпат, кальцит, доломит, монтмориллонит и др.), а дисперсной фазой — капилляры (поры). Капилляры, как разновидности ССЕ, имеют различный диаметр и соответственно обладают разной удельной поверхностной энергией, т. е. энергетически неоднородны. Компенсация внутренней поверхностной энергии приводит к формированию адсорбционно-сольватного слоя и соответственно ССЕ (пора + флюид). На втором этапе поры насыщаются флюидами, находящимися в молекулярном состоянии, в объеме которых в виде свободно-дисперсных ССЕ могут находиться различные неоднородности. При вскрытии пласта в результате изменения внешних воздействий (создается механическое воздействие из-за перепада давления между породами-коллекторами и устьем скважины) флюиды, находящиеся в молекулярном состоянии, начинают вытесняться (происходит нефтеотдача). Однако из-за энергетической неоднородности пор и по другим причинам нефтеотдача неодинакова. Для интенсификации процесса нефтеотдачи применяют различные приемы, наиболее распространенными из которых на практике является вытеснение флюидов из пор реагентами и, в первую очередь, водой.

В значительной степени проницаемость пор жидкими реагентами будет зависеть от их смачиваемости. При хорошей смачиваемости реагент будет быстрее перемещаться в микропорах, а при плохой — в макропорах. Это обстоятельство создает неоднородность по проницаемости, что в конечном счете снижает коэффициент охвата пласта реагентом. Для выравнивания неоднородности охвата пласта применяют различные способы подачи реагентов, их композиции в различных агрегатных состояниях: газообразном (CO_2 , SO_2 , NH_4 , воздух и др.), пенном (пенная оторочка), жидком (вода, щелочи, кислоты, микроэмульсии и др.) и твердом (технический углерод, полимеры и др.).

Независимо от природы реагента либо композиции реагентов (для создания синергического эффекта) задача в итоге сводится к формированию на поверхности земли или в нагнетательной скважине, или в пласте дисперсных систем со строго определенным размером ССЕ. В технологии добычи нефти различают два способа создания дисперсных систем:

физический, который обеспечивает неизменность химической структуры соединений при формировании ССЕ и взаимодействие молекул с поверхностью пор;

химический, базирующийся на формировании дисперсных систем в результате химического взаимодействия реагента с пластом (например, разновидности внутрипластового горения), сопровождающийся выделением тепла и образованием продуктов реакции (дымовые газы, технический углерод) и образующие с флюидами разные типы ССЕ.

Принцип действия реагентов с позиций физико-химической технологии нефти заключается в подаче в породы-коллекторы дисперсных систем со строго определенными размерами полидисперсных частиц (пен, микроэмульсий, технического углерода), что влияет на перераспределение потоков между порами различных размеров и изменение гидродинамики флюидов и обеспечивает таким образом увеличение коэффициента охвата и соответственно нефтеотдачи пласта. Реагенты могут влиять не только на коэффициент охвата, но и на коэффициент вытеснения флюидов из пор.

Нефтяное сырье в породах-коллекторах может находиться полностью в структурированном, малоподвижном состоянии (микропоры), либо в структурированном и молекулярном, легкоподвижном состоянии (макропоры). Следует отметить, что в макропорах даже в объемной жидкости могут присутствовать ССЕ в виде свободно-дисперсных частиц.

Изменяя соотношение количества нефтяного сырья в молекулярном состоянии к его количеству в структурированном состоянии, а также снижая размеры ССЕ в объемной жидкости, можно повысить коэффициент десорбции (вытеснения) и соответственно нефтеотдачи пласта.

Принципиально размеры поверхностного адсорбированного слоя в порах и ССЕ, сосредоточенных в объемной жидкости, могут изменяться при внешних воздействиях в очень широких пределах (на несколько порядков от 10^{-7} до 10^{-1} см и более), от минимального значения размера ядра ($r_{\min}$, $h_{\max}$) до максимального ($r_{\max}$, $h_{\min}$).

Используя кривую распределения дисперсных частиц по размерам, рассчитывают усредненный размер и его зависимость от внешних воздействий (экстреграмма). В дальнейшем задача заключается в подборе таких условий, при которых размер частиц реагента подаваемого через нагнетательные скважины, соответствует размеру пор в породах-коллекторах. Реализация такой задачи необходима также при подаче в пласт реагентов и в молекулярном состоянии (газообразном, жидком), поскольку они формируют системы различной дисперсности при контакте с флюидами.

На основании данных физики и химии пласта, промысловой геофизики и др. (природа пласта, его смачиваемость, пористость, неоднородность капилляров и др.) составляется его реальная модель. Конкретно для этой модели вне или внутри пласта формируется дисперсная система с частицами строго определенного размера.

Размеры дисперсий технического углерода, частичек дымовых газов и др. при внутрипластовом сжигании части нефти с учетом строения пород-коллекторов и режима (температуры, давления) пласта регулируются внешними воздействиями (скоростью и количеством подачи воздуха, добавками в него или другими способами в пласт в строго определенном количестве химических веществ).

При регулировании и получении ССЕ с заранее заданными размерами необходимо учитывать взаимосвязь отношений радиусов дисперсных частиц до и после внешнего воздействия:

$$\frac{r_{\text{пузырька}}}{r_{\text{ассоциата}}} \xrightarrow{\text{Внешнее воздействие}} \frac{r_{\text{пузырька}}}{r_{\text{ассоциата}}}$$

Пользуясь этой зависимостью, можно уже в лабораторных условиях предсказать поведение дисперсных систем в пласте, т. е. в условиях изменяющихся внешних воздействий.

Таким образом, подготовка дисперсных систем со строго определенными размерами частиц, учитывающих физико-химические свойства пласта, и воздействие на пласт этой дисперсной системой с целью изменения гидродинамики флюидов и увеличения коэффициента извлечения углеводородов и является основой физико-химической технологии добычи нефти.

Ниже приводится пример использования ФХТ при добыче нефти с целью увеличения коэффициентов охвата и вытеснения нефтяного сырья из пласта. Пусть порода состоит из несмачиваемых веществ, в которой сформировано три преобладающие системы пор. В период подачи реагента в пласт происходит его контакт со всеми разновидностями пор. Однако реагент в наибольшей степени вытесняет флюиды из макропор, где они находятся в большей части в молекулярном состоянии, а в микропорах флюиды структурированы. В последние реагент вообще не попадает, а в промежуточных порах имеет место ограниченный контакт с реагентом. Для увеличения коэффициента охвата пор реагентом необходимо сформировать вне или внутри пласта такую дисперсную систему, которая создала бы регулирующую гидродинамику в породах-коллекторах. На рис. 74 приведена модель пласта с регулируемыми размерами ядер ССЕ в оторочке, подаваемой извне. Попадание реагента в поры еще не гарантирует полный перевод структурированного нефтяного сырья в дисперсное или молекулярное состояние и удаление из пор. Для увеличения коэффициента вытеснения компонентов нефтяного сырья необходимо увеличить коэффициент десорбции при одновременном снижении коэффициента адсорбции, что приведет к снижению толщины структурированного слоя Н. Такое положение наиболее эффективно достигается изменением размеров дисперсных частиц и уменьшением адсорбирующихся и десорбирующихся частиц. Чередование потоков реагентов в молекулярном и дисперсном состоянии, подаваемых в породы-коллекторы, а также направленное изменение режима добычи (например, температуры за счет внутрипластового сжигания части нефти), положительно скажется на коэффициенте извлечения углеводородов из пласта.

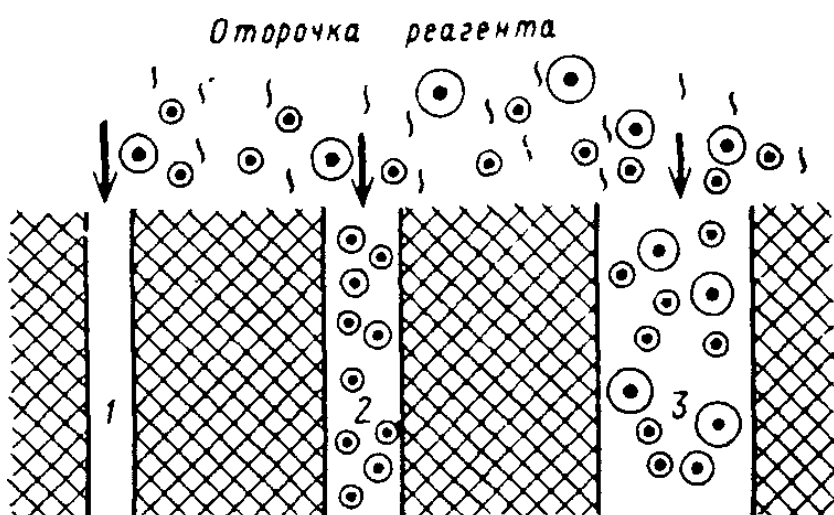


Рис. 74. Упрощенная модель пласта с регулируемыми размерами ядер ССЕ в оторочке, подаваемой в систему извне

Вопросы и задания

1. Процесс кристаллогидратообразования и методы его предотвращения при транспорте газоконденсата с позиции ФХТ.
2. Изменении степени дисперсности ССЕ и глобул воды при изменении рН-среды.
3. Способы создания дисперсных систем в технологии добычи нефти.
4. Принцип действия реагентов с позиций физико-химической технологии нефти при добыче нефти.
5. Основа физико-химической технологии добычи нефти.

Список литературы:

1. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1): Учебное пособие – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 109 с.
2. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти: Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998.- 448 с.
3. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы.- М.: Химия, 1990. - 224 с.
4. Макарова, Л. Б. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для вузов / Л. Б. Макарова ; Моск. гос. ун-т прикладной биотехнолог., кафедра химии пищи. – М. : МГУПБ, 2001. – 140 с.

Практическое занятие № 7.

Физико-химическая технология переработки нефти

Цель: Приобретение знаний и умений о нефтяной системе как многокомпонентной смеси, которая может проявлять в зависимости от внешних условий свойства как молекулярного раствора так и дисперсной системы и применении полученных знаний и умений в дальнейшей производственной и исследовательской деятельности бакалавра.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать физико-химическую технологию переработки нефти;

Умения: уметь использовать физико-химическую технологию переработки нефти при проектировании и эксплуатации технологического оборудования;

Компетенции или их части:

- Способен обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья. ПК-1

- Способен обеспечить документационное сопровождение разработки и внедрения мероприятий по повышению эффективности технологического процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-2)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при написании дипломной работы бакалавра, и при дальнейшей их производственной деятельности для интенсификации и оптимизации производственных процессов и улучшения качества выпускаемой продукции.

Теоретическая часть

Физико-химическая технология переработки нефти

В основе технологии переработки нефти лежат процессы фазообразования (перегонка, экстракция, кристаллизация, стеклование, катализ, термолиз, адсорбция). Головной установкой современных НПЗ являются комбинированная установка обессоливания и перегонка нефти. В нефти, поступающей на переработку, содержание солей не должно превышать 5 мг/л.

Для перегонки нефти используют установки одно-, двух- и трехкратного испарения с традиционным ассортиментом вырабатываемых из нефтей фракций, направляемых в дальнейшем для получения (после их облагораживания) компонентов моторных топлив и масел, специальных нефтепродуктов и сырья для нефтехимических производств.

На установках прямой перегонки обычно получают широкую бензиновую фракцию, подвергают ее стабилизации и далее вторичной перегонке. В результате вторичной перегонки стабильного бензина выделяют узкие фракции — сырье для каталитического риформинга, из которого вырабатывают высокооктановый компонент товарных бензинов либо ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы). На атмосферной и вакуумной части также получают керосиновую дизельную и вакуумную фракции.

Остатки (гудроны, полугудроны) направляются на дальнейшую переработку с целью получения из них коксов, битумов, остаточных масел и котельного топлива. Применение такой технологии обеспечивает глубину переработки на уровне 60 %.

В значительной мере углубление переработки нефти может быть достигнуто за счет физико-химической технологии. Физико-химическая технология переработки нефти может быть использована для двух целей:

интенсификации существующих технологических процессов на НПЗ (увеличение выхода целевых нефтепродуктов, улучшение их качества, а также снижение энергетических затрат);

получение нефтепродуктов, обладающих специфическими свойствами после компаундирования, в процессе хранения и потребления.

С позиций ФХТ переработки нефти все технологические процессы могут быть разделены на:

физические, по переработке НДС с ССЕ. в адсорбционно-сольватном слое которых происходит обмен молекул с дисперсионной средой без изменения их структуры; к таким процессам относятся перегонка, экстракция, низкотемпературные кристаллизация и стеклование, адсорбция;

физико-химические, по переработке НДС, в которых происходит обмен молекул между адсорбционно-сольватным слоем и дисперсионной средой, сопровождающийся специфическими явлениями в поле действия адсорбционных сил и существенными изменениями в структуре молекул.

Физико-химические процессы отличаются по способу появления ССЕ в нефтяной системе. В процессе термолитиза происходит самопроизвольное формирование ССЕ при высоких температурах и деструкция молекул в НДС (пиролиз, коксование, производство технического углерода, термический крекинг). При термокаталитических процессах нефтепереработки в нефтяную систему вводят извне дисперсные системы в жидком (реже) или твердом (чаще) состоянии, на поверхности которых и реализуются деструктивные процессы (каталитический крекинг, каталитический риформинг, гидрогенизационные процессы, алкилирование, изомеризация и др.).

Молекулярные растворы нефти, как известно, представляют собой смесь различных низко- и высокомолекулярных соединений. Используя физические процессы, из этой смеси получают нефтепродукты, не склонные к структурированию в условиях получения, хранения (газовые, бензиновые и керосиновые фракции) и подвергающиеся структурированию (дизельные, вакуумные дистилляты и остатки). Последние чаще всего не являются готовыми продуктами, и для того, чтобы они удовлетворяли, требованиям потребителей, их подвергают дополнительной переработке, заключающейся в устранении фазообразующих компонентов (карбамидная депарафинизация, экстракция, депарафинизация).

В ряде случаев оказывается целесообразным применение в качестве сырья технологических процессов и в виде готового продукта смеси углеводородов одного и того же гомологического ряда. Благодаря близости физико-химических свойств такого сырья достигаются лучшие условия для реализации в дальнейшем технологических процессов для получения конечных продуктов с высоким выходом и степенью чистоты.

В промышленных условиях трудно выделить в одну ступень в чистом виде углеводороды одного гомологического ряда, поэтому их получают в виде концентратов соответствующей чистоты, подвергая при необходимости дополнительным методам очистки (адсорбции, экстракции и т. д.).

В процессе применения этих методов происходит перераспределение соединений между макрофазами. Связь состава сольватного слоя на поверхности ядра ССЕ с составом дисперсионной среды выражается следующей формулой:

$$x_1 = N_1 c / (1 - N_1 + N_1 c) = 1 / [1 + N_1 / (N_1 - c)].$$

где x_1 и N_1 — молярные доли компонентов в адсорбционно-сольватном слое и в объеме дисперсионной среды соответственно.

Величина c зависит от разности адсорбционных потенциалов компонентов на поверхности ядра ССЕ и компонентов в объеме дисперсионной среды, а также температуры:

$$c = e^{\frac{(A_2 - A_1)}{RT}}$$

При $N_1 = 0$, $x_1 = 0$ и при концентрации компонентов в адсорбционно-сольватном слое и дисперсионной среде одинаковы.

Регулированием значений адсорбционных потенциалов A_2 и (изменением r ядра ССЕ) в НДС при физических процессах достигается значительная разница между A_2 и A_1 и соответственно величина c , отличная от 1. В результате этого обеспечивается селективная адсорбция соединений из дисперсионной среды на поверхности ядра и перераспределение углеводородов между макрофазами. В некоторых случаях адсорбция на поверхности ядра интенсифицирует процесс (перегонка, адсорбция), в других случаях — ухудшает качество целевой продукции (деасфальтизация, депарафинизация).

Главное внимание в вопросах перегонки и ректификации нефтей традиционно уделялось изучению равновесия пар — жидкость, расчетам парциального давления летучих компонентов нефтяной системы в зависимости от ее состава и внешних условий, что является основополагающим для технологических расчетов. В этих случаях в расчетах всегда принимается давление паров над плоской поверхностью, когда (обычная технология). Когда радиус пузырька изменяется внешними воздействиями в пределах коллоидно-дисперсных частиц, следует использовать уравнение Томсона — Кельвина, устанавливающего соответствие между кривизной растущей поверхности и изменением давления пузырька по сравнению с давлением над плоской поверхностью.

Уравнение Томсона — Кельвина показывает, что давление насыщенного пара над пузырьком тем больше, чем больше σ и чем меньше r . Из расчетов по этому уравнению следует, что при уменьшении размера капель воды на 1 порядок ($c \cdot r = 10^{-5}$ до $r = 10^{-6}$ м) отношение p_∞/p изменяется на 2 порядка. Из теоретических соображений следует, что лучшие результаты по

перегонке нефтяного сырья следует ожидать при нахождении ССЕ в первом экстремальном состоянии ($r_{\min}$, $h_{\max}$). Первое экстремальное состояние при перегонке может быть достигнуто совокупностью внешних воздействий: 1) компаундированием нефтей различных типов в оптимальном соотношении (устанавливается по экстреграмме); 2) введением в систему ПАВ, добавок в оптимальном количестве (синергический эффект устанавливается по экстреграмме); 3) изменением давления в системе до оптимального значения (создание вакуума устанавливается по экстреграмме); 4) воздействием различного типа полей (механического, электрического, акустического, ультразвукового и др.), а также скоростей нагрева.

Подтверждением развиваемых представлений являются результаты экспериментальных лабораторных и промышленных данных об изменении выхода и качестве нефтепродуктов в процессе перегонки нефти в условиях регулируемых внешних воздействий. В качестве добавок в процессе перегонки использовали индивидуальные соединения (спирты, кислоты, фенолы и др.), а также концентраты веществ (экстракты, крекинг-остатки, пиролизные смолы, ПАВ и др.).

А. П. Сидоренко показала влияние длины и степени разветвленности углеводородного радикала добавки на долю отгона при однократном испарении углеводородных смесей. Наиболее эффективной из изученных добавок является этанол, при этом активность добавки снижается при разветвлении радикала. На рис. 75 приведено влияние содержания фенолов и нафтеновых кислот на выход светлых дистиллятов из покачаевской нефти. Наиболее эффективной является совокупная добавка нафтеновых кислот и фенола.

$G, \% (\text{мас.})$

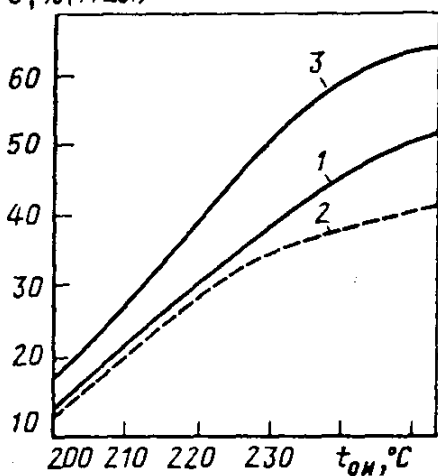


Рис. 75. Зависимость выхода светлых дистиллятов из покачаевской нефти от содержания фенолов и нафтеновых кислот:

1 — разгонка ОИ покачаевской нефти; 2 — разгонка ОИ нефти, очищенной от фенолов и нафтеновых кислот; 3 — разгонка ОИ нефтей с добавкой 0,010% (мас.) фенолов и 0,015% (мас.) нафтеновых кислот

В. Р. Мартиросов экспериментально установил эффективность совокупного влияния на вакуумную перегонку мазута добавки экстракта III масляной фракции и скорости перегонки. Э. З. Аладышевой установлено, что наиболее эффективными составляющими экстракта являются бициклические ароматические углеводороды.

Следует отметить, что при добавке экстракта увеличивается выход вакуумного газойля как с к. к. (рис. 76), так и более высококипящих фракций. Это весьма важно для практики. Более или менее равномерное увеличение выхода тяжелых фракций в присутствии экстракта благоприятно сказывается на дальнейшей переработке вакуумных газойлей по масляному и топливному вариантам. Впервые переработка вакуумных дистиллятов по масляному варианту (вакуумная перегонка с добавкой, селективная очистка, депарафинизация) проведена автором работы. В качестве добавки в процессе вакуумной перегонки мазута был предложен крекинг-остаток. Показана целесообразность использования физико-химической технологии применительно к переработке масляных дистиллятов.

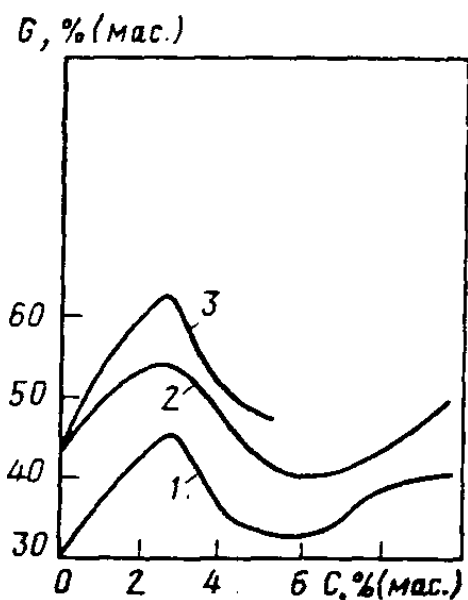
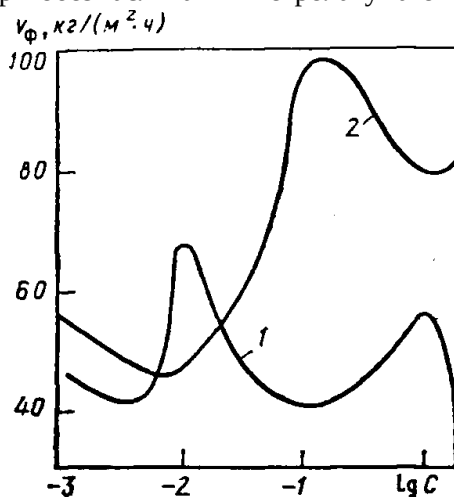


Рис. 76. Зависимость выхода вакуумного газойля от количества добавляемого экстракта: 1, 2 — выходы вакуумного газойля с к. к. до 430 °С и 450 °С соответственно; 3 — начало разложения вакуумного газойля (°С). При реализации масляного варианта в формировании ССЕ участвуют высокомолекулярные углеводороды и неуглеводородные соединения (парафины, смолисто-асфальтеновые вещества, полициклические углеводороды), содержащиеся в сырье. В результате осуществления нерегулируемых фазовых переходов получают продукты низкого качества. Чтобы избежать этого, из сырья предварительно удаляют полициклические ароматические углеводороды и смолы (при помощи селективных растворителей) из дистиллятных фракций, а из остаточных продуктов предварительно удаляют смолисто-асфальтеновые вещества (проводят деасфальтизацию). Удаление склонных к структурированию полярных соединений позволяет получать низкозастывающие масла, а также парафины и церезины, что имеет самостоятельное значение.

Еще в 30-е годы было показано, что на скорость отделения масел от парафина влияет депрессорная присадка парафлору. В дальнейшем Г. И. Фуксом были изучены закономерности этого явления. В последние годы введение многофункциональных (типа АФК), а также карбамидсодержащих (типа В-256) присадок в сырье в небольших концентрациях (0,02— 0,04 % мас.) дает ощутимый эффект при депарафинизации. На рис. 77 приведена экспериментальная зависимость скорости фильтрования при обезмасливании петролатума от содержания присадки АФК.

Рис 77. Зависимость скорости фильтрования при обезмасливании петролатума от присадки АФК: 1 — из смеси



западно-сибирских нефтей; 2 — из мангышлакской нефти

В физико-химических процессах термолитиза формируются ССЕ с ядрами из пузырька и комплекса, а на поздних стадиях, особенно при использовании в качестве сырья тяжелых остатков,— кристалла и поры. Соединения, попадающие из дисперсионной среды (объема) в

адсорбционно-сольватный слой ССЕ (поверхностный слой), находятся в нем в течение определенного времени и подвергаются суммарному действию температурного и адсорбционного полей, приводящих к деструкции соединений при более мягких условиях, чем в объеме дисперсионной среды, в результате снижения энергии активации процесса. Продукты деструкции, имея меньшую молекулярную массу, покидают адсорбционно-сольватный слой, рекомбинируясь в объеме; на их место поступают новые соединения из дисперсионной среды, и процесс повторяется. Влияя на соотношение объемной и поверхностной энергий в НДС, можно регулировать энергию активации процесса и таким образом влиять на ход термических процессов.

С переходом от легкого сырья к его тяжелым видам увеличивается продолжительность жизни ССЕ, повышается поверхностное натяжение ядра, что увеличивает вклад поверхностной энергии и приводит к снижению энергии активации процесса. По данным различных исследователей средняя энергия активации термического разложения нефтяных остатков составляет 231 кДж/моль. При увеличении молекулярной массы индивидуальных ароматических углеводородов энергия активации их распада уменьшается до определенного предела. Та же закономерность наблюдалась при термическом крекинге лигроина и различных газойлей нефтяных фракций. Энергия активации при термическом крекинге лигроина и газойлей составляла соответственно 273—294 и 231 кДж/моль.

С отмеченной закономерностью согласуются данные в соответствии с которыми энергия активации коксования в ряду: масла → смолы → асфальтены снижается в следующем порядке: 210 → 135 → 108 кДж/моль. Снижение энергии активации распада с повышением молекулярной массы, низкое ее значение в начальной стадии и высокое к концу (появляются более долгоживущие ССЕ) показывает общность приемов физико-химической технологии и ее применимость для интенсификации термических процессов.

Прошло более 20 лет, как были применены принципы ФХТ при пуске установки замедленного коксования остатков мангышлакской нефти. Эти остатки (парафинового основания) даже при незначительном содержании асфальтенов вызвали интенсивное закоксовывание печей. В результате длительность работы установки не превышала 2—3 сут. Причиной закоксовывания явилась низкая кинетическая устойчивость сырья против расслоения в змеевике печи. Перевод размеров ядер ССЕ в первое экстремальное состояние ($\Gamma_{\min}$, $h_{\max}$) был достигнут, составлением нефтяных композиций, обладающих высокой устойчивостью к расслоению (смеси мангышлакского остатка с экстрактом процесса "Дуосол" в оптимальном соотношении).

На рис. 78 приведены данные по экстремальному изменению выхода асфальтенов для различных остатков в зависимости от температуры процесса. Для одного и того же остатка (гудрона арланской нефти) по мере его утяжеления можно увеличить пороговую концентрацию (порог осаждения) асфальтенов — с 10,2 до 14,5 %. При повышении в мангышлакском остатке содержания парафиновых углеводородов (до 17,5 %) пороговая концентрация асфальтенов снижается весьма резко — до 4,0 %. Таким образом, нагрев сырья в змеевиках трубчатого типа до температуры выше 450 °С для указанных выше остатков лимитируется выделением асфальтенов во вторую фазу. Из рис. 79 видно, что значение пороговой концентрации асфальтенов, после достижения которого начинается интенсивное карбонидообразование, для остатков различного происхождения неодинаковы. При более высоких температурах пороговая концентрация асфальтенов достигается в случае меньшей длительности нагрева остатков в системе.

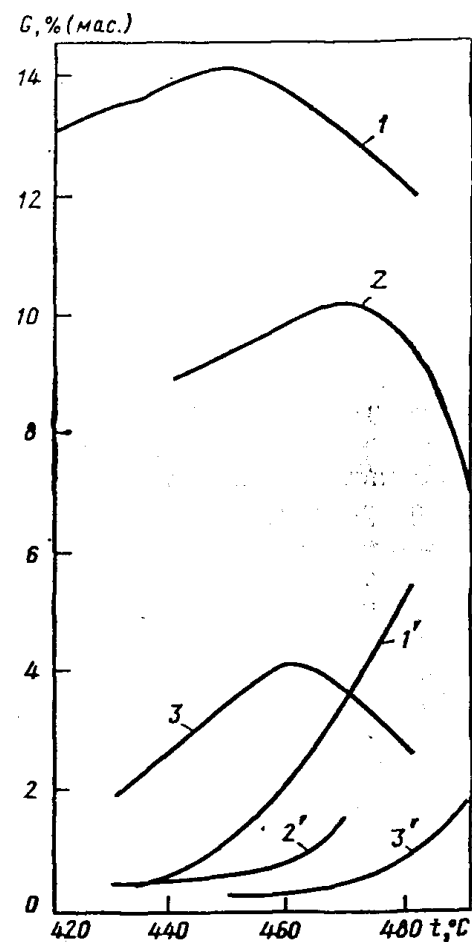
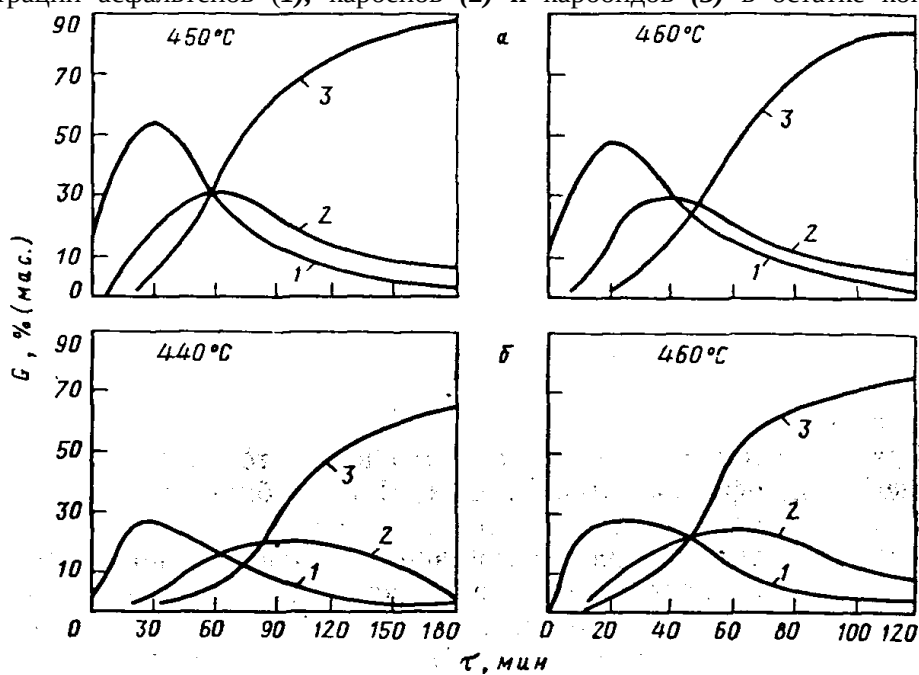


Рис. 78. Зависимость выхода асфальтенов G (1—3) и карбоидов (1' — 3') от температуры нагрева нефтяных остатков t :

1 — 45 %-й гудрон арланской нефти; 2 — 50 %-й гудрон арланской нефти; 3 — мазут иангышлакской нефти

Рис. 79. Изменение концентрации асфальтенов (1), карбенов (2) и карбоидов (3) в остатке коксования



дистиллятного крекинг-остатка (а) и гудрона (б)

В последнее время для интенсификации высокотемпературных термических процессов (пиролиза), в которых мало выражены поверхностные явления, стали применять искусственно вводимые в систему поверхности — катализаторы. Общим для каталитических процессов независимо от их типа является единство физических (формирование развитой активной

поверхности) и химических (изменение структуры молекулы) стадий, приводящих к изменению выхода и качества конечных нефтепродуктов.

Различие заключается в том, что в некоторых случаях (например, жидкофазное алкилирование) адсорбционно-сольватный слой формируется на внешней поверхности ядра ССЕ, а на твердых катализаторах — на внутренней поверхности поры. Наиболее широкое распространение в практике нефтеперерабатывающей промышленности нашли каталитические процессы на поверхности твердых пористых катализаторов. Применение твердых катализаторов, наряду с другими причинами, объясняется тем, что удельная энергия поверхности поры, при равном его размере с ассоциатом, превышает удельную энергию поверхности последнего в десятки раз (из-за различий в поверхностных натяжениях жидкости и твердых тел).

Общим для каталитических процессов на поверхности твердых катализаторов является нагрев сырья (бензиновых, дизельных, вакуумных дистиллятов, мазутов) до соответствующих температур при определенном давлении, контакт с поверхностью катализатора (обычно в реакторах), разделение продуктов реакции и регенерация катализатора (в регенераторах). При нагреве нефтяного сырья в змеевиках печи формируется ССЕ различной степени полидисперсности и продолжительности жизни. Под продолжительностью жизни ССЕ понимается период от начала возникновения ССЕ в исходной фазе до ее разрушения с формированием новой фазы. Продолжительность жизни зависит от природы и размера ядра (r) и толщины и природы адсорбционно-сольватного слоя (h) ССЕ, от внешних воздействий на систему и может изменяться в широких пределах. Продолжительность жизни при фазовом переходе наименьшая для бензиновых фракций и увеличивается по мере перехода к сырью с высокими значениями сил межмолекулярного взаимодействия (например, к мазуту).

В случае добавления к бензиновым, дизельным и вакуумным фракциям активаторов в оптимальном количестве продолжительность жизни ССЕ в ряде случаев может быть увеличена многократно. В качестве активаторов к этим видам сырья могут служить ПАВ, асфальтены, крекинг-остатки, экстракты, пиролизная смола, «черный соляр» и другие побочные продукты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Наибольший эффект дают композиционные добавки (смесь добавок), обладающие синергическим эффектом. Ароматические добавки (например, экстракт), попадая в адсорбционно-сольватный слой ССЕ, упрочняют его, увеличивают продолжительность жизни возникающих при нагреве сырья элементов структуры дисперсной фазы. В адсорбционно-сольватном слое ССЕ концентрируются нежелательные с точки зрения каталитического крекинга компоненты сырья — гетеросоединения (серо-, азот-, кислород- и металлоорганические соединения). Возникновение ССЕ приводит к перераспределению компонентов сырья между фазами, максимальному сосредоточению нежелательных компонентов в ССЕ, а желательных компонентов — в паровой фазе.

Таким образом, при регулируемом фазовом переходе в результате добавки активатора и перераспределения компонентов сырья происходит самоочищение (поверхностями ядер ССЕ) вакуумного газойля от вредных для каталитического крекинга компонентов, которые, минуя катализатор, попадают на блок разделения продуктов реакции. При попадании самоочищенной части вакуумного газойля (в парообразном состоянии) на поверхность катализатора под действием сил адсорбционного поля поры реализуется фазовый переход (парообразное состояние → жидкое состояние). В данном случае адсорбционное поле равносильно действию давления, что приводит к сближению адсорбируемых молекул на поверхности катализатора и формированию адсорбционного структурированного слоя.

На рис. 10 приведена по М. М. Дубинину схема трех типов пор (a — до адсорбции, b — после адсорбции). Переход пар → жидкость осуществляется, как и всякий фазовый переход, через стадию дисперсного состояния в виде межфазного слоя. На поверхности поры устанавливается равновесие между адсорбирующимися и десорбирующимися соединениями (или продуктами реакции), которое в значительной степени зависит от природы и размера ССЕ, попадающих и уходящих с поверхности адсорбционного слоя. Это равновесие обуславливает определенную толщину адсорбционного слоя, в котором под действием силового поля слоя при определенных температурах происходит деструкция молекул при энергиях активации значительно меньших, чем энергия активации деструкции молекул в объемной фазе. Толщина адсорбционных и межфазных слоев зависит от размеров адсорбируемых и десорбируемых ССЕ на поверхности катализатора и влияет на выход и качество получаемых продуктов реакции.

При оптимальных количествах добавок равновесие адсорбция—десорбция может быть существенно сдвинуто в ту или другую сторону, в результате чего будет изменяться величина H .

На изменение H оказывают влияние многие факторы: природа и размер пор катализатора (создают адсорбционное поле), природа и размер сорбирующихся и десорбирующихся с поверхности пор соединений, режим процесса (температура, давление и др.), добавки и т. д. Теоретические и практические соображения показывают, что H изменяется от внешних воздействий по экстремальной зависимости (см. рис. 11) благодаря аналогичным изменениям размеров ССЕ в процессе адсорбции на поверхности поры катализатора.

Суммируя вышесказанное, можно предложить новое направление интенсификации каталитических процессов (физико-химическую технологию каталитических процессов), заключающееся в одновременном регулировании фазового перехода в исходном сырье при его нагреве в печи и при контакте самоочищенного сырья с катализатором. Регулирование фазового перехода в исходном сырье достигается смешением различных видов сырья друг с другом в оптимальных соотношениях (например, вакуумного газойля с мазутом) и одновременном воздействии на композиционное сырье добавками (например, ПАВ, экстракта, крекинг-остатка, пиролизной смолы и др.) или композиционных добавок в оптимальном количестве.

При введении в вакуумный газойль западно-сибирской нефти экстракта III масляной фракции или «черного соляра» с битумной установки в оптимальном количестве существенно изменяется материальный баланс, качество полученных нефтепродуктов процесса каталитического крекинга. Содержание кокса на поверхности катализатора снижается в 2—3 раза по сравнению с количеством кокса, получаемого без добавки в сырье крекинга.

Новое направление дает хорошие результаты и в процессе гидроочистки. При добавлении в сырье (дизельную фракцию) бензиновой фракции смолы пиролиза остаточное содержание серы в дизельном топливе снижается в 2 раза.

При осуществлении термокatalитических и гидрогенизационных процессов необходимо уделить одинаковое внимание как качеству катализатора, так и способности и подготовленности сырья к фазообразованию. Только комплексный подход к составным частям каталитической системы (сырье — катализатор) может дать максимальный эффект по выходу и качеству целевых продуктов и длительности работы катализатора между регенерациями.

Вопросы и задания

1. Классификация технологических процессов с позиции ФХТ переработки нефти.
2. Достижение первого экстремального состояния при перегонке методами ФХТ.
3. Использование добавок в процессе перегонки нефти.
4. Использование присадок в процессах переработки нефти.
5. Использование принципов ФХТ в процессе замедленного коксования.
6. Использование принципов ФХТ в каталитических процессах.

Список литературы:

1. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1): Учебное пособие – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 109 с.
2. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти: Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998.- 448 с.
3. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы.- М.: Химия, 1990. - 224 с.
4. Капустин В.М., Сюняев З.И. Дисперсные состояния в каталитических системах нефтепереработки. - М.: Химия, 1992. – 160 с.
5. Макарова, Л. Б. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для вузов / Л. Б. Макарова ; Моск. гос. ун-т прикладной биотехнолог., кафедра химии пищи. – М. : МГУПБ, 2001. – 140 с.

Практическое занятие № 8.

Физико-химическая технология компаундирования и получения товарных нефтепродуктов

Цель: Приобретение знаний и умений о нефтяной системе как многокомпонентной смеси, которая может проявлять в зависимости от внешних условий свойства как молекулярного раствора так и дисперсной системы и применении полученных знаний и умений в дальнейшей производственной и исследовательской деятельности бакалавра.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать физико-химическая технология компаундирования и получения товарных нефтепродуктов;

Умения: уметь использовать физико-химическая технология компаундирования и получения товарных нефтепродуктов при проектировании и эксплуатации технологического оборудования;

Компетенции или их части:

- Способен обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья.ПК-1

- Способен обеспечить документационное сопровождение разработки и внедрения мероприятий по повышению эффективности технологического процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-2)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при написании дипломной работы бакалавра, и при дальнейшей их производственной деятельности для интенсификации и оптимизации производственных процессов и улучшения качества выпускаемой продукции.

Теоретическая часть

Физико-химическая технология компаундирования и получения товарных нефтепродуктов

Вторая цель ФХТ переработки нефти, как было сказано ранее,— получение нефтепродуктов, обладающих специфическими свойствами. В соответствии с принципами физико-химической технологии при приготовлении товарных нефтепродуктов, получаемых при смешении нефтяных фракций, так же как и сырья для технологических процессов, в общем случае следует учитывать ММВ и фазовые переходы. Товарные нефтепродукты при этом должны удовлетворять, по крайней мере, двум требованиям: качественным показателям (межцеховые нормы, эксплуатационные требования, противопожарные, санитарно-гигиенические и экологические нормы и т. д.); установленным критериям устойчивости против расслоения в условиях хранения и транспортирования.

В связи с тем, что на нефтеперерабатывающих заводах для получения компонентов одних и тех же топлив и масел имеется несколько технологических схем, работающих на различных видах нефтяного сырья, а также многовариантность смешения получаемых компонентов, для выбора оптимальных способов получения нефтепродуктов следует внедрять прогрессивные методы компаундирования. При этом необходимо иметь в виду, что товарные нефтепродукты одной и той же марки, но различных нефтеперерабатывающих заводов могут различаться по способности к расслаиванию, что в настоящее время в должной мере не учитывается в ГОСТах.

В процессе хранения и транспортирования товарные нефтепродукты могут находиться в различных состояниях, определяющих их поведение (рис. 80). Термодинамически устойчивое молекулярное состояние характерно обычно для бензинов, керосинов и дизельных топлив, особенно низкозастывающих. Не представляют сложности для хранения и транспортирования; товарные нефтепродукты, находящиеся и в кинетически устойчивом состоянии (рис. 80, б). Сформированные в процессе компаундирования компонентов ССЕ находятся в устойчивом для расслоения состоянии, равномерно распределены по объему дисперсионной среды. Изменение внешних условий может привести к переходу кинетически устойчивого состояния в неустойчивое. Такое состояние характерно для котельных топлив, профилактических смазок и может произойти в результате внешних воздействий (например, перегрев или переохлаждение товарного нефтепродукта, перевозка по железной дороге — механическое воздействие и т. д.) на НДС. Выделение осадка или пара затрудняет хранение и транспортирование товарных нефтепродуктов, обуславливая преждевременный выход из рабочего состояния хранилищ, резервуаров, а также повышение эксплуатационных расходов. При внезапных остановках магистральных

трубопроводов возможен переход НДС из состояния золя в гель, что может закупорить полностью транспортную линию.

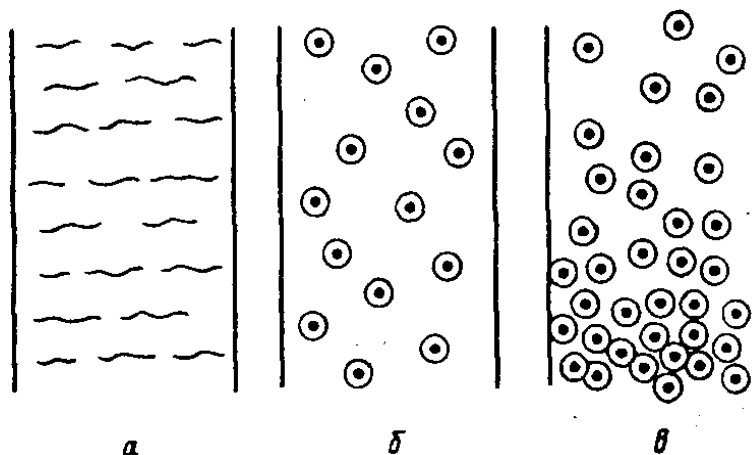


Рис. 80. Различные состояния нефтепродуктов:

а — термодинамически устойчивое молекулярное состояние; *б* — кинетически устойчивое дисперсное состояние; *в* — неустойчивое состояние, способное к расслаиванию

При компаундировании нефтепродуктов следует учитывать различную склонность к фазообразованию при обычных условиях светлых и темных топлив и специальных нефтепродуктов. Учет критериев устойчивости особенно важен для темных (котельные и печные топлива и др.), а также специальных (смазки, дисперсные жидкости на нефтяной основе, буровые растворы и др.) нефтепродуктов, которые получают при смешении компонентов различной лиофобности и способности к фазообразованию.

Товарные нефтепродукты изготавливаются смешением множества компонентов (иногда до десятка и более) различного содержания: от долей процента до 90 %. При расчете рецептов компаундирования на отдельные показатели с учетом требований ГОСТ вносятся ограничения. Пределы ограничений по каждому показателю рассчитывают с некоторым запасом относительно требований ГОСТ с учетом возможных отклонений при реализации процесса, а также принимая во внимание неаддитивность поведения некоторых компонентов при смешении.

При компаундировании компонентов светлых нефтепродуктов влияние неаддитивности поведения компонентов незначительно. На НПЗ внедряются автоматизированные системы управления компаундированием светлых нефтепродуктов, в состав которых входят партии резервуаров для накопления компонентов, насосные и другие блоки.

С повышением молекулярной массы нефтепродуктов возрастают ММВ и склонность к формированию ССЕ, что приводит к аномальным явлениям. В северных климатических условиях образование в дизельных топливах неоднородностей может принципиально изменить свойства. Аналогичные явления могут происходить и в маслах. Переход нефтепродуктов из молекулярного в дисперсное состояние обуславливает расслоение системы на фазы и при особо низких температурах формирование сплошного, твердого тела. На практике переход из свободно-дисперсного в связно-дисперсное состояние (твердое) оценивают температурой застывания нефтепродуктов.

Для снижения температуры застывания нефтепродуктов в дизельном топливе применяется ряд способов:

- 1) удаление наиболее склонных к ММВ компонентов (парафинов);
- 2) превращение *n*-алканов, обладающих большой склонностью к структурированию, в углеводороды, имеющие меньшую склонность к структурированию (изо-алканы);
- 3) активация НДС применением сил внешнего воздействия (депрессаторы).

Депрессаторами называют вещества, повышающие степень дисперсности ССЕ и соответственно устойчивости НДС против расслоения, что приводит к снижению температуры застывания.

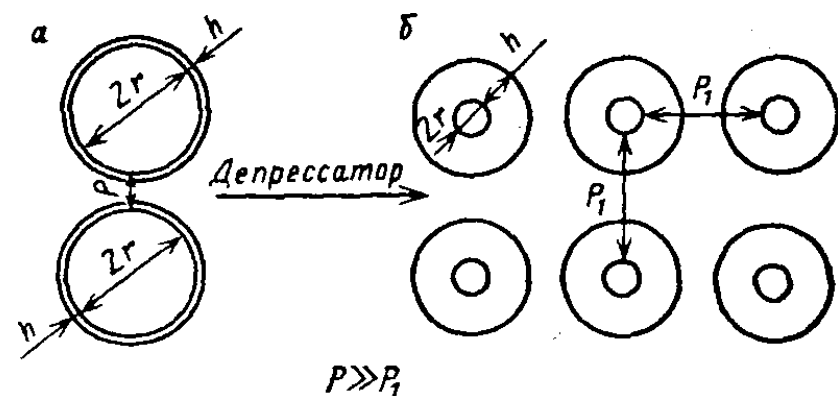


Рис. 81. Изменения в структуре ССЕ до (а) и после (б) введения депрессатора

На рис. 81 показан баланс сил действующих на парные взаимодействия ССЕ до (а) и после введения депрессаторов (б). Введение депрессатора приводит к дроблению ядер ССЕ и достижению экстремального состояния ($r_{\min}$, $h_{\max}$). Большая толщина адсорбционно-сольватного слоя препятствует взаимодействию ядер, в итоге снижается склонность к структурированию, что и обуславливает снижение температуры застывания. Депрессаторы могут действовать только в том случае, если в НДС дисперсные частицы находятся в свободно-дисперсном состоянии. Чем выше молекулярная масса и выше концентрация парафинов, тем меньше влияние депрессаторов на температуру перехода НДС из свободно-дисперсного в связно-дисперсное состояние. В ряде случаев применение депрессаторов, особенно естественного происхождения (крекинг-остатки, асфальтены и др.), может оказаться более предпочтительным, чем сложные процессы удаления или трансформации нормальных углеводородов при получении топлив, масел и специальных нефтепродуктов.

При компаундировании компонентов, содержащих в своем составе высокомолекулярные соединения (асфальтены, смолы, полициклические ароматические углеводороды, парафины), вопросы регулирования ММВ и фазовых переходов, устойчивости НДС к расслоению становятся основными. При смешении различных компонентов и получении нефтепродуктов (котельные, печные, судовые и газотурбинные топлива, флотские **мазуты**, профилактические и пластические смазки, битумы, пеки, связующие вещества и др.) уже при обычных температурах формируются ССЕ, которые существенно влияют на физико-химические свойства НДС.

К сожалению, до настоящего времени вопросам устойчивости против расслоения не уделялось должного внимания, в ГОСТы на товарные нефтепродукты не включен этот показатель, как ограничивающий фактор использования тяжелых видов топлив, масел и специальных нефтепродуктов.

Особенно много структурирующихся углеводородов в остатках высокосмолистых и парафинистых нефтей. Так, в выкипающих при температурах выше 350 и 450 °С остатках арланской нефти содержится соответственно около 11 % асфальтенов и 23 % смол, 15 % асфальтенов и около 40 % силикагелевых смол. В остатке туймазинской нефти, выкипающем выше 450 °С, содержание асфальтенов—15 %, силикагелевых — 31 %, т. е. на 30 % (отн.) ниже, чем для арланской нефти. Высокомолекулярными парафинами богаты остатки нефтей полуострова Мангышлак. Содержание парафинов в остатках мангышлакской нефти (>350 °С) составляет 7 %, в то время как асфальтенов и смол соответственно 6 и 20 %. Такое высокое содержание высокомолекулярных соединений в нефтяных остатках обуславливают процесс их расслоения на фазы (осадкообразование).

Экспериментальное изучение осадкообразования в топочных мазутах проводили сотрудники ВНИИ НП. Сущность метода определения количества осадка заключалась в следующем: навеску мазута (около 3 г) нагревали в течение 20 ч при 120 °С. Осадок выделяли петролейным эфиром (фракция 40 — 70 °С) в соотношении к навеске 40:1 и отфильтровывали. Точность метода — 3 % (отн.), количество выпавшего осадка оказалось возможным регулировать добавками, вводимыми извне. В ряде случаев (рис. 82), например, при добавке в мазут М-40 присадок ВНИИ НП-106 и полифена в интервале концентраций 0,1—0,3 %, кривая осадкообразования имеет экстремумы.

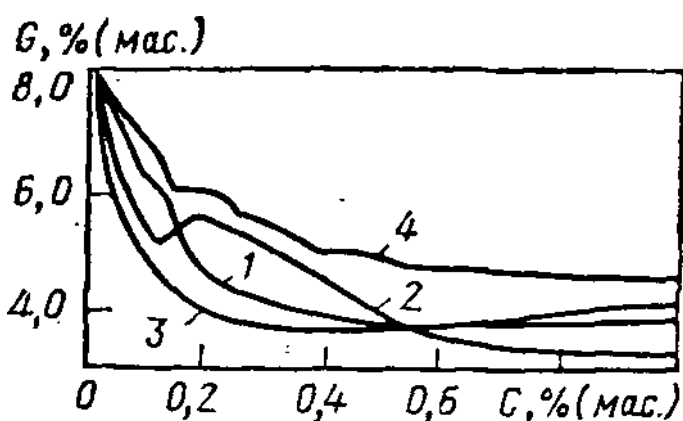


Рис. 82. Зависимость количества осадка G в мазуте М-40 от концентрации в нем присадки:

1 — ВНИИНП-102; 2 — ВНИИНП-106; 3 — ФОТ 622 ДЕ; 4 — полифен

Компаундированием вторичных и первичных керосиногазойлевых фракций можно в присутствии активаторов получить новые виды топлив — судовые топлива (мало-, средне- и высоковязкие).

На основании лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний Уфимским нефтяным институтом в содружестве с МИНГ им. И. М. Губкина, ВНИИНП, Ново- Уфимским НПЗ и ЦНИИ морского флота разработаны физико-химическая технология и технические условия на маловязкие (ТУ 38101567—75) и высоковязкие судовые топлива. Исследованиями физико-химической технологии получения судовых топлив показано, что по мере уменьшения коррозионной активности исследованные дистилляты располагаются в ряд: дистиллят прямой перегонки → дистиллят каталитического крекинга → **дистиллят замедленного коксования**. В присутствии смол коррозионная стойкость носит экстремальный характер, причем смолы дистиллятов деструктивных процессов обладают большей эффективностью, чем смолы из дистиллятов прямой перегонки (рис. 83). При компаундировании дистиллятов различного происхождения коррозионная активность смесей не аддитивна (из-за неодинаковой дисперсности ССЕ) и уменьшается по сравнению с рассчитанной. Соответствие полученных образцов техническим требованиям на маловязкое судовое топливо показано в табл. 21. На основе маловязкого судового топлива, как показали исследования, можно получить средневязкое и высоковязкое судовые топлива (при условии соблюдения устойчивости системы против расслоения).

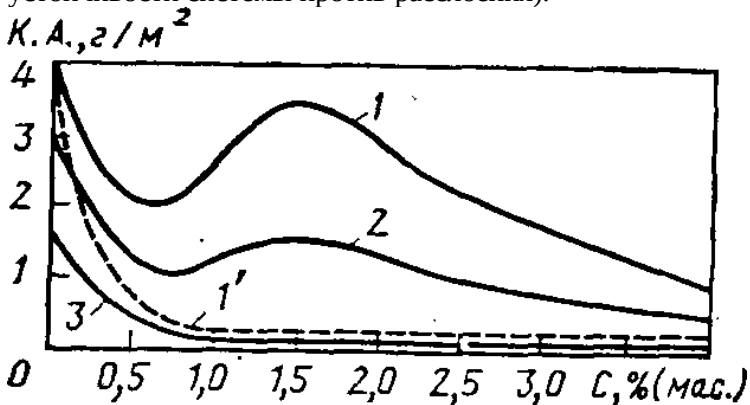


Рис. 83. Зависимость коррозионной активности $K.A.$ дистиллятов (фр. 180 — 400 °С) от концентрации смолистых веществ (нативных):

1 — дистиллят прямой перегонки из тюменской нефти; 1' — дистиллят прямой перегонки со смолами из дистиллята замедленного коксования; 2 — дистиллят каталитического крекинга; 3 — дистиллят замедленного коксования

ТАБЛИЦА 21 Характеристика опытно-промышленного образца судового маловязкого топлива, полученного из газойлей коксования

Показатель	Технические требования	Газойли коксования	
		без депрессатора	С депрессатором
Плотность, кг/м ³	≤ 935	923	915
Температура застывания, °С	≤ -10	—12	—26
Вязкость условная при 50 °С	≤ 1,5	1,3	1,2
Содержание, % мас:			
серы	2,5	2,73	2,50

смола	—	12	12
механических примесей	$\leq 0,02$	0,003	0,015
Цетановое число	≥ 40	43	43
Коксуемость, %	1,0	0,15	0,24
Температура вспышки, °С	65	113	90
Сероводород	Отсутствие		
Йодное число, г I ₂ /100 г	≤ 45	36,8	34,0
Содержание воды	Следы		
Групповой углеводородный состав, % мас:			
парафино-нафтеновые	—	34,4	35,1
ароматические	—	62,2	61,4
в том числе:			
легкие	—	9,8	10,4
средние	—	28,2	25,6
тяжелые	—	24,2	25,4
Смолы:			
силикагелевые	—	3,4	3,4
асфальтеновые	—	0	0,1

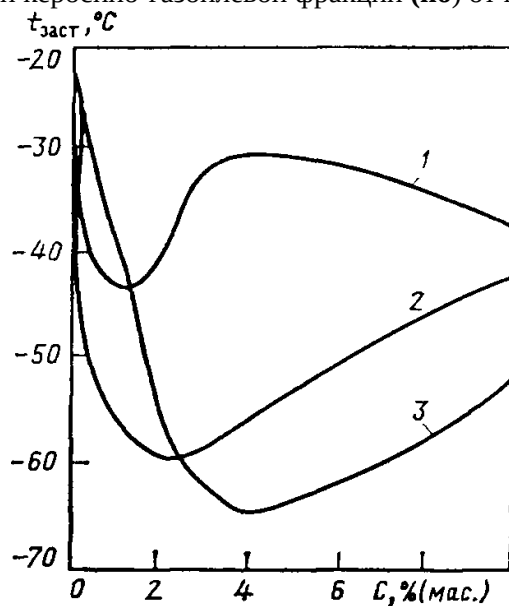
Важность дополнения эксплуатационных характеристик композиционных нефтепродуктов показателями устойчивости против расслоения НДС можно продемонстрировать на примере получения компаундированием профилактических смазок, используемых против прилипания, примерзания, смерзания сыпучих материалов на поверхности горно-транспортного оборудования. Учитывая, что в настоящее время ведется интенсивное освоение природных богатств в суровых климатических условиях северных и восточных районов страны, эффективное решение проблемы борьбы с примерзанием и смерзанием грузов, перевозимых железнодорожным и автодорожным транспортом, имеет большое народнохозяйственное значение. Ряд институтов (УНИ, научно-исследовательский институт открытых горных разработок, МИНГ им. И. М. Губкина) и предприятий (Ново-Уфимский НПЗ и Уфимский им. XXVII съезда КПСС и др.) разработали физико-химическую технологию получения профилактических смазок, отвечающих требованиям потребителя. Разработаны и внедрены четыре профилактических средства («Ниогрин»,

«Северин», «Универсин», «Универсин-3»), получаемые смешением керосиновой и газойлевой фракций деструктивного происхождения одной или разной природы, в которых в процессе компаундирования, хранения и транспортирования могут формироваться ССЕ. Регулирование размеров ССЕ и соответственно необходимых физико-химических и структурно-механических свойств НДС достигается введением в них депрессаторов.

Влияние глубины деструкции прямогонных остатков на депрессорные свойства керосино-газойлевых фракций рассмотрено в работе. На реологические свойства НДС существенное влияние оказывает природа асфальтенов. С увеличением степени деструкции асфальтенов (рис. 84) прямогонного происхождения возрастает глубина депрессии. Таким образом, зная природу и соотношение компонентов, составляющих дисперсионную среду, а также физико-химические свойства депрессаторов и их приеминость к дисперсионной среде, можно управлять процессами формирования ССЕ в профилактических смазках и регулировать их свойства. На рис. 85 приведена зависимость изменения температуры застывания керосино-газойлевой фракции коксования от количества добавляемых тяжелых нефтяных остатков. Зависимость, как и следовало ожидать, имеет экстремальный характер. Максимальная депрессия (максимальная кинетическая устойчивость) может быть достигнута изменением конца кипения керосино-газойлевой фракции. Максимальная депрессия и соответственно устойчивость против расслоения достигается при температуре керосиновой фракции. 320—330 °С ниже и выше этого интервала депрессия снижается. Оптимальная концентрация депрессатора составляет 2—3 %. Профилактические смазки «Ниогрин» и «Северин» получают путем активирования дисперсионной среды

депрессатором до экстремального состояния. В первом случае основой служит ке-росино- газойлевая фракция с к. к. 400 °С, а во втором — фракция, выкипающая в пределах 180—350 °С. Для доведения свойств керосино-газойлевой фракции до экстремального состояния в нее добавляют смесь крекинг-остатка дистиллятного и остаточного происхождения (композиционная добавка). В результате температура застывания «Ниогрина» достигает —35 °С, а «Северина» — 50 °С.

Рис. 84. Зависимость глубины депрессии керосино-газойлевой фракции (по) от природы и концентрации



депрессатора:

1 — гудрон; 2 — остаточный крекинг-остаток; 3 — дистиллятный крекинг-остаток

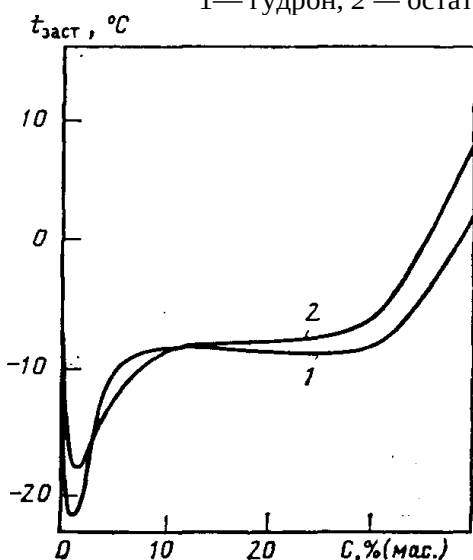


Рис. 85. Зависимость температуры застывания газойля коксования $t_{заст}$ от количества добавляемых тяжелых нефтяных остатков C :

1 — гудрон; 2 — асфальт

Профилактическая смазка «Универсин» предназначена для снижения запыленности воздуха на автодорогах угольных разрезов и других пылящих поверхностей. Видимо, эти условия (см. рис. 85) могут быть достигнуты не в экстремальном состоянии НДС, а в области добавок депрессатора 10—30 % (мас.). Выпускают «Универсин» для летнего и зимнего применения. Температуры застывания «Универсина-1» и «Универсина-3» должны быть соответственно не выше -5 и -20 °С. Естественно, для достижения таких температур застывания необходимо иметь разные основы при получении профилактических смазок летнего и зимнего применения. Эксперименты в лабораторных условиях и опытно-промышленные испытания у потребителя показывают, что наилучшие результаты для «Универсина-1» достигаются в том случае, если компаундируют экстракты селективной очистки масел с пределами выкипания 300—430 °С или газойля каталитического крекинга с гудроном в количестве 10—30 % (мас.).

При получении «Универсина-3» основа должна иметь более облегченный состав (180—350 °С). В этом случае температура застывания смазки составляет —20 °С и ниже. В последнее время разработана рецептура нового продукта, обладающего высокими реологическими, пылесвязывающими свойствами и низкой температурой застывания (ниже —40 °С). Промышленные испытания этой смазки («Северный») в условиях Крайнего Севера (Якутия, разрез Нерюнгри) показали ее высокие эксплуатационные характеристики.

Вопросы и задания

1. Проблематика хранения и транспортировки нефтепродуктов с позиции ФХТ.
2. Способы снижения температуры застывания нефтепродуктов в дизельном топливе.
3. Изменения в структуре ССЕ после введения депрессатора.
4. Сущность метода ВНИИНП определения количества осадка в топочных мазутах.
5. ФХТ и ТУ на маловязкие (ТУ 38101567—75) и высоковязкие судовые топлива.
6. Влияние асфальтенов на реологические свойства НДС.

Список литературы:

1. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти: Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998.- 448 с.
2. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы.- М.: Химия, 1990. - 224 с.
3. Капустин В.М., Сюняев З.И. Дисперсные состояния в каталитических системах нефтепереработки. - М.: Химия, 1992. – 160 с.
4. Макарова, Л. Б. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для вузов / Л. Б. Макарова ; Моск. гос. ун-т прикладной биотехнолог., кафедра химии пищи. – М. : МГУПБ, 2001. – 140 с.

Практическое занятие № 9.

Химмотология, трибология и физико-химическая технология нефти

Цель: Приобретение знаний и умений о нефтяной системе как многокомпонентной смеси, которая может проявлять в зависимости от внешних условий свойства как молекулярного раствора так и дисперсной системы и применении полученных знаний и умений в дальнейшей производственной и исследовательской деятельности бакалавра.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать взаимосвязь между химмотологией, трибологией и физико-химическая технология нефти;

Умения: уметь использовать взаимосвязь между химмотологией, трибологией и физико-химическая технология нефти при проектировании и эксплуатации технологического оборудования;

Компетенции или их части:

- Способен обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья. ПК-1

- Способен обеспечить документационное сопровождение разработки и внедрения мероприятий по повышению эффективности технологического процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-2)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при написании дипломной работы бакалавра, и при дальнейшей их производственной деятельности для интенсификации и оптимизации производственных процессов и улучшения качества выпускаемой продукции.

Теоретическая часть

Химмотология, трибология и физико-химическая технология нефти

Интенсивное внедрение в народное хозяйство машин и механизмов требует увеличения количества и улучшения качества энергоносителей и снижения трения и износа у трущихся поверхностей. Основная масса товарных нефтепродуктов сжигается в двигателях, топках, являясь источником энергии, или используется в качестве смазочных материалов.

Известно, что процесс горения включает в себя наряду с химическими явлениями и физические: диффузию исходных веществ и продуктов реакции, передачу тепла, движение газов и др.

По мнению автора работы, переход топлив из жидкого в парообразное состояние состоит из двух стадий: испарения с поверхности топлива на молекулярном уровне и диффузии паров из прилегающего к жидкости слоя в окружающую среду. По мнению других, такой переход рассматривается как законченный фазовый переход, не влияющий на результаты сжигания горючего. В обоих случаях процесс горения рассматривается на молекулярном уровне, и управление им основывается на регулировании химических факторов.

Смазывающее действие масел проявляется в снижении сопротивлению контактирующих поверхностей тел под действием нормальной нагрузки. Процесс смазывания характеризуется свойствами трущихся поверхностей и физико-химическими свойствами смазывающих материалов. Свойства трущихся поверхностей зависят от энергетической неоднородности поверхности, наличия на ней шероховатостей, удельной поверхности, температуры и других факторов. Все они влияют на взаимодействие смазочных материалов с твердой поверхностью, приводящее к образованию граничных слоев определенной толщины. Б. В. Дерягин с соотр. показал, что силы притяжения между поверхностями твердых тел и жидкостей действуют на расстоянии 10 мкм и более. Граничный слой жидкости отличается весьма сильно от объемного по прочности, вязкости и другим свойствам, что позволило А. С. Ахматову рассматривать их как квазитвердые тела. Толщина граничного слоя и его состав зависят от свойств трущихся поверхностей и масел.

По Г. И. Фуксу толщина граничного слоя при адсорбции большей части смазочных масел колеблется в пределах одного порядка ($1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$ см). В соответствии с этим возможно участие в процессе трения граничного и объемного слоев, обеспечивающих гидродинамический, промежуточный и граничный режимы трения.

Исследователи различают толщину смазывающего материала на уровне граничного слоя (объемная доля смазывающего слоя $\rightarrow 0$), промежуточного слоя, состоящего из соизмеримых по толщине поверхностного и объемного слоя, и, наконец, объемного слоя (толщина которого несоизмеримо больше толщины граничного слоя). Вполне естественно, в организации граничного структурированного слоя в первую очередь участвуют соединения с повышенными значениями сил ММВ (полярные вещества). Изучением адсорбции пленок нефти на минеральном материале подтверждена закономерность увеличения содержания асфальтенов в граничном слое. Внутри граничного слоя концентрация асфальтенов тем больше, чем они ближе расположены к твердой поверхности. В результате адсорбции асфальтенов изменяются свойства не только граничного слоя толщиной h_1 , но и прилегающего к нему слоя толщиной h_2 , особенно если значения h_1 и h_2 соизмеримы. Это и дало основание для выделения промежуточного слоя, как самостоятельного участка с характерными для него свойствами. Формирование граничного слоя исследователями рассматривается в настоящее время на молекулярном уровне.

В то же время как топлива, так и масла в условиях применения претерпевают фазовые переходы, начальные этапы которых (формирование элементов структуры дисперсной фазы, продолжительность их жизни) специалистами во внимание не принимаются. В большинстве случаев времени жизни ССЕ достаточно для того, чтобы процесс горения топлив произошел на ее поверхности, а не только на молекулярном уровне. Другими словами, регулируя внешними воздействиями размеры и распределение ССЕ при фазовом переходе, можно изменять в широких пределах поверхность горения и таким образом влиять на конечные результаты процесса.

Известно, что в результате ММВ могут формироваться два типа ССЕ, имеющих значение для процесса горения. В нефтяной системе на определенном этапе (при нагреве) образуется ССЕ с ядром из низкомолекулярных соединений (пузырек), а на его искривленной поверхности в результате сил ММВ адсорбируются более высокомолекулярные соединения. Кроме того, образуется ССЕ с ядром из наиболее высокомолекулярных соединений (ассоциат), а на его поверхности адсорбируются соединения с промежуточной молекулярной массой между соединениями ядра и дисперсионной среды. Например, в котельных топливах могут сформироваться ССЕ обоих типов, на поверхности которых параллельно будет идти процесс горения. Суммарный эффект процесса горения котельного топлива определяется кинетикой сгорания на поверхности ССЕ типа пузырька и ассоциата, а также кинетикой горения значительной части топлива на молекулярном уровне. Регулируя внешними воздействиями соотношения между этими видами сгорания, можно управлять процессом.

Контакт топлив с кислородом может быть нерегулируемый (при хранении и транспортировании) и регулируемый (например, при сжигании в двигателях). При контакте топлива с кислородом воздуха в общем случае возможны три варианта взаимодействия. Первый характеризуется отсутствием изменений молекулярной структуры компонентов, участвующих во взаимодействии, и обратимым изменением массы топлива. Описанная ситуация возникает при барботировании воздуха через топливо или случайном попадании его при хранении и транспортировании. Пузырьки воздуха коллоидно-дисперсных размеров, имеющих вокруг себя толстые адсорбционно-сольватные слои, находятся в топливе. Энергия взаимодействия между молекулами в адсорбционно-сольватном слое значительно превышает энергию взаимодействия адсорбционно-сольватного слоя с кислородом воздуха. Так как обмен между адсорбционно-сольватным слоем и дисперсионной средой происходит без изменения структуры молекул, то топливо обладает бесконечной химической стабильностью.

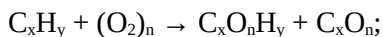
Второй вариант отличается от первого тем, что при обмене между адсорбционно-сольватными слоями ССЕ и дисперсионной средой топлива происходят самопроизвольные химические изменения (автоокисление). Химические превращения в процессе горения топлив представляют собой цепные реакции с участием свободных радикалов. При этом основными реакциями являются реакции продолжения цепи, в результате которых при взаимодействии радикала с молекулами дисперсионной среды или промежуточного продукта образуется новый активный центр. Свободные радикалы наиболее легко возникают в адсорбционно-сольватном слое ССЕ под воздействием адсорбционного поля, чему способствуют и другие внешние воздействия (термические и фотохимические и др.). Свободные радикалы могут вступать также в обменные реакции, реакции распада и присоединения. Глубина этих реакций зависит от температуры, степени дисперсности пузырьков кислорода, состава и структуры углеводородов, времени и других факторов. Углеводороды, в первую очередь попадающие в адсорбционно-сольватный слой, имеют наиболее высокие значения сил ММВ и наиболее склонны к образованию радикалов.

ССЕ проявляют себя как элемент структуры твердого катализатора, однако с менее выраженными каталитическими свойствами. Для оценки топлив противостоять химическим изменениям введено понятие химическая стабильность. Повышение химической стабильности топлив достигается при оптимальной концентрации модификатора в сотых или тысячных долях процента.

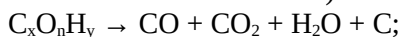
Следует помнить, что укрупнение размеров ядер ССЕ обуславливает переход НДС из устойчивого в кинетически неустойчивое состояние. Этому способствует не только введение модификаторов, но и другие внешние воздействия (например, разогрев топлив в топливопроводящей системе двигателя). В результате начинается выделение газов (например, кислорода) и вследствие этого — коррозия топливной системы. Выделение компонентов воздуха и других газов в настоящее время не контролируется, при изучении коррозии учитывается только химическая стадия. Третий вариант реализуется в избытке воздуха, когда ССЕ находятся в свободно- дисперсном состоянии, окруженные с наружной стороны ядра и адсорбционно-сольватного слоя кислородом. Активные осколки (свободные радикалы) молекул-реагентов, формирующиеся на поверхности адсорбционно-сольватного слоя, вступают во взаимодействие с самим слоем. В итоге молекулярная структура адсорбционно-сольватного слоя необратимо изменяется и происходит убыль топлива — топливо сгорает.

Общими для химической адсорбции, хемосорбции и десорбции являются образование и распад поверхностных комплексов на поверхности ССЕ, которые происходят по следующему механизму:

1) адсорбция кислорода на поверхности ССЕ — образование поверхностного комплекса



2) разложение комплекса под действием температуры



3) десорбция продуктов разложения с поверхности и их перевод в газовую фазу.

Поверхностный комплекс при низких температурах обладает определенной прочностью, способностью достаточно длительно присутствовать на поверхности адсорбционно-сольватного слоя, что может привести к увеличению массы топлива (второй вариант), существенному изменению его поверхностной энергии и изменению физико-химических свойств топлива.

С повышением температуры процесса поверхностные комплексы распадаются настолько интенсивно, что скорость распада становится при некоторой температуре равной, а при более высокой температуре значительно выше скорости их образования.

При распаде поверхностного комплекса могут образоваться CO, CO₂, H₂O и углерод (сажа), соотношение которых зависит от размера ядра ССЕ, кинетических и диффузионных факторов и определяет суммарный тепловой эффект реакции. В избытке окислителя продукты распада комплекса — CO и C — имеют тенденцию к окислению. Это происходит в процессе сжигания топлива в избытке кислорода. При его недостатке в продуктах сгорания могут находиться CO, и C одновременно.

При определенных условиях выделяющееся при реакции тепло может привести к саморазогреву топлива (например, в присутствии катализаторов) и к его самовозгоранию. Температуру самовозгорания топлив важно знать для обеспечения правильных условий их хранения и транспортирования. Температура самовоспламенения топлив лежит в пределах 200— 600 °C.

Для предотвращения или снижения трения между трущимися поверхностями и уменьшения износа и предотвращения задиров, заедания применяются смазочные материалы (смазочные масла, пластичные смазки).

На рис. 86 приведена схема фазовых переходов между трущимися поверхностями в традиционном представлении и на основе теории регулируемых фазовых переходов. В первом случае фазовый переход реализуется на молекулярном уровне, а во втором — исходя из закономерностей регулируемых фазовых переходов любое структурирование (формирование граничной пленки) проходит через стадию формирования ССЕ. Причем образуется полидисперсная система из ССЕ, подвергающихся адсорбции и одновременно десорбции из НДС на трущейся поверхности. Разница в скоростях адсорбции и десорбции и определяет толщину граничного слоя, влияющего на режим трения. Внешними воздействиями можно изменить размеры ядер ССЕ и таким образом влиять на процесс трения. Наиболее экономично управляются

силы ММВ введением в масла различных присадок. Синергический эффект проявляется при совокупном действии пакета присадок, влияющих на реологические свойства граничных слоев (например, вязкость) и механических воздействий (скорости перемещения трущихся поверхностей

— v и приложенной нагрузки — P). Соотношение этих видов взаимодействия, выраженное числом Зоммерфельда — pv/P , экстремальным образом влияет на коэффициент трения.

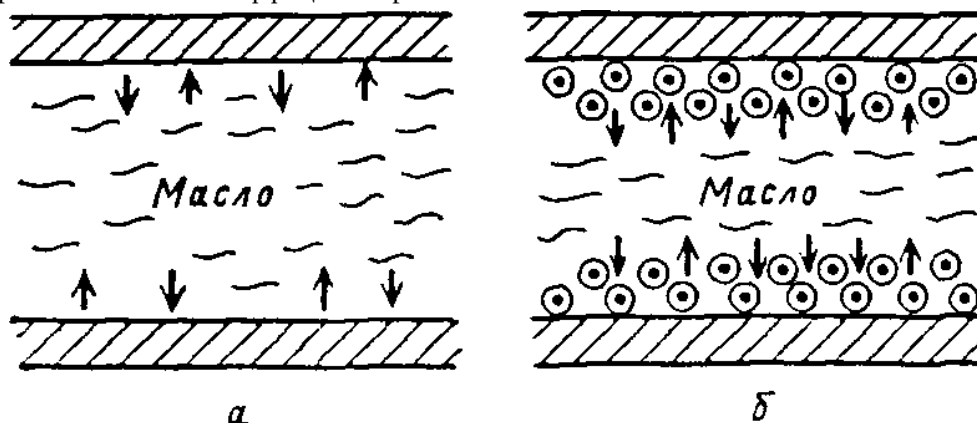


Рис. 86. Схема фазовых переходов между трущимися поверхностями в традиционном представлении (а) и на основе физико-химической технологии (б)

Экспериментальное изучение процессов горения топлив и применения смазывающих материалов подтверждает вышеуказанные закономерности. С точки зрения физико-химической технологии скорость сгорания во многом зависит от удельной поверхности ССЕ. При значительной поверхности происходит быстрое сгорание возникающих ССЕ с образованием ударных волн, распространяющихся со сверхзвуковой скоростью (детонационное сгорание). Предотвратить это явление, т. е. снизить скорость сгорания в десятки раз, можно, изменив кривую распределения ССЕ в воздушной смеси. Внешними воздействиями (изменением состава бензинов, например изомеризацией н-алканов, каталитическим риформированием и др., а также введением антидетонаторов) можно повысить их детонационную стойкость (октановое число).

При создании условий для формирования крупных ССЕ с малодоступной для кислорода воздуха поверхностью достигается обычное нормальное сгорание. В качестве модификаторов размеров ССЕ используют алкилсвинцовые соединения, спирты, эфиры и другие антидетонаторы. На рис. 87 показано экстремальное изменение октанового числа (О.Ч.) от концентрации тетраэтилсвинца.

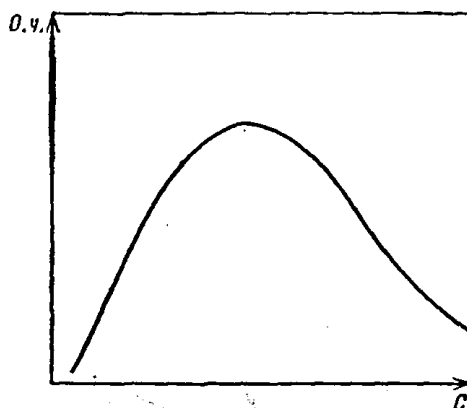
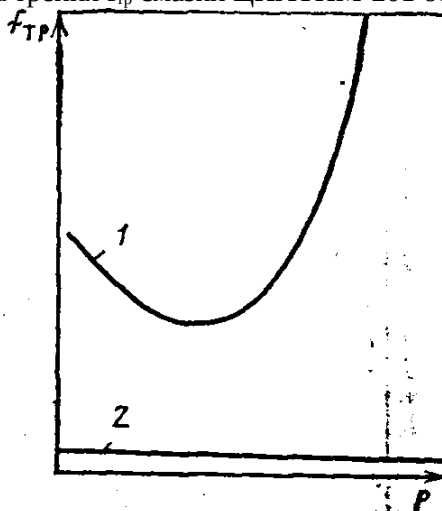


Рис. 87. Зависимость октанового числа бензина от концентрации тетраэтилсвинца Регулирование процесса горения в более тяжелых топливах (дизельные, котельные топлива) можно достичь также введением других модификаторов структуры ССЕ (в частности, воды). Многочисленные исследования показывают экстремальность поведения основных трибологических показателей (коэффициент трения, смазывающая способность физико-химико-механические свойства поверхностного слоя) от внешних воздействий.

На рис. 88 приведены данные И. Г. Фукса о влиянии удельной нагрузки на коэффициент трения смазки ЦИАТИМ-201. По его же данным, введение в смазки высокодисперсных порошков олова, меди, цинка, свинца и железа понижает силу трения и улучшает другие трибологические показатели смазок. Б. В. Мелень; установил экстремальную зависимость свойств смазок и поверхностного слоя от внешнего воздействия (рис. 89). Для оценки изменений физико-

химических свойств поверхности проводились металлографические исследования шаров в присутствии различных пластических смазок. На рис. 89 приведена зависимость динамики микротвердости поверхностного слоя шаров в процессе изнашивания в присутствии пластических смазок УНИОЛ-1, ЛПИ-27 и реализующих эффект избирательного переноса. Процесс трения в этом случае характеризуется низким значением коэффициента трения и высокой износостойкостью деталей при граничной смазке.

Рис. 88. Зависимость коэффициента трения $f_{тр}$ смазки ЦИАТИМ-201 от удельной нагрузки И:



1 — исходная смазка; 2 — смазка+10% порошка олова

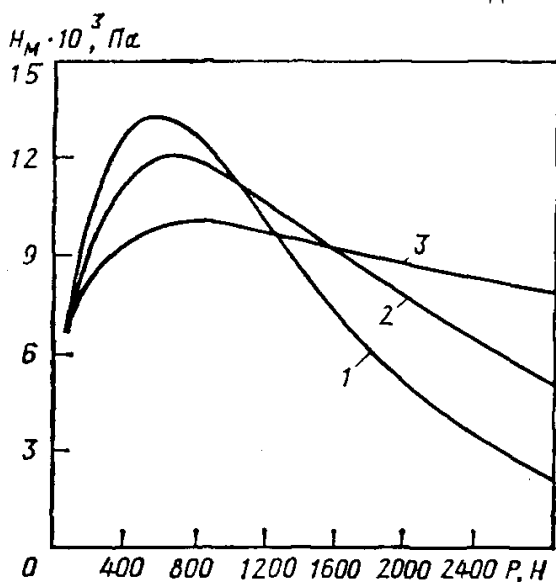


Рис. 89. Изменение микротвердости (H_M) поверхностного слоя шаров из долотной стали от осевой нагрузки на шпиндель машины при изнашивании в некоторых смазках:

1 — УНИОЛ-1; 2 — ЛПИ-27; 3 — смазка, реализующая эффект избирательного переноса

При смешивании синтетических и нефтяных масел наблюдается экстремальная зависимость защитной способности от состава смеси (рис. 90).

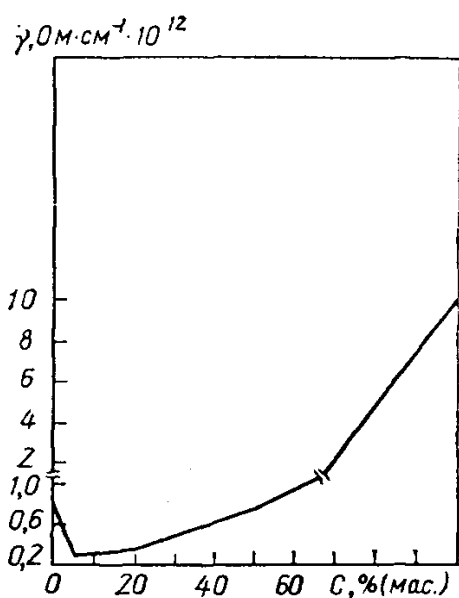


Рис. 90. Изменение удельной электрической проводимости смесей углеводородного масла с диоктилсебагинатом. В заключение следует сказать, что универсальность дисперсного строения нефтяных систем является фактором, который надо обязательно учитывать при проведении различных технологических процессов добычи, переработки и применения нефтяных систем.

Вопросы и задания

1. Смазывающее действие масел с позиции ФХНДС.
2. Процесс горения моторных топлив с позиции ФХНДС.
3. Типы ССЕ, имеющих значение для процесса горения.
4. Варианты взаимодействия топлива с кислородом воздуха при контакте.
5. Механизм образования и распада поверхностных комплексов на поверхности ССЕ.
6. Схема фазовых переходов между трущимися поверхностями.

Список литературы:

1. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти: Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998.- 448 с.
2. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы.- М.: Химия, 1990. - 224 с.
3. Капустин В.М., Сюняев З.И. Дисперсные состояния в каталитических системах нефтепереработки. - М.: Химия, 1992. – 160 с.
4. Макарова, Л. Б. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для вузов / Л. Б. Макарова ; Моск. гос. ун-т прикладной биотехнолог., кафедра химии пищи. – М. : МГУПБ, 2001. – 140 с.

Список рекомендуемой литературы

Основная литература:

1. Шукин, Е.Д. Коллоидная химия : учебник для бакалавров / Е. Д. Шукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. - 6-е изд. - Москва : Юрайт, 2012. - 443, [1] с. : ил., табл. ; 22см. - Гриф: Рек. МО
2. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
3. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1): Учебное пособие – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 109 с.

Дополнительная литература:

1. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2009.
- 336 с. : ил., рис.
2. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти: Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998.- 448 с.
3. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы.- М.: Химия, 1990. - 224 с.
4. Капустин В.М., Сюняев З.И. Дисперсные состояния в каталитических системах нефтепереработки. - М.: Химия, 1992. – 160 с.
5. Макарова, Л. Б. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для вузов / Л. Б. Макарова ; Моск. гос. ун-т прикладной биотехнолог., кафедра химии пищи. – М. : МГУПБ, 2001. – 140 с.