

УДК 665.63

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ (ОБЗОР)

© 2018 г. О. Ф. Глаголева, В. М. Капустин

*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)  
имени И.М. Губкина, Москва  
E-mail: ofprof@mail.ru*

Принято в редакцию 12.05.2017 г.

В обзоре приводятся теоретические представления о нефтяных дисперсных системах, варианты регулирования фазовых переходов, балансы сил межмолекулярного взаимодействия и способы достижения активного состояния сырья путем различного рода воздействий на него, что позволяет находить практические способы оптимизации технологических процессов. Эти принципы изложены применительно к процессам первичной переработке нефти, а именно к деэмульсации и прямой перегонке нефти.

**Ключевые слова:** нефтяные дисперсные системы, межмолекулярные взаимодействия, физико-химическая технология, активное (экстремальное) состояние сырья, прямая перегонка нефти.

DOI: 10.7868/S002824211801001X

Повышение эффективности технологических процессов, более полное использование потенциальных возможностей нефтяного сырья является важной задачей нефтепереработки. Известно, что для достижения этих целей применяются следующие основные способы: подготовка сырья, создание новых катализаторов и улучшение их свойств, а также совершенствование аппаратного оформления процессов. Одним из способов подготовки сырья является регулирование его дисперсной структуры различными внешними воздействиями.

Известно, что нефть – сложная многокомпонентная и многофазная смесь, состоящая более чем из 1000 различных углеводородов (УВ) и соединений. Совокупность их химических свойств, структуры, сил межмолекулярного взаимодействия в сочетании с определенными внешними условиями определяют физико-химические свойства, уникально характеризующие каждую пробу нефти. Продолжительное залегание нефти в пласте в статических условиях или длительное хранение позволяет ей достичь сбалансированного стабильного состояния, однако малейшее внешнее воздействие (изменение температуры, давления, смешение с различными компонентами и добавками) изменяет этот баланс. Установлено, что перестройка системы начинается в микромире с наноразмерного уровня отдельных молекул, изменение баланса сил между которыми и их перегруппировка вызывает изменение свойств нефти. Целенаправленное

воздействие на межмолекулярные контакты, являющееся одним из принципов популярной ныне нанотехнологии, позволяет регулировать свойства систем в требуемых границах с минимальными затратами энергии.

Характерная особенность нефтяных систем – их микродисперсность, а точнее полимикродисперсность. Нанометрические (коллоидные) размеры дисперсных частиц нефтяных систем (1–100 нм) обуславливают наличие развитой площади поверхности, в связи с чем большую роль играют не только силы, действующие в объеме, но и поверхностные явления на границах макромолекул и надмолекулярных структур.

Изучением этих явлений занимаются ученые научно-педагогической школы, основанной профессором З.И. Сюняевым в 70-х гг. 20 в. на кафедре технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. Научные идеи, положенные в ее основу – прежде всего идеи академика П.А. Ребиндера – создателя новой области науки – физико-химической механики [1]. Им было введено в науку понятие о поверхностной активности, как о строгой термодинамической характеристике веществ.

З.И. Сюняевым были предложены такие понятия и термины, которые в настоящее время приняты научным сообществом и широко используются в научных публикациях, как нефтяные дисперсные системы (НДС), сложные структурные

единицы (ССЕ), экстремальное (активное) состояние сырья, физико-химическая технология переработки нефти и др. [2].

В основе физико-химической технологии переработки нефтяного сырья лежит теория регулируемых фазовых переходов. Согласно этой теории, управление технологическими процессами и качеством нефтепродуктов возможно на основе воздействия на кинетику зарождения и развития новой фазы, на фазовые переходы в процессах подготовки, транспортирования и переработки нефтяного сырья, а также в приготовлении товарных смесей [3, 4].

Физико-химическая технология базируется на принципе, сформулированном академиком П.А. Ребиндером: “Задача новой области знаний, объединяющей ряд проблем реологии, коллоидной химии, молекулярной физики, механики материалов и технологии их производств, состоит, прежде всего, в установлении механизма и закономерностей процесса образования, деформации и разрушения структур с целью управления этими процессами” [1]. Именно умение управлять фазовыми превращениями в нефтяных системах, воздействовать на баланс сил межмолекулярных взаимодействий (ММВ), на размеры ССЕ и в конечном итоге на основные макросвойства НДС (устойчивость к расслоению на фазы, структурно-механическую прочность и др.), на выход и качество нефтепродуктов и является основой физико-химической технологии переработки нефти.

### СМЕШЕНИЕ КАК СПОСОБ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ

Подготовка сырья различных технологических процессов является важнейшим этапом совершенствования любого технологического процесса. Существуют различные способы подготовки сырья. В первую очередь это обезвоживание и обессоливание нефти, гидроочистка и гидрооблагораживание дистиллятного и остаточного сырья, деасфальтизация и другие. Их эффективность можно повысить за счет использования принципов физико-химической технологии, а именно регулирования баланса сил межмолекулярного взаимодействия и фазовых переходов, достижения активного состояния сырья путем различного рода воздействий: введения добавок и присадок, использования магнитного и электрического полей, ультразвука, механического и других воздействий [5–10].

Самый простой и доступный способ достижения активного состояния НДС – смешение нефтей и сырьевых потоков. При этом следует учитывать неаддитивность свойств смеси, что позволяет определить наиболее благоприятное (оптимальное)

соотношение компонентов, обеспечивающее их совместимость и наилучшие показатели при транспортировании, переработке, хранении и создании устойчивых к расслоению товарных нефтепродуктов [2]. Смешение не дает арифметическую сумму свойств исходных компонентов, т.к. они представляют собой самостоятельные дисперсные системы, а в результате смешения образуется новая система с присущими именно ей физическими межмолекулярными взаимодействиями и соответствующим балансом сил этих взаимодействий.

Физические взаимодействия существуют в любой нефтяной системе и особенно заметно проявляются между молекулами высокомолекулярных соединений уже при обычных (комнатных) температурах. В результате этих взаимодействий образуются надмолекулярные структуры, состоящие в зависимости от условий (температуры, давления, наличия природных ПАВ и др.) из десятков и сотен молекул. Вследствие избытка поверхностной энергии эти надмолекулярные структуры (ядра) окружены адсорбционно-сольватным слоем и в совокупности с ядром образуют сложную структурную единицу [2, 11]. В совокупности они представляют собой так называемые “мягкие системы” [12].

Внешнее воздействие на нефтяную систему особенно наглядно проявляется уже на первых этапах первичной переработки нефти. Известно, что головным процессом на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) является обезвоживание и обессоливание нефти на электро-обессоливающей установке (ЭЛОУ). Гидрофобная дисперсная система подвергается на ЭЛОУ совокупному воздействию нескольких факторов: температуры, давления, электрического поля, циркуляции промывной воды, введения ПАВ-деэмульгаторов, защелачивания. Оптимальное сочетание перечисленных факторов позволяет обеспечить расслоение системы на две фазы (вода–нефть) с плоской поверхностью раздела [13–15]. При добавлении разных деэмульгаторов возможно, как взаимное усиление, так и антагонизм их действия. При этом максимальный синергетический эффект может быть установлен на основе измерения диэлектрических свойств по достижению максимального значения параметра  $\epsilon_1 \cdot \epsilon_2 = (\epsilon_1)^2 \cdot \text{tg} \delta_{\text{max}}$  [16].

Физические взаимодействия некоторых типов молекул и соединений отчетливо проявляются при температурах, близких к температурам застывания данной нефтяной системы. Однако при различных воздействиях дисперсность изменяется и в условиях высоких температур – при перегонке, крекинге, коксовании.

Полидисперсность нефтей (нефтяных дисперсных систем) является причиной нелинейности

изменения их свойств, что вместе с многокомпонентностью и гомологической близостью входящих в состав компонентов определяет их высокую чувствительность к внешним воздействиям. Одним из таких воздействий может быть смешение с другими нефтями и компонентами. Причем оно может проходить как в контролируемой, так и самопроизвольной форме.

На основе большого экспериментального материала было показано, что смеси нефтей, различных по фракционному и химическому составу, нефтей с газоконденсатами, смеси газойлевых фракций проявляют неаддитивное изменение свойств в зависимости от соотношения компонентов, а также нелинейное поведение в процессах прямой перегонки, каталитического крекинга, коксования и др. [17–19]. Так, например, при компаундировании тяжелой Ярегской нефти с парафинистой Усинской нефтью наблюдаются аномалии изменения вязкости смесей [10, 20–21], которые влияют на эффективность перекачки нефтесмесей. Примеры анализа и расчета вязкости смесей нефти представлены в работах [22–26].

Несмотря на то, что строение нефтяных систем с позиций современных теоретических представлений описывается в основном на уровне качественных изменений, большой объем полученных на сегодняшний день эмпирических результатов позволяет интерпретировать некоторые наблюдаемые в них явления. Известно, что нелинейность изменения свойств при смешении в наибольшей степени проявляется для существенно различающихся по свойствам компонентов и продуктов, содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ). Повышение числа компонентов при смешении может привести к увеличению количества экстремумов на кривых изменения свойств и уменьшению их интенсивности, т.е. отклонению свойств системы от аддитивного будет сокращаться.

Из химической термодинамики известно, что общее поведение системы определяется свободной энергией Гиббса, которая для идеальной бинарной системы при атмосферном давлении подчиняется уравнению [17]:

$$G_p = x'G_1^0 + RTx' \ln x' + (1-x')G_2^0 + RT(1-x') \ln(1-x'), \quad (1)$$

где  $G_p$  – свободная энергия Гиббса 1 моля идеальной бинарной смеси;  $G_1^0$  и  $G_2^0$  – значение энергии Гиббса при стандартных условиях (1 атм, 20 °С) для первого и второго компонентов смеси соответственно;  $x'$  и  $(1-x')$  – мольная доля первого и второго компонента соответственно;  $x' \ln x'$  и  $(1-x') \ln(1-x')$  – концентрационные вклады в энергию Гиббса первого и второго компонента соответственно.

Анализ этого уравнения показывает, что энергия Гиббса в зависимости от концентрации компонентов изменяется экстремально и имеет один минимум для определенной концентрации идеальных веществ, где система находится в равновесном и термодинамически устойчивом состоянии.

Реальные нефтяные системы характеризуются сложными межмолекулярными взаимодействиями (ММВ). Автор [27] предположил, что в их основе лежит взаимодействие между парамагнитными и спин-поляризованными молекулами. Математически описать такие системы сложно. Поэтому следует подчеркнуть, что уравнение (1) может быть использовано для описания лишь некоторых случаев поведения бинарной системы. Г.Н. Льюисом [28] было предложено заменить в уравнении (1)  $\ln x'$  и  $\ln(1-x')$  на  $\ln \alpha_1$  и  $\ln \alpha_2$ , где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – активности компонентов, которые представляют собой произведения концентрации на коэффициенты активности  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , характеризующие ММВ в системе:  $\alpha_1 = x\gamma_1$  и  $\alpha_2 = (1-x)\gamma_2$ .

Согласно этим представлениям, исходя из уравнения (1) полную энергию Гиббса реальной системы  $G_p$  можно записать следующим образом [17]:

$$G_p = x \cdot G_1^0 + RTx \cdot \ln \alpha_1 + (1-x)G_2^0 + RT(1-x) \cdot \ln \alpha_2 \quad (2)$$

Подставляя в уравнение (2) значения активности  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , получим:

$$G_p = x \cdot G_1^0 + RTx \cdot \ln x + (1-x)G_2^0 + RT(1-x) \ln(1-x) + RTx \cdot \ln \gamma_1 + RT(1-x) \cdot \ln \gamma_2 \quad (3)$$

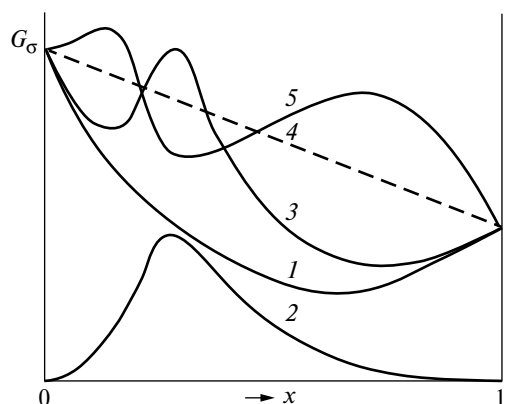
Анализ уравнения (3) показывает, что значение энергии Гиббса изменяется полиэкстремально.

Так, уже отмечалось, что первые четыре члена этого уравнения соответствуют описанию свободной энергии Гиббса идеальной системы. Последние два члена учитывают дополнительный вклад в значение энергии Гиббса, а именно вклад межмолекулярных взаимодействий, характерных для реальных систем, т.е. реальных смесей нефтепродуктов.

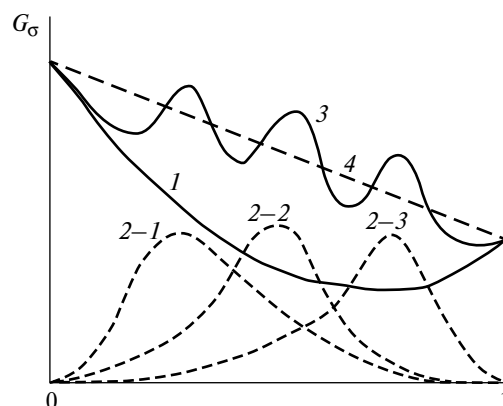
Эту составляющую  $\Delta G = RTx \ln \gamma_1 + RT(1-x) \ln \gamma_2$  часто называют дополнительной или “избыточной” энергией. Это, в частности, объясняет и так называемый синергетический эффект.

На рис. 1 представлены зависимости энергии Гиббса от концентрации одного из компонентов в бинарной смеси для идеальных (уравнение 1) и реальных (уравнение 2) систем.

Если коэффициент активности стандартного состояния индивидуального соединения принять равным единице, т.е. с допущением, что межмолекулярного взаимодействия разнородных компонентов нет, то “избыточная” энергия Гиббса будет



**Рис. 1.** Зависимость энергии Гиббса ( $G$ ) от концентрации вещества ( $x$ ) в бинарной смеси [17]. 1 – энергия Гиббса идеальной смеси, 2 – поправка свободной энергии Гиббса на взаимодействие между разнородными молекулами двух компонентов, 3 – полная энергия Гиббса реальной бинарной смеси, 4 – аддитивная функция смешения бинарной смеси, 5 – превышение или снижение энергии Гиббса реальной бинарной смеси относительно энергии смешения.



**Рис. 2.** Зависимость энергии Гиббса от концентрации компонентов в тройной смеси [17]. 1 – энергия Гиббса идеальной смеси, 2-1, 2-2, 2-3 – поправки свободной энергии Гиббса на взаимодействия между молекулами псевдокомпонента с третьим компонентом, 3 – полная энергия Гиббса реальной тройной смеси, 4 – аддитивная функция смешения тройной смеси.

равна нулю. То есть при  $x = 0$  и при  $x = 1$   $\Delta G = 0$ . По закону Рауля функция, проходящая дважды через нулевые значения, имеет по меньшей мере один максимум или минимум, т.е. принимает экстремальный вид (кривая 2).

Энергия Гиббса по физическому смыслу имеет определенное абсолютное значение, т.е. функция, отражающая энергию межмолекулярного взаимодействия, проходит через максимум. Поэтому зависимость энергии Гиббса смеси от концентрации в ней компонентов имеет полиэкстремальный вид, т.е. кривая изменения реальной энергии Гиббса реальной бинарной смеси будет иметь два минимума и один максимум (кривая 3). В любом случае будет иметь место отклонение от аддитивности, изображенной прямой 4. Разница между энергиями, описываемыми прямой 4 и кривой 3, есть превышение свободной энергии Гиббса над равновесными значениями (кривая 5).

В соответствии с этим и физико-химические свойства такой смеси (вязкость, температура застывания, кипения, устойчивость к расслоению и др.) также изменяются полиэкстремально.

На рис. 2 представлена зависимость энергии Гиббса для тройной смеси, в которой смесь каких-либо двух компонентов принята за один псевдокомпонент. Кривая изменения энергии Гиббса и физико-химических свойств такой системы от концентрации третьего компонента имеет три максимума и четыре минимума (кривая 3). Нелинейность изменения свойств при смешении компонентов в наибольшей степени

будет проявляться для различающихся по химическому составу компонентов, содержанию поверхностно-активных веществ, в значительной мере изменяющих межмолекулярное взаимодействие внутри компонента, а также при энергетическом воздействии на систему (электрического, магнитного полей, ультразвука и т.п.).

Так, при смешении разнородных нефтяных продуктов, например, мазута и крекинг-остатка, нелинейность изменения физико-химических характеристик смеси проявится в большей степени, чем при смешении мазута и мазута, особенно полученных из нефтей, сходных по составу.

С увеличением числа компонентов в смеси увеличивается количество экстремальных точек на кривых изменения свойств. Вместе с тем, чем больше число компонентов входит в состав смеси, тем меньше будет отклонение характеристик смешения от аддитивного значения. В связи с этим традиционное использование линейных уравнений и правил аддитивности в технологических расчетах является в определенной степени оправданным. Тем не менее, при оценке смесей нефтепродуктов, обладающих определенными индивидуальными свойствами, необходимо руководствоваться изложенными выше представлениями о полиэкстремальном изменении свойств нефтяной системы в целом, и в инженерной практике следует учитывать закономерности нелинейного изменения свойств при смешении нефтей и нефтепродуктов, различающихся химическим составом.

### СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В НЕФТЯНЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотренная физическая (энергетическая) природа нелинейного изменения свойств реальных сложных систем в зависимости от состава смеси позволяет выявить и физическую сущность так называемого синергетического эффекта, наблюдаемого при воздействии на нефтяные системы. Он обусловлен превышением свободной энергии Гиббса над равновесными значениями, следствием чего является повышенная активность таких смесей по сравнению с аддитивным значением (см. кривая 5 на рис. 1).

Установлено, что синергизм проявляется в большей степени при неравном содержании компонентов. Так, например, при перегонке смеси парафинистой и ароматической нефтей в соотношении 30:70 выход светлых фракций (до 350 °С) на 3–5 мас.% выше среднearифметического, рассчитанного по правилу аддитивности [3]. А для смесей с содержанием компонентов 50:50 это отклонение имеет меньшую величину.

В том случае, если один из компонентов обладает значительной активностью по своей природе (например, ПАВ), то синергетический эффект будет проявляться при малых концентрациях вводимого компонента (сотые, тысячные доли процента).

Теоретические положения о нелинейности изменения свойств нефтяных дисперсных систем подтверждаются практикой. Смешение нефтей можно рассматривать как процесс изменения состава растворителя по отношению к асфальтеновой части с установлением динамического равновесия между возможными реакциями образования радикалов и их рекомбинацией, что выражается в изменении парамагнетизма системы. При изменении группового состава смесей часть углеводородов либо высвобождается, либо удерживается за счет нелинейного изменения баланса сил межмолекулярных взаимодействий. В результате групповой состав, а также парамагнетизм и выход светлых

фракций при перегонке нефтяных композиций в зависимости от соотношения компонентов в смеси меняются полиэкстремально [11].

Эффекты синергизма и антагонизма следует учитывать при подготовке и переработке сырьевых смесей.

На процессы кипения (испарения) существенное влияние оказывают поверхностные явления [29]. Установлено, что введение в нефть ПАВ-деэмульгатора (прогалита) в оптимальной концентрации приводит к повышению кинетической устойчивости системы и соответственно повышению отбора светлых дистиллятов при перегонке (табл. 1) за счет перераспределения углеводородов между сосуществующими фазами. Оптимальной в данном случае является концентрация прогалита  $5 \cdot 10^{-3}\%$ . Отбор светлых фракций возрастает по сравнению с исходной нефтью с 42.5 до 46.2% [29], то есть на 3.7%, что превышает сходимость метода измерения (2%). Существование связи между показателями устойчивости и выходом фракций подтверждает то, что они являются следствием одной и той же причины – изменения баланса сил межмолекулярного взаимодействия в системе.

В работе [30] показано, что смешение модельных систем (толуол–гексан и  $\alpha$ -метилнафталин–гексадекан), топливных фракций, а также нефтей и нефтяных остатков характеризуется изменением поверхностных свойств и, как следствие, изменением фракционного состава при перегонке нефтяных систем по сравнению с расчетными ожидаемыми аддитивными значениями.

В работе [31] показано, что при перегонке нефтяных систем зависимость величины диаметра пузырьков паровой фазы ( $d$ ) от состава смеси тесным образом связана с распределением компонентов между сосуществующими фазами и поверхностным слоем. Авторы анализируют механизм влияния состава смеси на величину диаметра пузырьков паровой фазы через межфазные натяжения  $\sigma$  на фазовых границах. Средний диаметр отрывного пузырька пара изменяется в соответствии с изменением величины  $\sigma$ .

**Таблица 1.** Изменение фактора устойчивости по асфальтенам (ФА) и выхода фракций при перегонке нефти с добавкой ПАВ

Концентрация прогалита, мас.%	ФА	Выход фракции, мас.%					
		до 180 °С	180–240 °С	240–350 °С	∑ до 350 °С	350–500 °С	ост. > 500 °С
0	0.85	17.1	11.9	13.5	42.5	25.1	32.4
$5 \cdot 10^{-2}$	0.93	17.3	11.6	14.8	43.7	24.2	32.1
$5 \cdot 10^{-3}$	0.96	17.1	11.7	17.4	46.2	21.4	32.4
$5 \cdot 10^{-4}$	0.88	17.2	11.0	16.6	44.8	22.3	32.9

На примере кипения бинарной смеси вода–*n*-бутиловый спирт и вода–изоамиловый спирт на основании статистической обработки киограмм показано экстремальное изменение  $d$  от концентрации спирта.

Наиболее доступным и зачастую неизбежным способом воздействия на состояние НДС является смешение нефтей и сырьевых компонентов. При этом в основе любого воздействия на нефтяную систему лежит принцип регулирования фазовых переходов за счет изменения баланса сил ММВ и влияния на размеры частиц дисперсной фазы. Теоретическим выражением этого постулата является уравнение Кельвина–Томсона [32]. Можно предположить, что, диспергируя систему, экстремально снижая радиус ядра ССЕ, можно воздействовать и на размеры пузырьков пара при кипении, а именно уменьшить этот радиус и тем самым интенсифицировать процесс фазового перехода жидкость–пар.

Уравнение Кельвина–Томсона связывает парциальное давление над плоской и искривленной поверхностью, в частности, с радиусом капли  $r$ , характеризующим степень кривизны (чем меньше  $r$ , тем больше кривизна поверхности):

$$RT \ln \left( \frac{p_r}{p_0} \right) = (2\sigma V)/r,$$

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $V$  – парциальный мольный объем,  $p_m$  и  $p_0$  – парциальное давление паров над каплей радиусом  $r$  и плоской поверхностью соответственно.

Например, для капли воды  $r = 10^{-5}$  см,  $\sigma = 73$  дин/см,  $V = 18$  см<sup>3</sup>/моль соотношение  $\frac{p_r}{p_0} = 0.01$ , т.е. давление увеличивается на 1%, а для капли  $r = 10^{-6}$  см  $\frac{p_r}{p_0} = 1.11$ , т.е.  $p_r$  увеличивается уже на 11%.

Таким образом, воздействуя на размеры дисперсных частиц НДС, можно влиять на результаты их переработки, в частности прямой перегонки.

Смешение нефтей и компонентов может иметь как желательные, так и нежелательные послед-

ствия. При этом некоторые физико-химические свойства системы могут изменяться по правилу аддитивности, однако большая часть параметров меняется нелинейно и полиэкстремально. Это касается вязкости, реологических свойств, устойчивости к расслоению на фазы, потенциала отбора дистиллятов при перегонке и т.д.

Ярким примером нежелательных последствий являются проблемы несовместимости нефтей при смешении. Они могут проявляться в форме “потери объема при смешении” (до нескольких процентов), либо в случае значительной несовместимости – в форме расслоения системы на фазы (стратификации), выпадения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). За исключением процессов, основанных на принципе расслоения системы (электрообессоливание, деасфальтизация, депарафинизация, сепарация и т.д.), это крайне нежелательно или даже опасно для производства. Следствием является неконтролируемое образование плохо растворимого слоя осадка при перевозке нефтей в танкерах, сбой технологического режима работы ЭЛОУ, забивка перекачивающих трубопроводов, теплообменников предварительного подогрева нефти, контактных устройств атмосферно-вакуумных колонн и т.д. В конечном итоге это может стать причиной внепланового простоя оборудования и существенного экономического и экологического ущерба. Для крупного НПЗ простой основных высокомаржинальных установок может привести к снижению производства нефтепродуктов на несколько тысяч тонн в сутки, и соответственно к убыткам в несколько миллионов долларов [33]. Проблема несовместимости нефтей и нефтепродуктов и стабильности их смесей нашла отражение в работах многих авторов [34–43].

С точки зрения коллоидной химии проявление несовместимости свидетельствует о том, что дисперсная структура нефтяной системы находится в неоптимальном состоянии. Это не позволяет полностью реализовать потенциал сырья, снижает отбор ценных дистиллятов при разгонке, ухудшает качество получаемых продуктов из-за недостаточного их разделения, снижает глубину переработки и вызывает прочие негативные последствия. При этом часть светлых дистиллятов (до 7–8%)

**Таблица 2.** Результаты термогравиметрических исследований мазута и их оптимальной смеси

Образец	Площадь эндотермического пика, мм <sup>2</sup>	Количество испарившегося вещества, 10 <sup>-3</sup> , кг	Температура начала испарения, К	Энтальпия испарения, кДж/кг
М – 1	900	0.10	513	1386.6
М – 2	850	0.10	503	1439.6
Оптимальная смесь М – 3	1000	0.12	487	1290.5

увлекается в темные нефтепродукты, часть вакуумных погонов (до 10–12%) – в гудрон [2, 11].

В работах [44, 45] для рационального смешения нефти и газового конденсата предлагается привести в соответствие физико-химические характеристики целевых фракций с нормируемыми свойствами товарных нефтепродуктов. Эту задачу авторы решают расчетным методом по таким характеристикам целевых фракций, как плотность, вязкость и температура застывания, наиболее полно определяющим аддитивные, реологические и низкотемпературные свойства товарных нефтепродуктов.

Для оценки энергии ММВ при смешении сырьевых компонентов при перегонке в работе [46] исследовались термогравиметрическим методом исходные образцы остатков атмосферной перегонки двух различающихся по составу нефтей (парафинистой усинской и ароматической, смолистой западно-сибирской). Эти остатки (соответственно мазуты М-1 и М-2, а также мазут, полученный из смеси исходных нефтей в соотношении 30 : 70 (образец М-3) при вакуумной перегонке показали повышение выхода дистиллятов на 7% по сравнению с расчетным. Результаты исследования названных образцов на дериватографе (табл. 2) позволяют установить причины такого явления.

При постоянстве подводимого тепла повышение выхода паровой фазы при перегонке модифицированного сырья можно объяснить снижением энергии активации молекул для преодоления пограничного потенциального барьера. Наиболее прямым и надежным способом оценки межмолекулярного взаимодействия является вычисление ее по энтальпии парообразования (1290.5 кДж/кг против 1386.6 кДж/кг и 1439.5 кДж/кг для исходных компонентов). Минимальное значение энтальпии фазового перехода характерно для М-3 (оптимального состава смеси 30 : 70), для той же смеси температура начала испарения ниже на 26 и 16 °С по сравнению с М-1 и М-2 соответственно (см. табл. 2).

Подводя итоги изложенного выше, следует подчеркнуть, что параметры системы оказывают большое влияние на прохождение и результаты процессов в связи с тем, что большинство процессов нефтепереработки сопровождается фазовыми переходами. Наличие способов своевременного распознавания зарождающихся частиц дисперсной фазы, кинетики их развития, понимание особенностей их поведения дает возможность прогнозировать свойства нефтяных систем в широких границах, а также повышать эффективность технологических процессов. Важно заранее оценивать дисперсное состояние сырья и находить оптимальное с точки зрения дисперсных свойств (и результатов процессов) соотношение компонентов

в сырьевой смеси, выбирать интенсивность воздействия на сырье (концентрация добавок, ПАВ, интенсивность волнового, магнитного и др. воздействия). Таким образом, процессы переработки нефти можно интенсифицировать.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рибиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. М.: Наука, 1978.
2. *Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З.* Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
3. *Капустин В.М.* Технология переработки нефти. Ч. 1. Под ред. О.Ф. Глаголевой. Первичная переработка нефти. М.: КолосС, 2012. 456 с.
4. *Капустин В.М., Гуреев А.А.* Технология переработки нефти. Ч. 2. Физико-химические процессы. М.: Химия, 2012. 400 с.
5. *Пивоварова Н.А.* Дис...докт. техн. наук. М., РГУ нефти и газа, 2005. 363 с.
6. *Леонтьева С.А., Алаторцев Е.И., Шуляцкий Ю.Б.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 8. С. 35.
7. *Винокуров В.А., Фролов В.И., Крестовников М.П., Лесин С.В., Шишкин Ю.Л.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 8. 2012. С. 3.
8. *Караханов Э.А., Анисимов А.В., Егзарьянс С.В., Кардашева Ю.С., Кардашев С.В., Рахманов Э.В., Иванов Е.В., Фролов В.И., Лесин С.В., Винокуров В.А.* // Химическая технология. 2014. Т. 15. № 8. 2014. С. 472.
9. *Дудкин Д.В., Кульков М.Г., Шестакова Е.Н., Якубенко А.А., Новиков А.А.* // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 4. С. 34.
10. *Кондрашева Н.К., Бойцова А.А.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2016. № 8. С. 14.
11. *Сафиева Р.З.* Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. М.: Химия, 1998. 448 с.
12. *Сюняев З.И., Сафиева Р.З.* // Георесурсы. 2012. Т. 45. № 3. С. 39.
13. *Позднышев Г.Н.* Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. М.: Недра, 1982. 224 с.
14. *Хуторянский Ф.М.* Подготовка к переработке стойких высокообводненных ловушечных эмульсий НПЗ. 2006. СПб.: ХИМИЗДАТ. 152 с.
15. *Зарубин О.П., Охлопков А.С., Занозина В.Ф.* Мир нефтепродуктов. 2014. № 9. С. 20.
16. *Семенихина Л.П., Москвина Е.Н., Ковальчевская И.В.* // Вестник тюменского государственного университета. 2012. № 5. С. 85
17. *Глаголева О.Ф., Рогачев С.Г.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 4. С. 10.
18. *Туманян Б.П.* Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: ООО "ТУМА Групп." Изд-во "Техника", 2000. 336 с.

19. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П., Фесан А.А.* // Бурение и нефть. 2012. № 1. С. 27.
20. *Васенева А.А., Некучаев В.О., Филиппов И.С.* // Нефтегазовое дело. 2013. № 3. С. 76.
21. *Бойцова А.А., Некучаев В.О., Попов В.В.* Изучение коллоидной стабильности высоковязкой Ярегской и парафинистой усинской нефтей. Рассохинские чтения. Материалы семинара. Ухта: УГТУ, 2013. С. 24.
22. *Centeno G.* // Fuel. 2011. V. 90. № 12. P. 3561.
23. *Elmahboub A., Khulud M.* // Petroleum & Coal. 2012. V. 54. № 4. P. 397.
24. *Centeno G., Sánchez-Reyna G., Ancheyta J.* // Petrol. Science and Technology. 2015. V. 33. № 8. P. 893.
25. *Loskutova Yu.V.* // Procedia Chemistry. № 10. 2014. P. 343.
26. *Окунев А.Г., Пархомчук Е.В., Лысков А.И., Деревщиков В.С.* // Альтернативная энергетика и экология. 2012. Т. 9. № 113. С. 178.
27. *Унгер Ф.Г.* Наносистемы, дисперсные системы, квантовая механика, спиновая химия. Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. 264 с.
28. *Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н.* Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: М.: Высш. шк. 1995. 512 с.
29. *Клокова Т.П., Глаголева О.Ф., Матвеева Н.К., Володин Ю.А.* // Химия и технология топлив и масел. 1997. № 1. С. 20.
30. *Сулимова Т.Ф.* Дисс... канд. техн. наук. 1998. М., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 135 с.
31. *Чигарева Т.С., Шутова Н.Б., Чигарев Н.Б.* // Журн. Физ. химии. 1979. № 12. С. 3149.
32. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* / Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 351 с.
33. *Глаголева О.Ф., Однолько И.С., Пискунов И.В.* // Мир нефтепродуктов. 2016. № 8. С. 21.
34. *Евдокимов И.Н.* Проблемы несовместимости нефтей при их смешении: учебное пособие. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. 93 с.
35. *Shah R., Новиков Е.А.* // Мир нефтепродуктов. 2012. № 5. С. 28.
36. *Stratiev D., Dinkov R., Shishkova I., Sharafutdinov I., Ivanova N., Mitkova M., Yordanov D., Rudnev N., Stanulov K., Artemiev A., Barova I., Chushkov B.* // Energy Fuels. 2016. T. 30. № 9. P. 7037.
37. *Stratiev D., Shishkova I., Nedelchev A., Nikolaychuk E., Sharafutdinov I., Nikolova R., Mitkova M., Yordanov D., Belchev Z., Rudnev N.* // Fuel Processing Technology. 2016. V. 143. № 3. P. 213.
38. *Rahimi P.* Crude oil compatibility and Diluent evaluation for pipeling. New Orleans, LA – For presentation at the Joint CCQTA/COQA meeting: 10–11 February, 2010.
39. *Ashoori S., Sharifi M., Masoumi M., Salehi M.* // Egyptian J. of Petroleum. 2017. № 26. P. 209.
40. *Охотникова Е.С., Барская Е.Е., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н.* // Химия и технология топлив и масел. 2015. № 1. С. 17.
41. *Mason T.G., Lin M.Y.* // Physical Review. 2003. № 67. P. 1.
42. *Глаголева О.Ф.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 6. С. 16.
43. *Федянин Н.П., Симанова Т.А.* // Нефтепереработка и нефтехимия. № 3. 2016. С. 29.
44. *Пикалов С.Г.* Дисс...канд. техн.наук. СКГТУ, Ставрополь. 2006. 150 с.
45. *Овчаров С.Н., Пикалов Г.П., Пикалов С.Г., Пикалов И.С., Овчарова А.П.* Патент RU2273656 С1. “Способ получения топливных фракций”. 2004.
46. *Глаголева О.Ф.* Дисс. ...докт. техн. Наук. М. ГАНГ им. И.М. Губкина, 1992. 327 с.