

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Российский государственный университет нефти и газа
им. И.М. Губкина**

Р.З. Сафиева

**Нефтяные дисперсные системы:
состав и свойства
(часть 1)**

Допущено Учебно-методическим отделом
по высшему нефтегазовому образованию
в качестве учебного пособия для студентов
по направлению подготовки бакалавра
553600 НЕФТЕГАЗОВОЕ ДЕЛО и направ-
лению подготовки дипломированного специ-
алиста 650700 НЕФТЕГАЗОВОЕ ДЕЛО.

Москва 2004

ББК**УДК 665.6**

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

В учебном пособии по курсу «Химия нефти и газа» изложены основные вопросы лекционного материала, даны контрольные вопросы и задачи для закрепления теоретического материала.

Данное пособие предназначено для студентов, изучающих в соответствии с государственным образовательным стандартом в цикле общепрофессиональных дисциплин (ОПД.12) курс «Химия нефти и газа» по направлению подготовки бакалавра 553600 Нефтегазовое дело и направлению подготовки дипломированного специалиста 650700 Нефтегазовое дело.

Пособие рекомендуется использовать для подготовки к междисциплинарному государственному экзамену студентам факультета разработки нефтяных и газовых месторождений (ФРНГМ) и факультета проектирования, сооружения и эксплуатации систем трубопроводного транспорта (ФПС и ЭСТТ).

ОГЛАВЛЕНИЕ

		Стр.
	<i>Введение</i>	5
Глава 1.	КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О НЕФТЯНЫХ СИСТЕМАХ	10
1.1.	<i>Общие данные об углеводородном сырье</i>	<i>10</i>
1.2.	<i>Краткие сведения о составе и некоторых свойствах нефтей по пути от скважины до НПЗ</i>	<i>19</i>
1.3.	<i>Различные варианты переработки нефти</i>	<i>23</i>
1.4.	<i>Основные методические подходы к исследованию нефтяных систем</i>	<i>28</i>
	<i>Контрольные вопросы и задачи</i>	<i>31</i>
Глава 2.	УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТЕЙ.	33
2.1.	<i>Алканы и циклоалканы. Геохимическая классификация нефтей</i>	<i>34</i>
2.2.	<i>Алкены</i>	<i>49</i>
2.3.	<i>Арены</i>	<i>53</i>
	<i>Контрольные вопросы и задачи</i>	<i>60</i>
Глава 3.	ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТЕЙ	63
3.1.	<i>Кислородсодержащие соединения</i>	<i>63</i>
3.2.	<i>Серосодержащие соединения</i>	<i>65</i>
3.3.	<i>Азотсодержащие соединения</i>	<i>68</i>
3.4.	<i>Смоло-асфальтеновые вещества. Классификация полезных ископаемых с углеводородной основой</i>	<i>69</i>
3.5.	<i>Микроэлементы</i>	<i>76</i>
	<i>Контрольные вопросы и задачи</i>	<i>77</i>
Глава 4.	НЕФТЯНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.	79

<i>4.1.</i>	<i>Классификация НДС</i>	79
<i>4.2.</i>	<i>Устойчивость НДС</i>	92
<i>4.3.</i>	<i>Реологические свойства НДС</i>	94
	<i>Контрольные вопросы и задачи:</i>	104
	<i>Заключение</i>	106
	<i>Литература</i>	107
	<i>Приложения</i>	108

Введение

*Студент – это не сосуд, который надо наполнить, а факел, который надо зажечь.
Л. Арцимович*

Объектом внимания будущих специалистов нефтяного дела на любой его стадии: от скважины до бензоколонки являются углеводородные системы (нефть, газ и продукты их переработки). Студентам различных специальностей, изучающим в рамках общих и специальных дисциплин на соответствующих факультетах, многообразные явления, возникающие при геофизических исследованиях, бурении и освоении скважин, при добыче, подготовке и транспортировке нефти, а также при переработке нефти и применении нефтепродуктов, необходимо знание состава и физико-химических свойств углеводородных систем, а также методов их исследования и регулирования. Поэтому в первой части учебного пособия по курсу «Химия нефти и газа» излагаются сведения о составе и основных свойствах углеводородных систем, рассматриваемых как нефтяные дисперсные системы (НДС). Вторая часть учебного пособия будет посвящена современным методам исследования и регулирования свойств НДС.

Естественно ожидать, что студенты-химики, освоившие органическую химию и познакомившиеся с основными аналитическими приемами разделения многокомпонентных систем и химическими превращениями одних углеводородных соединений в другие, по сравнению со студентами других специальностей более подготовлены к изучению дисциплины «Химия нефти и газа». Впервые именно вниманию студентов-химиков и была предложена более 70 лет назад эта дисциплина. Курс «Химия нефти и газа» в конце 20-х - начале 30 гг. начал читать профессор (позже всемирно известный академик) Сергей Семенович Наметкин в стенах Московской горной академии. В 1932 году из-под его пера

вышла книга с таким же названием [13]. Он писал: «Химия нефти представляет собой особую отрасль прикладной химии с разнообразнейшими задачами теоретического и практического содержания». Появлению химии нефти как науки способствовали работы Д.И. Менделеева, Н.Д. Зелинского, В.В. Марковникова, К.В. Харичкова, В.Н. Ипатьева, А.А. Летнего, Л. Г. Гурвича и других ученых.

Кратко охарактеризуем некоторые особенности современного этапа развития нефтяной отрасли, которые напрямую связаны с вопросами, изучаемыми в курсе «Химия нефти и газа».

В нефтегазопроисковой геохимии для исследования нефте- и газопроявлений пород широко используют физико-химические методы (спектральные, термические, хроматографические и др.). С конца прошлого века до настоящего времени не прекращаются многочисленные опыты по термическому лабораторному моделированию нефтегазообразования керогена (органического вещества различных типов), являющегося вероятным источником нефтяных и газовых углеводородов. Для оценки способности горных пород генерировать углеводороды был предложен комплексный метод «Рок-Эвал», сочетающий термический анализ и хроматографию. Этот метод сегодня является основным при исследованиях преобразования органического вещества керогена в геохимических лабораториях мира.

Заметим, что давно преподаваемая на факультете разработки нефтяных и газовых месторождений (ФРНГМ) дисциплина «Физика пласта» без изучения дисциплины «Химия нефти» по определению не может создать цельную картину восприятия студентами физико-химических процессов в единой системе под названием нефтеносный пласт. Это относится прежде всего к таким процессам как: формирование остаточной нефти в пласте; проявление структурно-механических и реологических свойств нефтей; влияние состава нефти на смачиваемость пород, изменение межфазных характеристик при обработке пласта химическими реагентами и т.д. Понимание этих явлений особенно актуально для будущих

специалистов в области нефтедобычи, где после интенсивного освоения скважин наступил период активного применения физико-химических методов увеличения дебита скважин, в том числе, с помощью различных химических реагентов. Кроме того, при подготовке проектов по освоению новых месторождений нефти и газа неотъемлемыми являются вопросы защиты окружающей среды от возможного нефтяного загрязнения. При этом в основе оценки рисков при возможных аварийных ситуациях и мер по ликвидации последствий таких аварий лежит знание физико-химических закономерностей взаимодействия нефти с водой и почвой.

В области транспортировки нефти существуют различные проблемы, решение которых предполагает знание основ химии нефти. Одни проблемы связаны с тем, что различные нефти перекачиваются единым потоком независимо от их качества в системе трубопроводного транспорта АК «Транснефть», что, естественно, для компаний, поставляющих высококачественную нефть, оборачивается убытками. Поэтому ставится задача государственного уровня по созданию Банка качества нефтей [11]. Иные проблемы связаны с перекачкой нефтей и нефтепродуктов. Для интенсификации их транспортировки используют комплексный физико-химический подход, предполагающий применение волновых технологий и химических реагентов – депрессаторов (веществ, понижающих температуру застывания высоkozастывающих нефтей), противотурбулентных присадок.

В нефтепереработке осваивают физико-химические технологии нового поколения, способствующие углублению переработки нефти. В области применения нефтепродуктов используют современные методы анализа их физико-химических и эксплуатационных свойств, а также разрабатывают новые нефтепродукты, удовлетворяющие более жестким требованиям экологии и современной техники.

Возможность поиска практических решений физико-химических проблем, возникающих на различных стадиях нефтяной цепочки, зиждется на теоретических

знаниях. Такие знания, в свою очередь, можно получить в курсе «Химия нефти и газа». Следовало бы предусмотреть в учебных программах для студентов факультетов нехимических специальностей нефтегазовых вузов чтение данного курса после изучения дисциплины «Физическая и коллоидная химия».

Заметим, что на рынке труда в нефтяной отрасли прежде всего будет востребован специалист, который отличается знанием существа вопросов не только в своей специальной области, но и обладающий широким кругозором в смежных отраслях нефтяного дела. Об этом свидетельствует, в частности, опыт приема выпускников вузов на работу в нефтяные компании.

Сегодня студенты нехимических специальностей, постигающие основы химического знания согласно соответствующим учебным планам, также имеют реальную возможность изучать и дисциплину «Химия нефти и газа» в третьем семестре. Каждый раздел лекционного курса построен по схеме: от изложения кратких общеизвестных сведений из области органической, физической и коллоидной химии к освещению существа разнообразных явлений, протекающих в нефтяных системах. В конце раздела приводится перечень наиболее важных вопросов, позволяющий студентам при самостоятельной подготовке уяснить суть изложенного материала, а также предлагаются для решения типовые задачи и задачи повышенного уровня сложности, способствующие развитию химического мышления (они помечены звездочкой).

В связи с широким проникновением химических знаний о нефти в далекие, только на первый взгляд, от химии отрасли нефтяного дела дисциплина «Химия нефти и газа» вошла составной частью в число дисциплин, сдаваемых студентами ряда факультетов (ФРНГМ, ФПС и ЭСТТ), в рамках междисциплинарного экзамена, имеющего статус государственного. Данное пособие предназначено также для самостоятельной подготовки студентов к междисциплинарному экзамену. Необходимую информацию по данной дисциплине (вопросы для подготовки к контрольным работам, практическим занятиям и зачету; схемы и

иллюстрации к лекционному материалу) студенты также могут найти на сайте кафедры в разделе “учебно-методическая работа” по электронному адресу: www.him.gubkin.ru. С вопросами и пожеланиями можно обратиться к автору этого учебного пособия по электронной почте :safieva@gubkin.ru.

Обучение по курсу «Химия нефти и газа» проводится преподавателями кафедры органической химии и химии нефти, основателем которой и был академик С.С. Наметкин. Именно его имя присвоено открытому 17 апреля 2003 года на базе нашей кафедры учебно-просветительскому музею. Цель создания этого музея заключалась и в том, чтобы отдать историческую дань памяти ученым, работавшим в области химии нефти. Благодаря их трудам [11-14] был сформирован тот уровень знаний, который является отправной точкой изложения этой дисциплины на настоящий момент.

При этом данный музей не является собранием экспонатов, а является своеобразной действующей учебной и научной лабораторией. В экспозиции музея-лаборатории представлены образцы углеводородного сырья из различных регионов мира. Подчеркнем значимость этой экспозиции, которая постоянно пополняется, для создания реального вышеупомянутого Банка качества нефтей.

Кафедра активно сотрудничает с рядом коммерческих фирм: «Химеко-ГАНГ», Группой Компаний «Лаверна», «Люмэкс». Формы сотрудничества многообразны: обеспечение практикума по химии нефти лабораторным оборудованием и химическими реагентами, предоставление приборов во временное пользование, информационная поддержка, проведение учебных занятий в научных лабораториях фирм и т.д. Кафедра выражает большую признательность руководству и коллективам этих фирм, которые придают важное значение современной организации учебного процесса и видят перспективы взаимного сотрудничества в области подготовки высококвалифицированных кадров для нефтяной отрасли.

ГЛАВА 1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О НЕФТЯНЫХ СИСТЕМАХ

Сначала Вы берете факты, а потом меняете их как Вам угодно.

М. Твен

Предметом исследования химии нефти являются различные типы углеводородного сырья, относящиеся к невозобновляемым источникам энергии в отличие от возобновляемых таких, как энергия солнца, ветра и растительного сырья.

Прежде чем изучать состав и физико-химические свойства этих уникальных природных объектов - нефтей и других углеводородных систем, бегло ознакомимся с представлениями из других областей знания об исследуемом предмете.

1.1. Общие данные об углеводородном сырье

Краткий экскурс в историю ранних упоминаний о нефти и ее использовании.

Нефть известна человечеству более 4 тысяч лет до н.э. Уже в древних рукописях описываются вечные огни и храмы огнепоклонников (как мы сейчас знаем, в местах выхода нефтяного газа на дневную поверхность). Из колодцев добывали вместо воды жидкость, возгорающуюся при соприкосновении с горячими камнями, этому событию придавали мистический характер. Видимо, с этим явлением связан известный на востоке обычай очищения огнем.

Нефть использовали в военных целях. Смесь нефти, серы и селитры, вызывавшую возгорание кораблей, называли греческим огнем (напалм древности).

Нефть применяли как вяжущий и гидроизоляционный материал при строительстве дорог, акведуков и других сооружений.

Издавна нефть использовали в медицинских целях (для заживления ран) и для освещения жилищ. В наши дни известен курорт Нафталан (Азербайджан), где больных лечат нафталанской нефтью.

История переработки нефти насчитывает около двухсот лет. Первые сведения о перегонке нефти в кубе (1745 г, район Ухты) и ее осветлении, т.е. получении светлой фракции керосина, относятся к середине XVIII века. Историки полагают, что именно этот момент стал начальным в истории мировой и отечественной нефтепереработки. Позднее в 1823 г. крепостные братья Дубинины под г. Моздоком построили первый в России нефтеперегонный завод с целью производства керосина, о чем имеется соответствующая публикация. Свой способ получения светлых дистиллятных фракций они назвали очищением черной нефти. Мазут частично использовали как колесную смазку, все остальное, в том числе бензиновую фракцию, сжигали. Бензиновые фракции нефти сжигались как ненужный побочный продукт до начала XX века. Открытие в 90-х годах прошлого века карбюраторного двигателя внутреннего сгорания, работающего, как известно, на бензине, окончательно решило эту проблему.

Краткие сведения из области геохимии.

Исходя из близости элементного состава различных видов энергоносителей (табл.1.1), нефть вместе с газом независимо от их агрегатного состояния относят к тому же классу горных пород, что и уголь (антрацит, каменный и бурый), а именно к классу – *каустобиолитов* (греч. *kaustikos* - жгучий, *lithos* - камень, *bios* - жизнь). Если принять содержание углерода в различных природных материалах за 100%, то распределение углерода будет следующим: подавляющее количество углерода 99,5 % приходится на карбонаты (CaCO_3 , MgCO_3), слагающие породу; 0,47 % - на углекислый газ, содержащийся в атмосфере; лишь 0,02 % углерода приходится на *каустобиолиты* и 0,01 % углерода находится в связанном виде в биосфере. Геохимики нефть относят к минералам (лат. слово «*minera*» означает руда), а нефть и газ – к числу горючих полезных ископаемых.

Единая классификация всех видов природных энергоносителей была предложена на XI Международном нефтяном конгрессе, в ее основе лежат три

признака – агрегатное состояние, плотность и вязкость. Исходя из сопоставления усредненных показателей качества природных энергоносителей (табл.1.1), все нефти, например, делят на четыре категории – легкие, средние, тяжелые и сверхтяжелые, плотность которых соответственно составляет до 870, от 870 до 920, от 920 до 1000 и выше 1000 кг/м³, а динамическая вязкость при нормальных условиях не превышает 10 Па ·с. Органические вещества с вязкостью горючей массы более 10 Па ·с отнесены к природным нефтебитумам.

Краткие данные из области энергетики.

Нефть как в настоящее время, так и на ближайшую перспективу остается основным источником энергии в различных странах. Преимущества нефти и газа перед другими видами топлива заключаются в:

- удобстве при транспортировке и использовании;
- высокой теплотворной способности, а именно: при сжигании одного кг нефти выделяется 46 тыс. кДж; одного кубометра газа - 38 тыс. кДж; а одного кг угля - 29 тыс. кДж.

В табл. 1.2 приведены данные о соотношении различных видов энергоносителей (в пересчете на нефть), обеспечивающих энергетические потребности развитых стран мира. Нефть и газ обеспечивают две трети топливного баланса России.

Краткие сведения о ресурсах углеводородного сырья из области экономической географии.

Мировые извлекаемые запасы природного газа оцениваются в 144,8 трлн. м³, а прогнозные – в 200 трлн. м³. Уникальных (сверхгигантских) месторождений газа с запасом более 1 трлн. м³ насчитывается в мире одиннадцать, семь из них находится в России, включая самые крупные из них Уренгойское и Ямбургское с

начальным извлекаемым запасом около 4 трлн. м³. На долю разведанных ресурсов природного газа в России приходится 33% от мировых.

Таблица 1.1.

Усредненные показатели природных энергоносителей

Физическое состояние	Вид Энергоносителя	Содержание, % масс.			Соотношение Н:С в горючей массе
		Горючая масса	Примеси	Зола	
Газообразное	Природный газ	99,5	0,5	-	0,3
Жидкое	Газовый конденсат	99,0	1,0		0,17
	Нефть легкая	98,9	1,0	0,1	0,16
	Нефть средняя	97,35	2,5	0,15	0,15
	Нефть тяжелая	95,8	4,0	0,2	0,15
Полутвердое	Нефть сверхтяжелая	93,6	6,0	0,4	0,14
Твердое	Природные нефтебитумы	91,0	8,0	1,0	0,13
	Сланцы	13	17	70	0,12
	Торф	48	11	41	0,10
	Бурый уголь	37	28	35	0,07
	Антрацит	81	4	15	0,02

Промышленно извлекаемые запасы угля превышают запасы нефти более, чем в 10 раз и составляют около 1090 млрд. тонн. Мировые потенциальные запасы углей оцениваются в 11 трлн. тонн. На долю трех стран мира (бывшего СССР, США, Китая) приходится около 60 % ресурсов углей. Из семи уникальных месторождений

(с запасом более 500 млрд. тонн) пять находится в России, самое крупное из них Тунгусское (с запасом угля более 2 трлн. тонн). Особенно возрастет использование угля после 2040 г., когда угроза быстрого истощения нефти станет реальной. При существующих темпах потребления нефти хватит на 40 лет, газа – на 65 лет, а углей – на 250 лет. В перспективе, по всей видимости, ядерная энергетика составит основу энергетики XXI века.

Извлекаемые запасы нефти на планете по оценкам разных специалистов составляют 139,5 млрд. тонн, а прогнозные оцениваются цифрой в 250-270 млрд. тонн. Около 70% извлекаемых запасов нефти расположено в странах Ближнего и

Таблица 1.2

Объем потребления энергоносителей в развитых странах

Энергоноситель	Объем потребления					
	1990 г.		1995 г.		2000 г.	
	Млн.т	%	Млн.т	%	Млн.т	%
	США					
Нефть	794	38,7	844	38,3	881	37,6
Газ	479	23,4	528	24,0	589	25,1
Уголь	485	23,6	525	23,8	554	23,6
Электроэнергия						
АЭС	147	7,2	151	6,8	154	6,6
ГЭС	69	3,4	70	3,2	83	3,6
Прочее	76	3,7	84	3,9	82	3,5
	Страны ЕЭС					
Нефть	546	45,4	572	44,6	560	41,9
Газ	213	17,7	233	18,2	249	18,6
Уголь	235	19,5	246	19,2	275	20,6
Электроэнергия						
АЭС	161	13,4	180	14,0	196	14,6
ГЭС	47	3,9	50	3,9	53	3,9
Прочее	1	0,1	2	0,1	5,0	0,4
	Япония					
Нефть	230	53,2	236	49,7	229	45,4
Газ	48	11,1	59	12,4	67	13,3
Уголь	78	18,1	84	17,7	89	17,6
Электроэнергия						
АЭС	51	11,8	70	14,7	90	17,8
ГЭС	25	5,8	26	5,5	30	5,9

Среднего Востока. Для этого региона также характерна концентрация огромных запасов нефти в уникальных (более 1 млрд. тонн) месторождениях с исключительно высокой продуктивностью скважин (табл.1.3).

Таблица 1.3.

Крупнейшие нефтяные месторождения мира

N	Месторождение	Страна	Начальные извлекаемые запасы
			Млрд.т
1	Гавар	Саудовская Аравия	10,2
2	Бурган	Кувейт	9,9
3	Боливар	Венесуэла	4,4
4	Сафания	Саудовская Аравия	4,1
5	Румайла	Ирак	2,7
6	Ахваз	Иран	2,4
7	Киркук	Ирак	2,2
8	Марун	Иран	2,2
9	Гачсаран	Иран	2,1
10	Ата-Джари	Иран	1,7

Наиболее крупными являются два гигантских природных резервуара с нефтью на небольшой глубине (1550-2300 м) - месторождения: Гавар (открыто в 1948 г., дебит 1500 т/сутки) и Бурган (открыто в 1938 г, дебит 1500-2000 т/сутки), составляющие основу баснословного богатства двух арабских стран: Саудовской Аравии и Кувейта.

В настоящее время полагают, что потенциальные морские ресурсы углеводородного сырья составляют более половины мировых. Нефть и газ обнаружены на дне всех океанов, в т.ч. в Антарктиде. Явно просматривается тенденция увеличения добычи нефти и газа из морских недр. Основная часть шельфовых месторождений углеводородного сырья расположена в пяти регионах: Персидском заливе, озере Маракайбо (Венесуэла и Колумбия), Мексиканском заливе, Каспийском и Северном морях.

В настоящее время мировая потребность в нефти удовлетворяется за счет нефтей легких и средней плотности, но эти нефти составляют лишь 25% нефтяных

ресурсов. Прогнозируется утяжеление поставляемой нефти и более высокое содержание в ней серы.

О тенденциях добычи углеводородного сырья в мире и нашей стране можно судить по нижеприведенным данным (табл.1.4, 1.5).

Таблица 1.4.

Динамика мировой добычи углеводородного сырья

Энергоресурсы	1975 г.	1985 г.	1995 г.	2000 г.
Нефть, млрд.т.	2,9	2,8	3,1	3,23
Газ, трлн.м ³	1,4	1,7	2,1	2,37
Уголь каменный, млрд.т	2,4	3,0	3,6	-

Таблица 1.5.

Динамика добычи углеводородного сырья в России

Энергоресурсы	1991 г.	1995 г.	2000 г.	2003
Нефть, млн.т.	462	307	323	380
Газ, млрд.м ³	643	595	584	-
Уголь каменный, млн.т	-	253	258	-

Краткие сведения из области политической экономики.

Долгое время лидирующие по запасам нефти страны арабского мира находились под англо-американским контролем. В 1960 году правительства этих стран смогли объединиться и образовать организацию стран-экспортеров нефти ОПЭК. В нее впоследствии вошли кроме стран Среднего и Ближнего Востока (Саудовская Аравия, Кувейт, Иран, Ирак, Абу-Даби) и другие нефтедобывающие страны Северной Африки (Ливия, Алжир, Нигерия, Египет), Латинской Америки (Венесуэла, Мексика, Бразилия, Аргентина) и Индокитая (Индонезия), всего в ОПЭК входит 14 стран. До появления ОПЭК нефтяные монополии устанавливали

низкие грабительские цены на нефть (до 17 долларов за тонну в 1972 г.), страны ОПЭК стали ограничивать объем нефтедобычи и периодически повышать цену.

Один из самых сильных энергетических кризисов начался в 1970 г. и достиг своего пика в 1980 г., когда цена на нефть, благодаря усилиям стран ОПЭК, составляла 248 долларов за тонну. Этот кризис привел к таким последствиям: изменению статуса стран-импортеров нефти (так, Норвегия и Великобритания, имеющие собственные запасы нефти, из импортеров нефти стали ее экспортерами) и развитию альтернативных источников энергии (атомной энергетики, гидроэнергетики, использованию возобновляемых энергоресурсов), а также развитию энергосберегающих технологий.

Современный мир постоянно находится под угрозой нефтяного кризиса. Страны, не обладающие значительными нефтяными ресурсами, находятся в зависимом положении, поэтому принимают различные меры. Энергетическая политика США базируется на импорте так называемой дешевой нефти; принят закон не только об экономии энергии, но и о сокращении добычи нефти и газа на собственной территории. Зависимые в энергетическом отношении страны вкладывают значительные средства в научные исследования по изысканию альтернативных источников энергии, а также проводят политику силы, постоянно угрожая под различными предлогами богатым нефтяными запасами странам Ближнего и Среднего Востока. События в Ираке – наглядное тому подтверждение.

В нашей стране долгое время тонна нефти стоила чисто символическую сумму 24-26 руб. за тонну. На мировом рынке стоимость тонны нефти достигает 200 долларов. Именно за счет экспорта нефти страна, в прошлом вывозившая сельскохозяйственные продукты, ввозила зерно из-за границы, фактически являясь сырьевым придатком развитых капиталистических стран. За рубежом процветала русская рулетка, то есть многократная перепродажа нашей нефти. Появление на нефтяном рынке российских нефтяных компаний в начале 90-х годов привело к повышению цен на нефть, однако до сих пор стоимость российской нефти, а также

газа на внутреннем и внешнем рынке сверхнизкая. С одной стороны, такая цена не стимулирует экономию нефти и газа, а, с другой стороны, повышение цен до уровня мировых, как того требуют страны-члены Всемирной Торговой Организации (ВТО), приведет к окончательному развалу неконкурентноспособных отечественных отраслей промышленности, жилищно-коммунального хозяйства и т.д., повергнет экономику страны в шок, что может привести к социальным потрясениям.

Тем не менее во всем мире энергоемкость национального продукта снижается, в России же непрерывно растет. Военно-экономическими службами проводились исследования с целью выявления отрасли, по которой надо наносить удар в первую очередь. Очевидно, что такой отраслью оказалась нефтепереработка, поскольку без ее продукции невозможен выпуск абсолютно любого товара. Предполагаемое вступление России в ВТО может привести к установлению рыночных цен на нефть, газ и нефтепродукты, от уровня которых зависит бюджет страны.

Таким образом, проблемы формирования цены на нефть и нефтепродукты, состояние нефтяного рынка - это не только важнейшая часть нефтяной цепочки от нефтеразведки до бензоколонки, но и мощный ресурс экономической политики государства. С позиций борьбы за деньги и власть история добычи нефти до 90-х годов изложена в известной монографии [16].

1.2. Краткие сведения о составе и некоторых свойствах нефтей по пути от скважины до НПЗ.

Выходящая из земных недр на дневную поверхность *сырая* нефть содержит не только смесь углеводородных и неуглеводородных соединений, но и попутный газ, воду, механические примеси. Все эти компоненты образуют олеофобную нефтяную дисперсную систему, подлежащую разделению, первый этап которого осуществляется в промысловых условиях, а второй этап (глубокое обезвоживание и обессоливание) – на НПЗ (рис.1).

Попутный газ – это легкая углеводородная часть нефти, выделяющаяся из нее при снижении пластового давления до давления (до 1,0 МПа) в сепараторах установок комплексной подготовки нефти (УКПН). Даже после промысловой сепарации газ (от метана до пентанов) в количестве до 1,5 % масс. остается в нефти в растворенном состоянии или в виде взвешенных пузырьков (размером до 20-50 мкм), образуя дисперсную систему типа *газовой эмульсии*.

Пластовая вода неизбежно сопровождает добываемую нефть. Обводненность нефти повышается по мере эксплуатации скважины особенно вследствие распространенного в России способа увеличения нефтедобычи закачкой пресной воды в пласт. В настоящее время средняя обводненность российских нефтей в целом составляет около 50%. Интенсивное смешение нефти с водой приводит к образованию дисперсных систем типа *водонефтяных эмульсий* с размером капель дисперсной фазы от нескольких до 1000 мкм. Большая часть воды отделяется на промысле в отстойниках установок УКПН, однако высокодиспергированная часть воды остается в нефти.

Из-за присутствия минеральных солей (хлориды натрия, кальция и магния, реже карбонаты и сульфаты) в сырой нефти возникают проблемы, отрицательно

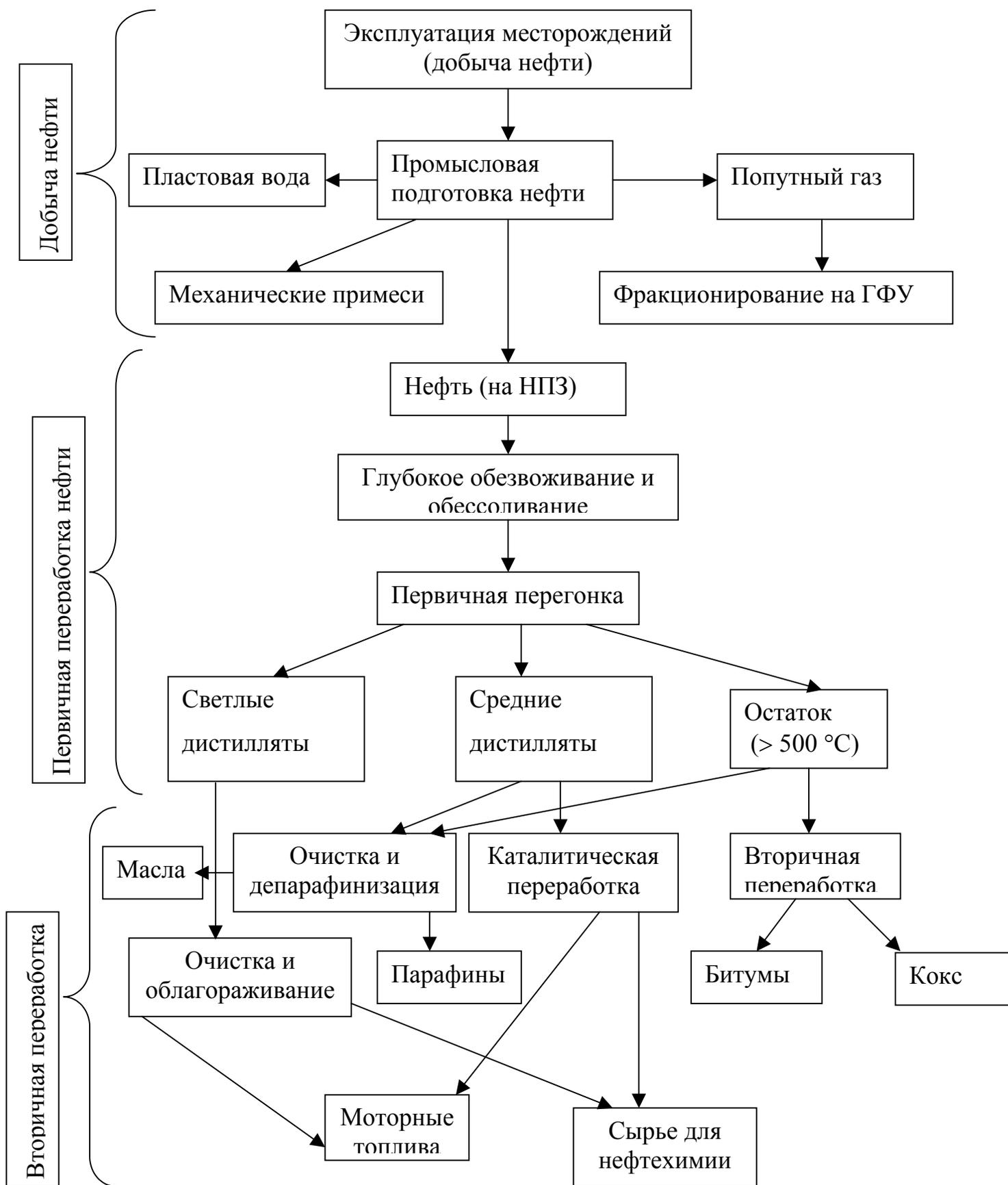
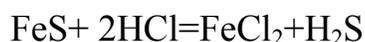


Рис.1. Общая схема добычи, промышленной подготовки и переработки нефти.

влияющие на состояние оборудования при транспортировке и переработке нефти, а также на качество получаемых нефтепродуктов. В результате гидролиза хлоридов кальция и магния даже при низких температурах образуется соляная кислота, способствующая протеканию коррозии стального оборудования:



При переработке сернистых и высокосернистых нефтей в результате разложения сернистых соединений образуется сероводород, который в сочетании с HCl является причиной сильной коррозии нефтезаводской аппаратуры:



Хлористое железо переходит в водный раствор и гидролизуеться, а выделяющийся сероводород опять реагирует с железом. Таким образом, совместное присутствие хлоридов металлов и сероводорода во влажной среде вызывает взаимно инициируемую реакцию поражения металла.

Общее содержание минеральных солей в сырой нефти колеблется от 3000 до 12000 мг/л нефти. Воздействие минеральных солей на нефтезаводское оборудование можно проиллюстрировать следующим примером: ужесточение требований по остаточному содержанию солей в товарной нефти с 40-50 мг/л (в 50-е годы) до 3-5 мг/л (в настоящее время) привело из-за сокращения коррозии оборудования и отложения солей в нем к увеличению межремонтного пробега установки атмосферного блока установки АВТ с 90-100 суток до 500 суток и более. Учитывая высокое содержание в пластовой воде солей различных металлов, в дальнейшем на НПЗ для снижения коррозионно-активных солей осуществляется глубокое обезвоживание и обессоливание промысловых нефтей.

Механические примеси нефти представлены дисперсными частицами горных пород, выносимых из призабойной зоны скважины (ПЗС), продуктами коррозии нефтепромыслового оборудования и нерастворимыми компонентами самой нефти (асфальто-смоло-парафиновыми соединениями - АСПО), поэтому добываемая

нефть представляет собой не только водонефтяную эмульсию, но и полигетерогенную дисперсную систему типа *золя* или *суспензии*. Промышленное разделение этих НДС также проводится в сепараторах и отстойниках УКПН на промыслах.

После промысловой подготовки нефти аттестуются в соответствии с введенным в 2002 году ГОСТ 51858-2002 по физико-химическим свойствам, степени подготовки, содержанию сероводорода и легких меркаптанов (см. приложение I).

Поэтому наряду с понятием *сырая нефть* существует понятие *товарная нефть*.

Сырая нефть – это жидкая природная ископаемая смесь углеводородов широкого физико-химического состава, которая содержит растворенный газ, воду, минеральные соли, механические примеси и служит основным сырьем для производства жидких энергоносителей (бензина, керосина, дизельного топлива, мазута), смазочных масел, битумов и кокса.

Товарная нефть - нефть, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных и технических документов, принятых в установленном порядке.

По физико-химическим свойствам, степени подготовки, содержанию сероводорода и легких меркаптанов нефть подразделяют на классы, типы, группы, виды. Например, нефть, поставляемая на экспорт, должна соответствовать следующим требованиям (дополнительно определяют выход фракций и массовую долю парафина:

- массовая доля воды, %, не более 0,5
- концентрация хлористых солей, мг/дм³, не более 100
- давление насыщенных паров, кПа (мм.рт.ст.), не более 66,7 (500)
- содержание хлорорганических соединений, млн.⁻¹ (ppm – *part per million*) не нормируется (определение обязательно)

Далее товарные нефти определенного класса, типа, группы и вида подают в систему трубопроводного транспорта, при этом отслеживаются их физико-химические свойства, существенно изменяющиеся на станциях смешения различных нефтей. При смешении нефтей, рассматриваемых как полигетерогенные НДС, т.е. содержащие дисперсную фазу в различных агрегатных состояниях, образуется новая НДС, физико-химические свойства которой (вязкость, фракционный состав, температура застывания и др.) не подчиняются правилу аддитивности. Отдельно следует рассматривать вопрос перекачки высокозастывающих нефтей как кинетически неустойчивых НДС типа грубодисперсных взвесей, склонных к выделению твердых отложений АСПО вплоть до развития при неблагоприятных условиях (понижении температуры) процессов структурообразования в объеме и прекращения самого процесса перекачки нефти.

1.3.Различные варианты переработки нефти

Важнейшим показателем нефти является ее фракционный состав нефти. Принято разделять нефти и нефтепродукты путем перегонки на отдельные компоненты, представляющие собой менее сложные смеси, обычно называемые фракциями. Нефть и ее фракции характеризуются не температурой кипения, а температурными пределами - началом кипения и концом кипения.

Температуры кипения	Фракция
Менее 32 °С	Углеводородные газы (до бутана включительно)
32-180 °С	Бензин
32-105 °С	Легкий
105-180 °С	Тяжелый бензин (нафта)
180-240 °С	Керосин
240-350 °С	Дизельная фракция
350 °С и выше	Мазут

Фракционный состав нефтей определяют на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификационными колонками, что позволяет улучшить четкость разделения компонентов. По результатам фракционирования строят так называемую кривую истинных температур кипения (ИТК) в координатах температура – выход фракций в % масс. или % об. Отбор фракций в лабораторных условиях проводят до 200 °С при атмосферном давлении, более высококипящие фракции отбирают в вакууме во избежание термического разложения компонентов нефти. В каждом конкретном случае наилучший вариант переработки выбирается на основе анализа физико-химических свойств узких 10-градусных фракций, отбираемых до 300 °С, а затем 50-градусных фракций, отбираемых до температуры конца кипения 475-550 °С.

Так, некоторые нефти содержат больше легких фракций по сравнению с другими. Цены на эти нефти тоже различны, поэтому их переработка неодинаково выгодна, особенно учитывая необходимое для этого оборудование. Для переработки предпочтительны, как уже отмечалось, легкие или средние нефти с меньшим содержанием серы.

Рассмотрим современные направления использования нефти (рис. 1, 2) [8-10]:

- в качестве источника энергии (в виде нефтяных топлив). Известно, что 40 % нефти сжигается в виде мазута (от арабского слова «максулат" - отброс), т.е. продолжаем «топить печь ассигнациями», по образному выражению Д.И. Менделеева.

- в качестве сырья для производства нефтепродуктов с заданными свойствами (масел, битумов, парафинов и др.) ;

- в качестве сырья для нефтехимического синтеза с целью производства продуктов, обладающих высокой потребительской стоимостью – синтетических моющих средств, присадок, поверхностно-активных веществ, полимерных материалов, синтетических волокон и т.д. В настоящее время лишь около 8%

добываемой в мире нефти (точнее легкая часть нефти - бензин и газы нефтепереработки) перерабатывается по нефтехимическому варианту.

Различают три варианта нефтепереработки: по топливному, масляному и нефтехимическому вариантам (рис.1, 2).

Исходной стадией во всех трех вариантах является удаление из сырой нефти воды (до уровня менее 0,1 %) и солей (до уровня менее 2-4 мг/л) на электрообессоливающей установке ЭЛОУ и перегонка подготовленной (обезвоженной и обессоленной) нефти на атмосферно-вакуумной установке с трубчатой печью - АВТ. В основе всех современных нефтеперегонных установок лежит гениальное изобретение (авторы В.Г.Шухов, С.П.Гаврилов, 1890 г.) нефтеперегонной установки нового типа – трубчатой, в которой непрерывный нагрев нефти осуществляется в трубчатом змеевике печи. Разделение испарившейся нефти происходит в специальных тарельчатых колоннах. Обычно на НПЗ имеются совмещенные установки ЭЛОУ-АВТ мощностью 3, 6, 9 млн тонн/год, на которых получают прямогонные фракции (рис.2).

Прямогонные фракции после процессов облагораживания (например, гидроочистки от серо- и азотсодержащих соединений) поступают на компаундирование с соответствующими фракциями вторичных процессов для получения товарных нефтепродуктов. Мазут перерабатывается на вакуумном блоке АВТ. Температура термической стабильности компонентов нефти составляет 350 - 360 °С. Поэтому разделение мазута на фракции проводят в вакууме для понижения температуры кипения входящих в его состав компонентов и предупреждения их термического крекинга (от англ. слова «cracking» - расщепление).

Топливный вариант предполагает получение из мазута широкой фракции вакуумного газойля 350-490 °С, которая служит сырьем процесса каталитического крекинга. При этом получают в качестве целевого продукта высокооктановый компонент товарного бензина.

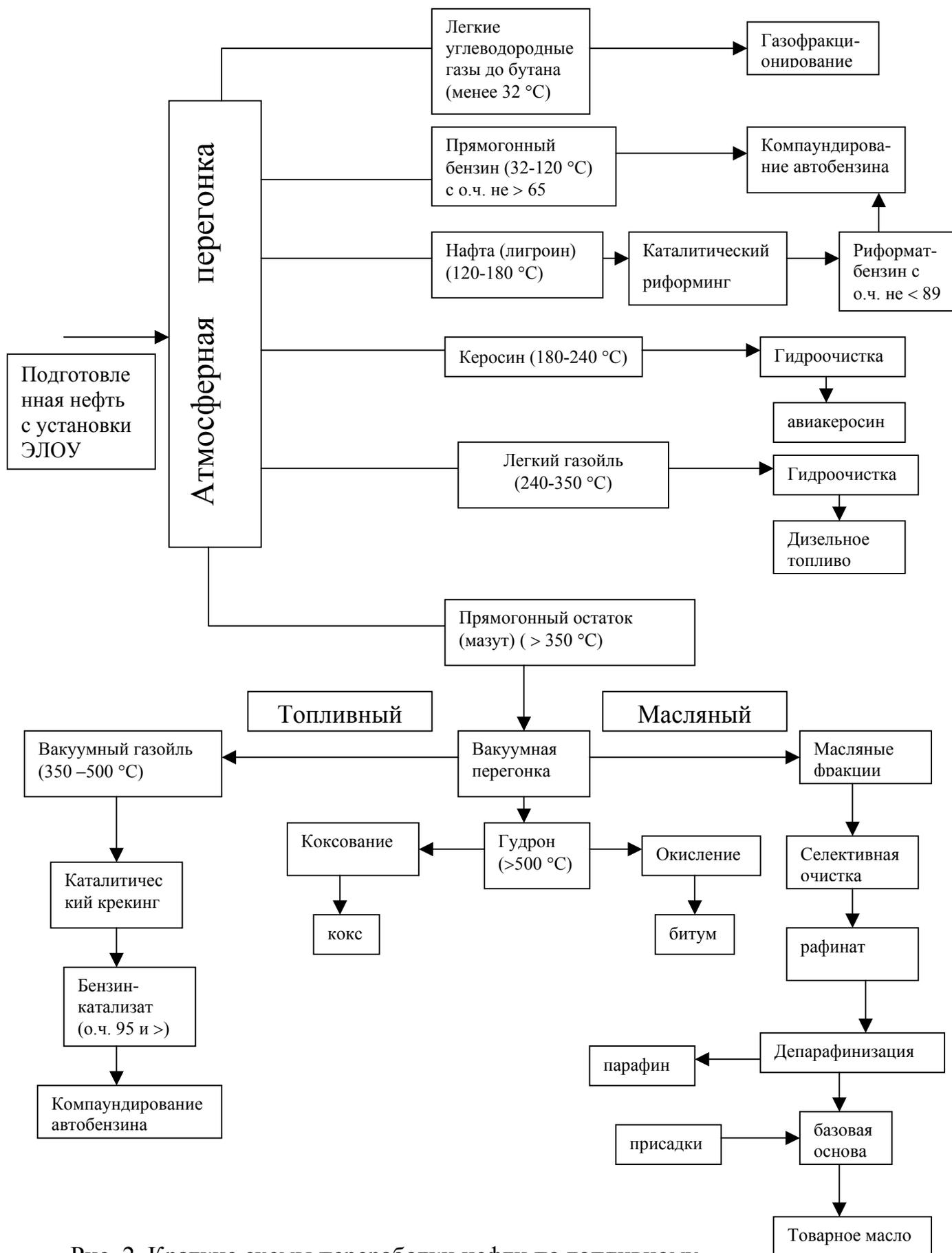


Рис. 2. Краткие схемы переработки нефти по топливному и масляному вариантам.

Масляный вариант нефтепереработки заключается в получении из мазута вакуумной перегонкой узких масляных фракций различной вязкости: дистиллятных с пределами выкипания 300-400 °С, 350-420 °С, 420-500 °С и остаточной >500 °С.

Из этих фракций в последующих процессах селективной очистки и низкотемпературной депарафинизации удаляют нежелательные компоненты, соответственно, смолы, полициклические арены и высокозастывающие парафины, в результате получают базовые масляные основы. Введением в последние соответствующих присадок (антиокислительных, противоизносных, повышающих индекс вязкости, депрессорных и др.), обеспечивающих работоспособность масла в условиях применения, получают широкий ассортимент товарных масел. По области

применения товарные масла делятся на моторные, трансмиссионные, индустриальные, энергетические, гидравлические, вакуумные и специального назначения.

Нефтехимический вариант переработки нефти реализуется при переходе от нефте- и газопереработки к нефтехимии. Сырье для нефтехимического варианта переработки нефти – это углеводородное сырье в виде газообразных и жидких углеводородных фракций нефте- и газопереработки или индивидуальных продуктов (например, этана для процесса пиролиза или бутана для процесса дегидрирования). На установках нефтехимических комбинатов получают алкены – от этилена до пентена, арены – от бензола до ксилолов. Гидратацией этилена получают этиловый спирт, а при его окислении получают ацетальдегид; окислением изопропилбензола получают ацетон и фенол; окислением бензола и оксилола получают соответственно малеиновый и фталевый ангидриды и т.д. (см. главу 2). Сегодня в ассортименте продукции органического синтеза числится около 15 000 продуктов, каждый из которых является сырьем для последующих синтезов. Далее весь громадный ассортимент органических продуктов превращают

в пластмассы, синтетические продукты: волокна, каучуки, моющие средства и растворители, каждая из названных групп конечных химических продуктов включает десятки и сотни наименований.

Для нашей страны характерна тенденция снижения уровня переработки нефти с последующей стабилизацией:

Год	Кол-во переработанной Нефти, млн.тонн	Глубина переработки*, %
1988	625	-
1990	550	-
1999	169	-
2000	173	63
2001	178	65
2002	185	70
2010 (прогноз)	230-240	75

* Показатель «глубина переработки нефти» был разработан отечественным отраслевым институтом ВНИИНП и характеризуется относительным количеством дистиллятных нефтепродуктов, которые можно получить из нефти в результате первичных и вторичных процессов нефтепереработки за вычетом котельного топлива и безвозвратных потерь. По подсчетам глубина переработки нефти в странах Западной Европы, США, Японии составляет более 90 % за счет получивших большое развитие вторичных процессов нефтепереработки.

1.4. Основные методические подходы к исследованию нефтяных систем.

Возможны два подхода к изучению нефтяных систем: аналитический с использованием приемов органической и аналитической химии и коллоидно-химический с применением методов физической и коллоидной химии.

С одной стороны, нефтяные системы - это многокомпонентная смесь углеводородных и неуглеводородных соединений. Традиционная задача качественного и количественного анализа многокомпонентной системы решается с позиций *аналитического подхода* – разделения смеси на компоненты и их идентификации (лат. слово «*identifico*» - отождествлять), т.е. установления

структурной формулы отдельных компонентов. Для этого используют разнообразные постоянно совершенствующиеся приемы разделения этих смесей и идентификации выделенных соединений (хроматографические, спектральные, экстракционные и др.). С помощью аналитического подхода в нефтях идентифицировано несколько десятков тысяч соединений, кроме того, в нефтях обнаружены новые ранее неизвестные соединения. Например, в 1933 году был открыт полициклический циклоалкан – адамантан (см. раздел 2.2.). Открытие в нефти изопренанов способствовало развитию работ в области генезиса нефти. Другим примером может быть обнаружение в 1952 г. в нефтях алкенов (см. раздел 2.3.).

Знание химического состава нефтей необходимо для решения большого круга задач, являясь отправной точкой при выборе технологической схемы переработки нефти; оказывая помощь геохимикам в решении вопросов генезиса нефти (по наличию реликтовых углеводородов) и при изучении миграции нефти в пласте и т.д.

С другой стороны, по своему изначальному составу нефтяные системы являются дисперсными, т.е. содержат в качестве дисперсной фазы газ, воду или асфальтены. В рамках *коллоидно-химического подхода* при изучении нефтяных дисперсных систем (НДС) рассматриваются следующие вопросы: классификация НДС по основным признакам дисперсного состояния; коллоидно-химические свойства НДС – устойчивость, структурно-механические и электрофизические; межфазные явления на границах раздела фаз; фазовые и структурные превращения в нефтяных системах при различных условиях пребывания в пласте, на дневной поверхности, в технологическом аппарате.

Дисперсное состояние является характерным для нефтяных систем как при нахождении их в пласте, так и в процессах добычи, транспортировки, переработки и других технологических операций с ними. К нефтяным дисперсным системам относятся практически все виды природного углеводородного сырья (газовые

гидраты, газоконденсаты, нефти, мальты, битумы); разные типы нефтепродуктов – от моторных топлив до коксов; химические реагенты на углеводородной основе и технологические жидкости, применяющиеся в нефтепромысловой химии и т.д. При этом объекты исследования постоянно меняются: в общем балансе углеводородного сырья увеличивается доля высоковязкого и тяжелого, а ассортимент химических реагентов и нефтепродуктов, содержащих компоненты в дисперсном состоянии, постоянно расширяется.

В нефтепромысловой химии для интенсификации добычи нефти и газа и увеличения нефтеотдачи пласта широко используются различные типы НДС техногенного происхождения (эмульсии, пены, гели), знание физико-химических характеристик которых необходимо для успешного проведения соответствующих обработок.

Нефтетехнологические процессы на различных этапах производственной цепочки: разработки нефте- и газоносных пластов, промысловой подготовки, транспортировки и переработки нефти и газа сопровождаются изменением P, V, T -условий. При этом в углеводородных системах могут происходить фазовые переходы (испарение - конденсация, кристаллизация - плавление), приводящие к образованию полигетерогенных дисперсных систем.

Знание физико-химических свойств НДС позволяет регулировать интенсивность диффузионных, адсорбционных и массообменных нефтетехнологических процессов. Межфазные явления на границах раздела фаз в нефтяных системах, протекающие в присутствии природных и привнесенных в составе химических реагентов поверхностно-активных веществ, влияют на эффективность нефтетехнологических процессов. Такие практически важные свойства НДС как устойчивость, структурно-механические и реологические характеристики определяются коллоидно-дисперсным строением нефтяных систем. Поэтому отдельное место в рамках коллоидно-химического подхода занимает физико-химическая механика и реология НДС.

Дальнейшее становление химии нефти связано именно с ее трансформацией в физикохимию нефти. Таким образом, предметом исследования физикохимии нефти являются нефтяные дисперсные системы во всем многообразии своих физических и химических свойств.

Контрольные вопросы и задачи:

1. Охарактеризуйте различия между понятиями сырая и товарная нефть.
2. Обоснуйте необходимость определения показателей качества товарных нефтей, включенных в ГОСТ – 51858-2002.
3. Охарактеризуйте сырые нефти с позиций коллоидно-химического подхода.
4. В каких пределах может изменяться плотность нефти?
5. Укажите пределы выкипания и определите объемный и весовой выход (в %) керосиновой фракции, если при атмосферной перегонке 100 мл нефти плотностью 880 кг/м^3 получено 10,5 мл этой фракции плотностью 815 кг/м^3 .
5. Охарактеризуйте фракционный состав нефти и поясните использование в нефтепереработке следующих нефтяных фракций:
 - а) бензиновой фракции; б) керосиновой фракции; в) дизельной фракции;
 - г) мазута; д) вакуумного газойля; е) масляных фракций; ж) гудрона.
6. Охарактеризуйте возможные варианты переработки нефти.
7. Заполните пропуски:
 - а) вакуумная перегонка нефти является продолжением _____ обессоленной нефти при высоких температурах, что позволяет избежать _____.
 - б) чем ниже давление, при котором находится жидкость, тем _____ (выше, ниже) ее температура кипения.
 - в) приведите примеры вторичных процессов, направленных на углубление переработки нефти. _____
8. Заполните пропуски:

- а) селективная очистка нефтяных фракций является ведущим процессом _____ варианта переработки нефти и направлена на удаление _____ из нефтяных фракций.
- б) процесс депарафинизации рафинатов предназначен для удаления из них _____.
- в) товарное масло получают смешением _____ и присадок _____.

9. Заполните пропуски:

- а) каталитический крекинг _____ занимает ведущее место в _____ варианте переработки нефти, целевым продуктом которого является _____ с _____ высоким значением _____.
- б) при селективной очистке из нефтяных фракций удаляют _____ и _____, а при депарафинизации из рафинатов удаляют _____.
- в) гудрон и другие нефтяные остатки являются сырьем процессов _____ и _____.

10. Проанализируйте ситуацию в нефтяной отрасли, связанную с возможным вступлением России во Всемирную Торговую Организацию (ВТО).

Глава 2. УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТЕЙ.

Система Природы должна быть действительно красивой – ведь в химии мы всегда обнаруживаем, что соединения – всегда красивые целые числа и никаких дробей.

Р.Букминстер Фуллер

В углеводородной части нефтей присутствуют алифатические (алканы) и циклические (циклоалканы, арены) углеводороды, а также углеводороды смешанного или гибридного строения. Есть сведения о наличии в нефтях алкенов. В составе неуглеводородной части нефти присутствуют гетероциклические соединения (см. главу 3).

Общая классификация органических соединений (соединений углерода) представлена на рис. 3. Прежде рассмотрим некоторые сведения из области органической химии, связанные с номенклатурой, изомерией, природой химической связи в углеводородах, входящих в состав нефтей.

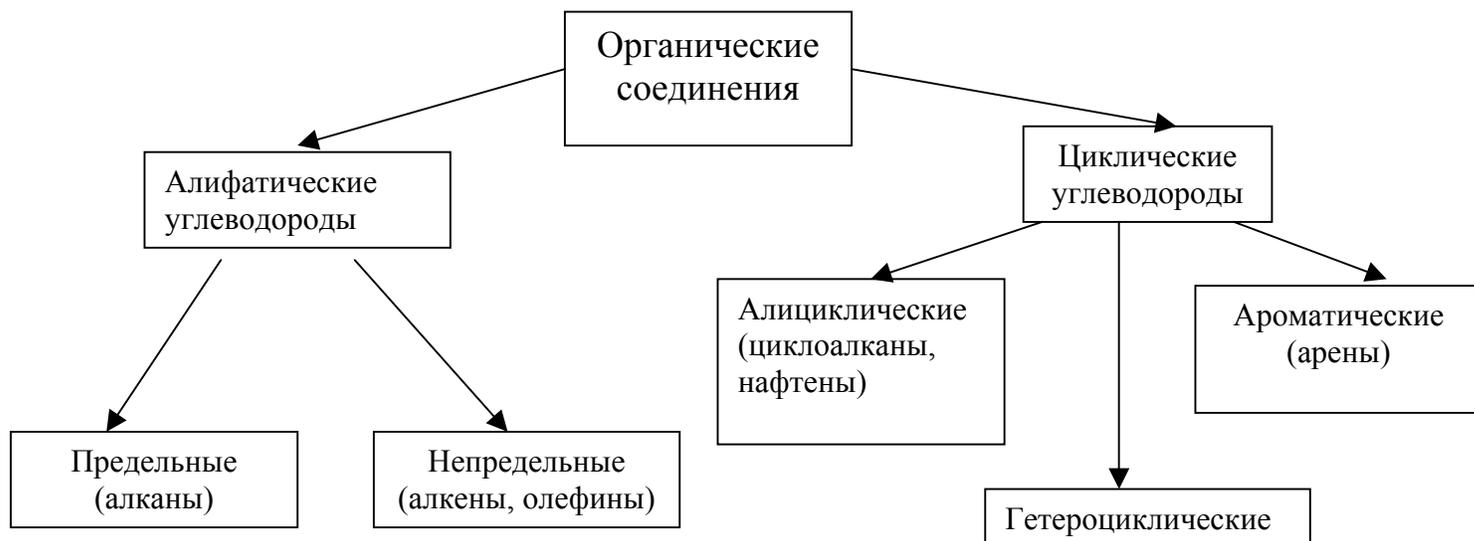


Рис. 3. Общая классификация органических соединений (соединений углерода)

В этой главе будут описаны физические и химические свойства углеводородов, значимые для их анализа, применения и влияния на свойства нефтей и нефтепродуктов [1]. Общую картину дополняют данные о содержании и распределении углеводородов в различных углеводородных системах.

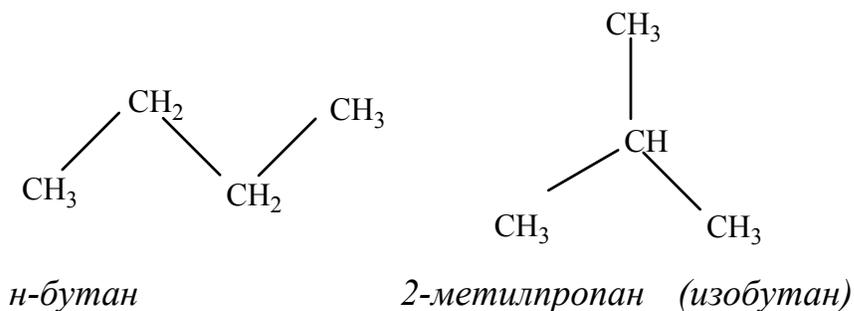
2.1. Алканы и циклоалканы. Геохимическая классификация нефтей.

Алканы и циклоалканы относятся к насыщенным предельным соединениям, молекулы которых представлены углеводородами соответственно с открытой цепью и в виде циклических структур.

Алканы могут иметь прямую (n-алканы) или разветвленную (изоалканы) цепь атомов. Гомологический ряд алканов описывается формулой C_nH_{2n+2} (гомологическая разница CH_2). Первые члены ряда (C_1 - C_4 -метан, этан, пропан, бутан) имеют тривиальные названия, названия остальных членов ряда алканов образованы от греческих и латинских числительных (C_5 - C_{20} -пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан, гексадекан, гептадекан, октадекан, нонадекан, эйкозан и т.д.).

Начиная с бутана, возможна изомерия алканов.

Структурные изомеры:



Число структурных изомеров быстро растет с увеличением числа углеродных атомов: так, пентан имеет три изомера, гептан – девять, декан – 75, эйкозан – 366399 и т.д.

Структурные изомеры имеют одинаковую химическую формулу, но из-за различий структурной формулы характеризуются различными физическими свойствами, например:

Алкан	Температура, °С	
	Плавления	кипения

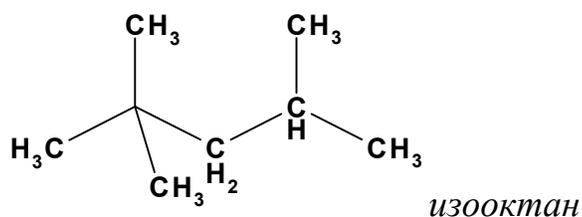
<i>н-пентан</i>	<i>Минус 129,7</i>	<i>36</i>
<i>2-метилбутан (изобутан)</i>	<i>Минус 159,9</i>	<i>28</i>
<i>2,2-диметилпропан (неопентан)</i>	<i>Минус 16,6</i>	<i>9,5</i>

Для разветвленных молекул изоалканов характерна более низкая температура кипения, чем для н-алканов с тем же числом атомов углерода.

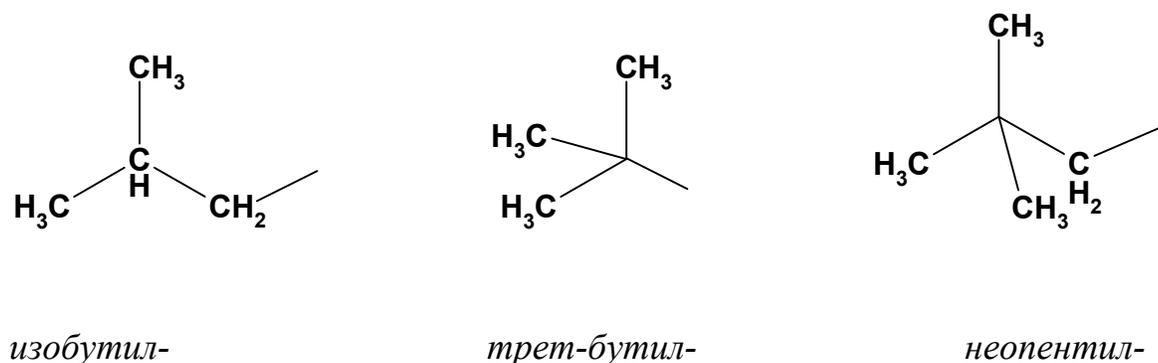
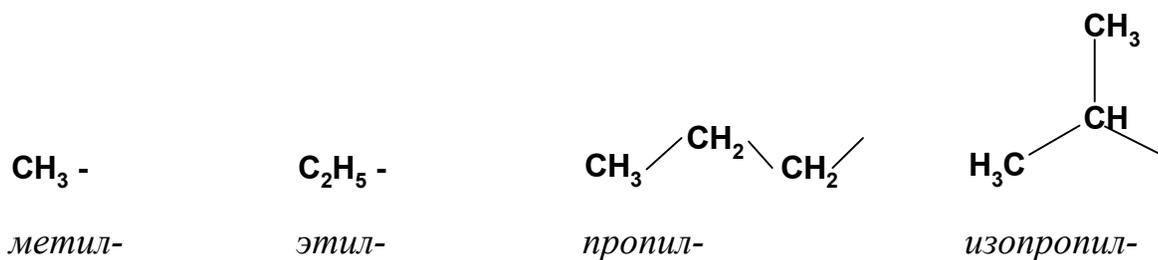
Систематическая номенклатура разветвленных алканов основана на правилах IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry (ИЮПАК) [1]. Основные правила заключаются в следующем:

- ◆ выбирают самую длинную неразветвленную цепь, название которой составляет основу (корень);
- ◆ разветвления называют в качестве заместителей, при этом углеродные атомы неразветвленной главной цепи нумеруют по принципу наименьших локантов (сумма цифр, обозначающих положение заместителей, должна быть наименьшей);
- ◆ наличие нескольких одинаковых заместителей обозначается соответственно греческими числительными: ди-, три-, тетра-, пента- и т.д.
- ◆ различные заместители в названии указывают в алфавитном порядке (без учета умножающих приставок).

Различают первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы С. Так, в разветвленном углеводороде – изооктане (2,2,4-триметилпентан) имеются все четыре типа углеродных атомов, а именно: пять первичных атомов углерода, связанных только с одним атомом углерода и обозначенных буквой α ; один вторичный, поскольку он связан с двумя другими атомами углерода – это срединный атом в главной цепи пяти углеродных атомов изооктана, обозначенный буквой β ; один третичный (буква χ) и четвертичный атом углерода (буква δ).

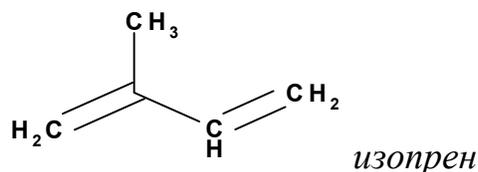


Названия остатков алканов или алкилов происходят из названий соответствующих алканов замещением суффикса **-ан** на **-ил** (метил-, этил-, пропил-, изопропил- или вторпропил-, изобутил-, трет-бутил-, неопентил- и т.д.):



К 60-м годам относится открытие в нефтях разветвленных алканов изопреноидного типа с метильными группами в положениях 2, 6, 10, 14, 18 и т.д.

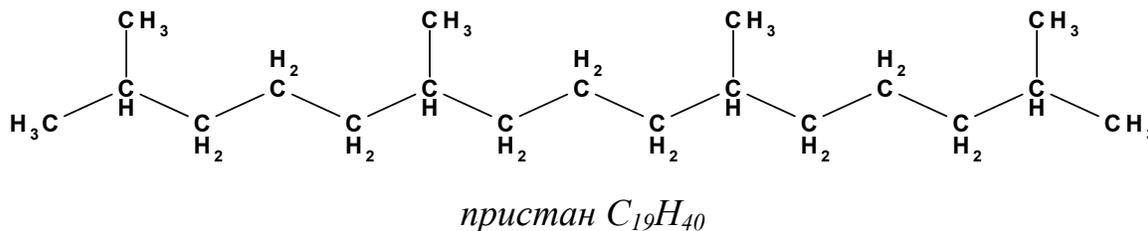
Название этих углеводородов связано с тем, что их структура схожа со структурой молекулы изопрена.



Обнаружено более двадцати таких углеводородов в основном состава C_9 - C_{20} (их суммарное содержание в нефтях составляет до 3,5 – 4,0 % масс.).

Наиболее распространенными изопреноидными алканами в любых нефтях

являются фитан $C_{20}H_{42}$ и пристан $C_{19}H_{40}$. В качестве примера ниже приведена структура молекулы пристана.



Открытие с начала 60-х годов в нефтях изопреноидных углеводородов имело решающее значение для изучения генезиса нефти в природе. Полагают, что источником появления изопреноидов в нефти является органический спирт фитол $C_{20}H_{41}OH$, который, в свою очередь, входит в состав молекулы хлорофилла. В условиях залегания исходного органического вещества (керогена) и присутствии горных пород, проявляющих каталитическую активность, происходило преобразование (термокаталитическая дегидратация и деструкция) фитола с образованием обнаруживаемых в нефти изопреноидных углеводородов: 2,6-диметилгептана C_9H_{20} , фарнезана $C_{14}H_{30}$, фитана и пристана и др. Поэтому изопреноиды называют *реликтовыми углеводородами*, а их присутствие в нефти считают одним из главных доказательств органической теории происхождения нефти. Именно содержание в нефти реликтовых углеводородов, которые служат *биологическими метками нефтей*, лежит в основе геохимической классификации, предложенной А.А. Петровым (см. далее).

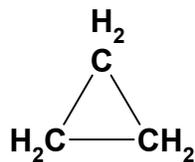
Циклоалканы в нефтях впервые были обнаружены в 1881 г. В.В.Марковниковым (словом «neft» древнеиранского происхождения обозначали горючую жидкость, просачивающуюся из земли на ее поверхность), поэтому за ними закрепилось и другое название нафтены или нафтенновые углеводороды.

Циклоалканы характеризуются общей формулой от C_nH_{2n} для моноциклоалканов до $C_nH_{2n-2} \div C_nH_n$ для полициклических циклоалканов.

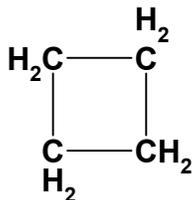
Циклоалканы или нафтены подразделяются в зависимости от величины цикла, числа циклов и способов их соединения.

Различают моно-, би-, три и полициклические алканы.

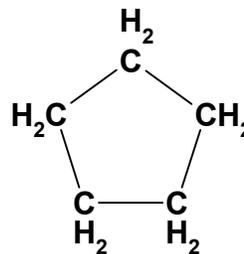
К моноциклическим алканам относятся:



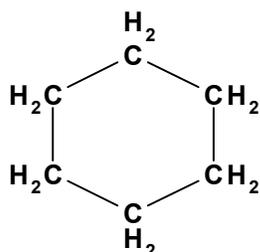
циклопропан



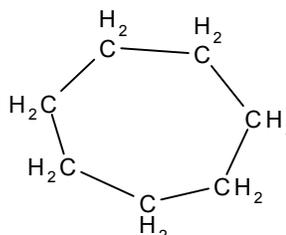
циклобутан



циклопентан



циклогексан



циклогептан

Названия моноциклоалканов строятся на основе следующих правил:

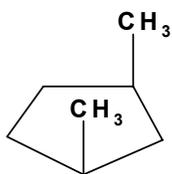
◆ корень названия определяется по числу атомов углерода в цикле, в качестве приставки используют слово *цикло-* ;

◆ при наличии одного заместителя в цикле сначала называется заместитель, затем называется цикл;

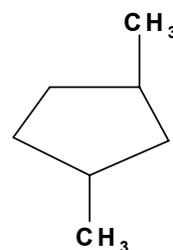
◆ в случае присутствия нескольких заместителей в цикле они нумеруются таким образом, чтобы заместители получили наименьшие локанты, при этом нумерация начинается от одного из атомов цикла, который связан с одним из заместителей.

Для циклоалканов характерны три вида изомерии: структурная, геометрическая, конформационная.

Геометрические изомеры отличаются расположением заместителей относительно плоскости цикла, соответственно различают цис и транс-изомеры:

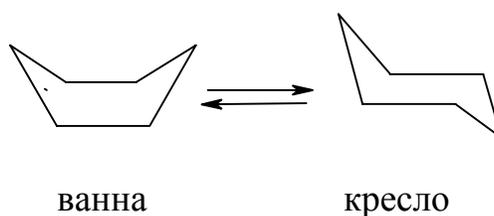


цис-1,3 – диметилциклопентан



транс-1,3 – диметилциклопентан

Циклогексан существует в виде двух предельных пространственных конформационных структур – форм кресла и ванны:

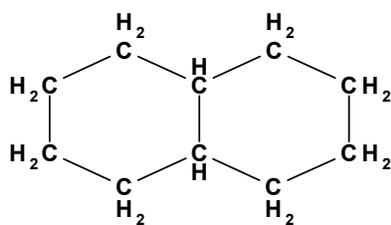


ванна

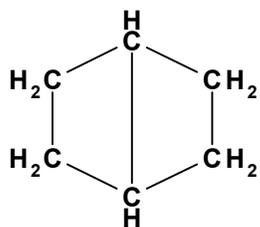
кресло

При этом в бензиновых фракциях нефтей из моноциклических алканов обнаружены циклопентан, циклогексан (гораздо в меньших количествах циклогептан) и их метильные производные.

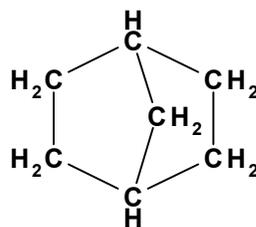
В нефтях найдены также бициклические алканы (циклоалканы с двумя циклами), например



бицикло(4,4,0) –декан или декалин



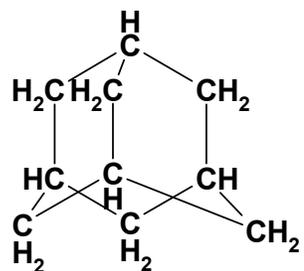
бицикло[2,2,0] гексан



бицикло[2,2,1]гептан

(цифры в квадратных скобках соответствуют количеству атомов углерода в каждом из циклов и они располагаются в порядке убывания)

В средних фракциях нефтей обнаружены трициклические алканы, примером которых служит



адамантан

История открытия адамантана такова: первоначально присутствие углеводорода было обнаружено в нефти, позднее был предложен способ его синтеза. Этот пример показывает значение аналитического подхода к исследованию химического состава нефтей. Адамантан послужил родоначальником нового направления в синтетической органической химии.

Физические свойства.

Известно, что при нормальных условиях n-алканы от метана до бутана – газы, от пентана до гептадекана – жидкие, а начиная с октадекана – твердые вещества. Твердые алканы присутствуют во всех нефтях, но обычно в небольших количествах - от десятых долей до 5 % (масс.), в редких случаях - до 7-12 % (масс.). В составе нефтей твердые углеводороды – это многокомпонентные смеси, где наряду с алканами содержатся арены и нафтены.

При нормальных условиях циклопропан и циклобутан находятся в газообразном состоянии (в нефтях не встречаются). Насыщенные моноциклические углеводороды с размером цикла от C₅ до C₁₁ при тех же условиях представляют собой жидкости, более высшие гомологи - твердые вещества.

Температуры кристаллизации четных и нечетных *n*-алканов меняются по альтернирующей зависимости (в кристаллическом состоянии молекулы *n*-алканов располагаются параллельно, однако нечетная молекула менее симметрична), а температуры кипения *n*-алканов возрастают по мере роста числа углеродных атомов *n*.

Газовые гидраты.

Специфическим свойством газообразных алканов при определенных условиях, близких к нормальным, является способность образовывать с водой газовые гидраты или клатраты («*clathratus*», что означает в переводе с латинского «заключенный в клетку»). Это нестехеометрические соединения состава $M \cdot nH_2O$, где *M* - молекула гостя или гидратообразователя (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , *i*- C_4H_{10} или легкокипящие жидкости - H_2S , $CHCl_3$ и др.), *n* - число молекул воды.

В присутствии гидратообразователя молекулы воды, связанные водородными связями, образуют кристаллическую решетку двух типов: первая содержит 46 молекул воды, вторая – 136. Размеры малых и больших полостей в этих решетках составляют соответственно 0,48-0,52 и 0,59-0,69 нм. Так, метан и этан способствуют образованию решетки первого типа, а изобутан и пропилен – второго типа. Имеются сведения о существовании решетки третьего типа. Если максимальный размер молекулы гостя менее 0,48 нм, то в кристаллической решетке будут заполнены все полости – большие и малые. *n*-бутан и высшие гомологи с максимальным размером молекул выше 0,69 нм не могут принимать участие в гидратообразовании.

Истории открытия газогидратов датируется 1811 годом, когда химик Dave в лаборатории получил газогидрат хлора, в 1944 году американец Hammersmidt обнаружил газогидраты в трубах. Честь открытия гидратов с нефтяными газами принадлежит российским ученым, которые в 1966 году при разработке Мессояхского газового месторождения, находящегося в условиях вечной мерзлоты,

экспериментально установили «существование гидратов в пористой среде»*. Ведущим ученым в этой области является профессор Техасского Университета Ю.Ф. Макогон, ранее работавший в нашем вузе.

Образование гидратов, внешне похожих на снег или рыхлый лед с плотностью $0,8 \div 1,24 \text{ г/см}^3$, является причиной закупорки и сильной коррозии трубопроводов и возможных аварий. Большую проблему при разрушении газогидратов представляют «плывуны», особенно в условиях вечной мерзлоты. Для предотвращения образования газовых гидратов применяют осушку газов, в газовый поток вводят ингибиторы (метанол). В то же время гидратообразование может быть использовано для опреснения морской воды, хранения газа, а также для принудительной закупорки скважин (в случае необходимости).

Газовые гидраты широко распространены в природе, залегают в разрезах осадочных пород на материках и на дне океанов. Запасы природного газа в виде газовых гидратов, вероятно, значительно превышают запасы газа в свободном состоянии. В последнее время установлены гигантские запасы газа, исчисляемые сотнями трлн.м³, в виде газогидратов в прибрежной зоне США, Канады, Японии, Кореи, Индии [15].

* Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.:Недра, 1985. 232 с.

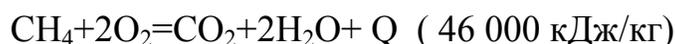
Химические свойства

Атомы углерода в молекулах насыщенных углеводородов связаны посредством ковалентной σ -связи с постоянной длиной связи С-С, равной 0,154 нм, и валентным углом между С-С-С связями, равным 109° . Энергия С-С связи составляет в среднем 330 кДж/ моль, С-Н связи – 410 кДж/моль.

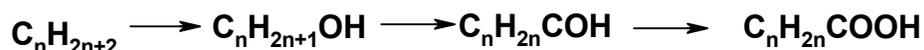
Насыщенные углеводороды обычно инертны ко многим химическим реагентам, но найдены определенные условия, при которых они вступают в различные химические реакции.

Окисление

Полное окисление углеводородов (реакция горения) сопровождается образованием углекислого газа и воды, в результате чего выделяется тепловая энергия:



Реакции частичного окисления углеводородов лежат в основе способов получения некоторых важных классов кислородсодержащих соединений:



алканы → *спирты* → *альдегиды* → *карбоновые кислоты* → $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Частичное окисление предпочтительнее полного окисления, поскольку приводит к получению ценных нефтехимических продуктов. В промышленных условиях производят частичное окисление:

- газообразных алканов



метиловый спирт, в частности, используют при производстве метилтрет-бутилового эфира МТБЭ $\text{CH}_3\text{-O-C-(CH}_3)_3$ - добавки, повышающей октановое число бензинов;

- твердых алканов (условия 100 °С, катализатор KMnO_4)

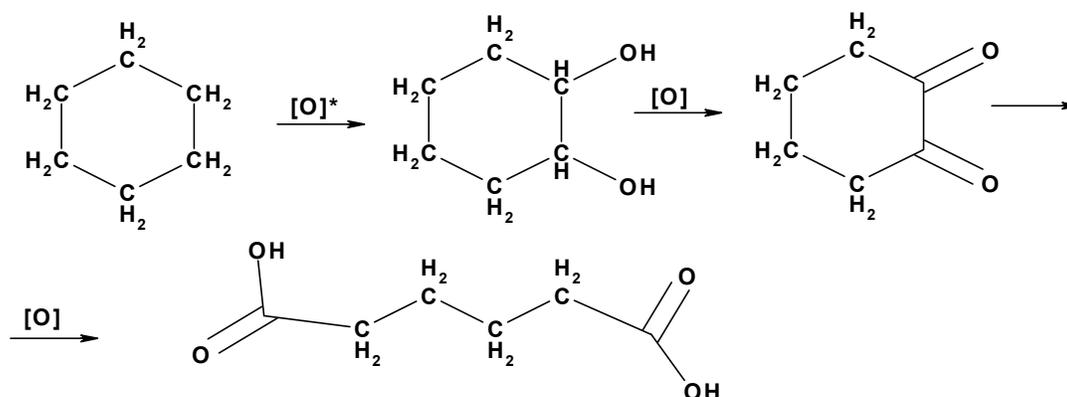


нонановая кислота *октановая кислота*

так получают техническую смесь синтетических жирных кислот, являющихся сырьем для производства моющих средств и поверхностно-

активных веществ (ПАВ) (ПАВ, в частности, входят в состав многих химических реагентов для повышения нефтеотдачи).

Циклоалканы окисляются легче алканов:

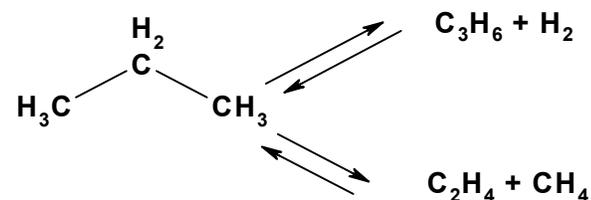
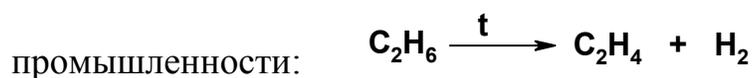


гександиовая кислота или адипиновая кислота

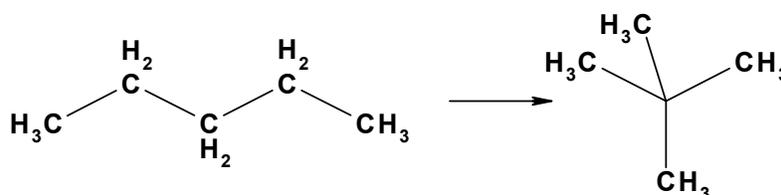
Термические и термокаталитические превращения

При температуре выше 500°C алканы неустойчивы и распадаются с выделением водорода и образованием углеводородов с более низкой молекулярной массой.

Реакции *дегидрирования* легких алканов служат для получения этилена и пропилена, являющихся, в свою очередь, важнейшим сырьем для нефтехимической промышленности:

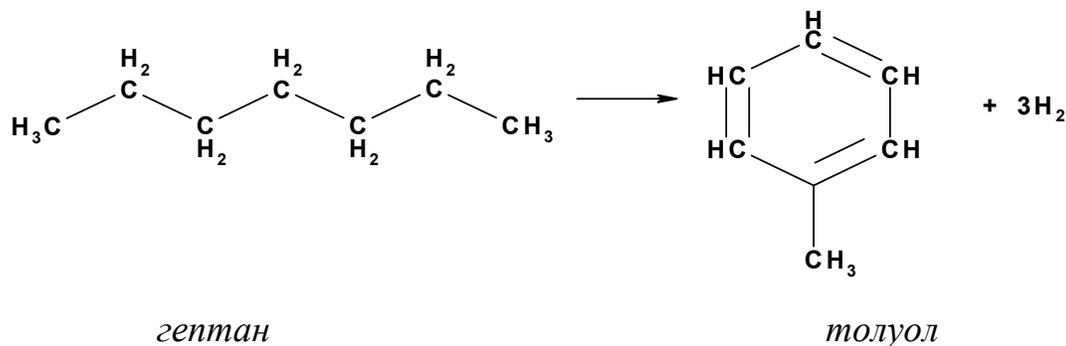


Каталитические реакции *изомеризации* алканов служат для производства высококачественного моторного топлива:

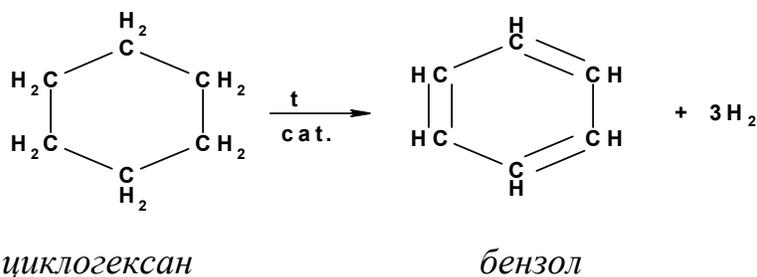


2,2 – диметилпропан

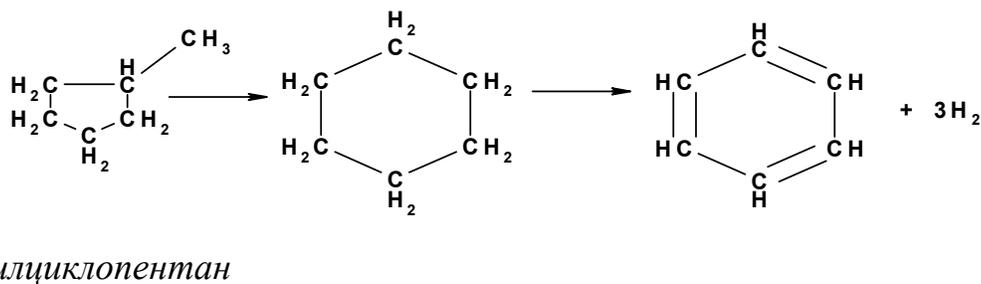
Каталитические реакции *дегидроциклизации* алканов, содержащих более 6 атомов углерода, приводят к образованию бензола и его производных:



В 1911 г. Н.Д. Зелинским была открыта каталитическая реакция *дегидрирования* циклогексана и его производных с образованием аренов и свободного водорода:



При *дегидроизомеризации* метилциклопентанов сначала образуется циклогексан, который далее подвергается дегидрированию



Каталитические реакции *дегидроциклизации* алканов, содержащих более 6 атомов углерода, *дегидрирования* циклогексанов и *дегидроизомеризации* алкилциклопентанов лежат в основе технологического процесса риформинга - получения аренов из нефтяных фракций и высокооктановых бензинов.

При термическом воздействии на циклоалканы нефти протекают реакции, сопровождающиеся разрывом углерод-углеродных связей не только в боковых цепях, но и в цикле, деструктивная гидрогенизация и в небольшой степени – ароматизация.

Содержание насыщенных углеводородов в углеводородных системах.

Пластовые углеводородные залежи по компонентному составу делятся на:

- газовые (содержат газообразные алканы от метана до бутана, а также углекислый газ, азот, гелий, аргон);

- газоконденсатные (содержат жидкие углеводороды, в т.ч. алканы, и растворенные газы, по фракционному составу от 70 до 90 % приходится на бензиновые фракции, а 10-30% – на дизельные фракции);

- нефтяные (содержат жидкие и твердые алканы до C_{75} , а также в растворенном состоянии газообразные алканы). Низкотемпературной кристаллизацией из масляных фракций $350-500^{\circ}C$ получают твердые углеводороды преимущественно n-алканы состава $C_{30}-C_{40}$, а из деасфальтизата гудрона получают церезины, содержащие главным образом изоалканы состава $C_{40}-C_{50}$.

Содержание алканов в различных нефтях колеблется от 2 до 50 % и более. По суммарному содержанию циклоалканы во многих нефтях преобладают над другими классами углеводородов: их содержание колеблется от 25 до 75 % (мас.). Они присутствуют во всех нефтяных фракциях. Обычно их содержание растет по мере утяжеления фракций.

В низкокипящих бензиновых фракциях нефтей содержатся преимущественно алкилпроизводные циклопентана и циклогексана [от 10 до 86 % (мас.)], а в высококипящих фракциях – полициклоалканы и моноциклоалканы с алкильными заместителями изопреноидного строения.

А.А. Петров проанализировал методом газожидкостной хроматографии состав 100 типичных нефтей всех известных нефтегазоносных районов в пределах бывшего Советского Союза и предложил их отнести к категориям А и Б. Если на

хроматограмме характерной фракции нефти 200 - 430 °С (тело нефти), наиболее точно отражающей средний состав нефти, в аналитических количествах появляются пики n-алканов, то нефть относят к категории А (рис. 4). Соответственно на хроматограммах этой фракции нефтей категории Б пики n-алканов отсутствуют. Такие нефти являются биодegradированными. В свою очередь, в зависимости от относительного содержания нормальных и изопреноидных алканов в нефтях категории А и от наличия или отсутствия изопреноидных алканов в биодegradированных нефтях категории Б, нефти каждой категории разделяют на два подтипа: А¹, А², Б¹, Б² (табл. 2.1.).

Нефти типа А¹ парафинового и нафтено-парафинового основания характеризуются высоким содержанием суммы алканов до 15-60%, а n-алканов - до 5-25 %. Примером парафиновых нефтей являются грозненская парафинистая нефть, нефть месторождений Сургут, Самотлор, полуострова Мангышлак и др.

Таблица 2.1.

Групповой состав нефтей различных химических типов (фракция 200-430 °С)

Тип	Алканы			Циклоалканы	Арены
	Сумма	Нормальные	Разветвленные		
А ¹	15-60	5-25	0,05-6,0	14-45	10-70
А ²	10-30	0,5-5	1,0-6,0	20-60	15-70
Б ¹	4-10	-	-	20-70	25-80
Б ²	5-30	0,5	0,5-6,0	20-70	20-80

Нефти типа А² относятся к парафино-нафтеновым и нафтено-парафиновым. Содержание алканов в них несколько ниже, чем в нефтях типа А¹. Отличительная черта нефтей типа А² - преобладание разветвленных алканов над нормальными. К нефтям типа А² относятся нефти Южного Каспия (Сураханы, Нефтяные Камни), Прикаспия (Каламкас, Кара-Тюбе) и др.

В составе нафтеновых нефтей типа Б² преобладают циклоалканы, а алканы представлены разветвленными структурами. Типичными представителями таких нефтей являются некоторые грузинские нефти (месторождений Норико, Мирзаани),

нефти Северного Кавказа (Анастасиевско-Троицкого, Старо-Грозненского месторождений) и др.

Четвертая группа нефтей типа B^1 характеризуется по групповому составу как нафтеновая или нафтенно-ароматическая. В этих нефтях практически полностью отсутствуют н-алканы и изопреноидные алканы и относительно мало содержание других разветвленных алканов (от 4 до 10 %). Примерами нефтей типа B^1 являются нефти западно-сибирских месторождений: Грязевая Сопка, Русское и др.

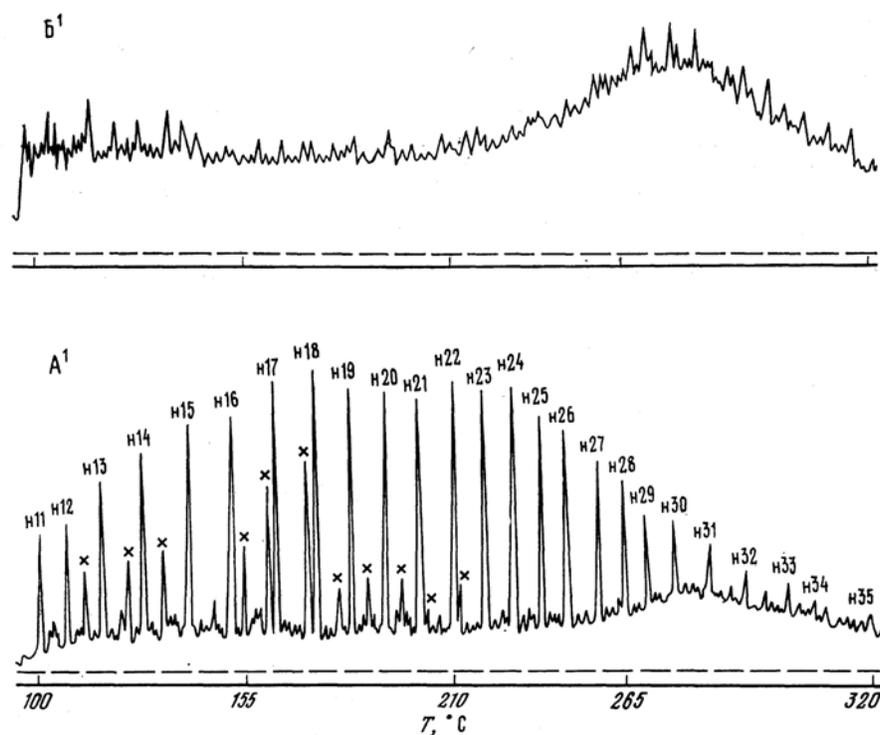


Рис. 4. Хроматограммы нефтей различных химических типов A^1 и B^1 .

2.2. Алкены.

Алкены (или *олефины* - в переводе “маслообразующие”, так как при взаимодействии с хлором или бромом образуют маслянистые жидкости) относятся к непредельным углеводородам с открытой цепью и имеют одну двойную связь между углеродными атомами. Общая формула гомологического ряда алкенов

C_nH_{2n} .

Названия алкенов согласно систематической номенклатуре происходят от названий соответствующих алканов, в которых окончание *-ан* заменяется на *-ен*.

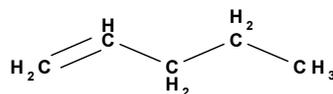
Правила названий разветвленных алкенов аналогичны правилам названий разветвленных алканов, однако следует иметь в виду, что:

- ◆ главной является цепь, содержащая двойную связь;
- ◆ порядок нумерации главной цепи определен расположением двойной связи;
- ◆ в названии главной цепи указывается номер атома углерода, после которого следует двойная связь.

Для алкенов характерны структурная и геометрическая виды изомерии. Структурная изомерия может быть связана с различием в положении заместителей или положением двойной связи.

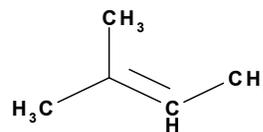
Например, традиционный вариант структурных изомеров алкенов следующий:

алкен с прямой цепью



пентен-2

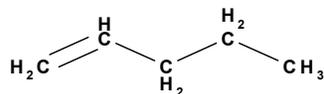
разветвленный алкен



2-метил-бутен-2

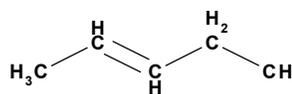
Вариант структурных изомеров неразветвленных алкенов может быть связан с различием в положении двойной связи:

α - алкены



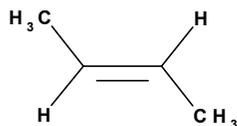
пентен-1

алкены с внутренней связью

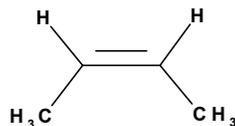


пентен-2

Геометрические изомеры алкенов отличаются по взаимному расположению заместителей относительно двойной связи:

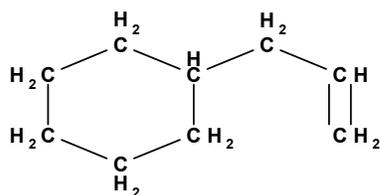


транс-бутен-2

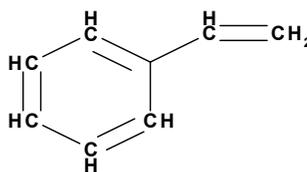


цис-бутен-2

Двойная связь может присутствовать в циклоолефинах и алкенилбензолах:



аллилциклогексан



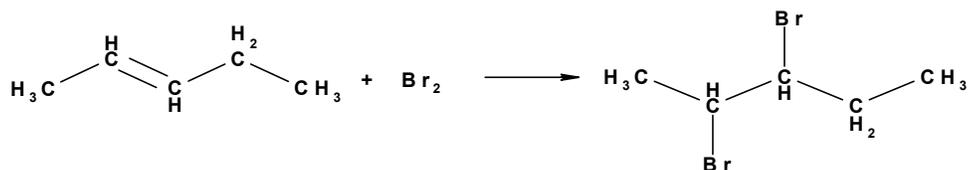
стирол или винилбензол

Химические свойства:

Двойная связь в алкенах состоит из одной так называемой σ -связи (энергия связи 350 кДж/моль) и одной π -связи (энергия связи 257 кДж/моль). Отличительная особенность алкенов по сравнению с насыщенными углеводородами – протекание реакций с разрывом двойной связи.

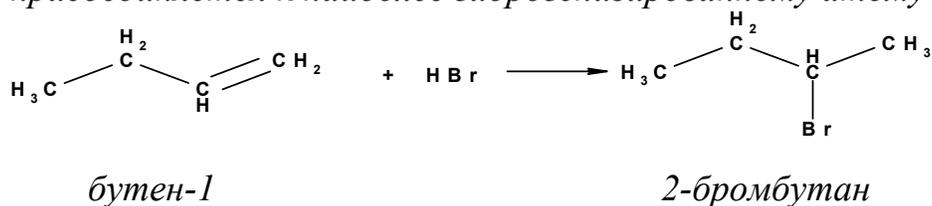
Реакции присоединения по двойной связи.

Количественное определение алкенов основано на реакции взаимодействия с галоидами (хлором или бромом):



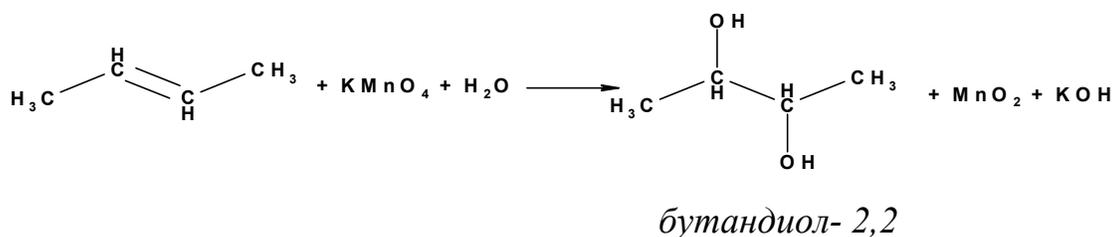
2,2-дибромпропан

Присоединение галогеноводородов по двойной связи несимметричных алкенов происходит в соответствии с правилом Марковникова, заключающемся в том, что водород присоединяется к наиболее гидrogenизированному атому углерода.

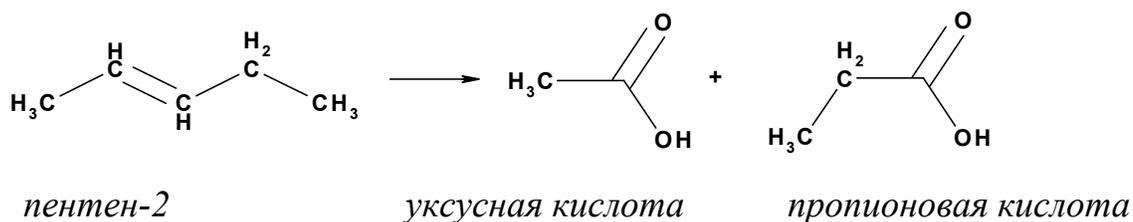


Окисление

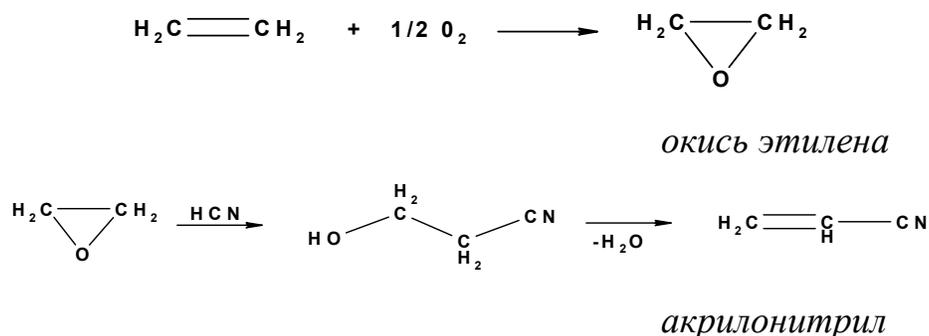
Реакции окисления алкенов протекают легко. Качественная реакция на присутствие алкенов (происходит обесцвечивание фиолетового раствора перманганата калия в щелочной среде) осуществляется в мягких условиях



В жестких условиях окисление алкенов сопровождается разрывом углеродного скелета и образованием кислот

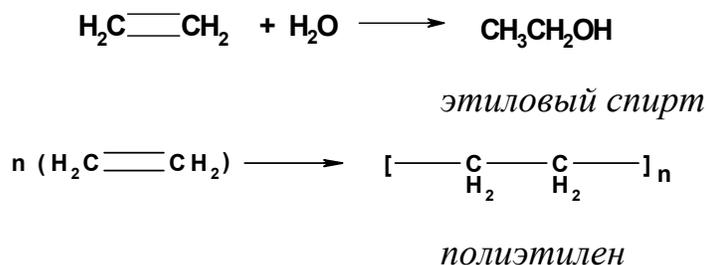


Промышленное значение имеет реакция каталитического (катализатор - серебро) окисления этилена кислородом воздуха



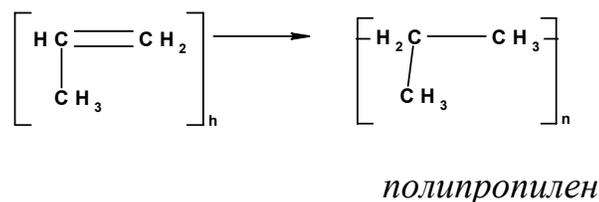
Низшие алкены (преимущественно этилен и пропен), получаемые при пиролизе углеводородных газов и легких бензиновых фракций - это ценное сырье (мономер) для нефтехимии.

Из этилена получают кроме окиси этилена этиловый спирт, полиэтилен и пластмассы:



а также различные пластмассы.

Пропен используют для получения полипропилена:



Содержание в нефтях и нефтепродуктах.

Впервые олефины были обнаружены в 1952 г. в нефти месторождения Брэдфорд (штат Пенсильвания) в количестве до 20 % , что первоначально связывали с близким нахождением магмы, которая способствует расщеплению алканов. В то же время в нефти месторождения “Каражанбас”, добываемой методом внутрислоевого горения, олефины были обнаружены и в той ее части, которая не находилась в зоне горения. Позже во многих сибирских нефтях с помощью современных методов анализа были обнаружены олефины с внутренней связью (не α-олефины) на уровне 2-3 % масс. и более, в некоторых случаях и до 10-20 %. Предположение о механизме появления олефинов в нефти связано с

радиолизом алканов под действием радиоактивных элементов (известно, что зола от сжигания мазута содержит радиоактивные элементы).

Газы и жидкие продукты термического крекинга и пиролиза нефтяного сырья содержат 40-50 % олефинов, а в продуктах каталитического крекинга олефинов содержится до 30-40 %.

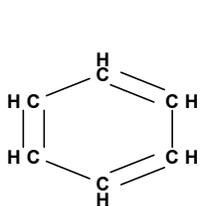
2.3.Арены.

Как много мук заключено... в кольце

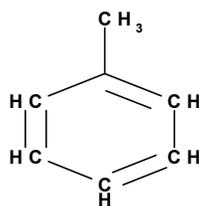
К. Сиббер

Различают арены:

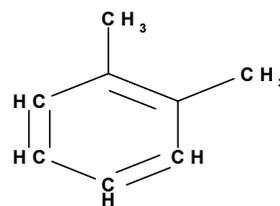
моноциклические -



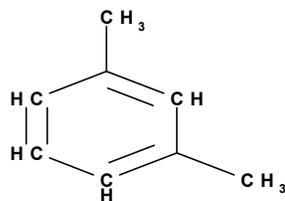
бензол



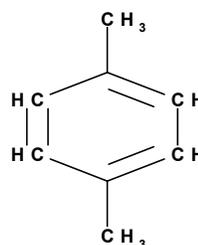
метилбензол (толуол)



1,2-диметилбензол(орто-ксилол)

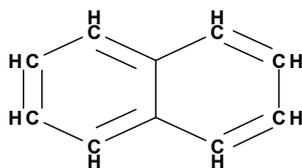


*1,3 диметилбензол
(мета-ксилол)*

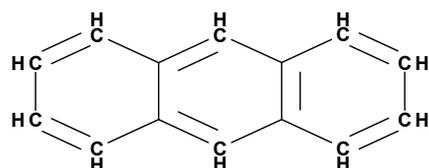


*1,4 диметилбензол
(пара-ксилол)*

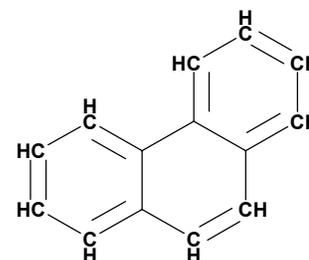
бициклические –



нафталин

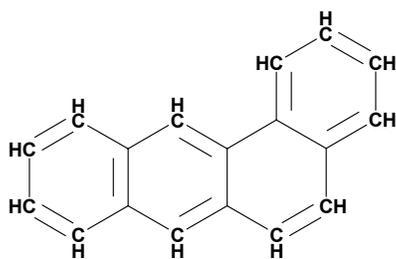


антрацен

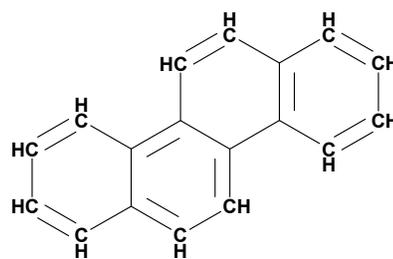


фенантрен

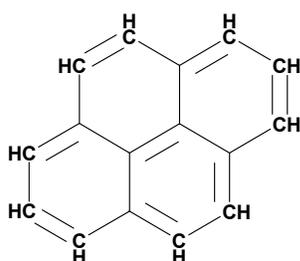
и полициклические



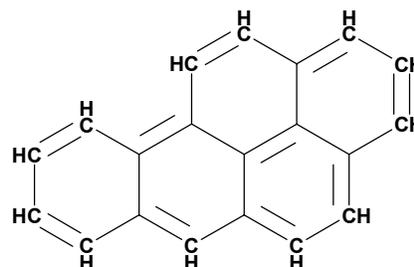
бензоантрацен



хризен



пирен

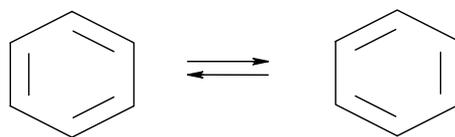


бензпирен

Полиарены являются канцерогенными соединениями, ухудшают качество масел.

Химические свойства:

Структурную формулу бензола как системы циклогексатриена впервые в 1865 г. предложил немецкий химик Кекуле. Однако для аренов в отличие от алкенов характерны термическая стабильность и склонность к реакциям не присоединения, а реакциям замещения. Поэтому Кекуле предположил, что в бензоле нет настоящих двойных связей и выдвинул идею их осцилляции.



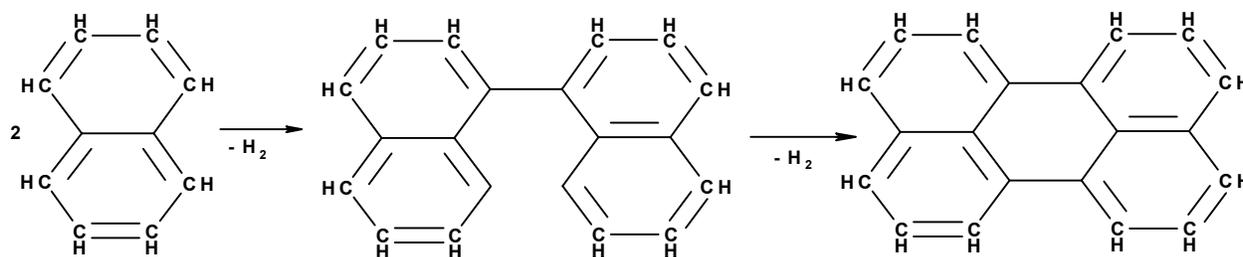
Углеродные атомы в бензоле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, каждый атом углерода образует три σ -связи и предоставляет одну p -орбиталь для образования сопряженной системы из шести π -электронов для образования единого

электронного облака. Молекула бензола имеет тенденцию сохранять свою сопряженную систему из шести электронов, поэтому возможно только кратковременное нарушение целостности такой системы с последующим ее восстановлением (реакции электрофильного замещения).

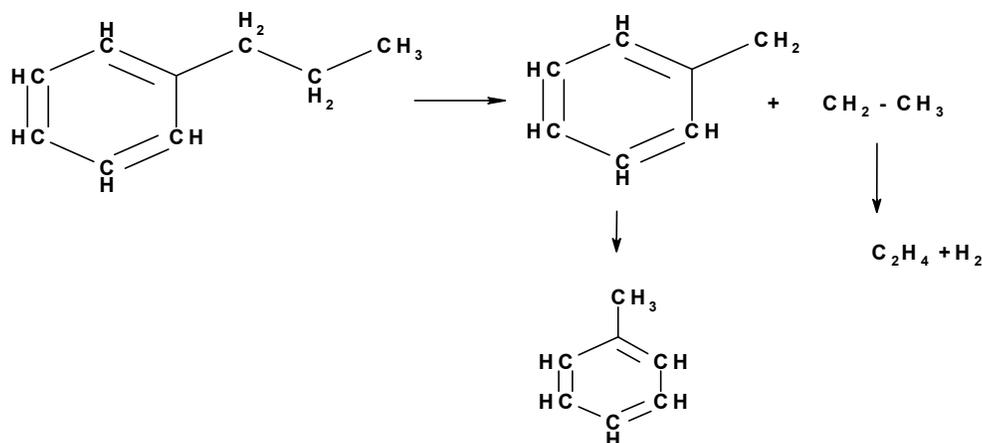
Термические превращения

Голоядерные арены термодинамические более устойчивы, поскольку энергия диссоциации связи $C_{ар} - H$ составляет 400 кДж/ моль, а энергия диссоциации связи $...C=C...$ в бензоле еще выше и составляет 500 кДж/ моль.

В условиях пиролиза (от греч. *pyro* –пиро- термическое разложение) голоядерных аренов при 700 °С протекает основная реакция *дегидроконденсации*, приводящая к образованию поликонденсированной ароматической структуры «кокса»

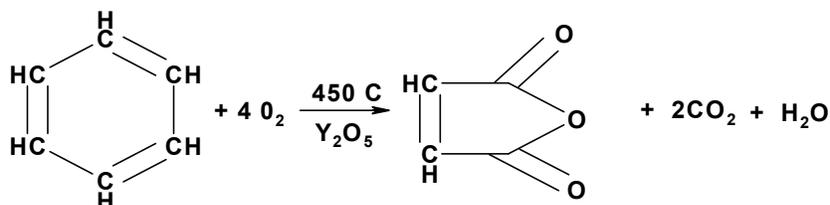


Алкилбензолы при пиролизе расщепляются по β -связи



Окисление

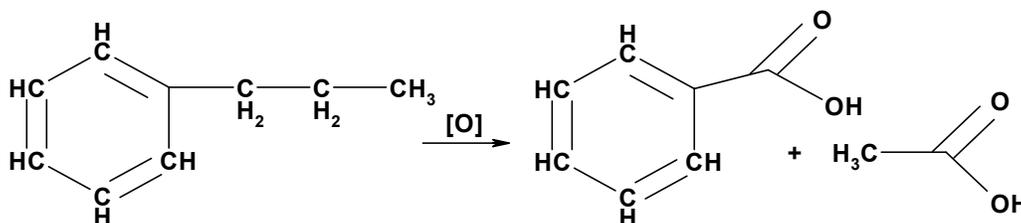
Самый устойчивый к действию окислителей бензол. Однако при действии высокой температуры и в присутствии катализатора происходит его окисление с образованием малеинового ангидрида:



малеиновый ангидрид

По легкости окисления арены располагаются в ряд: бензол < нафталин < антрацен < фенантрен

Алкилпроизводные аренов подвергаются окислению легче, чем незамещенные арены: идет окисление боковых цепей по α - бензильному атому углерода, поскольку энергия разрыва атома водорода с бензильным атомом углерода самая низкая



пропилбензол

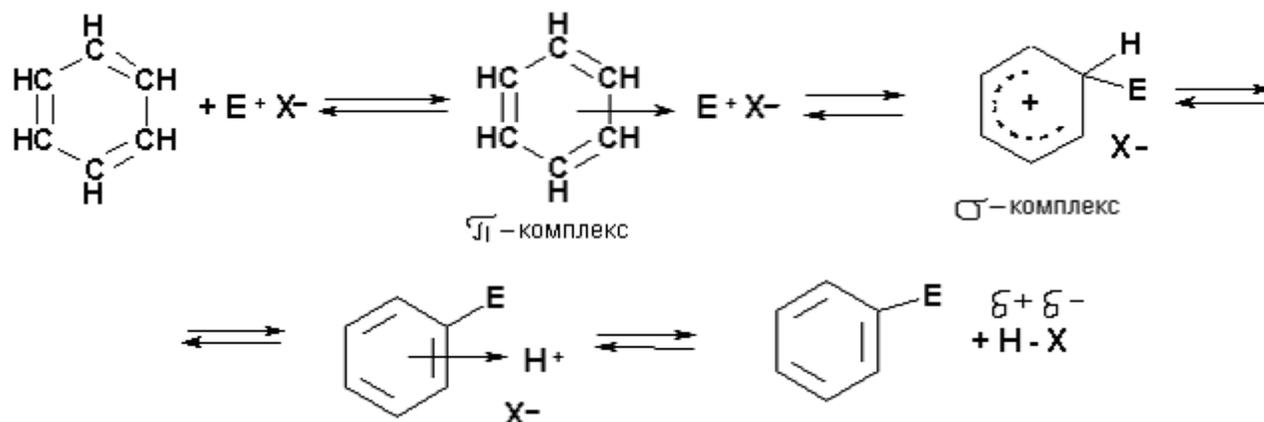
бензойная кислота

уксусная кислота

Электрофильное замещение в ароматическом кольце

Реакции электрофильного замещения наиболее характерны для аренов и их производных. В общем виде механизм реакции электрофильного замещения представляется следующим образом: электрофильная частица E^+ атакует электронное бензольное кольцо и образует с ним π -комплекс, который преобразуется в σ -комплекс (атом углерода переходит из sp^2 в sp^3 -состояние). Следующая стадия реакции - выброс протона - обусловлена стремлением перейти

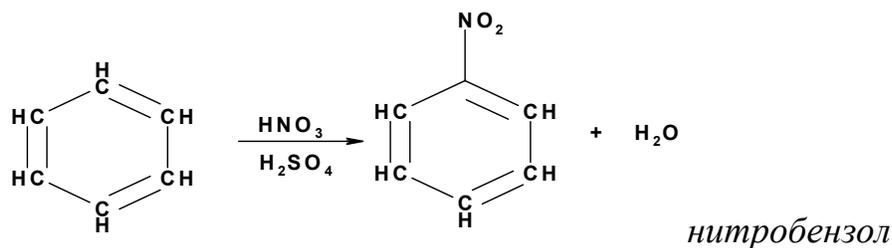
из менее термодинамически устойчивого состояния σ -комплекса в более термодинамически устойчивое состояние бензольного кольца.



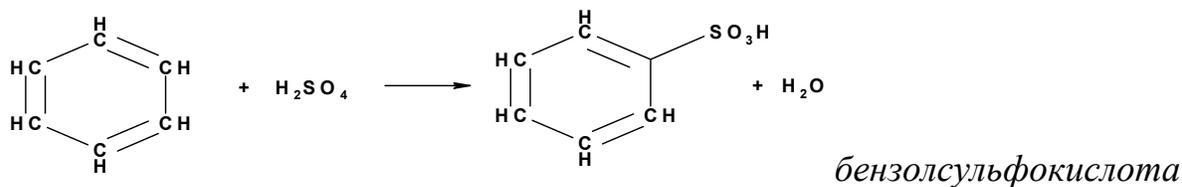
Рассмотрим некоторые реакции, протекающие по данному механизму:

Нитрование

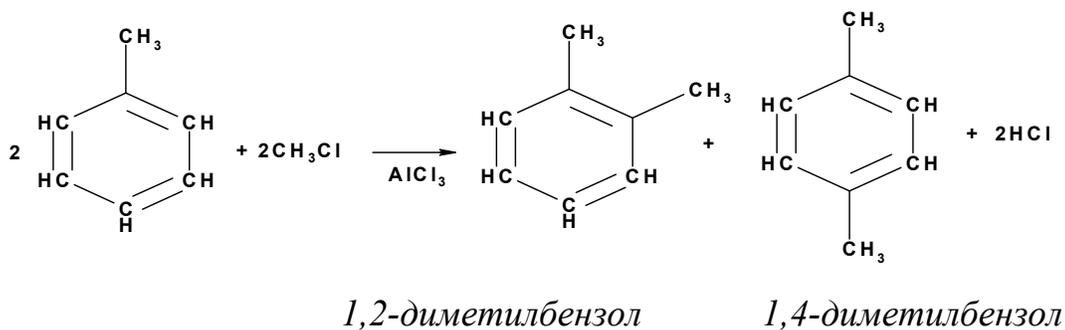
В качестве нитрующего агента используют смесь азотной и серной кислот



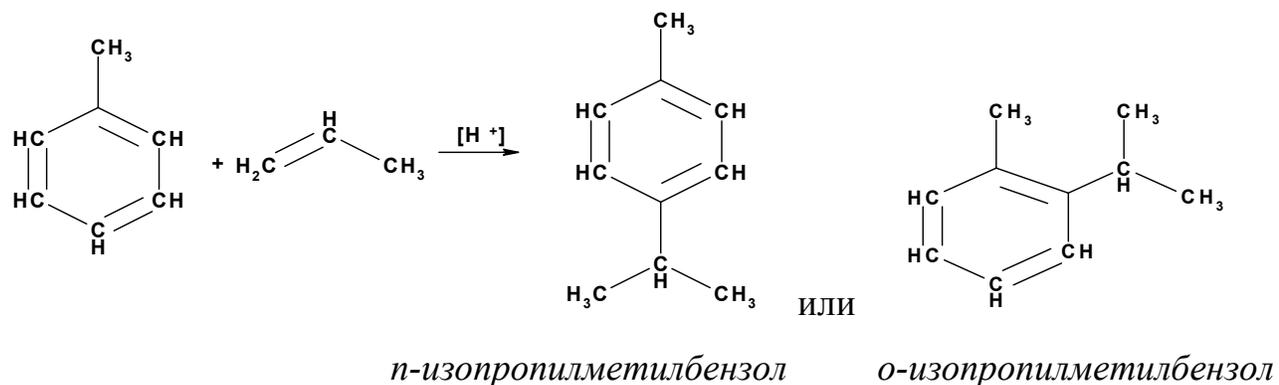
Сульфирование



Алкилирование галогеналканами (реакция Фриделя –Крафтса)



Алкилирование спиртами или алкенами в присутствии кислот



Реакции электрофильного замещения широко применяют для синтеза новых соединений. Кроме того, они имеют аналитическое значение (определение содержания аренов в светлых прямогонных нефтепродуктах обработкой последних серной кислотой), а также могут происходить в пластовых условиях при сернокислотной обработке призабойной зоны скважины (ПЗС).

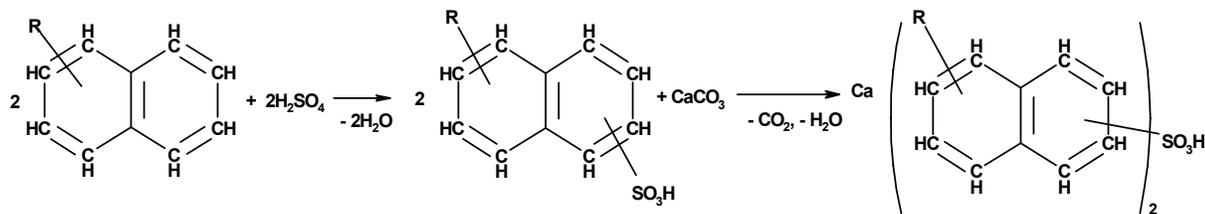
Рассмотрим действие серной кислоты в ПЗС:

Во-первых, протекает реакция разрушения известковых отложений :



Выделяющийся в ПЗП сульфат кальция плохо растворим в воде, способен к гидратации и образованию гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, однако выделяющийся углекислый газ обеспечивает газ-лифт-эффект при добыче нефти.

Во-вторых, происходит взаимодействие серной кислоты с алкиларенами с образованием поверхностно-активных алкиларилсульфонатов, которые способствуют растворению и смыву АСПО:



К недостаткам применения серной кислоты относятся: сернокислотная коррозия оборудования и образование гипса, отлагающегося на внутренней поверхности труб.

Содержание и распределение аренов по фракциям нефтей.

Арены обычно содержатся в концентрации 15-25 % в различных нефтях, в смолистых нефтях их содержание достигает до 30 % и выше. В основном все арены представлены алкилпроизводными изомерами и содержатся во фракциях нефти в соответствии с их температурами кипения. Усредненные данные о распределении аренов по нефтяным фракциям представлены ниже:

Фракция	Арены
Бензиновая 32-180 °С	Бензол (мало до 1%), толуол – 2-3 %, в основном алкилбензолы с R= C ₂ -C ₅
Керосино-газойлевая 180-350 °С	Алкилбензолы с длинными боковыми цепями, производные нафталина, антрацена и фенантрена
Масляная >350 °С	кроме алкилбензолов и алкилпроизводных би- и трициклических аренов, углеводороды гибридного строения – алкиларены
Остатки нефти >500 °С	Полиарены с числом циклов от трех до семи, в основном гибридные молекулы

Гибридные молекулы, встречающиеся в нефтях, состоят из насыщенных и ненасыщенных циклов, причем ароматические циклы имеют обычно метильные заместители, а нафтенковые кольца – более длинные боковые цепи.

Контрольные вопросы и задачи:

1. Установите взаимнооднозначное соответствие между понятиями в левой и правой колонках:

Парафины	бензол, ксилол, толуол
Олефины	парафины
Ароматические углеводороды	орто-, пара-, мета-ксилолы
Предельные соединения	C _n H _{2n+2}
Непредельные соединения	C _n H _{2n-6}
Изомеры	C _n H _{2n}
Циклические соединения	Бутены

2. Сколько изомеров у пентана? Изобразите и назовите их.
3. Нарисуйте структурные формулы и дайте названия фитана $C_{20}H_{42}$ и пристана $C_{19}H_{40}$ в соответствии с правилами ИЮПАК.
- 4*.Изобразите структурную формулу спирта фитола $C_{20}H_{41}OH$ и предположите схему образования из него изопреноидов: фитана $C_{20}H_{42}$ и пристана $C_{19}H_{40}$, а также фарнезана $C_{14}H_{30}$ и 2,6- диметилгептана C_9H_{20} .
5. Что собой представляют газовые гидраты с физико-химической точки зрения? Какие углеводороды и при каких условиях образуют газовые гидраты? Охарактеризуйте положительные и отрицательные стороны гидратообразования.
- 6.Определить молекулярную массу нефтяного газа следующего состава:

Компоненты газовой смеси	Метан	Этан	Пропан	Бутан	Пентан
Концентрация, мольные доли	0,940	0,035	0,012	0,006	0,007

7. Изобразите структурную формулу 2,2,4-триметилпентана (изооктана), укажите фракцию, в которой он содержится, и его октановое число.
8. Изобразите изомеры моноцикланов состава C_7H_{14} .
- 9.Укажите, какие из нижеуказанных углеводородов реагируют с бромной водой и с раствором перманганата калия: а) пентан; б) циклопентан; в) пентен-1; г) циклогексен.
10. Напишите схемы реакций бромирования этилена, пропилена, ацетилен, метилацетилен, стирола. Нужен ли в данных реакциях катализатор?
11. Напишите схемы реакций бромирования толуола, анилина, фенола и нитробензола. Укажите, в каких случаях необходимо использовать катализатор.
12. Напишите схемы реакций гидробромирования этилена, пропилена, ацетилен и метилацетилен.

13. Напишите схемы реакций дегидратации, протекающих при нагревании с серной кислотой:

а) этанола; б) 2-бутанола; в) 2-метил-2-пропанола.

Назовите образующиеся соединения.

14. Напишите реакции получения этилена и ацетилен в лабораторных условиях.

15. Напишите схему реакций окисления раствором перманганата калия:

а) этилена (на холоду); б) пропилена (на холоду); в) 2-пентена (при добавлении конц. серной кислоты и нагревании); г) ацетилен; д) толуола (при нагревании); е) этилбензола (при нагревании).

16. Напишите схемы реакций сульфирования:

а) бензола; б) толуола; в) фенола.

17. Напишите схемы реакций нитрования:

а) бензола; б) толуола; в) нафталина.

18. В чем суть «формалитовой реакции»[см. 3]? Напишите схему этой реакции.

19. Приведите примеры промышленно-значимых химических реакций с участием насыщенных углеводородов, получаемых из нефти.

20*. Изобразите все стадии окисления по пути от этана к продуктам полного его окисления ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) через образование промежуточных продуктов окисления, дайте их названия.

21*. При кислотной обработке скважины возможно взаимодействие алкилароматических углеводородов нефти с серной кислотой с образованием поверхностно-активных алкилбензолсульфокислот. Какое теоретическое количество пропилбензолсульфокислот может образоваться при обработке конц. серной кислотой 100 кг нефти, содержащей 1,5 % масс. пропилбензола?

22. Какой теоретический объем воздуха (содержание кислорода 28 % об.) необходим для полного сгорания 4 молей метана?

23. Какое теоретическое количество в г метилового спирта, которое образуется при неполном окислении 5 молей метана?

24. Определите теоретическое количество этилового спирта в г, образующегося при гидратации 5 молей этилена.
25. Определите теоретическое количество водорода в л, выделяющегося при дегидрировании 135 г циклогексана.
26. Какой теоретический объем воздуха, содержащего 28 % кислорода, необходим для окисления 156 г бензола до малеинового ангидрида?
27. Какое теоретическое количество (в г) терефталевой кислоты получается при окислении 2 молей п-ксилола?

ГЛАВА 3. ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТЕЙ

Имена не всегда являются тем, чем кажутся.

Например, обыкновенное валлийское имя

Бэжккллвсп произносится как Джексон.

М. Твен

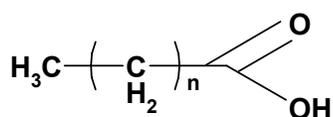
Кроме углеводородов в состав нефтей входят неуглеводородные соединения (кислородсодержащие, серосодержащие, азотсодержащие, смоло-асфальтеновые вещества и минеральные компоненты).

3.1. Кислородсодержащие соединения

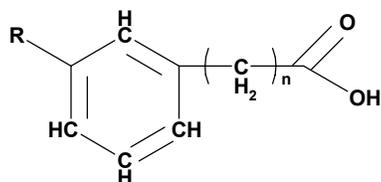
Присутствие в нефтях кислот было обнаружено давно из-за их высокой химической активности по сравнению с углеводородами. История их обнаружения в нефти такова. При получении осветительного керосина высокого качества его обрабатывали щелочью (едким натром) и наблюдали образование веществ, обладающих высокой эмульгирующей способностью. Впоследствии выяснилось, что эмульгаторами являются натриевые соли кислот, содержащихся в дистиллятных фракциях. Экстракция водными и спиртовыми растворами щелочей является и сегодня классическим приемом извлечения кислых компонентов из нефтей.

Кислородсодержащие соединения нефти концентрируются в керосино-газойлевых фракциях нефти в количестве 2-3 %, они представлены соединениями кислотного характера (нефтяные кислоты и фенолы) и нейтрального характера (сложные и простые эфиры).

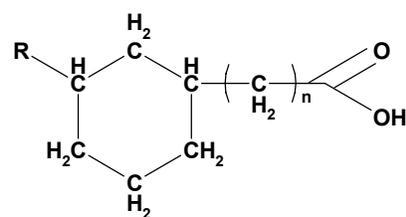
Среди соединений кислотного характера могут быть кислоты:



алифатические

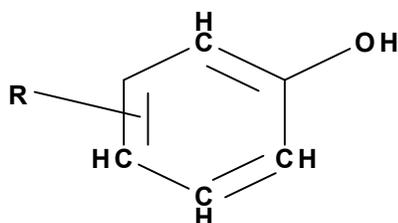


ароматические

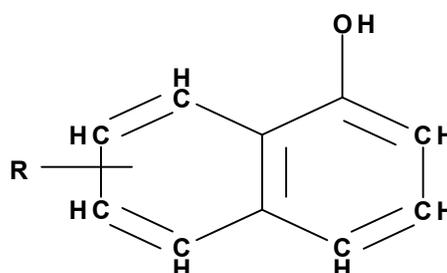


нафthenовые

а также -



алкилфенолы



алкилнафтолы

С позиций аналитического подхода важно выделить соединения определенного типа (в данном случае кислородсодержащие) из нефтяных фракций, провести их количественное определение и идентификацию (химики применяют для этой цели различные химические приемы и физико-химические методы [2]).

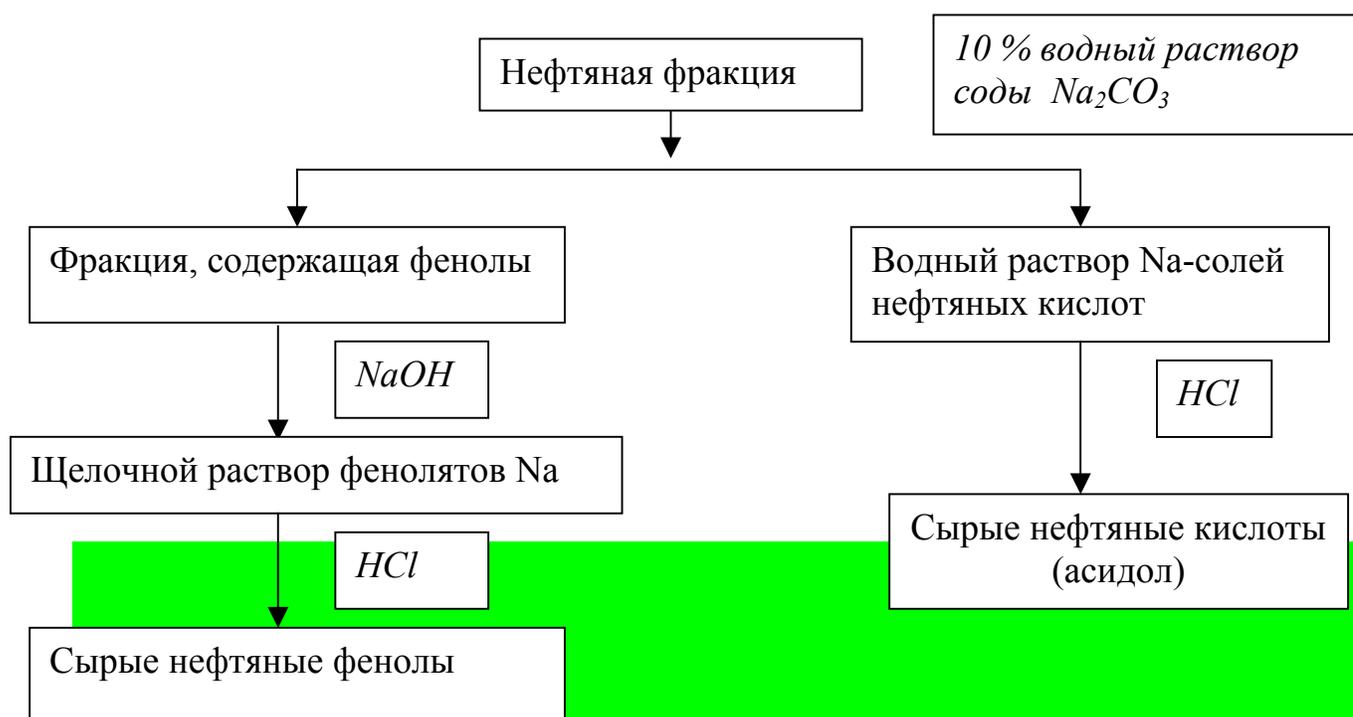
Схема выделения нефтяных кислот и фенолов (рис. 5) основана на различии кислотных свойств кислот и фенолов: нефтяные кислоты образуют натриевые соли кислот с 10%-ным водным раствором карбоната натрия, а нефтяные фенолы взаимодействуют только с щелочным раствором и образуют феноляты натрия.

Количественное определение кислот и фенолов в нефтяных фракциях проводят методом кислотных чисел. Кислотное число – это количество миллиграммов KOH, необходимое для нейтрализации 1 г навески нефтепродукта. Кислотное число определяют по результатам титрования навески нефтепродукта спиртовым раствором KOH [3].

Среди гетероатомных соединений нефтей нефтяные кислоты и фенолы характеризуются высокой поверхностной активностью (см. 4.1.). Установлено, что межфазная активность нефтей на границе «нефть-вода» значительно снижается после удаления из них кислых компонентов, что подтверждается снижением

кинетической устойчивости водно-нефтяных эмульсий. Данное обстоятельство представляет особый интерес для разработчиков, поскольку обработка ПЗС химическими реагентами щелочного и кислотного характера может существенно влиять на эмульгирующую способность добываемых нефтей и, следовательно, на устойчивость образующихся при этом водно-нефтяных эмульсий.

Рис. 5. Схема выделения кислот и фенолов из нефтяных фракций



3.2. Серосодержащие соединения

Содержание серы в российских нефтях колеблется от сотых долей до 3 %, иногда достигает 6-8 % и выше. В общем балансе перерабатываемых нефтей сернистые нефти (с содержанием общей серы более 0,6 %) составляют около 80 %. Сернистые нефти осложняют их транспортировку и переработку из-за интенсивной

сероводородной коррозии оборудования (стр. 21) и отрицательного влияния серы на катализаторы, применяющиеся в каталитических процессах нефтепереработки.

При переработке сернистых нефтей становятся необходимыми гидрогенизационные процессы (рис. 2) из-за ужесточения экологических требований к качеству нефтепродуктов, особенно моторных топлив. Опасность заключается в том, что при сгорании последних образующийся сернистый ангидрид поступает в атмосферу, растворяется в водяных каплях и выпадает в виде кислотных дождей. Другое отрицательное следствие возможного наличия сернистых соединений в топливе – это коррозия двигателя.

Как известно, с целью удаления сернистых соединений (облагораживания) нефтяные фракции подвергают гидроочистке. Гидрогенизационные процессы протекают при повышенных температурах (300-400 °С) в присутствии катализаторов (окислы молибдена, кобальта) под давлением водорода 1-7 МПа. Химизм процесса заключается в разрыве или гидрогенолизе (*дословный перевод - разложение водородом*) связей C—S, характерных для сернистых соединений, с образованием насыщенных соединений и сероводорода.

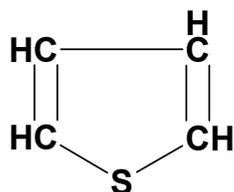
Основная масса сернистых соединений концентрируется в средних фракциях нефтей, выкипающих до 450 °С.

Различают неорганические (элементарная сера, сероводород) и органические серосодержащие соединения, присутствующие в нефтях. Среди последних в нефтях обнаружены тиолы (меркаптаны), тиоэфиры (сульфиды), дисульфиды и гетероциклические соединения (тиофан, тиофен и их производные).

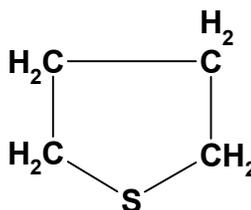
Меркаптаны R-S-H выделены из бензиновых фракций нефтей. В газоконденсатах в основном содержатся алифатические меркаптаны: метил-, этил- и пропилмеркаптаны. Известно, что этилмеркаптан применяется для одоризации бытового газа, что помогает быстро его обнаружить в случае утечки. К сведению, запасы природных тиолов в углеводородном сырье Прикаспийского региона столь огромны, что представляют интерес как перспективное сырье для промышленного применения (например, одоризации сжиженного газа).

Тиоэфиры R-S-R присутствуют в бензиновых и средних фракциях нефти, *дисульфиды R-S-S-R* в небольших количествах обнаруживаются в нефтяных фракциях до 300 °С.

Тиофен и тиофан – это пятичленные гетероциклические серосодержащие соединения.



тиофен



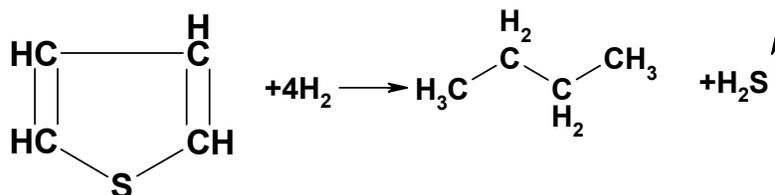
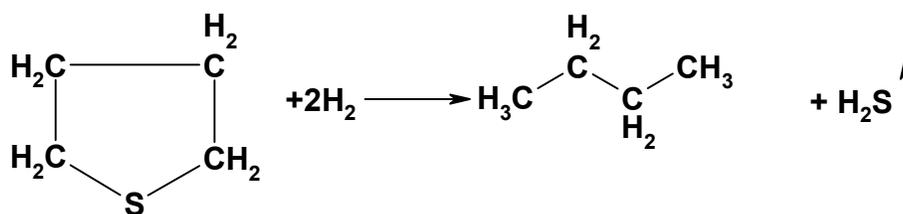
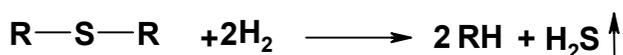
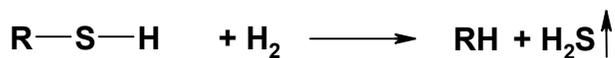
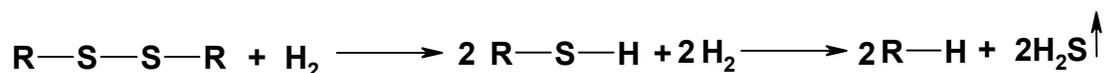
тиофан

Производные тиофенов и тиофанов, обнаруженные в нефтях, содержат алкильные группы, ароматические и нафтеновые кольца. Они входят в состав высших фракций нефти.

По снижению способности к гидрогенолизу серосодержащие соединения можно расположить в следующий ряд:

дисульфиды > тиолы > сульфиды > тиофаны > тиофены

Рассмотрим реакции гидрогенолиза этих соединений.

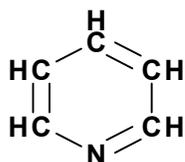


3.3. Азотсодержащие соединения

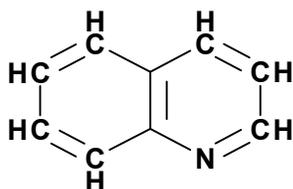
Содержание азота в российских нефтях относительно невысокое (обычно десятые доли %), но в некоторых нефтях превышает 1-1, 5%.

Азотистые соединения нефтей подразделяются на две основные группы: азотистые основания нейтральные соединения.

Азотистые основания нефтей представлены алкильными и циклоалкильными производными пиридина и хинолина

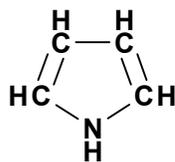


пиридин

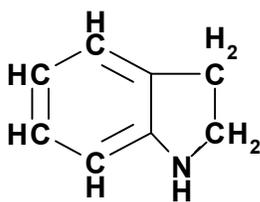


хинолин

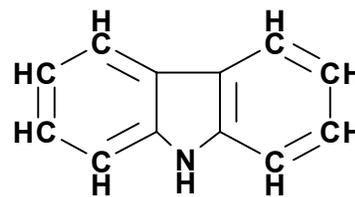
Нейтральные или слабоосновные азотистые соединения нефтей являются производными пиррола, индола и карбазола



пиррол



индол



карбазол

В смоло-асфальтеновых фракциях нефти обнаружены порфирины, в состав которых входят пиррольные фрагменты и комплексно связанные ванадий и никель. Структура порфиринов аналогична структуре хлорофилла, входящего в состав растений, что является доказательством теории органического происхождения нефти.

3.4. Смоло-асфальтеновые вещества. Классификация полезных ископаемых с углеводородной основой

Одной из наиболее представительных групп гетероатомных высокомолекулярных соединений нефти являются САВ. Характерные особенности САВ - значительные молекулярные массы, наличие в их составе различных гетероэлементов, полярность, парамагнетизм, высокая склонность к ММВ и ассоциации, полидисперсность и проявление выраженных коллоидно-дисперсных свойств.

Охарактеризуем современный уровень представлений о САВ. Йен (американский ученый китайского происхождения) отмечает универсальный характер асфальтенов как составной части природных углеродных источников не только каустобиолитов, но также осадочных пород и метеоритов.

Согласно классификации природных ископаемых с углеводородной основой, предложенной Абрагамом, к нефтям относят те, что содержат до 35 – 40 % (мас.) САВ, а природные асфальты и битумы содержат до 60 – 75 % (мас.) САВ, по другим данным – до 42 – 81% (табл. 3.1.).

Таблица 3.1.

Классификация нафтидов – природных ископаемых
с углеводородной основой

(Abraham H. Asphalt and allied substances. New-York-London. 1929)

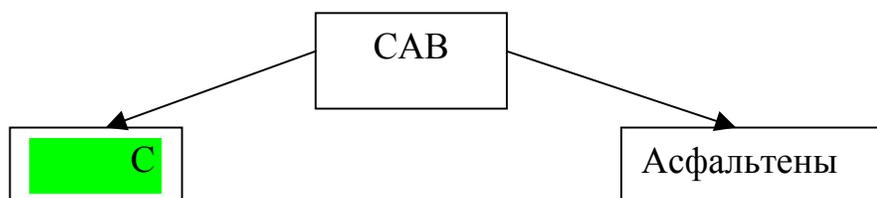
Нафтиды	Коксуе- мость, % (мас.)	Плотность , кг/м ³	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	Содержа- ние САВ, % (мас.)	Содержание асфальтенов , % (мас.)
Обычные нефти	< 8	<0,91	8 – 450	10-20	<5 – 6
Тяжелые нефти	8 – 12	0, 91–0,98	450 – 850	20-35	4 – 10
Мальты*	13 – 25	0,98–1,038	850	35-60	10 – 25
Природные битумы	>25	>1,03	–	60-98	>25

*Мальта - это окисленная нефть, представляющая собой полутвердое вещество с

повышенным содержанием САВ; встречается в коллекторах, приближенных к зоне водонефтяного контакта.

В мазутах различных нефтей может содержаться до 25-30 % и гудронах до 60-70% САВ.

САВ делятся на смолы (мол. масса 600-1500 у.е.) и асфальтены (мол.масса 2000-10000 у.е. и выше).



*вязкие бурые жидкости,
хорошо растворимы во
многих орг.р-лях, в т.ч. в
n-алканах.*

*бурые твердые порошки,
растворимы в аренах,
сероуглероде, но не
растворимы в n-алканах*

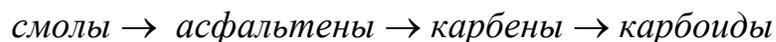
Асфальтены отличаются от смол из того же источника повышенным содержанием углерода и металлов и пониженной долей водорода, более значительными размерами полиароматических ядер, а также меньшей средней длиной крупных алифатических заместителей и меньшим числом ациклических фрагментов, непосредственно сконденсированных с ароматическими ядрами.

В основе современных схем разделения тяжелой части нефти лежат классические приемы, впервые предложенные Маркуссоном. В отличие от более легких компонентов нефти, признаком отнесения которых к своим группам было сходство их химического строения, критерием объединения соединений в класс под названием САВ служит их близость по растворимости в конкретном растворителе. При действии на нефть и нефтяные остатки больших количеств петролейного эфира, низкокипящих алканов происходит осаждение веществ, называемых асфальтенами, которые растворимы в низших аренах, и

сольватирование других компонентов – мальтенов, состоящих из углеводородной части и смол. Разделение мальтенов производят чаще всего в хроматографической колонке с последующей десорбцией смол бензол-этанольной смесью (см. схему на рис. 6).

Краткое изложение традиционной схемы разделения САВ является яркой иллюстрацией относительности понятий асфальтены и смолы. По этому поводу Готлиб заметил, что понятие асфальтены имеет столько же определений, сколько известно их методов выделения.

Кроме САВ в остатках термической переработки нефти обнаружены нерастворимые в большинстве органических растворителей карбены и карбоиды в количестве нескольких % (могут присутствовать и в керновом материале в количестве тысячных долей %). Химические превращения под действием высоких температур протекают по схеме:



Карбонизованные труднорастворимые вещества, растворимые только в сероуглероде и осаждающиеся четыреххлористым углеродом CCl_4 , называют карбенами. Нерастворимые в самом сильном растворителе сероуглероде CS_2 вещества относят к карбоидам (рис. 7). В составе сырых нефтей и в остатках первичной переработки нефти их практически нет.

Хотиер предложил шкалу осадителей и растворителей асфальтенов. Согласно этой шкале растворители располагаются в ряд по степени возрастания растворимости в них асфальтенов : циклогексан < ксилол < толуол < бензол < хлороформ < пиридин. Порядок расположения осадителей по мере возрастания их способности выделять асфальтены в осадок следующий: н-декан < н-гептан < н-додекан < н-гексадекан < сквалан. Влияние природы растворителя и температуры на ассоциацию асфальтенов, выделенных из арабских нефтей, следовательно, на их молекулярную массу показано ниже:

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	Мол. Масса	Степень ассоциации
Тетрагидрофуран	37	13900	2,21
	45	7550	1,20
	60	6300	1,0

Бензол	37	16840	2,68
	45	16440	2,61
	60	14920	2,37

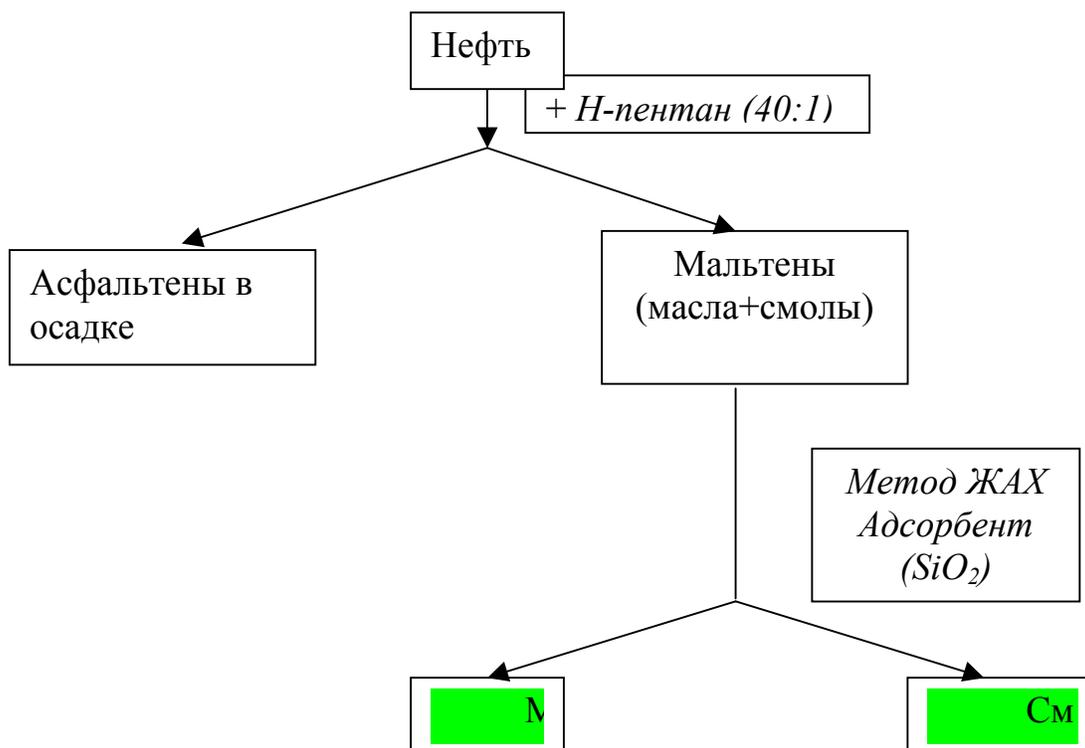


Рис. 6. Схема выделения САВ из нефти.

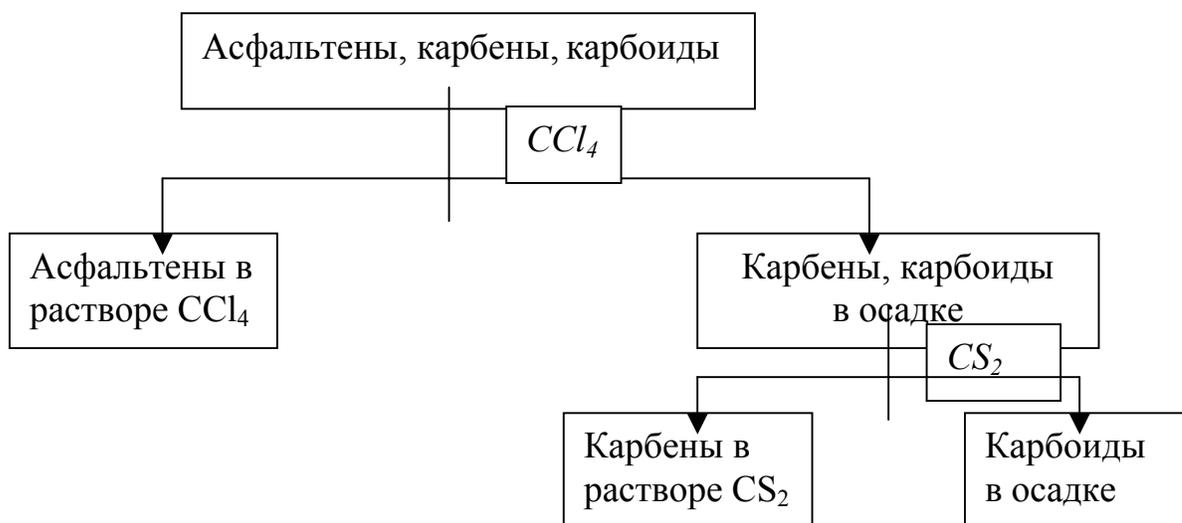
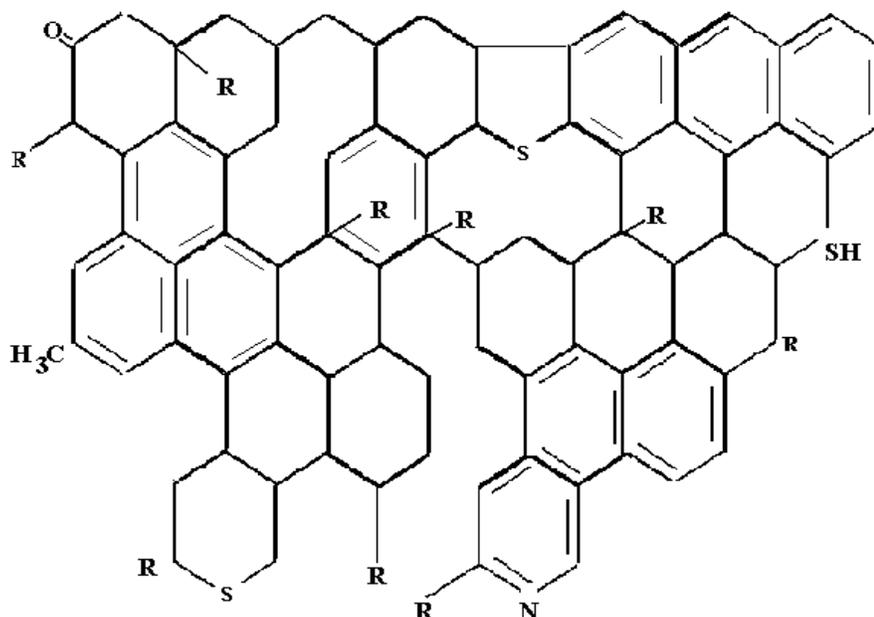


Рис. 7. Схема выделения асфальтенов, карбенов и карбоидов из остатков деструктивного происхождения.

В процессе развития представлений о строении и природе нефтяных САВ можно выделить два основных этапа, связанных общей идеей о коллоидно-

дисперсном строении, но различающихся методическим подходом к оценке строения единичного элемента коллоидной структуры.

На первом этапе – этапе химических представлений о строении молекул САВ – применяли стандартный химический подход для идентификации строения неизвестного соединения. В каждом конкретном случае исследователь стремился создать такую модель, которая наилучшим образом соответствовала бы по свойствам (молекулярной массе, элементному составу) исходному объекту. Одна из таких гипотетических моделей представлена ниже.



Общими недостатками подобных химических моделей является допущение о том, что частица с экспериментально измеренной массой - это единая частица, все фрагменты которой соединены между собой ковалентными связями, и не учет возможности их ассоциации в условиях измерения молекулярных масс.

Второй этап можно характеризовать как этап развития физических представлений о строении асфальтенов и анализа причин, обуславливающих склонность асфальтенов к ассоциации. Действительно, объяснение зависимости молекулярной массы от условий определения стало возможно в рамках качественно новых представлений о строении асфальтенов.

В 1961 г. Йен предложил так называемую пачечную модель строения асфальтенов. В основу модели была положена не необходимость ее соответствия вычисленным параметрам о составе асфальтенов, а принципиальная возможность плоскопараллельной ориентации полиароматических фрагментов разных молекул.

Их объединение в результате межмолекулярных (π - π , донорно-акцепторных и др.) взаимодействий происходит с образованием слоистых пачечных структур. В соответствии с моделью Йена (рис. 8) на основе данных рентгеновской дифракции асфальтены имеют кристаллическую структуру и представляют собой пачечные структуры диаметром 0,9-1,7 нм из 4-5 слоев, отстоящих друг от друга на 0,36 нм. Прямолинейными отрезками показаны плоские полиароматические, а ломаными - насыщенные фрагменты молекул. Полиароматические фрагменты представлены сравнительно некрупными, чаще всего не более чем тетрациклическими ядрами. Из алифатических фрагментов наиболее распространенными являются короткие алкильные группы C₁-C₅, но присутствуют и линейные разветвленные алкилы, содержащие десять углеродных атомов и более.

В рамках модели Йена отмеченная выше зависимость молекулярной массы асфальтенов от условий выделения и природы растворителя легко объясняется ассоциацией, предполагающей несколько уровней структурной организации асфальтенов (рис. 9): молекулярно-диспергированное состояние (I), в котором асфальтены находятся в виде отдельных слоев; коллоидное состояние (II), являющееся результатом образования частиц с характерными размерами; дисперсное кинетически устойчивое состояние (III), возникающее при агрегировании частиц и дисперсное кинетически неустойчивое состояние (IV), сопровождающееся выделением осадка.

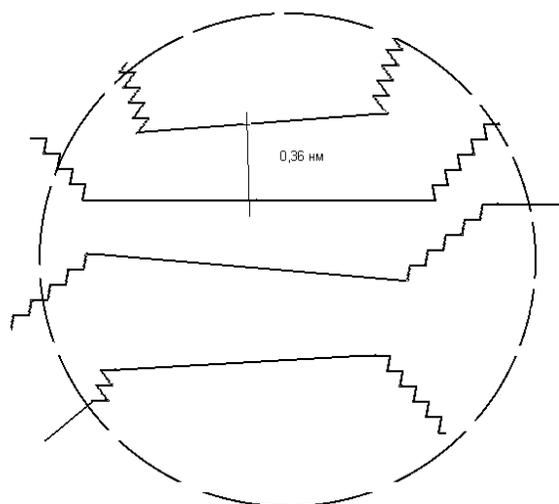


Рис. 8. Пачечная модель строения асфальтенов по Йену.

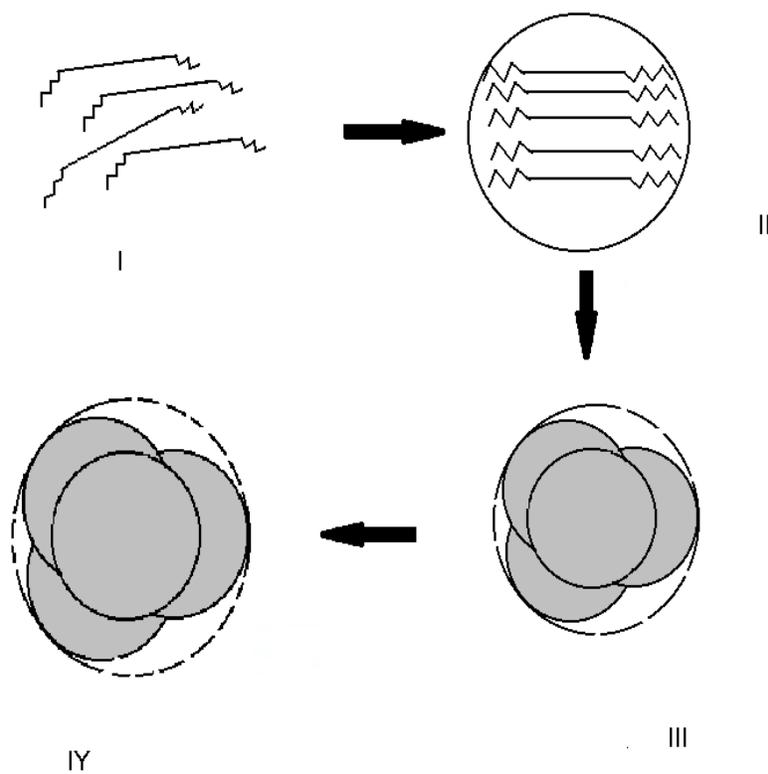


Рис. 9. Уровни структурной организации асфальтенов.

3.5. Микроэлементы.

В настоящее время установлено, что в нефтях разного происхождения присутствует более 60 элементов, из которых около 30 относятся к металлам.

Среди отдельных металлов, содержание в нефтях которых превышает 10^{-5} %, доминируют: ванадий 10^{-5} - 10^{-2} , никель 10^{-4} - 10^{-3} , железо – 10^{-4} - 10^{-3} , цинк 10^{-5} – 10^{-3} , ртуть 10^{-5} , натрий, калий, кальций, магний – 10^{-3} - 10^{-4} и т.д.

Суммарное содержание металлов в нефтях колеблется от 0, 01 до 0, 04 % масс., а в САВ может достигать десятых долей процента.

В виде солей с веществами кислотного характера (органическими кислотами, фенолами, тиолами) находится преобладающая часть щелочных и щелочно-земельных металлов, что приводит к их легкому гидролизу и удалению из нефти в процессе водной промывки.

Наиболее распространенный тип металлосодержащих соединений нефти относится к полилигандным комплексам, где в качестве лиганда могут быть любые молекулы из широкой гаммы гетероорганических соединений. Характер взаимодействия в комплексе имеет донорно-акцепторный характер (роль донора электронов выполняет гетероатом, имеющий неспаренную пару электронов, а акцептором электронов является ион металла). Прочность комплексов определяется природой гетероатома и металла. Специфичность донорно-акцепторных взаимодействий используется в аналитических целях для селективного выделения гетероатомных соединений из нефтяных фракций.

Типичными примерами нативных нефтяных полилигандных комплексов являются порфирины с ванадием (в форме ванадила) или никеля в качестве координационного центра.

Металлпорфириновые комплексы присутствуют в природных битумах до 1 мг/100 г, а в высоковязких нефтях до 20 мг/100 г нефти. Физико-химическими

методами исследования установлено, что около 40 % ванадилпорфиринов нефтей сосредоточено в дисперсных частицах, а другая часть (60%) и никельпорфирины сосредоточены в дисперсионной среде. Ванадилпорфирины в составе асфальтенов вносят значительный вклад в межфазную активность (см. стр. 89-90) нефтей, в то время как межфазная активность асфальтенов невелика (рис.10 а). Исследования нефтей Башкирии показало, что межфазное натяжение нефтей на границе с водой коррелирует с содержанием в них ванадилпорфиринов (рис. 10б).

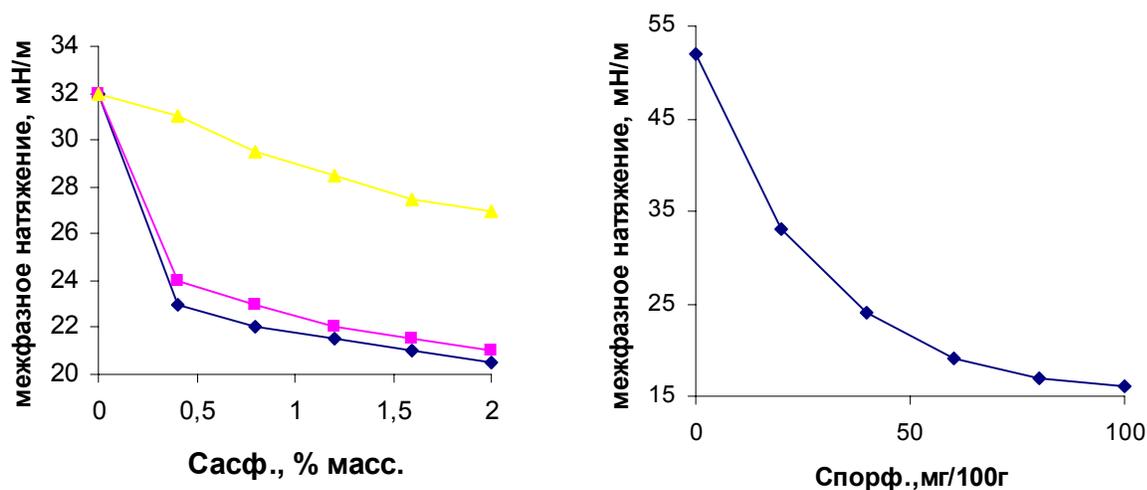


Рис. 10 . Изотермы межфазного натяжения σ на границе с водой:

- а) бензольные растворы асфальтенов: 1- асфальтены с порфиринами; 2,3 асфальтены по мере последовательного удаления порфиринов после экстракции;
- б) нефтей Башкирии.

Контрольные вопросы и задачи:

1. В одну пробирку поместим раствор фенола, в другую – масляную (бутановую) кислоту. Как определить, в какой пробирке находится фенол, а в какой кислота?
2. Как разделить бензольный раствор смеси фенола и уксусной кислоты?
3. Что такое «кислотное число»? На какой реакции основано его определение? Приведите схему реакции.

4. Как меняется окраска раствора в присутствии фенолфталеина в зависимости от рН среды?
5. Определите кислотное число нефтепродукта, если известно, что на титрование 0,1338 г его навески израсходовано 10,5 мл 0,1 N раствора КОН (принять поправку к титру раствора, равной 1). Почему для титрования навески нефтепродукта используется спирто-бензольный раствор КОН, а не водный?
6. Поясните трудности, возникающие при транспортировке и переработке сернистых нефтей. Обратите внимание на физико-химическую суть явлений.
7. Какой объем газа выделится при гидрировании 124 г диметилсульфида?
8. Какое теоретическое количество водорода в л необходимо для гидрирования 78 г этилмеркаптана?
9. Какое теоретическое количество водорода в л необходимо для гидрирования 272 г тиюфена?
10. Какое теоретическое количество водорода в л необходимо для гидрирования 164 г 2-метилпиррола?
11. Представьте схему выделения кислот и фенолов из нефтяных фракций.
12. Представьте схему выделения смол и асфальтенов из гудрона.
13. Предложите схему выделения карбенов и карбоидов из нефтяных остатков.
14. В чем сходство и отличие смол, асфальтенов, карбенов и карбоидов?
15. Каков механизм образования карбенов и карбоидов в нефтяных системах?
16. Опишите модель строения асфальтенов по Йену.
17. Каков механизм агрегирования асфальтенов в нефтяных системах?
18. Охарактеризуйте поверхностную активность кислородсодержащих соединений нефти и ванадилпорфиринов.

Глава 4. Нефтяные дисперсные системы.

Мы изрядно преуспели в искусстве расчленения целого на части, что нередко забываем собрать разъятые части в единое целое, которое они некогда составляли.

О. Тофлер

Можно согласиться с другим неизвестным философом, что «целое – это всегда больше, чем сумма его составляющих».

В данной главе после краткого знакомства с составом многокомпонентных нефтяных систем (главы 2, 3) в рамках коллоидно-химического подхода мы получим представление о нефтяных дисперсных системах (НДС).

НДС как объекты исследования характеризуются наличием частиц дисперсной фазы, дисперсионной среды и межфазной границей раздела фаз, а, следовательно, коллоидно-химическими свойствами – устойчивостью и реологическими свойствами.

4.1.Классификация НДС

Основными причинами существования дисперсной фазы в нефтяных системах являются *межмолекулярные взаимодействия* (ММВ) и *фазовые переходы*.

ММВ обуславливают склонность к ассоциации (*от англ. association – объединение*) углеводородных и неуглеводородных компонентов. Если наличие ММВ является достаточным условием формирования ассоциата (дисперсной частицы НДС), то необходимое условие его существования как единого целого заключается в превышении энергии ММВ над энергией теплового движения молекул:

$E_{\text{ММВ}} > 1,5 kT$, где k - постоянная Больцмана.

При нормальных условиях энергия теплового движения составляет 3,5 кДж/моль и находится на уровне самых слабых взаимодействий в системе. Таким образом, в нефтяных системах есть реальные предпосылки для образования ассоциатов из углеводородных и неуглеводородных соединений.

Образование частиц дисперсной фазы происходит также при протекании фазовых переходов (плавление - кристаллизация, испарение-конденсация), составляющих физико-химическую суть многих нефтетехнологических процессов. Согласно теории фазовых переходов [6] образование новой фазы происходит через стадии зарождения частиц критических размеров в исходной маточной среде и их последующего роста.

Рассмотрим основные признаки дисперсного состояния нефтяных систем: гетерогенность, дисперсность и степень межфазного взаимодействия на границе раздела фаз (лиофильность).

Классическим признаком любых дисперсных систем, в том числе нефтяного происхождения, служит обычно различие агрегатных состояний дисперсной фазы и дисперсионной среды, т.е. *гетерогенность*.

НДС, состоящие из двух фаз, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды можно разделить на 8 типов (табл.4.1).

Однако заметим, что в большинстве случаев реальные нефтяные системы в процессах добычи, транспортировки, переработки и применения являются полигетерогенными, т.е. состоят из трех и более фаз. Например, нефть в процессе атмосферной перегонки представляет собой НДС с дисперсной фазой двух типов – газовой, возникающей за счет кипения низкокипящих компонентов, и твердой – из-за присутствия природных асфальтенов.

После подъема на поверхность нефть представляет собой "газированный" золь или суспензию, которая по достижении точки росы лишается диспергированной газовой фазы. Нефти, залегающие на больших глубинах (для

вязких нефтей – порядка нескольких километров), находятся в стеклообразном состоянии геля. Этот факт может иметь важное значение при разработке в будущем сверхглубоких месторождений. В процессе транспортировки нефтяные и газоконденсатные системы представляют собой НДС, содержащие одновременно в диспергированном состоянии твердую и газовую фазы.

Таблица 4.1.

Классификация НДС по агрегатному состоянию
дисперсной фазы и дисперсионной среды

N п/ п	Агрегатное состояние		Тип НДС	Примеры
	дисперсной фазы	дисперсионной среды		
1	Газ	Газ		
2	Жидкость	Газ	Туман	Масляные туманы, попутные газы
3	Твердое	Газ	Аэрозоль	Твердые продукты неполного сгорания топлив в выхлопных газах, технический углерод
4	Газ	Жидкость	Газовые эмульсии, пены	Жидкие НДС в процессе нагревания или барботажа, масла в динамических условиях, битумные пены
5	Жидкость	Жидкость	Эмульсии	Вода – нефть, растворы масляных фракций в селективных растворителях
6	Твердое	Жидкость	Золи, гели, суспензии	Среднедистиллятные топлива, вакуумные газойли, масляные фракции, масла, нефтяные остатки (мазуты, гудроны, полугудроны), битумы, пеки
7	Газ	Твердое	Отвержденные пены	Нефтяной кокс
8	Жидкость	Твердое	Твердые эмульсии	Твердые углеводороды, петролатум, гач
9	Твердое	Твердое	Твердые дисперсные структуры	Нефтяной кокс, углеродные волокна

В первой строке табл.4.1 приведен пример гомогенной системы, однако и в этой системе могут возникать гетерогенные образования из-за флуктуаций плотности газов. Например, флуктуации плотности появляются в газовых системах на начальных стадиях образования газовых гидратов (см. 2.1.).

Строки 2 и 3 характеризуют аэрозоли и туманы – НДС с газовой дисперсионной средой. Образование аэрозолей происходит в результате неполного сгорания компонентов топлив, которые обнаруживаются в выбросах выхлопных газов, а также неполного сгорания и пиролиза углеводородов при производстве сажи. Технический углерод (сажа) является ярким примером аэрозолей. Капельный унос жидкости в виде тумана может происходить при сепарации пенистых нефтей или при сбое технологического режима ректификационных колонн. Взвеси капель органических жидкостей в парах легколетучих компонентов обычно трудно подаются улавливанию в технологических процессах и представляют собой экологическую опасность. Распыление масел является одним из способов создания так называемых масляных туманов – высокоэффективных смазочных материалов. Для попутных нефтяных газов всегда характерно образование туманов, дисперсной фазой которых является сама нефть.

Формирование газовых эмульсий, а иногда и пен (строка 4 табл.4.1), происходит в технологических аппаратах при переработке нефти и газа или в трубопроводах, а также в пластовых условиях. Водно-нефтяные эмульсии, растворы масляных фракций в селективных растворителях (строка 6 табл.4.1) – классические примеры жидкостных эмульсий.

Наиболее многочисленный класс среди НДС с жидкой дисперсионной средой – это класс зелей, гелей, суспензий (строка 6 табл.4.1). К нему относятся практически все виды топлив, масел, природные нефти и битумы, остатки различного фракционного состава прямогонного и деструктивного происхождения.

Общей закономерностью является возрастание концентрации САВ в нефтяных фракциях по мере увеличения температурных пределов их выкипания.

Не удивительно, что дисперсное строение тяжелых фракций (битумов) было установлено более 100 лет назад Нелленштайном, в то время как коллоидное строение более легких дистиллятных топливных фракций установлено относительно недавно, благодаря применению метода электронной микроскопии высокого разрешения и криотехники.

Дисперсная фаза остаточных НДС деструктивного происхождения наряду с асфальтенами может быть представлена карбенами и карбоидами (см. рис.7). Дисперсная фаза из карбенов и карбоидов, практически не растворимых в органических растворителях, образовалась за счет протекания химических термодеструктивных реакций. Такие дисперсии называют необратимыми в отличие от обратимых НДС (табл. 4.2.), дисперсность которых (дисперсная фаза - асфальтены) сильно зависит от состава дисперсионной среды (соотношения в последней углеводородов, являющихся осадителями и растворителями асфальтенов – стр. 71).

Нефтяные золи - это малоконцентрированные (концентрация дисперсной фазы не более нескольких %) НДС коллоидного интервала дисперсности. Примерами НДС, в которых частицы обособлены и находятся в свободнодисперсном состоянии, могут служить легкие нативные нефти, среднедистиллятные топлива, масла.

Связнодисперсные нефтяные системы типа зелей с высокой концентрацией дисперсной фазы принято называть гелями. К ним относят, в частности, при нормальных условиях высоковязкие нефти, природные битумы и некоторые виды окисленных битумов. В состояние геля можно перевести при охлаждении обычные нефти. К этой же группе относятся гели для гидроразрыва пласта, при этом их дисперсная фаза может быть представлена природными олигомерами - полисахаридами.

Нефтяные суспензии – это средне- и грубодисперсные НДС. Примерами суспензий в свободнодисперсном состоянии являются нефти, содержащие кроме

диспергированных асфальтенов парафиновые частицы; НДС, образующиеся в процессе деасфальтизации гудронов, выделения асфальтенов из нефтяных остатков по Маркуссону и т.д.

Самыми типичными представителями твердых НДС (строки 7-9 табл.4.1) являются многочисленные разновидности нефтяного углерода. Нефтяной углерод содержит дисперсную фазу в газообразном и твердом состояниях, соответственно его одновременно можно считать отвержденной пеной с фиксированной внутренней пористостью и твердой дисперсной структурой с различной степенью *анизотропности* (различие физических свойств частиц в двух взаимно перпендикулярных направлениях) дисперсных частиц в изотропной дисперсионной среде.

Получаемые из нефтяных фракций твердые углеводороды (парафины, церезины), а также подвергаемые обезмасливанию петролатумы и гачи представляют собой твердые эмульсии (строка 8 табл.4.1).

Основные типы и состав частиц дисперсной фазы в различных НДС представлены в табл.4.2.

Перейдем к другому признаку классификации НДС – по *степени дисперсности D* (величина, обратная размеру частиц r).

Общепринятым является положение о том, что верхним пределом коллоидной степени дисперсности является такой размер частиц, при котором сохраняется понятие о фазе и система остается гетерогенной. Наименьшая дисперсная частица из низкомолекулярных соединений должна включать не менее 20-30 молекул с размером 1-6 нм. По общепринятой классификации высокодисперсные частицы с размерами от 1-6 нм до 1000–5000 нм, способные участвовать в броуновском движении, относятся к *коллоидным*.

Таблица 4.2.

Основные типы и состав частиц дисперсной фазы в различных НДС

Состав частиц дисперсной фазы	Тип НДС	Примеры
-------------------------------	---------	---------

Внутренней части	Сольватного слоя		
Карбены, карбоиды	Полициклические арены	Необратимые НДС	Мальты, нефтяные пеки, смолы пиролиза
Асфальтены	Полициклические арены, смолы	Гели и золи	Масляные фракции, Нефтяные остатки
Высокомоле-кулярные парафины	САВ	Гели и золи	Нефти и нефтяные фракции при охлаждении
Пузырек газовой фазы из низкокипящих компонентов	Высококипящие компоненты	Газовые эмульсии	Нефти и нефтяные фракции в процессе кипения

Верхний предел размера грубодисперсных частиц определяется их склонностью к седиментации в разбавленных НДС и составляет 50–100 мкм. По дисперсности разбавленные (объемная концентрация дисперсной фазы ϕ составляет до 1 %) свободно-дисперсные нефтяные системы подразделяют на три основные группы: ультрамикроретерогенные (размер наночастиц от 1 до 100 нм); микроретерогенные (размер частиц от 100 до 10000 нм) и грубодисперсные (размер частиц >10000 нм).

Большинство НДС – это склонные к седиментации средне- и грубодисперсные системы, к которым, например, относятся остаточные фракции при н.у. и в процессе деасфальтизации низкомолекулярными алканами, некоторые нативные нефти и т.д. Ниже представлен полученный при микроскопическом исследовании (200-кратное увеличение) гранулометрический состав видимой части парафиновой грубодисперсной суспензии нефти Ромашкинского месторождения (высокодиспергированная фракция парафиновых и асфальтеновых частиц не показана):

<i>Средний размер частиц, мкм</i>	1-3	3-7	7-20	20-50	50-360
<i>Число кристаллов и скоплений, %</i>	69	20	5	2,5	3,5

Разбавленные суспензии асфальтенов в алканах от н-пентана до н-гексадекана полидисперсны и кинетически неустойчивы; размеры асфальтеновых частиц в них, определенные седиментационным методом анализа, составляют преимущественно от 1 до 40 мкм (о распределении высокодисперсной части асфальтенов не сообщается).

Дисперсность приводит к резкому увеличению поверхности раздела фаз между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Для оценки межфазной границы раздела фаз используют удельную величину $S_{уд.} [м^2/кг]$

$$\bullet S_{уд.} = S / M,$$

где S – поверхность раздела фаз и M - масса дисперсной фазы.

Для частиц одного и того же размера r

$$S_{уд.} = S_1 n, \text{ где}$$

n - число частиц в 1 кг дисперсной фазы,

S_1 – поверхность одной частицы.

- Число сферических частиц в 1 кг дисперсной фазы

$$n = (4\pi r^3 \rho)^{-1}$$

Учитывая, что поверхность сферических частиц равна $4\pi r^2$, получаем

$$S_{уд.} = 3 / r\rho$$

Свойства грубо- и высокодисперсных систем существенно различаются, хотя их объединяет наличие признаков гетерогенности и дисперсности. Изменение свойств системы при переходе от грубодисперсных к высокодисперсным происходит постепенно (рис. 11).

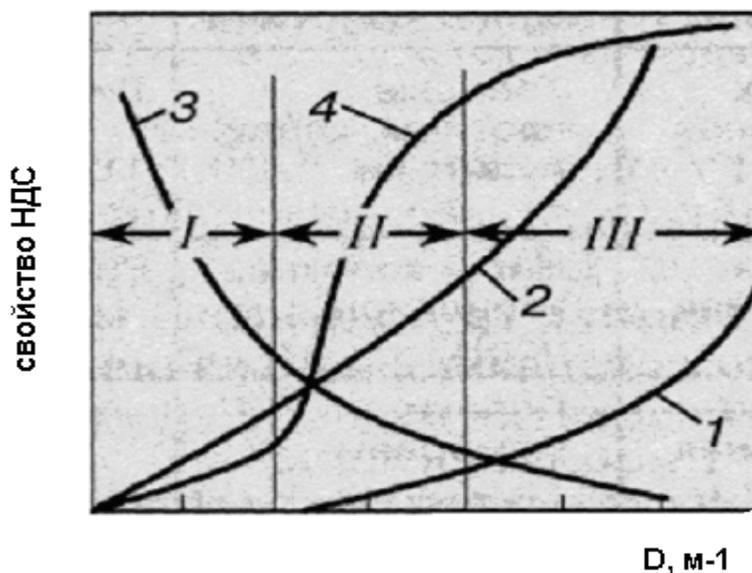


Рис.11. Зависимость свойств дисперсных систем в зависимости от дисперсности (D):

1- молекулярно-кинетические свойства; 2- удельная поверхность;
3 – скорость оседания; 4 – физико-химические.

I, II, III - грубо-, средне- и высокодисперсные системы

С увеличением степени дисперсности усиливаются молекулярно-кинетические факторы, интенсифицируются диффузионные процессы, возрастает седиментационная устойчивость, ускоряются физико-химические процессы на границе раздела фаз и др. Таким образом, степень дисперсности является одним из важнейших количественных показателей НДС, определяющих их физико-химические и технологические свойства.

Однако литературные данные об истинной дисперсности НДС весьма противоречивы в связи с отсутствием неразрушающих их структуру методов исследования. В большинстве методов используются растворители, что существенно искажает истинные размеры частиц дисперсной фазы НДС.

В соответствии с представлениями Ребиндера о лиофобных и лиофильных дисперсных системах НДС с жидкой дисперсионной средой можно также подразделить на две группы по *степени межфазного взаимодействия* или величине межфазной энергии (поверхностное или межфазное натяжение), которая может быть больше или меньше некоторого граничного значения σ_{cr} , определяемого средней кинетической энергией теплового броуновского движения

$$\sigma_{cr} = \gamma RT / 4\pi r^2 ,$$

где r - средний размер частиц, участвующих в движении ($\delta \sim 10^{-8}$ м);

γ - безразмерный множитель ($\gamma = 30$).

Таким образом, критерий лиофильности НДС при нормальных условиях определяется неравенством $\sigma < \sigma_{cr} \approx 0,01$ мДж/м². Данное неравенство термодинамически обосновано: самопроизвольное образование НДС возможно в том случае, когда удельная свободная межфазная энергия мала, поскольку работа, затрачиваемая на образование новой поверхности, компенсируется выигрышем энергии за счет включения образовавшихся частиц коллоидных размеров в броуновское движение.

Водно-нефтяные эмульсии

Классическим примером НДС являются *водно-нефтяные эмульсии*, они наиболее изучены и часто встречаются в практике нефтяного дела. Водно-нефтяные эмульсии прямые (масло/вода) и обратные (вода/масло) образуются при добыче, промышленной подготовке, а также при приготовлении нефтепродуктов типа водно-топливных эмульсий, смазочно-охлаждающих жидкостей. Разделение водно-нефтяных эмульсий составляет суть процессов обезвоживания и электрообессоливания на промыслах и в электрообессоливающих установках ЭЛОУ. Химические реагенты, используемые для интенсификации добычи нефти,

как правило, часто являются прямыми или обратными эмульсиями. В связи с применением химических реагентов для интенсификации нефтеотдачи, а также дополнительным диспергированием по мере движения скважинной жидкости через технологические устройства происходит образование особо стойких эмульсий и пен.

По концентрации дисперсной фазы эмульсии бывают разбавленные (до неск. %), концентрированные (до 70 %) и высококонцентрированные (свыше 70 %).

Различают лиофильные и лиофобные эмульсии. Способ получения лиофобных эмульсий заключается в энергетически затратном принудительном эмульгировании одной фазы в другой. Работа диспергирования при образовании сферической капли определяется величиной $4\pi r^2\sigma$. Уменьшение работы диспергирования обеспечивается применением *поверхностно-активных веществ* (ПАВ) за счет снижения межфазного натяжения σ на границе раздела фаз.

Поверхностно-активные вещества

Способность вещества при адсорбции на границе раздела фаз снижать поверхностное натяжение в зависимости от его концентрации в объеме называется поверхностной или межфазной активностью.

Признаком поверхностной активности молекул является их дифильность, т.е. наличие у них полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) частей, которая удачно охарактеризована Гартли (одним из первых исследователей растворов поверхностно-активных веществ) как «раздвоение личности». Обычно полярную часть дифильной молекулы ПАВ изображают кружком, а неполярную часть – прямой или ломаной линией. Характерная особенность ПАВ состоит в адсорбции на границе раздела фаз (рис.12), при этом полярная часть погружается в полярную фазу (например, воду), а неполярная часть – в неполярную фазу (масло или воздух).

воздух

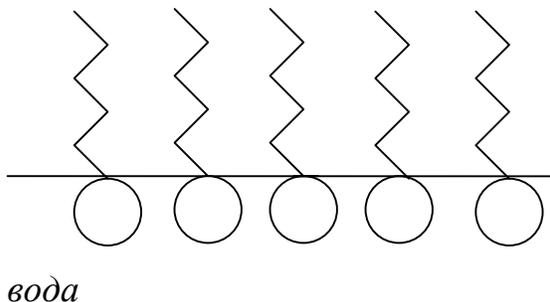


Рис.12.Адсорбция молекул ПАВ на границе раздела фаз.

С увеличением длины неполярной гидрофобной цепи растет поверхностная активность ПАВ (правило Траубе). Для длиноцепочечных ПАВ (число атомов углерода в цепи 10-20) характерен оптимальный баланс гидрофильных и гидрофобных свойств.

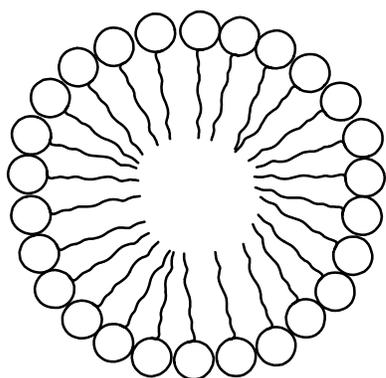
По химической природе водорастворимые ПАВ делятся на катионактивные, анионактивные и неионогенные. При эмульгировании одной фазы в другой действует *правило Банкрофта*: дисперсионной средой становится та, в которой лучше растворимо поверхностно-активное вещество, следовательно, водорастворимые ПАВ – это стабилизаторы прямых эмульсий, а маслорастворимые ПАВ – это стабилизаторы обратных эмульсий.

Различают ПАВ синтетического и природного происхождения. Синтетические ПАВ входят в состав различных химических реагентов.

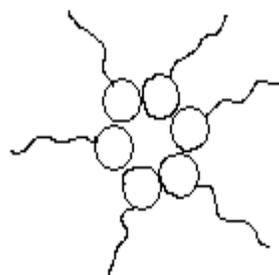
К природным ПАВ относят нефтяные кислоты, фенолы, смолы, асфальтены. Природные ПАВ являются стабилизаторами водно-нефтяных эмульсий. Они способствуют образованию структурно-механического барьера на поверхности глобул воды и препятствуют их коалесценции (слиянию), предшествующей разделению эмульсии на макрофазы. Механизм действия деэмульгаторов (специально синтезированных веществ, применяющихся для деэмульсации водно-нефтяных эмульсий) заключается в вытеснении за счет более высокой

поверхностной активности с поверхности глобул воды молекул природных ПАВ и разрушении структурно-механического барьера.

При малых концентрациях ПАВ образуют истинные растворы, диспергируясь до отдельных молекул или ионов. С ростом концентрации происходит их самоассоциация в растворе с образованием *мицелл* (термин введен в 1913 г. Мак Беном). Мицеллы характеризуют число агрегации, т.е. числом молекул в мицелле, (обычно 50-100 молекул ПАВ в воде образуют мицеллы) и мицеллярной массой (сумма молекулярных масс, образующих мицеллу). Число агрегации в обратных мицеллах оказывается значительно ниже, чем в прямых мицеллах (рис. 13).



прямая мицелла



обратная мицелла

Рис. 13. Типы мицелл.

Образование мицелл происходит при кооперативном связывании между собой молекул ПАВ в узком интервале концентраций, превышающих критическую концентрацию (ККМ). В результате мицеллообразования резко изменяется ряд свойств раствора (рис.14). Как известно, по мере увеличения концентрации ПАВ происходят фазовые превращения истинного раствора в мицеллярную вначале жидкоподобную систему с резким скачкообразным изменением физико-химических свойств вплоть до формирования по мере роста концентрации ПАВ

твёрдообразной концентрированной дисперсии. В результате подобных концентрационных исследований в классической коллоидной химии по величине концентрации ПАВ, при которой происходит характер изменения ряда свойств раствора, определяют величину ККМ различных ПАВ в жидких средах.

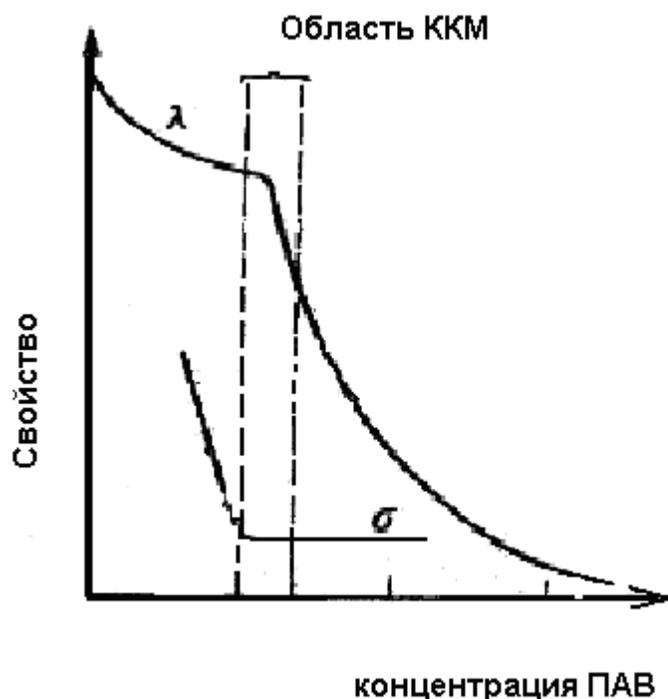


Рис. 14. Схематическая зависимость электропроводности (λ) и поверхностного натяжения (σ) растворов ПАВ от концентрации последнего.

Лиофильные эмульсии, размеры частиц которых относятся к области ультрамикрорегетерогенной (или микроэмульсии), получают на основе мицеллярных растворов ПАВ. Характерной особенностью микроэмульсий является самопроизвольное образование наночастиц (приставка *нано* обозначает размер частиц 10^{-9} м) диспергированной фазы. Определяющую роль в их образовании играют синтетические ПАВ, эффективно понижающие межфазное натяжение при концентрации выше величины критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Микроэмульсии применяются для отмыва остаточной нефти из нефтяного пласта. При контакте нефти с микроэмульсией на водной основе за счет низкого межфазного натяжения может происходить самопроизвольное диспергирование нефти в воде.

4.2. Устойчивость НДС.

Лиофильные дисперсные системы являются термодинамически устойчивыми в противоположность термодинамически неустойчивым лиофобным дисперсным системам. Среди дисперсных систем нефтяного происхождения к лиофильным следует прежде всего отнести масляные фракции в процессе селективной очистки, а также остаточные фракции в процессе деасфальтизации – в области критической температуры растворения. Большинство остальных лиофобных НДС, являясь термодинамически неустойчивыми, не могут самопроизвольно образоваться путем диспергирования и характеризуются различной устойчивостью в процессе разделения на макроскопические фазы. .

Для принципиально термодинамически неустойчивых лиофобных НДС различают два вида устойчивости: агрегативную и кинетическую (седиментационную). Можно считать, что нефть в пластовых условиях, при которых она пребывает неограниченное время, обладает высокой агрегативной и седиментационной устойчивостью.

Под агрегативной устойчивостью понимают способность системы сохранять межфазную поверхность и соответственно поверхностную энергию границ раздела частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой. Агрегативная устойчивость определяется способностью НДС противодействовать процессам, ведущим к уменьшению межфазной поверхности, а именно, процессам изотермического укрупнения малых частиц, коалесценции и коагуляции.

Агрегативная устойчивость НДС является термодинамической характеристикой системы, и она не может дать ответа на вопрос, как долго система

может пребывать в неравновесном состоянии. Поэтому практическую значимость приобретает другая характеристика дисперсного состояния нефтяной системы – ее кинетическая или седиментационная устойчивость.

Потеря агрегативной устойчивости ведет к кинетической (седиментационной) неустойчивости системы. Происходит расслоение, разрушение системы в результате выделения коагулятов, представляющих собой в зависимости от плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды осадки или всплывающие образования. Таким образом, *кинетическая устойчивость* отражает способность системы сохранять в течение определенного времени одинаковое в каждой точке распределение частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде. Высокодисперсные нефтяные системы являются седиментационно-устойчивыми, грубодисперсные – относятся к седиментационно-неустойчивым.

Критерием кинетической устойчивости НДС, является фактор устойчивости Φ_u , представляющий собой отношение концентраций дисперсной фазы, которое устанавливается за фиксированное время в двух слоях, расположенных на определенном расстоянии друг от друга в направлении сил осаждения. Чаще всего для нефтяных остатков определение концентрации дисперсной фазы проводят по содержанию асфальтенов в верхнем и нижнем слоях раствора исследуемого нефтепродукта.

Под действием гравитационного поля оседают только достаточно крупные частицы (0,1-100 мкм). Заменяя гравитационное поле действием центрифуги с ускорением, превышающим в 100-1000 раз ускорение свободного падения, можно достаточно быстро осадить частицы асфальтенов. Воздействие центробежного поля достаточной интенсивности позволяет в течение 5-10 мин при 20 °С и частоте вращения ротора центрифуги 3000-4000 об/мин достигнуть седиментационного равновесия в асфальтеносодержащих системах. Концентрация асфальтенов в слоях может определяться фотоколориметрическим способом путем построения калибровочного графика в координатах: оптическая плотность – концентрация асфальтенов в толуольном растворе для каждого исследуемого нефтепродукта.

Одним из нежелательных процессов при разработке нефтяных месторождений является *деасфальтизация* нефтей в пласте, которая может приводить к закупорке пор и уменьшению проницаемости нефтяного пласта.

Кинетическая неустойчивость нефтяных систем может затруднять их транспортировку, хранение и применение. Возможно образование значительных осадков в резервуарах за реально наблюдаемое время пребывания нефтей в них, измеряемое сутками и месяцами. Время, необходимое для практически полного осаждения частиц различных нефтей (ромашкинской, туймазинской, мухановской) с размерами свыше нескольких мкм в резервуаре десятиметровой высоты, составляет от 2 до 5 суток. Нефть в резервуары поступает с большим количеством диспергированной твердой фазы, которая может состоять из выкристаллизовавшегося из раствора парафина, парафиновых стружек, удаленных после очистки труб скребками, а также парафиновой массы после различных пропарок и промывок горячей нефтью нефтепромыслового оборудования. Вся эта диспергированная масса в период хранения в резервуаре подвергается седиментации и осаждается в виде рыхлой массы, постепенно уплотняясь у днища. Слой, отложившийся у днища, за несколько месяцев обычно достигает 1,8-2 м и занимает до 10% резервуара. Отложения парафина сокращают их полезный объем, приводят к искажению данных замера и осложняют эксплуатацию.

4.3. Реологические свойства НДС.

Закономерности структурообразования в нефтяных системах и их реологического поведения являются основной задачей физико-химической механики НДС.

В практике добычи, транспортировки, переработки нефти и применения нефтепродуктов необходимо решать разнообразные, порой противоположные задачи по регулированию структурно-механических свойств НДС. При добыче и транспортировке стремятся к понижению предельного напряжения сдвига и вязкости нефтей. Для эффективного применения ряда нефтепродуктов и химических реагентов важно обеспечить достаточные структурно-механические свойства, позволяющие смазкам при повышенных температурах, а профилактическим средствам при низких температурах удерживаться на рабочих

поверхностях, битумно-минеральным композициям – выдерживать статические и динамические нагрузки, коксам – проявлять достаточную статическую прочность, гелям для гидроразрыва пласта – удерживать во взвешенном состоянии твердую фазу и т.д.

Таким образом, необходимо на основе знания механизмов структурообразования в нефтяных системах управлять их реологическими и структурно-механическими свойствами.

Математический и понятийный аппарат реологии (*в переводе с греческого ρεωσ - течение и λογος - учение*) и физико-химической механики дисперсных систем развит в основополагающих работах П.А. Ребиндера, М. Рейнера и др.

Выделим в рассматриваемом физическом теле кубик с единичным ребром (рис. 15). Под действием напряжения сдвига τ (н/м^2) происходит деформация кубика – смещение его верхней грани по отношению к нижней на D (м). Это смещение численно равно величине тангенса отклонения боковой грани, т.е. относительной деформации сдвига D .

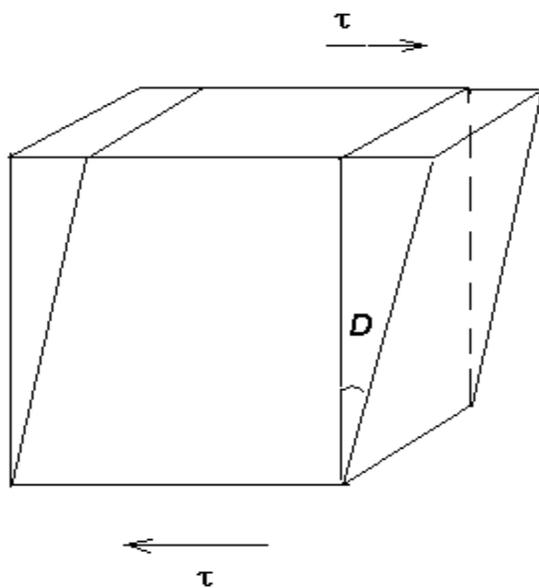


Рис. 15. Схема возможной деформации кубика с единичным ребром

Как известно, связь между напряжением сдвига τ , деформацией сдвига D и их изменениями во времени $d\tau/dt$ и dD/dt составляет суть реологических исследований. Рассмотрим три элементарные модели механического поведения тел: упругого, вязкого и пластического.

Упругое поведение характеризуется пропорциональностью между напряжением и деформацией сдвига и описывается законом Гука (рис. 16а):

$$\tau = G D,$$

где G (н/м²) – модуль упругости или сдвига.

Вязкое течение описывается законом Ньютона, коэффициентом пропорциональности напряжений и скорости деформации сдвига является вязкость η [Па·с = (н/м²) с] (рис. 16 б):

$$\tau = \eta \cdot d D/dt.$$

Вязкое течение является термически активируемым процессом, поэтому вязкость экспоненциально зависит от температуры в соответствии с теорией Эйринга – Френкеля.

Пластическое поведение (рис. 16 в) в отличие от двух рассмотренных случаев является нелинейным и характеризуется отсутствием пропорциональности между напряжением и деформацией сдвига – при напряжениях сдвига, меньших предельного (предела текучести) τ^* , деформация не происходит. При достижении напряжения $\tau = \tau^*$ деформация происходит с определенной скоростью, для осуществления которой уже не требуется дальнейшего повышения напряжения. Механизм пластического течения заключается в совокупности актов разрыва и восстановления контактов между дисперсными частицами после преодоления предельного напряжения сдвига τ^* исследуемой системы. Пластичное тело после снятия напряжения сохраняет свою форму.

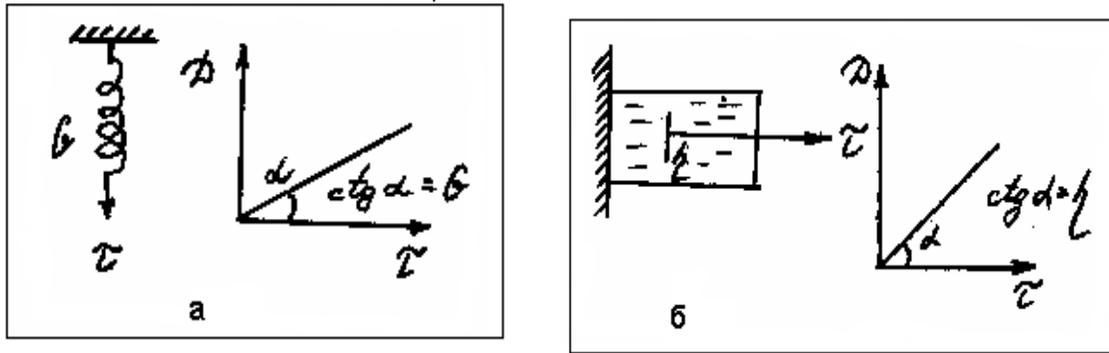
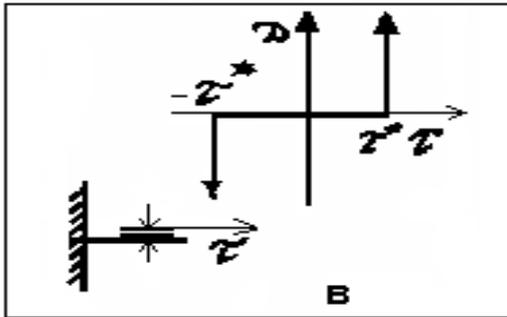


Рис. 16. Модели реологического поведения (а, б, в).



Комбинацией трех простейших случаев механического поведения тел получают различные реологические модели, которые можно использовать для описания поведения реальных систем. Из многочисленных комбинаций для анализа реологического поведения НДС рассмотрим модель Бингама – Шведова, характеризующую поведение вязкопластичных тел (рис. 17а), и модель Максвелла, описывающую поведение вязко-упругого тела (рис. 17б).

Модель Бингама – Шведова

Модель параллельного соединения вязкого и пластического элементов описывается уравнением

$$\eta_B = (\tau - \tau^*) / (dD / dt)$$

где η_B – бингамовская или пластическая вязкость.

В этой модели деформация тела по закону Ньютона развивается после достижения предельного напряжения сдвига τ^* . На кривой течения в координатах $D - \tau$ в идеальном случае η_B представляет собой котангенс угла α .



Рис. 17а. Модель Бингама-Шведова для вязкопластического тела

Модель Максвелла.

Данная модель представляет собой последовательное сочетание вязкого и упругого элементов. В начальный момент времени $t = 0$ напряжение сдвига в системе определяется только упругим элементом $\tau_0 = G D_0$

Далее под действием напряжения сдвига в системе развивается деформация

$$D = D_G + D_\eta = \frac{\tau}{G} + \int \frac{\tau}{\eta} dt$$

Если деформация тела поддерживается постоянной ($D = \text{const}$), то $dD/dt = 0$, тогда полная скорость деформации сдвига для упруго-вязких тел согласно модели Максвелла равна

$$dD/dt = \tau/\eta + (d\tau/dt)(1/G) = 0. \text{ Разделяя переменные } \frac{1}{G} \frac{d\tau}{\tau} = -\frac{dt}{\eta} \text{ и}$$

интегрируя по τ в пределах от τ_0 до τ и по времени от 0 до t , получаем

$$\frac{1}{G} \ln \frac{\tau}{\tau_0} = -\frac{t}{\eta}$$

Следовательно, τ будет меняться по закону

$$\tau(t) = \tau_0 e^{-t/\tau_{\text{рел}}},$$

где $\tau_{\text{рел}} = \eta/G$ – время релаксации, или постоянная времени экспоненциального ослабления напряжения при неизменной деформации. Использование модели Максвелла позволяет оценить релаксационные свойства нефтей.

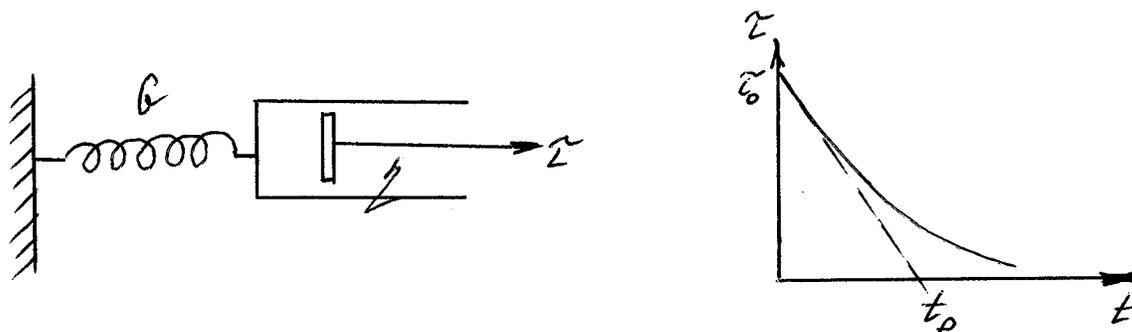


Рис. 17 б. Модель Максвелла для упруговязкого тела.

Заметим, что методы описания реологических свойств дисперсных систем при помощи математических моделей носят в известной степени формальный характер, поскольку не вскрывают физико-химических закономерностей взаимодействия дисперсных частиц между собой и с дисперсионной средой.

Наиболее распространенным методом исследования реологического поведения НДС являются метод ротационной вискозиметрии, применяющийся для измерений как в области обычных температур, так и в области высоких температур до 400 °С, позволяющий наблюдать суммарный эффект состояния системы после ее деформации.

Принцип работы ротационного вискозиметра типа «Реотест» состоит в следующем. В зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами размещается исследуемая НДС (рис. 18). Внешний полый цилиндр приводится во вращение с определенной скоростью D_r (с^{-1}). Поворот внутреннего цилиндра, подвешенного на упругой нити, под действием напряжения сдвига τ (Па), возникающего в жидкости, находящейся в зазоре, фиксируется показаниями прибора α .

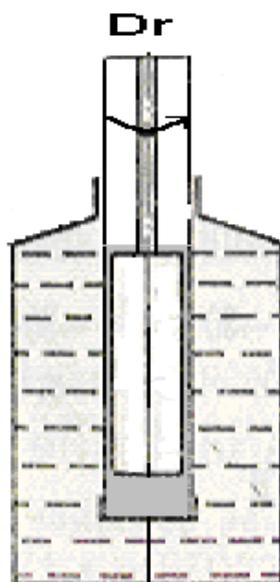


Рис. 18. Ротационный вискозиметр.

Напряжение сдвига τ рассчитывается по формуле $\tau = \alpha \cdot z$, где z – постоянная цилиндра. Динамическая вязкость η (Па·с) определяется как коэффициент пропорциональности между напряжением и скоростью сдвига

$$\eta = \frac{\tau}{D_r}$$

Практика реологических исследований жидких НДС, течение которых в большинстве случаев носит неньютоновский характер, заключается в построении реологических кривых течения в координатах $\tau - dD/dt$ и соответствующих им зависимостей в координатах $\eta - \tau$ (рис.19). На участке 1 деформация практически не происходит, НДС характеризуется бесконечной вязкостью. При малых напряжениях сдвига скорость деформации незначительна, на участке 2 наблюдается ползучесть НДС с практически неразрушенной структурой, которой соответствует малое напряжение сдвига τ_1^* и высокая вязкость η_{\max}^* . При дальнейшем увеличении напряжения сдвига на участке 3 происходит активное разрушение структуры НДС, которое также описывается моделью вязкопластического тела Бингама – Шведова, но уже с иными значениями параметров: меньшей эффективной вязкостью η и большим

предельным напряжением сдвига τ_2^* . После полного разрушения структуры НДС ведет себя как ньютоновская жидкость, вязкость η_{min} которой не зависит от напряжения сдвига (участок 4).

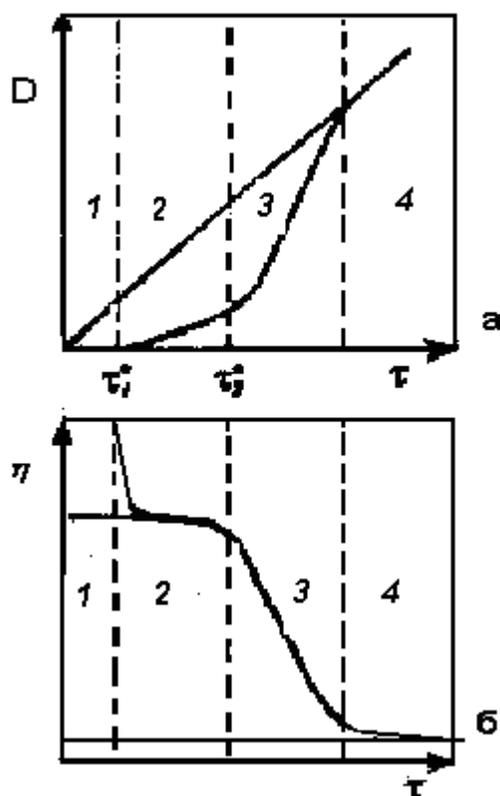


Рис. 19. Обобщенная форма полной реологической кривой.

Реологические параметры используются в качестве критерия при классификации высоковязких нефтей и природных битумов. Природные НДС, вязкость неразрушенной структуры η_{max}^* которых при нормальных условиях меньше 10 – 20 Па·с, а напряжения сдвига τ^* не превышают 100 – 200 Па·с, относятся к высоковязким нефтям, не проявляющим механической прочности. Другая группа природных НДС, характеризуемая наряду с высокой вязкостью η_{max}^* (100–600 Па·с), большими значениями напряжения сдвига τ^* , достигающими 6000 Па, классифицируется как природные битумы с отчетливо

выраженными структурно-механическими свойствами. Нефти с вязкостью более 10 Па·с не обладают текучестью и не поддаются дренированию через скважины. Именно такой уровень вязкости имеют нефти с содержанием смол и асфальтенов, соответствующим критической концентрации, при которой начинают проявляться структурно-механические свойства системы. Таким образом, полученные результаты служат научным обоснованием классификации высоковязких нефтей и природных битумов по уровню вязкости, сравниваемой со значением 10 Па·с, принятым XI международным нефтяным конгрессом за критерий классификации.

Важнейшей характеристикой химических реагентов, разрабатываемых для увеличения нефтеотдачи пластов, являются их реологические свойства. В частности, при закачке в пласт гелей для гидроразрыва пласта желательны, с одной стороны, низкое гидродинамическое сопротивление, а, с другой стороны, необходим определенный уровень структурно-механических свойств, позволяющих удерживать твердую расклинивающую фазу (пропант) во взвешенном состоянии.

Типы и природа межчастичных контактов в НДС.

В первом приближении можно считать, что прочность структуры НДС определяется как

$$P = \chi \cdot p_1,$$

где χ - число индивидуальных контактов, приходящееся на единицу поверхности разрушения (зависит от геометрии системы, прежде всего размера r дисперсных частиц и плотности их упаковки); p_1 - прочность индивидуальных контактов.

Значение p_1 определяется природой сил, ответственных за сцепление частиц. В коагуляционных контактах, действуют силы молекулярного притяжения. С формированием таких контактов связано явление *тиксотропии* –

обратимого восстановления прочности НДС после ее разрушения, характерного для буровых растворов.

Сцепление частиц в фазовых контактах (рис.20) обусловлено близкодействующими силами *когезии*, когда переход от одной частицы к другой совершается непрерывно в пределах одной фазы, что и дало основание называть такие контакты фазовыми. Силы сцепления на единицу площади обусловлены взаимодействием соседних атомов или молекул и определяются кулоновским взаимодействием эффективных электрических зарядов, близких по порядку величины к заряду электрона e и находящихся на расстояниях b порядка межатомных.

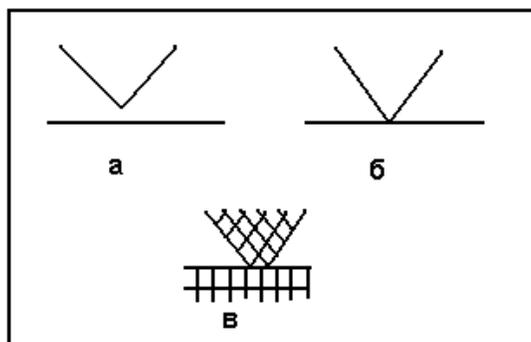


Рис. 20. Типы межчастичных контактов:
а, б – коагуляционные, б - фазовые.

Особенностью фазовых контактов является необратимый характер их разрушения, в отличие от коагуляционных контактов. Такого рода контакты формируются при протекании необратимых фазовых переходов в нефтяных системах (образование структуры коксов) и тампонажных растворах, применяющихся для цементирования стенок скважин.

Контрольные вопросы и задачи:

1. Назовите основные принципы классификации нефтяных дисперсных систем.
2. В чем различие между свободно- и связно-дисперсными системами? Приведите примеры таких систем нефтяного происхождения.
3. Укажите основные причины формирования дисперсной фазы в нефтяных системах.
4. Поясните разницу между понятиями термодинамическая и кинетическая устойчивость НДС.
5. Назовите основные принципы классификации эмульсий: по типу дисперсной фазы и дисперсионной среды, содержанию дисперсной фазы и степени ее дисперсности. Приведите примеры образования эмульсий различного типа в нефтяной практике. Какого типа эмульсии применяются для увеличения нефтеотдачи пластов ?
6. Поясните механизм старения нефтяных эмульсий и действия деэмульгаторов.
7. Как оценить эффективность действия деэмульгаторов при деэмульсации сырых нефтей и от чего она зависит?
8. Определить коэффициент эффективности деэмульгатора, если известно, что при деэмульсации 50 мл 24 % обратной водно-нефтяной эмульсии выделяется 10 мл воды (различием в плотности эмульсии и воды пренебречь).
9. Какие вещества называют поверхностно-активными? Какие типы ПАВ вы знаете?
 10. Диаметр капель воды водно-нефтяных эмульсий зависит от способа перемешивания: при ручном взбалтывании составляет 20 мкм, а при машинном перемешивании – 4 мкм. Определить дисперсность, удельную поверхность дисперсной фазы (пресной воды), а также отношение этих величин.
 11. Какой объем дизельной фракции плотностью $0,820 \text{ г/см}^3$ требуется для получения 2000 кг 20 % обратной эмульсии. Какие требования к эмульгатору?

12. Какой объем воды требуется для получения 1000 г 15 % прямой эмульсии. Какие требования к эмульгатору?
13. Рассчитайте критическое значение межфазного натяжения, при котором возможно самопроизвольное эмульгирование одной жидкой фазы в другой при нормальных условиях, если размер частиц образующейся эмульсии составляет 50 нм ($k= 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К, $\gamma \sim 30$).
14. Рассчитайте изменение фактора кинетической устойчивости НДС, если после добавления метановой нефти к ароматической оптическая плотность верхнего и нижнего слоев центрифугата изменилась соответственно от 0,36 до 0,24 и от 0,65 до 0,78.
15. Что означает слово реология? В чем суть физико-химической механики НДС?
16. Охарактеризуйте неньютоновские жидкости.
17. Приведите вывод формулы Максвелла для описания реологического поведения модели, состоящей из последовательно соединенных упругого и вязкого элементов (при постоянном напряжении сдвига).
18. Напишите уравнение Бингама-Шведова, применяемое для реологического поведения нефтей, и дайте объяснение всем входящим в него величинам.
19. Дайте возможное объяснение характера полной реологической кривой.
20. Какие типы межчастичных контактов Вы знаете и в чем их отличие? Что такое тиксотропия?
21. Поясните принцип реологических измерений методом ротационной вискозиметрии.
 22. Какова величина вязкости нефти, если при приложении к ней напряжения в 300 н/м^2 скорость развития деформации составляет 2500 сек^{-1} ?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

*Это не конец. Это даже не начало конца.
Но, возможно, это конец начала.
Уинстон Черчилль.*

*По поводу победы при Эль Аламейне
10 ноября 1942 года*

Глубокоуважаемые читатели! Вашему вниманию было предложено краткое изложение курса «Химия нефти и газа», который автор в течение 4-х лет читает студентам факультета разработки нефтяных и газовых месторождений. Курс включает необходимые сведения для понимания существа многих химических и физических явлений, протекающих в нефтяных системах. Охват материала обусловлен стремлением сформировать у студентов-нехимиков необходимый объем знаний, позволяющий на уровне, приближающемся к профессиональному, взаимодействовать со специалистами химических специальностей, работающими в нефтяной отрасли.

Аналитический и коллоидно-химический подход к исследованию нефтяных систем позволил выявить различные аспекты, касающиеся химического состава и дисперсной структуры нефтяных систем. Учитывая привлечение химических методов для увеличения нефтеотдачи пластов, акцент сделан на физико-химических свойствах НДС, проявляющихся в этих процессах. Однако обсуждение вопросов коллоидной химии и физико-химической механики НДС становится возможным только после знакомства с компонентным составом нефти. Поэтому именно эти вопросы были рассмотрены в первой части учебного пособия. Во второй части пособия будут описаны методы исследования НДС и практические способы регулирования их физико-химических и технологических свойств.

В заключение, еще раз напомню, что текущую информацию по данной дисциплине можно найти на сайте кафедры в разделе “учебно-методическая

работа” по адресу: www.him.gubkin.ru, а общение с автором возможно по электронному адресу: safieva@gubkin.ru.

Рекомендуемая литература

1. Петров А.А., Бальян А.Т., Трощенко А.В. Органическая химия. М. : Высшая школа, 2000.
2. Рябов В.Д. Химия нефти. М. :ГАНГ, 1998, 369 с.
3. **Сафиева Р.З., Зиновьева Л.В., Янченко Е.Е., Борисова О.А. Методические указания по дисциплине «Химия нефти и газа» для студентов факультета разработки нефтяных и газовых месторождений, М.: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2002. 36 с.**
4. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. М. : Химия, 1998. 448 с.
5. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. М.: Химия. 1985. 167с.
6. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. М.: Агар, 2003. 317 с.
7. Применение пенных систем в нефтегазодобыче/ В.А.Амиян, А.В.Амиян, Л. В.Казакевич, Е.Н. Бекиш. М. :Недра, 1987. 229 с.
8. Химия нефти и газа/ Богомолов А.И., Гайле А.А, Громова В.В. и др. Под ред. Проскурякова В.А., Драбкина А.Е. - СПб:Химия, 1995.- 448 с.
9. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. 3-е изд. перераб. Л.: Химия, 1985. – 407 с.
10. Уильям Л. Леффлер. Переработка нефти М.: ЗАО «Олимп-бизнес», 1999. 224 с.

Дополнительная литература

11. Банк качества нефтей. Газета «Известия» от 12 августа 2002г.
12. Гурвич Л.Г. Научные основы переработки нефти.3-е изд.М.: ГНТИ, 1940.
13. Наметкин С.С. Химия нефти. М.:Изд. АН СССР, 1932. 800 с.
14. Данилов А.М. Химия и технология топлив и масел. 1996. № 2. 5-7.
15. Газовые гидраты. Российский химический журнал. 2001.№ 3. Тематический выпуск.

16. Ергин Д. Добыча. Всемирная история борьбы за мир, деньги и власть. М.
:Изд. «Де Нова»,1999. 926с.

Приложение 1.

ГОСТ 51858-2002 подразделяет нефти по физико-химическим свойствам, степени подготовки, содержанию сероводорода и легких меркаптанов подразделяют на классы, типы, группы и виды.

В зависимости от массовой доли серы нефти подразделяют на классы 1-4 (табл.2).

Таблица 2.

Классы нефти.

Класс нефти	Наименование	Массовая доля
1	Малосернистая	До 0,6 включительно
2	Сернистая	От 0,61 до 1,80
3	Высокосернистая	От 1,81 до 5,50
4	Особо высокосернистая	Свыше 3,50

По плотности, а при поставке для экспорта – дополнительно по выходу фракций и массовой доле парафина нефти подразделяют на пять типов (табл.3): 0 – особо легкая, 1 – легкая, 2 – средняя, 3 – тяжелая, 4 – битуминозная.

Таблица 3.

Типы нефтей.

Плотность при 20 °С, кг/м ³	Норма для нефти типа				
	0	1	2	3	4
	830	830,1-850,0	850,1-870,0	870,1-895,0	895,0

Для нефтей типа 0-2, предназначенных для экспорта, также определяют выход фракций, выкипающих до 200, 300 и 350 °С и массовую долю парафина (она не должна превышать 6 % масс.).

По степени подготовки нефти разделяют на группы 1-3 (табл.4).

Таблица 4.

Группы нефтей.

Наименование показателя	Норма для нефти группы		
	1	2	3
1. Массовая доля воды, %, не более	0,5	0,5	1
2. Концентрация хлористых солей, мг/дм ³ , не более	100	300	900

3. Массовая доля механических примесей, %, не более	0,05		
4. Давление насыщенных паров, кПа (мм рт.ст.), не более	66,7 (500)	66,7 (500)	66,7 (500)
5. Содержание хлорорганических соединений, млн. ⁻¹ (ppm)	Не нормируется. Определение обязательно		

По массовой доле сероводорода и легких меркаптанов нефти разделяют на виды 1-3 (табл.5):

Таблица 5.

Виды нефтей.

Наименование показателя	Норма для нефти вида		
	1	2	3
1. Массовая доля сероводорода, млн. ⁻¹ (ppm), не более	20	50	100
2. Массовая доля метил и этилмеркаптанов, млн. ⁻¹ (ppm), не более	40	60	100

Если по одному из показателей нефть относится к группе с меньшим номером, а по другому - к группе с большим номером, то нефть признают соответствующей группе с большим номером.

В отличие от ранее действующих технических нормативов в новом ГОСТ впервые предусмотрено определение хлорорганических соединений, сероводорода и легких меркаптанов.