

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель программы
аспирантуры
доцент К.Г. Карапетян

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ДЛЯ САМСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
НЕФТЯНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**

Подготовка научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

Область науки:	2. Технические науки
Группа научных специальностей:	2.6. Химические технологии, науки о материалах, металлургия
Научная специальность:	2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ
Отрасли науки:	Технические Химические
Форма освоения программы аспирантуры:	Очная
Срок освоения программы аспирантуры:	4 года
Составитель:	д.х.н., профессор Ю.И. Пузин

Санкт-Петербург

СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ «НЕФТЯНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ»

Тема 1. Вводный раздел

Цели и задачи занятия:

Обозначить цели и задачи курса, связь с другими дисциплинами. Организация изучения дисциплины. Общие сведения о нефтяных дисперсных системах. Понятие сложной структурной единицы. Проблемы переработки нефтяных дисперсных систем.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Понятия о нефтяных дисперсных системах как о сложных структурных единицах.
2. Классификация нефтяных дисперсных систем.
3. История развития теории нефтяных дисперсных систем в России и мире.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Виды и классификация нефтяных дисперсных систем;
2. Модель нефтяных дисперсий как сложных структурных единиц;
3. Теории строения нефтяных дисперсных систем в России и мире.

Методические указания:

Нефтяные дисперсные системы. Представления о нефти и нефтепродуктах как о нефтяных дисперсных системах (НДС) могут быть основой рассмотрения химизма и механизма реакций, протекающих в них, их поведения в процессе переработки. Известные в настоящее время подходы к классификации нефтяных систем основаны, на различиях в их физико-химических свойствах и нацелены на выбор наиболее рационального способа добычи, переработки и применения нефти и нефтепродуктов.

Классическими признаками дисперсных систем являются: агрегатное состояние фаз, дисперсность, концентрация дисперсной фазы и характер взаимодействия на границе раздела фаз. По общепринятой классификации дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, среди дисперсных систем нефтяного происхождения, состоящих из двух фаз, можно выделить следующие типы НДС (табл.1).

Таблица 1 – Классификация нефтяных дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Агрегатное состояние фазы		Обозначение	Тип	Примеры
фазы	среды			
Твердая 1	Твердая 2	$t_1 \setminus t_2$	твердые структуры	Нефтяной углерод различной степени анизотропности
Жидкая	Твердая	$ж \setminus т$	твердые эмульсии	Петролатум, гач
Газообразная	Твердая	$г \setminus т$	твердые пены	Нефтяной углерод, кокс
Твердая	Жидкая	$т \setminus ж$	суспензии, золи, гели	Крекинг остатки, смола пиролиза, мазут, гудрон
Жидкая 1	Жидкая 2	$ж_1 \setminus ж_2$	жидкие эмульсии	Система «масло-растворитель» вблизи критической температуры растворения
Газообразная	Жидкая	$г \setminus ж$	газовые эмульсии, пены	Нефтяное сырье в процессе перегонки
Твердая	Газообразная	$т \setminus г$	аэрозоли	Измельченный технический углерод
Жидкая	Газообразная	$ж \setminus г$	аэрозоли	Туман, образованный каплями жидких углеводородов в газах
Газообразная	Газообразная	–	гомогенная система	Природные, попутные, заводские газы

Реальные НДС в большинстве случаев являются многофазными или полигетерогенными.

В основу классификации нефтяных дисперсных систем по агрегатному состоянию с позиций химического строения положено атомное отношение водород-углерод (Н/С). Типы нефтяных дисперсных систем согласно этой классификации представлены в табл.2.

Таблица 2 – Классификация нефтяных дисперсных систем по агрегатному состоянию

Отношение Н/С	Агрегатное состояние системы	Структурно-механические свойства	Примеры
4,0 – 2,5	Газы	–	–
2,5 – 1,6	Жидкости	–	–
1,6 – 1,2	Структурированные жидкости	Вязко-текучая система	Нефтяные остатки

1,2 – 0,7	Структурированные жидкости	Эластичная система	Битумы
менее 0,7	Твердые вещества	Хрупкая система	Нефтяной кокс

По дисперсности НДС, как и другие дисперсные системы, можно разделить на высоко и грубодисперсные. К высокодисперсным относятся нефтяные системы, содержащие частицы с размерами от нескольких нанометров до долей микрона. Частицы грубодисперсных НДС имеют размеры от микрона и более. Одна из существующих классификаций НДС по дисперсности позволяет разделить их в зависимости от размера частиц на следующие три группы:

- ультрамикроретерогенные НДС с размером частиц в пределах от 1 до 100 нм;
- микрогетерогенные НДС с размерами частиц в пределах от 100 до 10000 нм;
- грубодисперсные НДС с размером частиц свыше 10000 нм.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы дисперсные системы также подразделяют на три группы:

- разбавленные, содержащие до 0,1 % объёмн. дисперсной фазы;
- концентрированные, содержащие от 0,1 до 74 % объёмн. дисперсной фазы;
- высококонцентрированные, содержание свыше 74 % объёмн. дисперсной фазы.

По характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы подразделяются на два вида – лиофильные и лиофобные. Согласно П.А. Ребиндеру, лиофильность или лиофобность системы зависит от величины её удельной свободной межфазной энергии (σ_m), которая определяется соразмерным значением средней кинетической энергии теплового движения:

$$, \quad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности; T – температура, К; r – средний радиус частиц, м; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); N_A – число Авогадро (число молекул в моле вещества), моль⁻¹.

Системы с межфазным натяжением $\sigma > \sigma_m$ относятся к лиофобным и характеризуются наличием резко выраженной границы раздела фаз. Такие системы являются термодинамически неустойчивыми. Длительное существование лиофобных НДС требует образования адсорбционно-сольватных слоев на границе раздела дисперсная фаза – дисперсионная среда. Дисперсная фаза лиофобных НДС имеет

сложное строение. В работах З.И. Сюняева для её обозначения применяется термин «сложная структурная единица». Типичным примером лиофобной НДС являются эмульсия «нефть – вода».

Для лиофильных НДС характерны малые значения межфазной поверхностной энергии, не превышающие граничное значение, определяемое энергией теплового движения. Общей чертой всех лиофильных НДС является их самопроизвольное образование за счет коллоидного растворения за счёт энтропийного фактора: увеличение свободной межфазной энергии при возрастании поверхности раздела фаз с избытком компенсируется возрастанием энтропии благодаря более равномерному распределению частиц диспергируемой фазы. В качестве примера лиофильных НДС можно рассматривать растворы различных высокомолекулярных соединений в нефти и нефтепродуктах.

Рассмотрение НДС с точки зрения коллоидно-химических представлений о нефти и нефтепродуктах позволяет их подразделять на наполненные и ненаполненные, а также классифицировать в зависимости от соотношения поверхностной и объемной активности фаз.

К ненаполненным системам относят неассоциированные ньютоновские жидкости, подчиняющиеся известным законам для истинных растворов. К растворам, близким по своим свойствам к идеальным, можно отнести раствор «бензол – толуол», а также легкокипящие фракции нефти. Утяжеление фракции за счёт появления в ней высококипящих углеводородов и соединений нефти более сложного состава не позволяют перевести систему в истинно молекулярный раствор. Поэтому для подобных нефтяных систем целесообразно применять понятие «условно-молекулярный раствор».

К наполненным системам относят три вида неньютоновских нефтяных жидкостей:

- 1) малоструктурированные системы, которым свойственно рождение и мгновенная гибель надмолекулярных образований. Такие системы термодинамически (агрегативно) устойчивы, а кинетически (седиментационно) неустойчивы;
- 2) концентрированные системы, являющиеся ассоциированными жидкостями, в которых возможны взаимодействия между существующими надмолекулярными

образованиями, приводящие к укрупнению последних. Нефтяная дисперсная система в этом случае термодинамически и кинетически неустойчива. Молекулярные фрагменты и надмолекулярные структуры в малоконцентрированных и концентрированных системах находятся в виде образований, не связанных друг с другом. Поэтому, такие системы считаются несвязанными дисперсными системами, или золями;

- 3) структурированные системы, отличающиеся наличием связей между частицами дисперсной фазы. Эти системы относятся к связанным дисперсным системам, или гелям.

Наполненные системы различаются по активности. Надмолекулярные структуры нефтяных дисперсных систем характеризуются поверхностной и объемной активностью, обуславливающей определенные физико-механические свойства системы. С учетом необходимости направленного регулирования этих свойств нефтяных дисперсных систем предлагается их классифицировать в зависимости от поверхностной и объемной активности.

Под активностью дисперсной фазы нефтяной дисперсной системы понимается ее способность изменять степень дисперсности, влияя на структурно-механическую прочность системы. В зависимости от соотношения поверхностной и объемной активности, нефтяные дисперсные системы делятся на четыре типа:

- 1) Объемно-активные, поверхностно-неактивные;
- 2) Объемно-малоактивные, поверхностно-малоактивные;
- 3) Объемно-активные и поверхностно-активные;
- 4) Объемно-неактивные, поверхностно-активные.

К 1 типу относятся нефтяные дисперсные системы, содержащие надмолекулярные структуры, находящиеся в среде нерастворителя, имеющие максимальную структурно-механическую прочность и минимальную устойчивость, например, раствор асфальтенов в алканах. Введение в такую систему нерастворителя практически не изменит ее свойств. Добавление растворителя приведет к повышению

поверхностной активности надмолекулярных структур и некоторому увеличению устойчивости системы к расслоению.

Ко 2 типу можно отнести системы, состоящие из надмолекулярных структур в среде плохого растворителя. Такие системы объемно и поверхностно активны, вследствие развитой поверхностной и некоторой объемной активности надмолекулярных структур. Нефтяные дисперсные системы этого класса изменяют свойства при любом колебании состава дисперсионной среды. К этому классу НДС можно отнести нефть и широкий спектр различных нефтепродуктов.

Системы 3 типа сходны с системами предыдущего типа, с той лишь разницей, что дисперсионная среда обладает большей растворяющей способностью, промежуточной между плохим и хорошим растворителем. Такая система резко реагирует на всякое изменение состава дисперсионной среды, причем добавление растворителя приводит к повышению устойчивости системы. Типичным примером таких НДС являются нефтяные остатки крекингового происхождения.

К 4 типу относятся системы, состоящие из надмолекулярных структур в среде хорошего растворителя, например, растворы высокомолекулярных парафинов (гачей) в низших алканах, раствор асфальтенов в толуоле. Такие нефтяные дисперсные системы легко переходят в молекулярные (условномолекулярные) растворы уже при небольшом увеличении растворяющей способности дисперсионной среды.

«Сложная структурная единица». По классификации З.И. Сюняева [10,11], все локальные образования (элементы дисперсной структуры) в нефтяных системах носят название «сложная структурная единица» или ССЕ. ССЕ – это элемент дисперсной структуры нефтяных систем преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному существованию при определенных неизменных условиях и построенный из компонентов нефтяной системы в соответствии со значением их потенциала межмолекулярного взаимодействия. Состав ССЕ и мицелл, которые могут при определенных условиях образовываться и существовать в НДС, приведен в табл. 3.

Принципиальное строение ССЕ НДС приведено на рис.1

Рисунок 1. Принципиальное строение ССЕ НДС

1. Ядро (жидкость, газ, твёрдое тело) ; 2. Сольватная оболочка; 3. Переходная зона; 4. Дисперсионная среда

Таблица 3 – Состав ССЕ и мицелл некоторых нефтяных дисперсных систем (согласно классификации З.И. Сюняева)

Ядро	Сольватный слой	Тип НДС, пример
Сложная структурная единица		
Кристаллит (карбены, карбоиды)	Полициклические арены и циклоалканы	Необратимые золи, т.е. неспособные к распаду до молекулярного состояния (пеки, кокс)
Ассоциат (асфальтены, полициклические арены)	Моноциклические арены, парафино-нафтеновые углеводороды	Обратимые золи, т.е. потенциально способные к распаду до молекулярного состояния (масляные и топливные фракции, нефтяные остатки)
Пузырек газовой фазы (низкомолекулярные летучие компоненты)	Высокомолекулярные компоненты	Обратимые газовые эмульсии, жидкие нефтепродукты, подвергаемые нагреванию и барботажу.
Мицелла		
Полярные группы дифильных естественных ПАВ нефтяного происхождения	Неполярные углеводородные части дифильных естественных ПАВ нефтяного происхождения.	Мицеллярные растворы, лиофильные золи

Исследования с использованием метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволили установить, что ССЕ нефтяных остатков имеют преимущественно сферическую форму. Они состоят из ядра, содержащего парамагнитные молекулы (радикалы) с большими потенциальными энергиями взаимодействия и оболочек, состоящих из различных диамагнитных молекул, располагающихся от ядра к периферии в соответствии с уменьшением их взаимных потенциалов. Вокруг парамагнитного ядра послойно группируются ароматические,

нафтеновые и парафиновые углеводороды. Гетероатомные соединения как ароматического, так и неароматического рядов могут располагаться в различных слоях, начиная с первого, так как гетероатомные молекулы обладают наименьшей энергией перехода в возбужденное состояние и легко вступают в гомолитическиереакции, т.е. являются спин – поляризованными молекулами и потенциальным источником образования радикалов.

ССЕ характеризуется геометрическими размерами: радиусом ядра (r), толщиной (шириной) адсорбционно-сольватного слоя (h_{aco}) и их соотношением h_{aco}/r .

В НДС ССЕ могут быть первичными, образовавшимися из зародыша и покрывшиеся адсорбционно-сольватным слоем в результате явления адсорбции, и вторичными – образовавшимися в результате слияния первичных ССЕ. Как правило, НДС полидисперсны.

Ядра некоторых ССЕ имеют очень сложное строение. Ядро ССЕ асфальтеносодержащей системы образовано асфальтенами, смолами, высокомолекулярными полициклическими углеводородами и окружено компонентами с постепенно снижающимся количеством колец. Установлено, что строение ядер ССЕ нефти и соответствующих остатков почти идентично. При температурах, близких к температуре кристаллизации, в нефтяных системах сосуществуют ССЕ смолисто-асфальтеновых веществ и высокомолекулярных алканов. Причем даже небольшое изменение температуры может привести к изменению как размеров ССЕ, так и их числа в единице объема.

ССЕ, образованная из молекул алканов, представляет собой ассоциат с параллельной укладкой молекул, способный самостоятельно существовать в равновесных условиях. При этом склонность молекул к ассоциации возрастает по мере перехода к высокомолекулярным алканам. ССЕ, ядра которых образованы асфальтенами и алканами характеризуются обратимым переходом от молекулярного к дисперсному состоянию и наоборот под действием внешних факторов. В отличие от них ССЕ, ядра которых образованы карбенами и карбоидами, являются необратимыми частицами, не способными к разрушению до молекулярного состояния.

Адсорбционно-сольватная оболочка представляет собой переходный слой от дисперсной фазы ядра к дисперсионной среде. Внутри слоя происходит непрерывное изменение свойств от значений близких к свойствам слоя на поверхности ядра до значений, характерных для дисперсионной среды.

Адсорбционно-сольватная оболочка образуется в результате притяжения к поверхности зародыша из дисперсионной среды соответствующих соединений. Это происходит из-за влияния искривления поверхности раздела фаз и из-за наличия нескомпенсированной поверхностной энергии. Таким образом, на поверхности зародыша происходит концентрация определенных типов соединений, т.е. наблюдается процесс адсорбции. Устанавливаемое адсорбционно-десорбционное равновесие обуславливает определенное количество и тип адсорбированных на поверхности зародыша соединений.

Адсорбционно-сольватным слоям в НДС присущи следующие закономерности:

- 1) толщина адсорбционно-сольватного слоя зависит от природы ядра, кривизны его поверхности и качества дисперсионной среды. Ширина адсорбционно-сольватного слоя растет в ряду газ – жидкость – твердое тело;
- 2) геометрически размеры адсорбционно-сольватного слоя можно регулировать путем изменения внешними воздействиями баланса сил в НДС;
- 3) изменение геометрических размеров адсорбционно-сольватного слоя влияет на его физико-химические свойства;
- 4) избирательный переход (в результате внешних воздействий) соединений из дисперсионной среды в адсорбционно-сольватный слой и наоборот, приводит к перераспределению углеводородов между фазами;
- 5) наличие и значение толщины адсорбционно-сольватных слоев вокруг ядер ССЕ влияет на температуру фазовых переходов в НДС.

В составе ССЕ различают более упорядоченную внутреннюю область (ядро) и сольватную оболочку, окружающую ядро и образованную из менее склонных к межмолекулярным взаимодействиям соединений. Переходная зона характеризует

отсутствие четкой границы между сольватной оболочкой и дисперсионной средой, которые плавно переходят друг в друга.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-5]; дополнительная: [6-15].

Тема 2. Современные представления о нефтяных дисперсных системах

Цели и задачи занятия:

Рассмотреть теоретические основы строения нефтяных растворов и систем.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Диссипативные и фрактальные структуры нефтяных систем.
2. Химический состав нефти и нефтяных дисперсных систем.
3. Углеводородные и гетероорганические соединения.
4. Смолисто-асфальтеновые вещества.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Микроэлементы и их роль в формировании НДС.
2. Взаимодействие компонентов нефтяных дисперсных систем.
3. Ассоциативное строение нефтяных растворов.
4. Термодинамика нефтяных растворов и систем.

Методические указания:

Химический состав нефти и НДС. Углеводороды алканового ряда присутствуют во всех нефтях и являются одной из основных составных ее частей. Распределяются они по фракциям неравномерно, концентрируясь главным образом в нефтяных газах и бензино-керосиновых фракциях. В масляных дистиллятах их содержание резко падает. Для некоторых нефтей характерно почти полное отсутствие парафинов в высококипящих фракциях.

Газообразные алканы входят в состав нефтяных и природных газов. Они состоят из метана с примесями лёгких гомологов (93-99%), встречаются CO_2 , N_2 , H_2S . Если метана больше 96%, то газ называют СУХИМ. Газы газоконденсатных

месторождений содержат метан, лёгкие газы и алканы пентан – октан (до 5%). Нефтяные попутные газы выделяются при извлечении нефти. В них много газообразных алканов и лёгких жидких (пентан – октан). Если их много (до 50%), то такие газы называются ЖИРНЫЕ, БОГАТЫЕ ГАЗЫ.

По своим температурам кипения углеводороды от пентана до декана и все их изомеры попадают при разгонке нефти в бензиновый дистиллят. Температуры кипения разветвленных углеводородов ниже температур кипения соответствующих им изомеров с прямой цепью. При этом чем более компактно строение молекулы, тем температура кипения ниже.

В нефтях найдены все возможные изомеры пентана, гексана и гептана, 17 октанов, 24 нонана и некоторые деканы. Более детальные исследования показывают, что жидкие парафины нефти состава $C_5—C_9$ имеют в основном нормальное или слаборазветвленное строение. Углеводороды $C_{11}—C_{16}$: ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан и гексадекан (цетан) при разгонке попадают в керосиновую фракцию. Все они обнаружены во многих нефтях.

В средних фракциях ряда нефтей в составе углеводородов $C_{14}—C_{21}$ выделены углеводороды *изопреноидного типа*. В них метильные радикалы находятся в положениях 2, 6, 10 и 14. Так, во фракциях 180—350°С Ромашкинской, Иркутской и Бакинской нефтей 24—40% от суммы разветвленных парафиновых углеводородов (1,5—3%, считая на нефть) приходится на изопреноиды. В частности, были обнаружены следующие углеводороды: 2,6,10-триметилундекан; 2,6,10-триметилдодекан (фарнезан); 2,6,10-триметилтридекан; 2,6,10-триметилтетрадекан; 2,6,10,14-тетраметил-пентадекан (пристан); 2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан). Гексадекан $C_{16}H_{34}$ плавится при 18,1°С.

По мере увеличения молекулярной массы алканов нормального строения их температуры кипения и плавления плавно увеличиваются. Разветвление молекул, особенно при перемещении боковой цепи к центру, а также при увеличении числа заместителей и удлинении боковой цепи значительно снижает температуру плавления изомеров по сравнению с углеводородами нормального строения. Например, для трех изомеров $C_{20}H_{42}$ температуры плавления следующие (в °С): эйкозан 36,7; 2-метилнонадекан 18,3; 9,10-диметилдектадекан 5,5.

Твердые парафины присутствуют во всех нефтях, но чаще в небольших количествах (от десятых долей до 5%). В типично парафинистых нефтях содержание повышается до 7—12%. Таковы, например, нефти: грозненская парафинистая, горагорская (Грозный), бориславская (Западная Украина). Исключительными по высокому содержанию твердых парафинов (15—20%) являются нефти Казахстана (жетыбайская, узеньская и др.) Твердые парафины в нефтях находятся в растворенном или взвешенном кристаллическом состоянии.

При перегонке мазута в масляные фракции попадают парафины, имеющие состав C_{18} — C_{35} . В гудронах концентрируются более высокоплавкие углеводороды C_{36} — C_{53} . Количество возможных изомеров для этих углеводородов огромно. Так, уже гексадекан имеет 10359 изомеров, кипящих в пределах 266—288,5°C. Но около половины всех твердых парафинов нефти имеет нормальное строение, а остальные представлены малоразветвленными структурами с небольшим числом боковых цепей (в основном, метильные и этильные группы). В ряде нефтей обнаружено наличие непрерывного ряда углеводородов, начиная от C_{17} , до C_{42} .

Наряду с углеводородами C_nH_{2n+2} в нефтях имеются твердые, способные к кристаллизации органические вещества с циклической структурой. Эти углеводороды главным образом входят в состав не парафинов, а *церезинов* — смесей более высокомолекулярных и высокоплавких углеводородов, которые выделяются либо из остаточных нефтепродуктов, либо из горючего минерала озокерита. При получении высоковязких масел из остаточных нефтепродуктов последние подвергаются депарафинизации. Отходы от этого процесса — *гачи, петролатумы* — и являются основным сырьем для получения нефтяных церезинов.

Церезины по составу и свойствам значительно отличаются от парафинов. Температура плавления товарных парафинов 45—54°C, а церезинов 65—88°C. Парафины легко кристаллизуются в виде пластинок и пластинчатых лент; церезины имеют мелкоигольчатую структуру и кристаллизуются с трудом. Температура кипения парафинов—до 550°C, а церезинов—выше 600°C. Молекулярные веса парафинов ниже 500, а церезинов 500—700.

По химическим свойствам церезины менее инертны, чем парафины. Бурно реагируют при нагревании с дымящейся серной кислотой, с хлорсульфоновой

кислотой реагируют, выделяя хлористый водород. Парафины, наоборот, очень стойки на холоду к воздействию различных сильнодействующих реагентов и окислителей.

Химический состав церезинов сложен, зависит от исходного сырья. Углеводороды C_nH_{2n+2} , входящие в состав церезина, имеют в основном разветвленное строение. Эти изопарафины в главной углеродной цепи могут иметь и циклопарафиновые, и ароматические радикалы. Вполне вероятно наличие в церезинах чисто циклических углеводородов с длинными парафиновыми цепями нормального и разветвленного строения.

В 80-х годах 19-го столетия Марковников и Оглобин показали наличие в бакинской нефти углеводородов циклического строения ряда C_nH_{2n} . Они открыли в нефти циклопентан, циклогексан, метилциклопентан и другие гомологи без расшифровки строения до C_{15} включительно. Марковников их назвал нафтенами.

В дальнейшем под нафтеновыми углеводородами стали понимать циклические полиметиленовые углеводороды нефтяного происхождения. По общему содержанию нафтены во многих нефтях преобладают над остальными классами углеводородов. В среднем в различных нефтях от 25 до 75% полиметиленовых углеводородов всех типов. Особенно богаты нафтенами бакинские и эмбенские нефти (40—60%, считая на нефть, а в отдельных фракциях до 60—80%). Нефти восточных районов, наоборот, характеризуются значительно меньшим их содержанием.

Нафтены входят в состав всех нефтей и присутствуют во всех фракциях. Их содержание, как правило, растет по мере утяжеления фракций. Простейшие цикланы — циклопропан, циклобутан и их гомологи — в нефтях не обнаружены. Моноциклические нафтены ряда C_nH_{2n} широко представлены в нефтях циклопентановыми и циклогексановыми структурами.

В бензиновых фракциях различных нефтей обнаружено более 50 индивидуальных представителей этого класса углеводородов с числом углеродных атомов $C_5—C_{15}$. В относительно больших количествах в нефтях присутствуют: метилциклогексан, циклогексан, метилциклопентан, некоторые диметильные гомологи циклопентана.

Циклические соединения обычно имеют более высокие температуры кипения и плавления и большие плотности по сравнению с аналогично построенными алканами с

тем же числом углеродных атомов. Температуры кипения тем выше, чем больше цикл (при том же составе). Объясняется это тем, что вследствие более жесткой структуры молекулы циклоалканов плотнее упаковываются в жидком или твердом состоянии, что увеличивает силы межмолекулярного взаимодействия.

Арены содержатся в нефтях, как правило, в меньших количествах по сравнению с алканами и циклоалканами. Общее содержание этих углеводородов в различных нефтях колеблется в достаточно широких пределах, составляя в среднем 10–20% (масс.). В ароматических нефтях, например чувовской, оно может достигать 35% (масс.) и более. Наиболее богаты аренами молодые нефти.

Этот класс углеводородов представлен в нефтях бензолом и его гомологами, а также производными би- и полициклических соединений. В нефтях содержатся и углеводороды с гибридными структурами, имеющие не только ареновые циклы и алкановые цепи, но и циклоалкановые циклы. Многие индивидуальные арены были выделены из нефтяных фракций при помощи методов, основанных на их повышенной реакционной способности, избирательной адсорбции или растворимости в полярных растворителях, высоких температурах плавления.

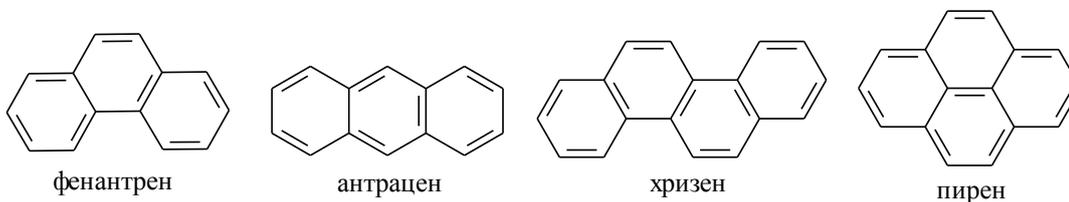
В бензиновых фракциях нефтей идентифицированы все возможные алкилбензолы до C₉. Доминирующими аренами являются толуол, мета-ксилол и псевдокумол (1,2,4-триметилбензол). Содержание индивидуальных моноциклических ароматических изомеров в бензиновых фракциях, как правило, прогрессивно возрастает с увеличением числа заместителей, связанных с кольцом. Содержание индивидуальных моноалкилбензолов снижается с увеличением длины алкильной цепи. Обычно толуола в нефтях больше, чем бензола, этилбензола и каждого из изомеров ксилола. Соотношение между аренами C₈, как правило, представляется в виде следующего ряда:



В керосиновых и газойлевых фракциях, кроме углеводородов бензольного ряда, найдены гомологи нафталина и дифенила.

Нафталин содержится в нефтях в незначительных количествах, намного больше его метилпроизводных. Содержание производных бифенила в нефтях значительно меньше, чем нафталиновых углеводородов. Кроме бифенила и его алкилпроизводных

в нефтях найдены арены с мостиковой структурой типа 1,2-бифенилэтана. В тяжелых газойлевых, масляных и высших фракциях нефтей обнаружены также и полициклические арены, представителями которых являются, в частности, следующие углеводороды и их алкильные (главным образом, метильные) производные:



Гомологи фенантрена присутствуют в нефтях в значительно большем количестве, чем производные антрацена, что согласуется с относительным распространением этих структур в растительных и животных тканях. В тяжелых дистиллятах обнаружены полициклические арены, имеющие до 7 колец. Содержание полициклических аренов в нефтях незначительно. Моноциклические арены, по сравнению с би- и полициклическими, преобладают не только в бензиновых и керосиновых фракциях, но, как правило, также в газойлевых и масляных фракциях. В качестве заместителей в бензольном кольце выступают обычно одна или две метальные группы и один длинный слабозветвленный алкильный радикал.

Арены имеют значительно более высокую плотность и показатель преломления по сравнению с алканами и циклоалканами. Арены лучше адсорбируются полярными адсорбентами и избирательно растворяются в большинстве полярных растворителей.

Физические свойства аренов связаны с числом атомов углерода, наличием заместителей и расположением их в молекуле. Арены имеют более высокие температуры кипения, чем соответствующие циклоалканы. Это объясняется плотной упаковкой их молекул, (плоское кольцо), а также более сильным физико-химическим взаимодействием между молекулами вследствие наличия π -электронов. Температуры кипения изомерных аренов различаются незначительно. Наибольшую температуру кипения имеют изомеры с расположенными рядом алкильными группами, например, *о*-ксилол.

Температура плавления аренов зависит не только от молекулярной массы, но и от формы молекул. Чем более симметричны молекулы, тем компактнее они могут упаковываться в кристаллической решетке и тем выше температура кристаллизации. Так, наиболее симметричный из изомеров ксилола – *пара*-ксилол – имеет

наибольшую температуру кристаллизации, а дурол (1,2,4,5–тетраметилбензол) плавится значительно выше, чем другие менее симметричные тетраметилбензолы. Отличительным свойством аренов от других классов углеводородов, встречающихся в нефти, является их способность поглощать энергию в ультрафиолетовой области спектра. На этом основан аналитический метод их определения.

Кроме того, арены способны целиком, количественно адсорбироваться на силикагеле, алюмогеле и некоторых других адсорбентах. Для высших аренов десорбция растворителями идет с различной скоростью, что позволяет хроматографически разделять и выделять отдельные вещества или узкие фракции аренов из нефтяных фракций.

Диссипативные структуры. В жидкости существуют группы молекул – «микрорекристаллы», содержащие от нескольких десятков до сотен молекул. Внутри каждого микрорекристалла сохраняется в точности порядок твердого тела. Эти группы молекул, или «кластеры», существуют непродолжительное время, затем распадаются и создаются вновь. Кроме того, они постоянно перемещаются так, что каждая молекула не принадлежит все время к одной и той же группе молекул или «кластеру». Собственно этим свойством объясняется текучесть жидкости.

Наличие в жидкости пространственной упорядоченности молекул подтверждается многими факторами, в частности, экспериментами по рассеянию света и рентгеновского излучения, нейтронов и электронов. Результаты рентгеновского анализа жидкостей можно объяснить, представив их структуру либо как скопление множества ультрамикроскопических значительно деформированных агрегатов, либо в виде непрерывной структурной сетки, в которой элементы структурного порядка ограничены ближайшими соседями. Первое предположение означает, что огромное число мельчайших «кристаллических островков» разделено областями беспорядочного расположения частиц. Эти группы не имеют резких границ, плавно переходя в области неупорядоченного расположения частиц. Они перемещаются и не только непрерывно утрачивают одни частицы и пополняются другими, но могут разрушаться и создаваться вновь. Как в газе, они перемещаются по объему, как в кристаллах, колеблются около положения равновесия.

Нагревание сокращает время «оседлой» жизни микрокристаллов, охлаждение приводит к противоположному результату. Таким образом, представление о жидкости формируется на основании результатов сочетания представлений о газах и кристаллах – сочетания закономерного расположения молекул в небольших объемах с неупорядоченным распределением во всем объеме.

В определенных условиях в гомогенных жидких системах могут самопроизвольно образовываться упорядоченные структуры, носящие название «диссипативные структуры». Эти структуры являются результатом развития собственных внутренних неустойчивостей в системе. Процессы самоорганизации возможны при обмене энергией и массой с окружающей средой, т.е. при поддержании состояния текущего равновесия, когда потери на диссипацию компенсируются извне. Типичными примерами пространственных диссипативных структур являются: переход ламинарного течения в турбулентное и переход диффузионного механизма передачи тепла в конвективный.

Наиболее наглядным примером образования диссипативной структуры являются ячейки Бенара. В данном случае управляющим параметром процесса самоорганизации является градиент температуры. При малых значениях градиента температуры с жидкостью ничего не происходит, т.е. система находится в непосредственной близости от термодинамического равновесия. Подводимое тепло извне отводится посредством диффузии. При постоянном нагревании система все больше и больше становится термодинамически неустойчивой. Тепловой диффузии становится все труднее обеспечивать рассеяние подводимой энергии. Это происходит до тех пор, пока внезапно не откроется конвективный канал отвода энергии, и в точке неустойчивости не возникнет макроскопическое коллективное движение жидкости. Более нагретые участки жидкости, находящиеся ближе к источнику тепла, расширяются и, подчиняясь закону Архимеда, поднимаются вверх. Здесь они охлаждаются и вновь опускаются вниз. Подъемной силе противостоят сопротивление внутреннего трения и тепловая диффузия, которые стремятся выровнять температуру и плотность нагретого участка жидкости с температурой и плотностью окружающей среды. Таким образом, устанавливается процесс конвективного переноса тепла, обусловленный коллективным движением жидкости. Это коллективное движение

производится за счет кинетической энергии – работы сил, вызывающих «всплытие» более теплых масс жидкости при наличии обратного градиента температуры, поддерживаемого односторонним нагревом.

В непосредственной близости от точки неустойчивости подводимое к системе тепло превращается в неупорядоченную энергию теплового возбуждения, т.е. в случайно возникающие и сразу же распадающиеся флуктуации, порожденные скоррелированными микро-движениями относительно небольших групп молекул жидкости, которые служат первым признаком перехода к конвективному движению. За точкой неустойчивости флуктуации, порождаемые источником порядка, отождествляемым с отклонением системы от термодинамического равновесия, не распадаются, а напротив, усиливаются. Образуется новая динамически упорядоченная структура, так называемые ячейки Бенара (рис.2).

Рисунок 2 – Ячейка Бенара

Это новая структура возникает и существует за счет подводимой извне тепловой энергии, часть которой преобразуется в кинетическую энергию макроскопически упорядоченных струй жидкости. Образование таких струй нарушает непрерывную трансляционную симметрию, типичную для структуры однородной жидкости. Ячейки выстраиваются вдоль горизонтальной оси, причем жидкость в ячейках приходит последовательно во вращение то по направлению, то против часовой стрелки. Устойчивое струйное течение жидкости поддерживается балансом потоков подводимого и рассеиваемого тепла, вследствие чего сохраняются температурный градиент и скорость течения, установившиеся в системе струй. Если отключить нагреватель, исчезнет источник тепловой энергии, а вместе с ним упорядоченное коллективное конвективное движение.

Термодинамика нефтяных растворов. В нефтяных системах при соответствующих условиях возможны фазовые переходы, в результате которых формируются ССЕ

различных размеров и состава. В общем случае потенциал Гиббса образования НДС равен:

$$\Delta G_{\text{НДС}} = \Delta G_d + \Delta G_f + \Delta G_h, \quad (2)$$

где ΔG_d – относится к диспергированию, не связанному с изменением агрегатного состояния и химического состава; ΔG_f – к образованию дисперсной частицы при изменении агрегатного состояния; ΔG_h – к образованию дисперсной частицы при изменении химического состава дисперсной фазы.

Уменьшение потенциала Гиббса свидетельствует о самопроизвольном протекании фазообразования. При образовании зародышей новой фазы изменение потенциала Гиббса может быть представлено в виде:

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_s \quad (3)$$

где ΔG_v – объемная составляющая потенциала Гиббса, взятая со знаком минус, обуславливает уменьшение ΔG за счет перехода из менее устойчивой в более устойчивую фазу; ΔG_s – поверхностная составляющая потенциала Гиббса, которая способствует увеличению ΔG .

Величина ΔG_v определяется степенью метастабильности или разностью химических потенциалов в дисперсной фазе μ_r и стабильной макрофазе μ_v :

$$-\Delta\mu = \mu_r - \mu_v > 0 \quad (4)$$

Величина $-\Delta\mu > 0$ является движущей силой фазового перехода и выражается через соответствующие термодинамические параметры. При выделении твердой или жидкой фазы из пересыщенного раствора и пара величина движущей силы равна соответственно:

$$\Delta\mu = -k_B T \ln(C/C_0); \quad \Delta\mu = -k_B T \ln(P/P_0) \quad (5)$$

где C, C_0 – концентрации пересыщенного и насыщенного растворов, моль/л; P, P_0 – давление пересыщенного и насыщенного пара, Па.

Химический потенциал зависит как от концентрации компонента, так и от вида и концентрации других компонентов системы (фазы). В гетерогенных системах переход компонента может происходить самопроизвольно только из фазы, в которой его химический потенциал больше, в фазу, для которой его химический потенциал меньше. Такой переход сопровождается уменьшением химического потенциала этого компонента в первой фазе и увеличением – во второй. В результате разность между

химическими потенциалами компонента в двух фазах уменьшается и при достижении равновесия химический потенциал компонента становится одинаковым в обеих фазах. В любой равновесной гетерогенной системе химический потенциал каждого компонента одинаков во всех фазах. Если в различных фазах или в разных местах одной фазы химический потенциал какого-либо компонента неодинаков, то в системе самопроизвольно (без затраты энергии извне) происходит перераспределение частиц, сопровождающееся выравниванием химического потенциала. Химический потенциал численно выражается в единицах энергии на единицу количества вещества (Дж/моль) или на единицу массы (Дж/кг).

Составляющая ΔG_s в уравнении (3) отвечает появлению избыточной поверхности при возникновении зародыша новой фазы:

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \sigma \quad (6)$$

где r – радиус частицы (зародыша) новой фазы, м; σ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз, Н/м.

В общем случае работа возникновения единичной сферической частицы дисперсной фазы требует совершения работы:

$$(7)$$

где V_m – мольный объем новой фазы.

Химический потенциал μ_r вещества дисперсной частицы малых размеров повышен по сравнению с химическим потенциалом макрофазы (дисперсионной среды) μ_0 на величину:

$$\mu_r - \mu_0 = 2\sigma V_m / r \quad (8)$$

Из равенства нулю производной по радиусу можно найти положение минимума на кривой $\Delta G(r)$, отвечающего работе образования критического зародыша $\Delta G_{кр}$.

Размер критического зародыша равен:

$$r_{кр} = 2\sigma V_m / \Delta\mu \quad (9)$$

При подставке этого значения в уравнение (7) получается:

$$(10)$$

Энергия образования критического зародыша представляет собой высоту энергетического барьера, который необходимо преодолеть для того, чтобы процесс роста зародыша новой фазы шел самопроизвольно.

Потенциал Гиббса единичного зародыша новой фазы радиусом r , окруженного сольватным слоем толщиной h_{aco} в дисперсионной среде, можно представить уравнением:

(11)

где $\Delta\mu_{aco}$, $\Delta\mu_{dc}$ – разность химических потенциалов вещества в адсорбционно-сольватном слое и среде, Дж/моль; V_m – мольный объем новой фазы, м³/моль; V'_m – объем, приходящийся на одну молекулу в адсорбционно-сольватном слое, м³/моль; r – радиус частицы новой фазы, м; h_{aco} – ширина адсорбционно-сольватного слоя (оболочки), м; α – поляризуемость молекул.

Анализ уравнения (11) показывает, что зависимость $\Delta G = f(r)$ имеет два экстремума – минимум и максимум, координаты которых определяются значением радиусов частиц зародышей. Зависимость потенциала Гиббса от радиуса частицы дисперсной фазы приведен на рис. 3.

Рисунок 3 - Зависимость энергии образования единичной частицы дисперсной фазы, окруженной сольватным слоем, от радиуса зародыша

Величина $\Delta G(r)$ имеет точку минимума, которая указывает на существование устойчивых дозародышей радиуса $r_{кр.мин}$. Дальнейшее развитие новой фазы требует преодоления потенциального барьера и образования частиц радиусом $r_{кр.мах}$.

Рост зародышей новой фазы с радиусом больше критического, может осуществляться в одном из двух крайних режимах – диффузионном и кинетическом. В диффузионном режиме скорость роста лимитируется скоростью диффузии молекул из объема маточной фазы к поверхности частицы. Под кинетическим понимают режим, при котором скорость роста лимитируется процессами на поверхности

частицы. Поверхностный, межфазный слой представляет собой область постепенного (плавного) изменения свойств, при переходе от одной фазы системы к другой. Также постепенно меняется структура поверхностного слоя – от структуры одной фазы до структуры другой фазы. Образование поверхностного слоя есть результат взаимодействия смежных фаз. Изменения свойств и структуры поверхностного слоя обусловлены действием поверхностной энергии. При постоянной температуре и давлении поверхностная энергия Гиббса определяется произведением поверхностного натяжения (фактор интенсивности) σ – поверхностное натяжение, на площадь поверхности дисперсной частицы S (фактор емкости).

Рекомендуемая литература:

основная: [1-5]; дополнительная: [6-15].

Тема 3. Химические превращения нефтяных дисперсных систем в процессе их переработки

Цели и задачи занятия:

Рассмотреть закономерности поведения и превращений нефтяных дисперсных систем при переработке нефти. Роль высокомолекулярных углеводородных и неуглеводородных составляющих нефти. Химическое строение смол и асфальтенов. Типы устойчивости НДС.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Высокомолекулярные углеводородные и неуглеводородные составляющие нефти.
2. Термические и термокatalитические способы переработки нефти.
3. Дистиллятные нефтепродукты, нефть и остаточные нефтепродукты.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Агрегативная и кинетическая устойчивость НДС.
2. Обратимые и необратимые фазовые переходы в нефтяных дисперсных системах.
3. Экстремальные состояния НДС в процессах переработки.

Методические указания:

Высокомолекулярные составляющие НДС. Смолисто-асфальтовые вещества - сложная смесь наиболее высокомолекулярных компонентов нефти, содержание которых достигает 10-50 % масс. В высококонцентрированном виде смолисто - асфальтовые вещества находятся в природе в виде природных битумов.

Смолисто-асфальтовые вещества представляют собой гетероорганические соединения гибридной структуры, включающие в состав молекул азот, серу, кислород и некоторые металлы (Fe, Mg, V, Ni и др.). Их много в тяжёлых нефтях Казахстана, Средней Азии, Башкирии. Они не летучи, в бензиновый и керосиновый дистилляты не попадают.

Смолы термически и химически неустойчивы, легко окисляются, конденсируются и расщепляются при нагревании. Обычно они нейтральны, и разделить их на отдельные компоненты пока не удаётся. Поэтому их изучение идёт по пути упрощения состава методом экстрагирования и концентрирования узких фракций, имеющих общие свойства. Эмпирическая брутто-формула смолистых веществ (одна из предлагаемых) представлена на схеме 1.

а

б

Схема 1. Эмпирические брутто-формулы смолистых (а) и асфальтовых (б) составляющих нефтей

Небольшое количество смол имеет кислый характер и образует асфальтогеновые кислоты. Они представляют собой вязкие, тёмные смолы, растворимые в спирте, бензоле, хлороформе.

Нейтральные смолистые вещества подразделяют по отношению к различным растворителям. На схеме 2 представлена классификация и разделение смолисто-асфальтовых веществ.

Схема 2 – Разделение смолисто-асфальтовых веществ и классификация продуктов

По некоторым представлениям основным элементом нефтяных систем являются ассоциированные молекулы асфальтенов. Вследствие высокой полярности и большого сродства, они адсорбируются на поверхности смолы, которые обеспечивают коллоидную стабильность системы. Асфальтовая мицелла, по мнению Йена [...], имеет строение обратной мицеллы. При этом полярные фрагменты асфальтенов ориентируются к центру, которым могут быть вода, минеральные частицы, соединения металлов. Основной движущей силой образования мицеллы является водородная связь. При определенных условиях асфальтены могут менять свое расположение и образовывать мицеллы Хартли – сферические мицеллы. Агрегаты мицелл называются супермицеллами и гигантскими супермицеллами. Углеводородные компоненты могут быть блокированы внутри скопления мицелл и представлять собой межмицеллярную среду. Введение в систему ПАВ может изменять расположение асфальтенов и тем самым усиливать или ослаблять их агрегацию и коллоидную стабильность системы в целом.

При взаимодействии асфальтенов и их мицелл в нефтяных остатках и битумах могут формироваться надмолекулярные структуры различных размеров. Кроме

крупных частиц преимущественно сферической формы, ассоциатыасфальтенов, согласно теории Йена, могут образовывать объёмные многослойные частицы, с последующим переходом их в состояние жидких кристаллов или гелей.

В наибольшей степени к ассоциации в нефтяных системах склонны асфальто-смолистые вещества. Они могут находиться в нефти и нефтепродуктах в молекулярном, коллоидно-диспергированном состоянии или в виде макрофазы (отложений).

Зависимость размеров ассоциатовасфальтенов в растворе толуола и циклогексана от концентрации асфальтенов в растворе, полученная методом фотонной корреляционной спектроскопии, приведена в табл. 4.

Таблица 4 – Зависимость размеров ассоциатов асфальтенов в растворе толуола и циклогексана от их концентрации в растворе

Концентрация асфальтенов, %масс.	Размер ассоциатов в растворителе, нм	
	толуол	циклогексан
2	5	2
4	5	2
6	10	10
10	13,5	13,5

Благодаря активному межмолекулярному взаимодействию, асфальтены проявляют эластичные свойства, характерные для полимерных систем. При этом формируются надмолекулярные структуры, характеризующиеся структурной вязкостью.

Структурная вязкость – вязкость, связанная с возникновением структуры в жидкости и зависящая от градиента скорости течения. Структурная вязкость характерна для дисперсных систем (в т. ч. коллоидных растворов) и растворов полимеров. Возникновение структурной вязкости в НДС обусловлено тем, что при течении «структурированной» жидкости работа внешних сил затрачивается не только на преодоление истинной (ньютоновской) вязкости, но и на разрушение структуры, переориентацию молекул или частиц в потоке и т.п. Структурная вязкость играет большую роль при перекачивании дисперсных систем и жидких полимеров по трубопроводам, течении их в аппаратах химических производств.

Многие жидкие продукты, которые кажутся однородными, фактически состоят из нескольких составных частей: частиц неправильной формы или капель одной жидкости диспергированной в другой, макромолекул полимеров с длинными запутанными и петляющими молекулярными цепями. В покое все эти материалы сохраняют определенный внутренний порядок, отвечающий минимальной свободной энергии в системе. При приложении усилия (напряжения сдвига) частицы (молекулы) будут развёрнуты в направлении течения. Молекулы в растворе или расплаве могут распутываться, вытягиваться и ориентироваться параллельно движущей силе. Происходит разрушение структуры материала и разрыв межмолекулярных связей. Это позволяет молекулам или частицам скользить мимо друг друга, т.е. вязкость определяется сопротивлением дисперсионной среды и характером обтекания ею частиц дисперсной фазы.

С межмолекулярными взаимодействиями связано такое явление, как «тиксотропия», или способность дисперсных систем восстанавливать исходную структуру, разрушенную механическим воздействием. Вязкостно-временная кривая, характеризующая тиксотропные свойства системы, приведена на рис. 4.

Рисунок 4 – Вязкостно-временная кривая

Тиксотропия характерна для многих дисперсных систем. Вязкостно-временная кривая характеризует две фазы превращения: гель быстро превращается в раствор под действием постоянной скорости сдвига, а затем, после снятия нагрузки, раствор превращается обратно в гель. В качестве примера можно привести пластические смазки, которые должны обладать хорошей смазывающей способностью при приложении нагрузки и в тоже время не вытекать из узлов трения. Сущность явления тиксотропии заключается в восстановлении межмолекулярных связей в системе после

снятия напряжения сдвига, до состояния, отвечающего минимуму свободной энергии в системе. Тиксотропия является специфическим свойством коагуляционных дисперсных структур.

Вязкое поведение ассоциированных жидкостей и дисперсных систем существенно различается в интервале от очень низких до очень высоких скоростей сдвига. Например, при низких скоростях сдвига псевдопластические жидкости ведут себя подобно ньютоновским жидкостям (область I, рис. 5). На этом участке сдвиг осуществляется за счет флуктуационного процесса разрушения и последующего восстановления коагуляционных контактов или межмолекулярных связей.

Рисунок 5 - Кривая вязкости псевдопластической жидкости без предела текучести

В области II наблюдается снижение вязкости с возрастанием скорости сдвига. Происходит разрушение межмолекулярных связей и коагуляционных контактов между дисперсными частицами. В области III вязкость вновь не зависит от скорости сдвига. Достигнута полная ориентация макромолекул или частиц в системе. Напряжение сдвига значительно превосходит силы межмолекулярного взаимодействия. Однако кривая вязкости в области III будет иметь такой вид только при ламинарном течении жидкости.

Термические и термодинамические способы переработки нефти. Для того, чтобы реакция могла протекать, нужно знать изменение энергии Гиббса в ходе реакции. Если $\Delta G < 0$, то реакция может протекать самопроизвольно; если в процессе $\Delta G > 0$, то нужно рассмотреть случай возможного изменения знака при изменении температуры: $\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$. Возможен ли распад гептана на пропан и бутен-1 ?



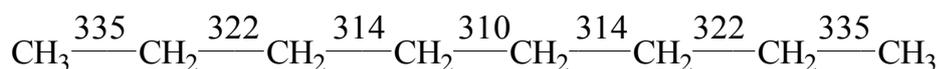
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	-187,8	1,17	-103,9
$S_{обр}$, Дж/(моль×град)	425	307	270

Тогда для реакции $\Delta H = 85,07$ кДж ; $\Delta S = 152$ Дж/град ; $\Delta G = 39,77$ кДж .При 298 К эта реакция не пойдёт, но энтальпийный и энтропийный факторы действуют в разных направлениях, то есть можно найти температуру, при которой реакция станет возможной: $\Delta G = 0$; $T = \Delta H / \Delta S = 85070 / 152 = 560$ К = 287°C. При температурах выше 300°C процессы распада углеводородов могут идти самопроизвольно.

Общие закономерности термических реакций углеводородов:

1. Стабильность всех углеводородов, кроме ацетилена C_2H_2 , понижается при повышении температуры.
2. По термической стабильности углеводороды располагаются в ряд:
алканы < нафтены < алкены < алкадиены < арены
3. Среди соединений одного гомологического ряда углеводороды с бóльшей молекулярной массой разрушаются легче и быстрее, чем с мёньшей.
4. Углеводороды изомерного строения (разветвлённые) менее устойчивы, чем имеющие нормальное строение.
5. При длительном нагревании усиливается распад углеводородов на элементы (углерод и водород).
6. По мере накопления непредельных соединений (алкены, диены) усиливаются вторичные реакции (полимеризация, циклизация и др.).

Термические реакции углеводородов протекают как гомолитический радикально-цепной распад молекул. Энергия разрыва связи: С-Н 412 кДж/моль; С-С около 360 кДж/моль. Поэтому термически разрываются связи С-С. Распределение энергий связи в молекулах алканов следующее:

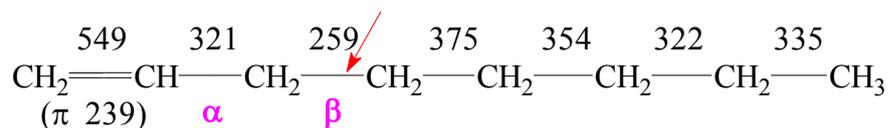


При умеренных температурах (до 400-500°C) цепь рвётся по *слабым связям*.

При повышении температуры различия в прочности связей уменьшаются, и разрыв может протекать в любом месте цепи – *случайно*.

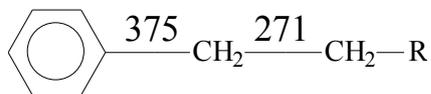
В *нафтенах* связи в цикле слабее, чем в линейных фрагментах (на 8-25 кДж/моль).

В *алкенах* распределение по энергиям связей следующее:



Слабая связь – β -связь по отношению к двойной связи.

В *аренах* связи С-С и С-Н гораздо прочнее; распадаются боковые группы



При распаде связей образуются радикалы.

Термодинамически возможны следующие реакции алканов:

1. Дегидрирование с образованием алкенов. Температура более 1000 К.
2. Циклизация (сопровождается дегидрированием). $T \geq 800$ К.
3. Ароматизация. $T \geq 630$ К.
4. Крекинг. $T \geq 600 - 700$ К.

Крекинг – процесс деструктивной переработки нефти или её фракций, проводимый для увеличения выхода лёгких продуктов и повышения их качества. В ходе крекинга снижается молекулярная масса продуктов.

Крекинг высокого давления ведут при: 470-540°C и давлении 40-70 атмосфер. Основной продукт – низкооктановый бензин (крекинг-бензин), содержит много алкенов и диенов, поэтому нестабилен.

Крекингу подвергают разные фракции – от бензиновых до гудрона. При крекинге бензиновых и лигроиновых фракций нефти происходит накопление аренов и алканов разветвлённой структуры, что способствует росту октанового числа бензинов. Этот процесс получил название риформинг.

Риформинг – способ крекинга (переработки) бензиново-лигроиновых фракций нефти с целью получения высококачественных бензинов, улучшения их антидетонационных характеристик, получения аренов. При этом молекулы углеводородов в основном не расщепляются, а преобразуются. Риформинг проводят при: 520-540°C и давлении 40-70 атмосфер. Общий выход бензинов достигает 60-70%. В настоящее время используют каталитический риформинг.

Висбрекинг – один из видов легкого термического крекинга тяжелого сырья и представляет собой жидкофазный осуществляемый в мягких условиях термический

процесс превращения тяжелых высоковязких нефтяных фракций в менее вязкие фракции, пригодные для производства котельных топлив. Осуществляется под давлением 1 - 5 МПа и при температуре 430 – 490°С.

Применяют висбрекинг для получения главным образом котельных топлив (топочных мазутов) из гудронов, а также с целью снижения вязкости тяжелых нефтяных остатков. Основные реакции — расщепление парафиновых и нафтеновых углеводородов с образованием углеводородных газов и бензина, а также жидких фракций, кипящих в пределах 200—450°С, и вторичных асфальтенов (наиболее высокомолекулярные компоненты нефти).

Пиролиз – высокотемпературные превращения органических соединений с одновременной их деструкцией, протекающие при атмосферном давлении. Цель – получение газов для нефтехимической промышленности. Пиролиз проводят при: 650-850°С и давлении 1 атмосфера. Используют керосиновые, газойлевые фракции, а также тяжёлые остатки перегонки нефти. Развиваются реакции дегидрирования и ароматизации; образуется до 50% газов, содержащих этилен, пропилен, метан, водород, пропан.

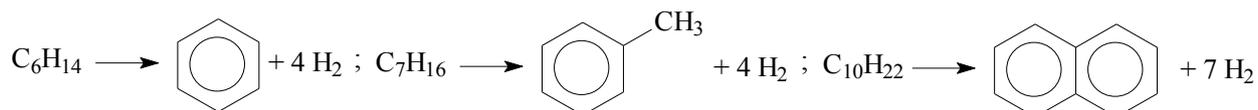
Коксование – глубокий крекинг высокомолекулярного сырья (мазут, гудроны) с целью получения летучих фракций и высококачественного кокса. Коксованию подвергают остатки от крекингов, пиролиза, содержащие полициклические углеводороды, смолы, асфальтены, которые термически неустойчивы и термически распадаются на лёгкие углеводороды и арены. Остаток уплотняется и превращается в кокс. Коксование проводится при: 520-540°С и давлении 1 атмосфера.

Каталитический крекинг - процесс деструктивной переработки нефти или её фракций, проводимый в присутствии катализатора. Протекает по цепному катионному механизму. При каталитическом крекинге алканов накапливаются алканы меньшей молекулярной массы и алкены. Получают, в целом, крекинг-бензины, которые обогащены аренами и алканами изомерного строения, поэтому они имеют лучшие топливные характеристики, чем бензины термического крекинга.

В промышленности каталитический крекинг реализован в виде каталитического риформинга, которому подвергают бензино-лигроиновые фракции. В ходе каталитического риформинга алканов протекают реакции изомеризации и дегидроциклизации.

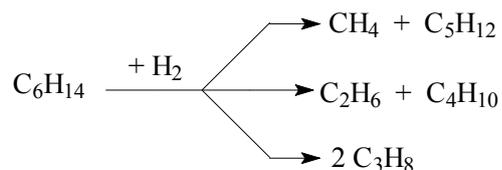
Изомеризация протекает по карбокатионному механизму и приводит к образованию малоразветвлённых алканов.

Дегидроциклизация заключается в превращении алканов в арены:

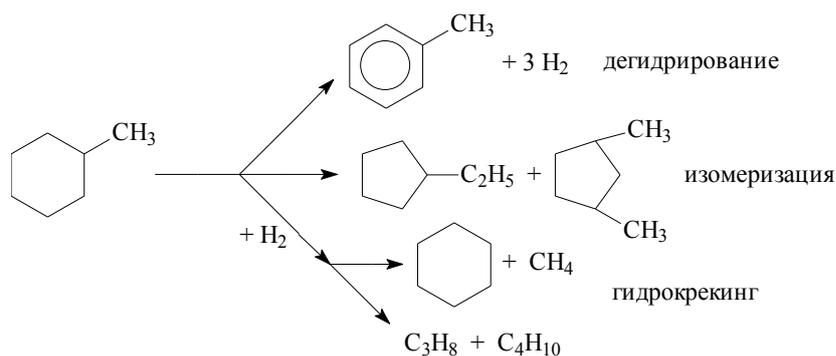


Реакция эндотермическая, поэтому протекает при высоких температурах.

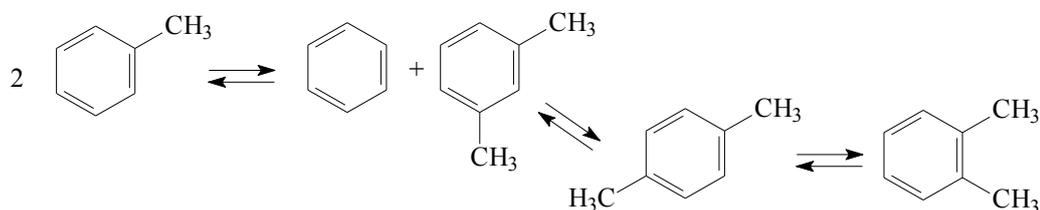
Каталитический риформинг часто реализуется как *гидрокрекинг* – крекинг, осуществляемый под давлением газообразного водорода. В этом случае из алканов образуются алканы меньшей молекулярной массы:



В ходе каталитического риформинга нафтеноев протекают реакции *изомеризации, дегидрирования, гидрокрекинга*:



В ходе каталитического риформинга аренов протекают реакции *изомеризации, диспропорционирования*



В условиях каталитического риформинга происходит изомеризация и ароматизация бензиновых фракций, что повышает эксплуатационные характеристики топлив.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-5]; дополнительная: [6-15].

Тема 4. Методы исследования нефтяных дисперсных систем

Цели и задачи занятия:

Методы оценки и определения состава, строения и дисперсности нефтяных систем: седиментационные, кондуктометрические, гель-проникающая хроматография, электронная микроскопия, ИК-, УФ-, ЯМР-, масс(+)- и хроматомасс-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ. Физические методы определения структурных параметров молекул органических веществ.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Виды методов спектрального анализа, применяемых для изучения структуры и состава веществ.
2. Стандартные и исследовательские методы определения химических и физико-механических свойств дисперсных нефтяных систем.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Рентгенофазный анализ в изучении состава НДС;
2. Спектральные методы в кинетических исследованиях фазовых превращений.
3. Физические методы исследования нефтяных дисперсных систем.

Методические указания:

Методы спектрального анализа. Все вещества поглощают и испускают энергию. Характер поглощения и испускания определяется строением молекул вещества. Поглощение электромагнитного излучения связано с определенными изменениями в молекуле вещества, точнее, с ее переходом на более высокий энергетический уровень.

Внутренняя энергия молекулы квантована. В связи с этим количество поглощаемой энергии может иметь только строго определенные значения, т. е. поглощается излучение только определенной частоты. Поглощение излучения, а, следовательно, и энергии происходит в том случае, если квант излучения

соответствует разности между двумя энергетическими уровнями облучаемого вещества.

Законы светопоглощения (испускания). Излучение и поглощение энергии происходит квантами, энергия которых описывается уравнением

$$\Delta E = h\nu = h(c/\lambda)$$

где h – постоянная Планка ($6,5 \times 10^{-27}$ эрг \times с); ν – частота колебаний; c – скорость света в пустоте (3×10^8 м/с); λ – длина волны.

Электромагнитное излучение характеризуется *интенсивностью*, связанной с количеством квантов, проходящих в единицу времени через единицу площади. Интенсивность поглощения монохроматического излучения, проходящего через вещество, определяется законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$\lg(I_0/I) = kn$$

где I_0 – интенсивность падающего света; I – интенсивность прошедшего света; n – число молей поглощающего вещества на пути светового потока; k – постоянная, определяемая природой поглощающего вещества.

Для растворов вещества в растворителе это уравнение имеет вид

$$\lg(I_0/I) = \epsilon Cl$$

где l – толщина слоя раствора, или длина светового пути, см; C – концентрация вещества, моль/л; ϵ – *молярный коэффициент погашения, или коэффициент экстинкции*, л/(моль \times см).

Молярный коэффициент погашения характеризует поглощение раствора, концентрация которого равна 1 моль/л, в кювете с длиной светового пути 1 см. Величина ϵ зависит от природы вещества и длины волны поглощаемого света.

Порядок светопоглощения

Область интенсивного поглощения излучения называется полосой. Совокупность полос представляет собой спектр поглощения.

Поглощение называется *характеристическим*, если оно вызывается определенной группой атомов, причем характер поглощения не сильно меняется с изменением остальной части молекулы. Наличие в спектрах *характеристических полос поглощения* позволяет обнаружить в веществе определенные структурные элементы.

Для каждого типа изменений энергетических уровней молекулы требуется «свой» квант. В химии для исследования строения молекул используются следующие области, различающиеся энергией квантов:

а) наибольшая энергия требуется для возбуждения электронов; эта энергия соответствует излучению в *ультрафиолетовой и видимой области (электронная спектроскопия)*;

б) меньшие затраты энергии нужны для изменения колебательных уровней молекулы, связанных с изменением длин связей и углов между атомами; такие изменения вызывают поглощение в *инфракрасной области (колебательная спектроскопия)*;

в) еще меньшая энергия необходима для переориентации спинов ядер, которая может вызываться квантами *радиочастотного излучения (спектроскопия ядерного магнитного резонанса)*.

Таким образом, наиболее широко используемыми в химии и технологии спектральными методами являются УФ, ИК и ЯМР-спектроскопия.

Для установления строения органических веществ большое значение имеет также масс-спектрометрия (этот метод основан на других принципах).

УФ и видимая спектроскопия

Поглощение органическими веществами электромагнитных колебаний в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области обусловлено переходом электронов с орбиталей на более отдалённые; такое состояние молекулы называется *возбужденным*. Электроны достаточно прочно удерживаются ядром, поэтому для их возбуждения требуются большие энергии и, следовательно, электромагнитное излучение малых длин волн (120-800 нм). В УФ-области поглощают все органические вещества.

Длины волн менее 190 нм (дальняя, или вакуумная, область УФ-спектра) мало пригодны для работы, так как в этой области поглощают компоненты воздуха – O_2 и N_2 .

В органических молекулах присутствуют электроны σ - и π -связей, а также электроны неподелённых пар гетероатомов.

Группировки, вызывающие избирательное поглощение электромагнитного колебания, называются *хромофорами*. Основными хромофорами, дающими максимум поглощения в области 200–800 нм, являются системы сопряженных двойных связей.

Опорными хромофорами в УФ-спектроскопии являются сопряженные C=C-связи, группа C=O, системы C=C—C=O, ароматическое ядро. В ароматических системах переход электрона в возбужденное состояние осуществляется при меньшей затрате энергии, чем в случае изолированной двойной связи.

Группировка, не являющаяся хромофорной, но непосредственно связанная с ней и влияющая на максимум поглощения последней, является ауксохромной. При этом максимум поглощения хромофора смещается. Данные по поглощению некоторых хромофорных групп в УФ-области спектра приведены в табл. 5.

УФ-спектр органического вещества характеристичен, так как поглощение определяется только хромофором и его ближайшим окружением, т.е. один и тот же хромофор проявляется одинаково как в простых, так и в сложных молекулах.

Таблица 5 – Поглощение некоторых хромофорных групп в УФ спектре

Хромофор	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lg \epsilon_{\text{макс}}$	Условия
C=C	Этилен	175	4,0	Пары
C≡C	Ацетилен	173	3,8	Пары
C=O	Ацетон	264	1,2	Вода
C=S	Сероуглерод	318	2,0;	CCl ₄
C ₆ H ₆	Бензол	203, 254	3,9; 2,4	Этанол

В зависимости от непосредственного окружения одной и той же хромофорной группировки, положение максимума поглощения в УФ-спектрах различных соединений может изменяться. Кроме основных уровней электронных переходов, существуют подуровни, связанные с колебаниями молекулы. Это приводит к тому, что соответствующие им отдельные максимумы сливаются в один, имеющий пологую форму. УФ спектры бензола и анилина представлены на рис.6.

Рисунок 6 – УФ-спектры бензола (А), фенола (Б) и анилина (В)

Измеряя оптическую плотность раствора при известном ϵ , можно с высокой точностью определять концентрацию вещества, а также следить за её изменением во времени.

Колебательная (инфракрасная) спектроскопия

Энергия, необходимая для возбуждения колебаний атомов в молекуле, соответствует энергии квантов света средней инфракрасной (ИК) области. Колебательные уровни молекул также квантованы, энергия переходов между ними и, следовательно, частоты колебаний могут иметь строго определенные значения. Поглощая квант света, молекула может переходить на более высокий колебательный уровень, переходя из основного колебательного состояния в возбужденное.

Колебательная спектроскопия носит в основном эмпирический характер, т. е. основные частоты колебаний получены при сопоставлении спектров многих соединений одного класса.

Виды колебаний в ИК-спектрах. Колебания длин связей (*валентные*) в системе из трех или четырех атомов возможны двух типов: синфазное (в одной фазе, или симметричное) и антифазное (в разных фазах, или антисимметричное) (рис. 7).

Частота антифазного колебания всегда выше, чем синфазного.

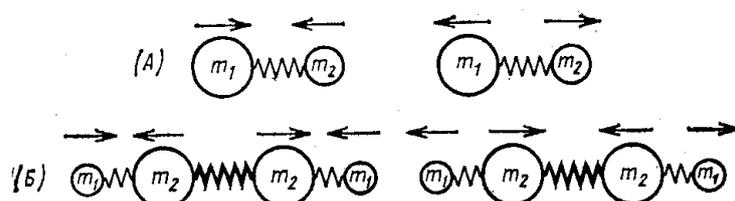


Рисунок 7 – Валентные колебания длин связей

Деформационные колебания связаны с изменением валентного угла, образованного связями у общего атома. Основные виды деформационных колебаний представлены на рис. 8. Для возбуждения деформационных колебаний требуется меньшая энергия, чем в случае валентных колебаний, и они имеют меньшую частоту.

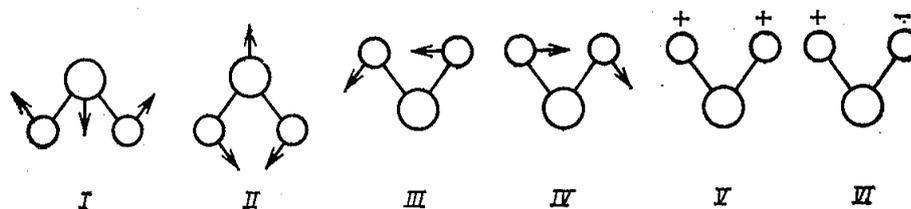


Рисунок 8 – Типы деформационных колебаний атомов в молекуле: ножничные (I, II); маятниковые (III, IV); крутильные (V); веерные (VI). Знак (+) означает движение вперед в направлении, перпендикулярном плоскости, знак (-) – движение в обратном направлении.

Инфракрасная спектроскопия широко используется для идентификации органических веществ. Область от 650 до 1500 см^{-1} называют областью «отпечатков пальцев» соединений, так как она имеет неповторимый для каждой молекулы вид. ИК спектр толуола приведён на рис. 9.

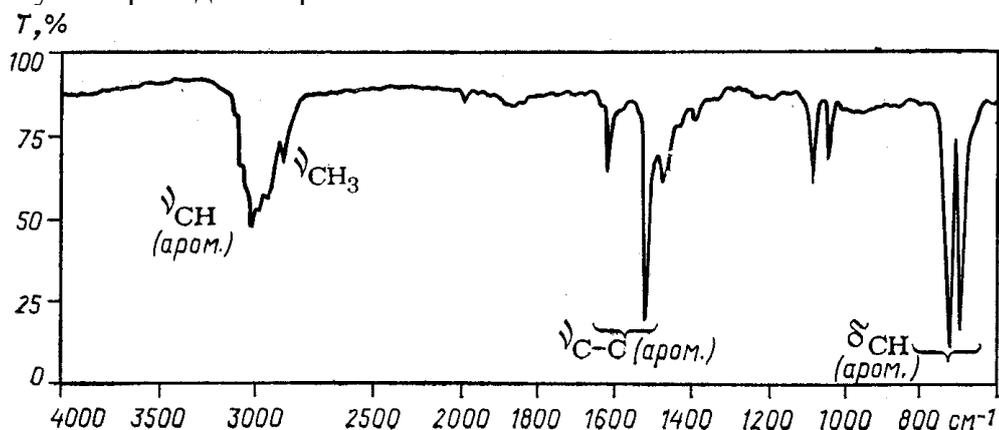


Рисунок 9 – ИК спектр толуола

Ядерный магнитный резонанс. Как и электрон, атомное ядро вращается и характеризуется определенным моментом количества движения (I). Момент количества движения строго квантован.

Ядро, имеющее нечетное число протонов, при вращении обладает магнитным моментом (μ), так как любое вращение заряда создает магнитное поле. Величина μ так же квантована, т.е. может принимать только строго определенные значения.

В простейшем случае – для ядра водорода (протона) – момент количества движения может иметь значения $I = \pm \frac{1}{2}$, магнитный момент также имеет значения $\mu = \pm \frac{1}{2}$.

Если поместить вещество в сильное магнитное поле, произойдет определенная ориентация осей вращения содержащихся в нем протонов; эти оси расположатся вдоль направления силовых линий поля (рис. 10).

Рисунок 10 – Ориентация спинов ядер (протонов) во внешнем магнитном поле

При этом возможны два варианта ориентации, различающиеся энергетическими уровнями: по направлению поля (параллельная ориентация, более выгодная) и против этого направления (антипараллельная ориентация, энергетически менее выгодная).

Если перпендикулярно направлению силовых линии сильного поля приложить относительно небольшое вращающееся магнитное поле и изменять его частоту, то при совпадении частот вращения поля и ядра будет наблюдаться явление *резонанса*, выражающееся в переориентации осей вращения ядер. Такая переориентация связана с поглощением энергии поля, что легко может быть зарегистрировано. Переориентация спинов ядер в момент резонанса требует относительно небольших затрат энергии и соответствует поглощению квантов электромагнитного излучения диапазона радиочастот.

Такое поглощение лежит в основе *спектроскопии ядерного магнитного резонанса*, или *спектроскопии ЯМР*, которая в общем случае может наблюдать резонанс любого ядра с нечетным количеством нейтронов и протонов (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O и т.д.). Наиболее распространенным видом спектроскопии ЯМР является спектроскопия протонного магнитного резонанса, или *спектроскопия ПМР*, основанная на переориентации осей ядер водорода – распространенного природного изотопа. Кроме того, атомы водорода присутствуют практически во всех органических соединениях.

Магнитное экранирование и химический сдвиг. Ядра атома водорода в органических молекулах окружены электронами. Вращение электронов создает свое поле, которое накладывается на внешнее поле, действующее на ядро. Иными словами, электроны заслоняют (экранируют) ядро от внешнего магнитного поля, поэтому напряженность поля в непосредственной близости к ядру отличается от напряженности внешнего магнитного поля. В результате изменения магнитного экранирования изменяется частота вращающегося поля, при которой наблюдается резонанс.

Это изменение называется *химическим сдвигом*. Магнитное экранирование и, следовательно, химический сдвиг определяются положением и окружением данного протона в молекуле.

Для эквивалентных протонов значение химического сдвига одинаково, и они дают один резонансный сигнал. Различающиеся окружением в молекуле протоны обладают различными химическими сдвигами и дают отдельные сигналы, что позволяет определять положение протона и его окружение в молекуле. Например, в спектре ^1H ЯМР метанола (рис. 11) присутствуют сигналы атомов водорода метильной и гидроксильной групп, существенно отличающиеся друг от друга по величине химического сдвига (2,1 и 11,3). Интенсивность сигналов, определяемая по данным интегральной записи (площадь пика поглощения), определяется количеством протонов (18 и 6 мм).

Рисунок 11 - ^1H ЯМР спектр метанола

Масс-спектроскопия. Метод анализа основан на ионизации молекул потоком электронов в газовой фазе в глубоком вакууме. В результате столкновения из молекул образуются ионы (катионы в случае использования электронов высоких энергий), поток которых в магнитном поле делится на группы в зависимости от их масс. Ионизацию ведут таким путем, что происходит не только ионизация, но и распад молекулярных ионов с образованием осколочных ионов. В магнитном поле, в зависимости от массы и заряда, полученные ионы движутся по различающимся траекториям. Ионы направляются на фотопластинку, и на ней получается масс-спектр вещества.

Между структурой соединения и его масс-спектром существует взаимосвязь, которая и лежит в основе качественного и количественного масс-спектрального анализа. Для каждого класса углеводородов характерно образование определенного ряда осколочных ионов. Каждое соединение дает на масс-спектрограмме свои характерные полосы, по которым ведется в дальнейшем расшифровка спектров.

Интенсивность сигналов пропорциональна количеству частиц с данной массой (точнее, массой, приходящейся на единицу заряда, m/z). Масс-спектр октана и его изомера – изооктана, – приведен на рис. 12. В спектре присутствуют пик молекулярного иона (M^+) и пики продуктов его распада.

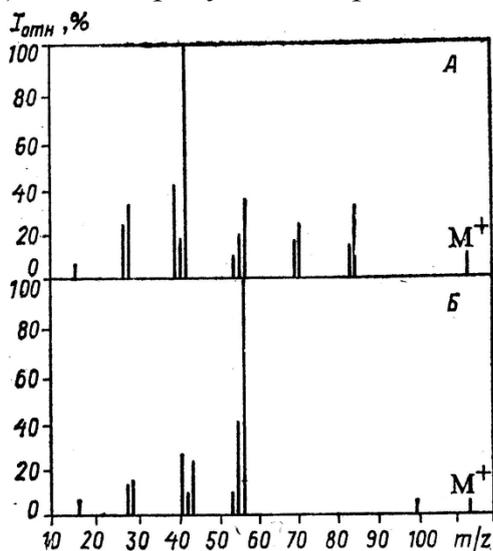
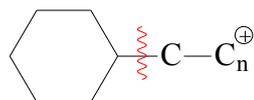


Рисунок 12 – Масс(+)-спектр n-октана (А) и 2,2,4-триметилпентана (Б)

Молекулярные ионы алкановых углеводородов неустойчивы, причем наличие разветвлений углеродного скелета существенно снижает их устойчивость. Циклоалканы более устойчивы к электронному удару, причем

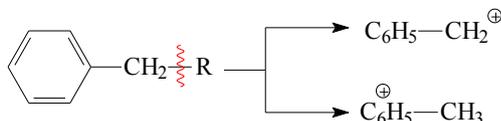
шестиленные циклы стабильнее пятиленных. Для шестиленных нафтенов характерен отрыв цикла:



а для пятиленных нафтенов – как отрыв цикла, так и его разрушение:



Арены легко ионизируются, но распад их молекулярных ионов протекает слабо. Направление распада алкилбензолов – по β -связи, которое может сопровождаться миграцией водорода:



Возможности масс-спектропии значительно расширились при комбинировании этого метода с предварительным хроматографическим разделением смеси на практически индивидуальные соединения после создания приборов Хромато-масс-спектрометров.

Метод основан на комбинации двух самостоятельных методов - хроматографии и масс-спектрометрии (рис. 13).

Рисунок 13 - Схема газового хромато-масс-спектрографа

С помощью первого осуществляют разделение смеси на компоненты, с помощью второго – идентификацию и определение строения вещества, количественный анализ.

Известны 2 варианта хромато-масс-спектрометрии, представляющие собой комбинацию масс-спектрометрии либо с газо-жидкостной хроматографией (ГЖХ), либо с высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЖЭХ).

Масс-спектроскопия позволяет охарактеризовать состав отдельных групп соединений, предварительно выделенных из различных фракций анализируемых смесей. Интерпретация масс-спектров сейчас существенно облегчена благодаря использованию компьютеров.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-5]; дополнительная: [6-15].

ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕМ ТЕМАМ

Основная:

1. Полежаева, Н. И. Физикохимия нефтяных дисперсных систем. Нефтяные дисперсные системы: учебное пособие / Н. И. Полежаева. — Красноярск : СибГУ им. академика М. Ф. Решетнёва, 2020. — 56 с. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/165899> (дата обращения: 11.01.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
2. Г.И. Келбалиев, С.Р. Расулов, Д.Б. Тагиев, Г.Р. Мустафаева. Механика и реология нефтяных дисперсных систем: Монография – М.: Изд.-во «Маска», 2017. – 462с.
3. Манжай, В. Н. Нефтяные дисперсные системы : учебное пособие / В. Н. Манжай, Л. В. Чеканцева. — Томск : ТПУ, 2016. — 148 с. — ISBN 978-5-4387-0720-2. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/107740> (дата обращения: 11.01.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
4. Химия нефти и газа: материалы VIII Международной конференции (24–28 сентября 2012 г.) [Электронный ресурс] : материалы конференции. — Электрон.дан. — Томск : ТГУ, 2012. — 634 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/44987>. — Загл. с экрана.
5. Тупикин, Е. И. Общая нефтехимия : учебное пособие для вузов / Е. И. Тупикин. — 3-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 320 с. — ISBN 978-5-8114-8731-8. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL:

<https://e.lanbook.com/book/179621> (дата обращения: 11.01.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

Дополнительная:

6. Технологии переработки высокоустойчивых водоуглеводородных эмульсий : монография / И. Ш. Хуснутдинов, Р. Р. Заббаров, А. Г. Ханова, В. Ф. Николаев. — Казань : КНИТУ, 2012. — 180 с. — ISBN 978-5-7882-1176-3. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/73441> (дата обращения: 11.01.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
7. Малкин, А.Я. Реология нефти и нефтепродуктов. Теория и практика: учебник / А. Я. Малкин, Р. З. Сафиева. — Санкт-Петербург: Профессия, 2019. — 172 с.: ил. — ISBN 978-5-91884-117-4.
8. Деркач, С. Р. Курс химии. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем1 : учебное пособие / С. Р. Деркач, Р. З. Сафиева, К. В. Реут. — Мурманск : МГТУ, 2016. — 124 с. — ISBN 978-5-86185-897-7. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/142676> (дата обращения: 11.01.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
9. Полежаева, Н. И. Физико-химия нефтяных дисперсных систем. Термодинамика и кинетика фазовых переходов в нефтяных дисперсных системах : учебное пособие / Н. И. Полежаева. — Красноярск :СибГУ им. академика М. Ф. Решетнёва, 2021. — 94 с. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/195183> (дата обращения: 11.01.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
10. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафина, Р. З. Сюняев. — Москва: Химия, 1990. — 224 с.: ил. — Библиогр.: с. 218-224. — ISBN 5-7245-0573-8.
11. Сюняев, З. И. Прикладная физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем / З. И. Сюняев. — М. : МИНХ и ГП, 1982 — 100 с.
12. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем// М.: ООО «ТУМА ГРУПП». Издательство «Техника», 2000г. 65 с.

13. Пешнев, Б. В. Физико-химические характеристики нефти и нефтепродуктов : учебное пособие / Б. В. Пешнев. — Москва : РТУ МИРЭА, 2021. — 70 с. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/218546> (дата обращения: 11.01.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
14. Дадашев, Р. Х. Физико-химические и поверхностные свойства бентонитов и их суспензий : монография / Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов. — Грозный : КНИИ РАН, 2021. — 172 с. — ISBN 978-5-91857-046-3. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/225596> (дата обращения: 11.01.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
15. Коткова, Е. П. Современные тенденции развития в нефтепереработке : учебное пособие / Е. П. Коткова. — Томск : ТПУ, 2021. — 97 с. — ISBN 978-5-4387-1007-3. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/246155> (дата обращения: 11.01.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.