

Предлагается методика идентификации гомологического состава, особенностей строения и поведения при нагревании природных и техногенных парафиновых композиций методами рентгенографии, хроматографии и терморентгенографии в связи с использованием углеводородов парафинового ряда в промышленности, созданием на их основе композиционных материалов, проблемами их добычи и переработки.

МЕТОДИКА ДИАГНОСТИКИ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТВЕРДЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПАРАФИНОВОГО РЯДА

Е.Н. КОТЕЛЬНИКОВА

**Н.В. ПЛАТОНОВА
С.К. ФИЛАТОВ**

докт. геол.-мин. наук, профессор кафедры кристаллографии геологического факультета Санкт-Петербургского государственного университета,
канд. геол.-мин. наук, старший преподаватель кафедры кристаллографии,
докт. геол.-мин. наук, профессор кафедры кристаллографии

г. Санкт-Петербург

Углеводороды парафинового ряда с общей формулой C_nH_{2n+2} являются одними из самых распространенных органических минеральных образований, прежде всего потому, что они входят в число основных углеводородных компонентов нефтей. Кроме того, парафины содержатся в составе битумов, углей, сланцев, смол, восков; участвуют в жизнедеятельности растений и животных. В природе встречаются преимущественно *n*-парафины (нормальные, или цепочечные), на долю изопарафинов (разветвленных) и циклопарафинов (кольцевых) приходятся первые проценты.

Парафины используют для покрытия форм при отливке стальных изделий, пропитки бумаги и тароупаковочных материалов, покрытия сыров, приготовления спичек, свечей, вазелина, различных смазочных масел, пленок для герметизации жидкостей, смесей для изготовления восковых фигур; они нашли также широкое применение в радиотехнике, электронике, парфюмерии, медицине.

Кафедра кристаллографии геологического факультета Санкт-Петербургского государственного университета является ведущим российским научным центром исследования кристаллохимии и минералогии углеводородов парафинового ряда. Более 20 лет на кафедре изучаются твердые нормальные парафины геологического, технологического и биологического происхождения, в том числе парафины, входящие в состав нефтей и продуктов нефтепереработки (твердый, мягкий, технический, пищевой, спичечный и др. парафины; защитный, петралатумный, нефтяной и др. воски), озокериты разных месторождений, церезины разной степени очистки, пчелиные и растительные воски, парафины головного мозга млекопитающих, композиционные материалы и изделия на основе парафинов [Е.Н. Котельникова, С.К. Филатов, 2002, и др.].

Твердые *n*-парафины – типичные молекулярные кристаллы. Они обнаруживают разнообразие полиморфных модификаций в зависимости от длины молекулярной цепочки (число *n*), ее симметрии (четность числа *n*) и температуры. *n*-Парафины гидрофобны, и это является их важнейшим эксплуатационным свойством. Однако молекулы *n*-парафинов легко смешиваются друг с другом, и этим

объясняется поликомпонентность гомологического состава природных углеводородов парафинового ряда, представляющих собой сложные композиции – поликомпонентные твердые растворы или смеси поликомпонентных твердых растворов – как правило, в диапазоне значений *n* = 17–37. По этой причине природные углеводороды парафинового ряда, как и большинство органических минералов, с трудом поддаются идентификации и, соответственно, недостаточно изучены.

Еще одна примечательная особенность *n*-парафинов заключается в том, что они являются классическими представителями ротационных веществ, и это позволяет на их примере изучать особенности проявления в природе одного из наименее изученных фазовых состояний вещества – ротационно-кристаллического состояния. Переход *n*-парафинов в ротационно-кристаллическое состояние может быть вызван, например, нагреванием и связан с изменением формы теплового движения частиц (атомов, молекул) за счет потери ими фиксированной ориентации в структуре. В случае *n*-парафинов цепочечные молекулы приобретают возможность совершать крутильно-вращательные тепловые движения вокруг своих осей [Е.Н. Котельникова, С.К. Филатов, 2002; Н.В. Платонова, 2006, и др.]. Ротационные фазы *n*-парафинов характеризуются некоторыми нетипичными для кристаллических веществ свойствами, например ярко выраженной пластичностью – еще одним важнейшим эксплуатационным свойством *n*-парафинов.

В отличие от обычных минералов, углеводороды парафинового ряда очень легкоплавки. Процессы их преобразований обратимы и протекают в весьма узких температурных и временных интервалах. Эти особенности углеводородов парафинового ряда, с одной стороны, затрудняют исследование их структуры традиционными методами, а, с другой – позволяют проследить динамику их структурных преобразований по мере продвижения суспензии парафина в нефти от пласта к дневной поверхности (или устью нефтяной скважины) в диапазоне суточных и сезонных колебаний температуры земной поверхности и в реальном временном интервале.

Одна из актуальных задач нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности заключается в нахождении способов извлечения избыточно парафинистых нефтей из поровых каналов нефтесодержащих пород и в устранении твердых парафинов с поверхности трубопроводов в процессе добычи, транспортировки и переработки сырья. Главной характеристикой нефти является вязкость и другие физические свойства. Свойства нефтей, а также процессы их фракционирования вследствие изменения термодинамических условий как в природе (например, процесс озокеритизации), так и при промышленной переработке в значительной мере обусловлены особенностями состава, строения и фазового состояния парафиновых углеводородов. Сведения о гомологическом составе, строении и термических фазовых превращениях углеводородов парафинового ряда приобретают особую значимость при создании на их основе различных композиционных материалов, при использовании парафиновых изделий в различных температурных режимах, при извлечении парафинов из нефтей и нефтепродуктов.

Нами разработаны приемы идентификации природных и техногенных твердых парафиновых углеводородов с использованием методов рентгенографии, хроматографии и терморентгенографии (шаг по температуре – десятки доли градуса). В отдельных случаях применялись также методы дифференциальной сканирующей калориметрии, термооптики и инфракрасной спектроскопии. Методика позволяет определить:

- изоморфную или механическую природу смеси;
- номер *n* преимущественного гомолога в изоморфной смеси;
- номера *n* преимущественных гомологов у компонентов механической смеси;
- гомологический состав парафиновых композиций;
- характер распределения гомологов по числу атомов углерода в молекуле (по номерам *n*) в смесях разной природы;
- фазовое состояние и полиморфную модификацию изоморфной смеси и компонентов механической смеси;
- характер термических деформаций и фазовых превращений изоморфных и механических смесей парафинов разного гомологического состава. ►

В основу идентификации положены результаты кристаллохимического изучения (1) индивидуальных парафиновых гомологов высокой степени гомологической чистоты (97–99 %) в ряду значений $n = 17–36$; более половины эталонных данных по n -парафинам, содержащихся в Международном банке ICPDF Международного центра дифракционных данных ICDD, предоставлено нашей группой; (2) пределов твердых растворов в 19 двойных и 3 тройных системах из парафиновых компонентов разной длины и четности; в каждой системе изучено по 12–15 смесей известного молекулярного состава; (3) термических деформаций, полиморфных превращений и особенностей плавления индивидуальных парафиновых гомологов и их искусственных бинарных, тройных и поликомпонентных смесей (более 100 составов); (4) модельных поликомпонентных смесей с разным набором гомологов (в ряду значений $n = 17–36$), их разным количеством (от 6 до 19) и разным характером их распределения (симметричное, асимметричное, бимодальное, полимодальное) по числу атомов углерода, содержащихся в их молекулах (около 15 смесей).

Общность упаковки молекул в плоскости слоя отражает практически одинаковое (нечетные ромбические n -парафины) или близкое (четные триклинные и четные моноклинные n -парафины) положение ($2\theta^0$) рентгеновских рефлексов типа $hk0$ и hkl . Различия в длине молекул гомологов проявляются на дифрактограммах в индивидуальном положении рефлексов типа $00l$. Соседние гомологи различаются по длине на одну метиленовую группу CH_2 , то есть на величину $C_0/2 = 1,27 \text{ \AA}$ – половину одного плоского молекулярного зигзага С-С-С вдоль оси цепочки. С использованием независимых экспериментальных данных предложены эмпирические формулы для расчета параметра c_n вдоль оси элементарной ячейки для n -парафинов, характеризующихся разным числом атомов

углерода в молекуле (число n) и кристаллизующихся в ромбической Or , триклинной Tc и моноклиной M полиморфных модификациях: $c_n(Or) = (n \times 2,54 \text{ \AA}) + 3,60 \text{ \AA}$, $c_n(Tc) = (n \times 1,27 \text{ \AA}) + 0,13 \text{ \AA}$ и $c_n(M) = (n \times 1,27 \text{ \AA}) + 2,33 \text{ \AA}$ соответственно [Е.Н. Котельникова, С.К. Филатов, 2002; Н.В. Платонова, 2006].

Из-за больших параметров с n -парафинов (десятки ангстрем) пики типа $00l$ располагаются в области очень малых углов скольжения $2\theta^0$. Отсюда – большая ошибка в определении межплоскостного расстояния d и соответственно величины параметра c . Для устранения экспериментальных ошибок обычно используется внутренний эталон (германий, кремний и др.), однако в области очень малых углов скольжения $2\theta^0$ подобрать эталон практически невозможно. В связи с этим нами предложен иной – безэталонный – способ решения задачи с использованием приведенных выше эмпирических формул. В основу способа положено представление о том, что разница $\Delta 2\theta^0$ между положением $2\theta^0$ соответствующих пиков $00l$ каждого из гомологов есть величина постоянная. Были рассчитаны значения $\Delta 2\theta^0$ (для излучений $Co_{K\alpha}$ и $Cu_{K\alpha}$) между положением двух первых рефлексов типа $00l$ ромбических, триклинных и моноклиновых n -парафинов в ряду значений $n = 16–36$. Результаты расчетов использованы для построения соответствующих графических зависимостей $\Delta 2\theta^0 = f(n)$ (рис. 1). Экспериментальные и вычисленные значения $\Delta 2\theta^0_{Co_{K\alpha}}$ совпали в пределах обозначений, показанных на рисунке. Зависимости удобно использовать для определения номеров n индивидуальных n -парафинов и преимущественных гомологов парафиновых смесей [Н.В. Платонова, Е.Н. Котельникова, С.К. Филатов, 2007; Е.Н. Kotelnikova, N.V. Platonova, S.K. Filatov, 2007, и др.]. В случае очень больших номеров n лучше воспользоваться данными расчетов, так как точность определения номеров по графикам уменьшается по мере увеличения числа n .

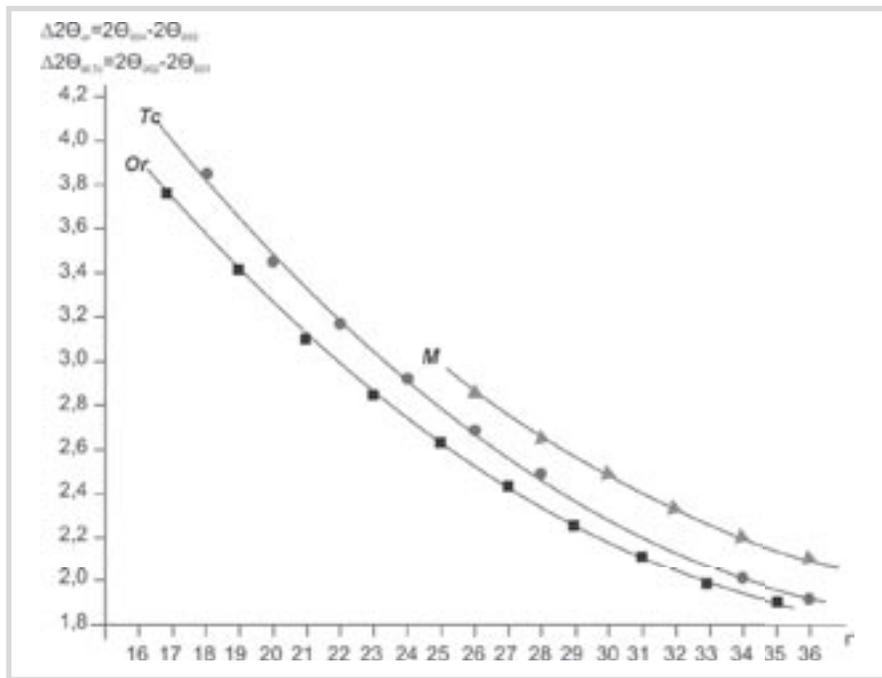


Рис. 1. Зависимость расстояния между рефлексами типа $00l$ ($\Delta 2\theta$) от числа атомов углерода в молекуле ромбического (Or), триклинного (Tc) и моноклиного (M) n -парафинов

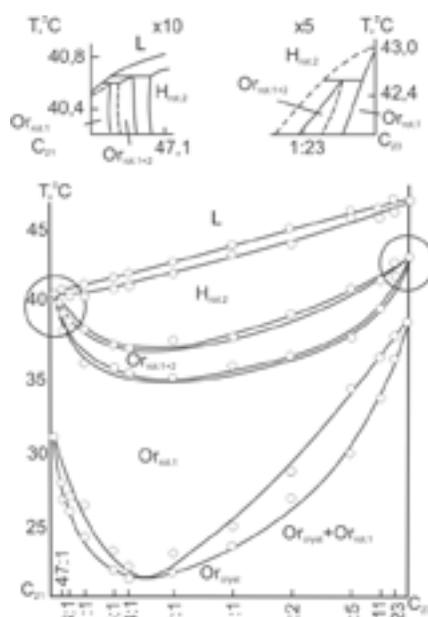


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $C_{21}H_{44} - C_{23}H_{46}$ по данным терморентгенографии

Для диагностики термических фазовых превращений использованы представления о различных типах конденсированного фазового состояния n -парафинов, в их числе: кристаллическое состояние $cryst$ (ромбическая Or_{cryst} , триклинная Tc_{cryst} и моноклинные $1M_{cryst}$ и $2M_{cryst}$ фазы), низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние $rot.1$ (ромбическая $Or_{rot.1}$, моноклиная $M_{rot.1}$ и триклинная $Tc_{rot.1}$ фазы), высокотемпературное ротационно-кристаллическое состояние $rot.2$ (гексагональная $H_{rot.2}$ фаза), промежуточное (между низко- и высокотемпературными типами) ротационно-кристаллическое состояние $rot.1+2$ (ромбическая $Or_{rot.1+2}$ фаза) и жидкое состояние (L фаза) [Е.Н. Котельникова, С.К. Филатов, 2002; Н.В. Платонова, 2006, и др.]. С использованием этих представлений построены диаграммы состояния девяти бинарных парафиновых систем. В качестве примера на рис. 2 показана фазовая диаграмма одной из изученных систем. Можно видеть, что переход парафинов из одного фазового состояния в другое может быть достигнут как в процессе нагревания (охлаждения), так и в результате смешивания компонентов в определенных молярных отношениях. Иначе говоря, для получения высокопластичной (ротационно-кристаллической) фазы необязательно нагревать образец (один из компонентов системы), достаточно совместно сплавить его с другим образцом (другим компонентом системы) в соответствующих молярных отношениях.

Фазовое состояние поликомпонентной смеси можно оценить по положению рефлексов 200 и 110 . Проявленность других рефлексов, например рефлексов hkl в области $\Delta 2\theta_{Cu_{K\alpha}} = 35–45^\circ$, зависит не только от фазового состояния, но и от структурного совершенства поликомпонентного твердого раствора. В качестве примеров на рис. 3 приведены дифрактограммы четырех образцов нефтяных парафинов, выделенных из озексуатской нефти. Образцы подобраны таким образом, что характеризуются близкими номерами n (указаны на рисунке) преимущественных гомологов, входящих в ►

состав поликомпонентных твердых растворов. Несмотря на это, парафиновые смеси существуют в разных фазовых состояниях даже при комнатной температуре: кристаллическом (фаза Or_{cryst}), низкотемпературном ротационно-кристаллическом (фаза $Or_{rot,1}$), высокотемпературном ротационно-кристаллическом состоянии (фаза $H_{rot,2}$) и в состоянии распада ($Or_{cryst} + Or_{rot,1}$) вследствие полиморфного превращения твердого раствора. В соответствии с характеристикой фазовых состояний (рис. 3) находятся температуры плавления этих образцов: 55,4 (а), 52,4 (б), 50,0 (в) и 48,5 °С (г). Разное исходное фазовое состояние парафиновых композиций обусловлено различиями в количестве и относительном содержании гомологов, участвующих в распределении, что следует из сравнительного анализа данных хроматографии этих образцов.

Однако необходимо иметь в виду, что сам по себе гомологический состав не определяет строение парафиновой композиции. Количество и номера гомологов могут быть разными, но при этом композиции могут характеризоваться однотипной упаковкой молекул в структуре, например, двухслойной ромбической ячейкой. И наоборот, количество и номера гомологов могут быть одинаковыми, но при этом композиции могут характеризоваться разными ромбическими ячейками – «обычными» (двухслойными) и сверхпериодическими (трехслойными, четырехслойными и др.). Реализация той или иной упаковки молекул в структуре зависит прежде всего от характера распределения гомологов по числу атомов углерода в молекуле (число n). Это подтвердили результаты экспериментального моделирования природных поликомпонентных парафиновых композиций с симметричным, асимметричным, бимодальным и полимодальным характером распределения гомологов. Моделирование осуществлялось путем приготовления смесей, имитирующих гомологический состав и характер распределения гомологов в парафиновых композициях

геологического и биологического происхождения [Н.В. Платонова, 2006; N.V. Platonova, E.N. Kotelnikova, 2007, и др.].

Результаты изучения особенностей строения парафиновых композиций представляют не только академический интерес, но и имеют самое непосредственное отношение к проблемам диагностики природных и техногенных парафиновых композиций. Дело в том, что многие исследователи или пропускают или ошибочно интерпретируют рентгеновские рефлексы 00l в области очень малых углов 2θ . Во многих случаях самые первые рефлексы являются сверхпериодическими, т. е. характерны для структур, описываемых с помощью трехслойных, четырехслойных и др. сверхпериодических ячеек в направлении оси c . Ошибки в интерпретации таких рефлексов приводят к неоправданному завышению номеров преимущественных гомологов. Неоднократно приходилось убеждаться, что гомологи с завышенными номерами составляли весьма малую часть от общего количества гомологов, участвующих в распределении, а то и вовсе в нем не участвовали.

Поликомпонентность многих твердых растворов раскрывается и в эффекте многоступенчатости распада твердого раствора вследствие полиморфного превращения из кристаллического состояния в низкотемпературное ротационно-кристаллическое. Интерпретация этого эффекта основана на представлении о поэтапном развитии колебательно-вращательного теплового движения цепочечных молекул разной длины, входящих в состав твердого раствора. Иначе говоря, нагревание поликомпонентной изоморфной смеси может привести к фракционированию вещества по разным фазовым (по всей видимости, метастабильным) состояниям, что может представлять технологический интерес [Е.Н. Котельникова, С.К. Филатов, 2002; С.Ю. Чаженгина, Е.Н. Котельникова, С.К. Филатов, 2004; E.N. Kotelnikova, N.V. Platonova, S.K. Filatov, 2007, и др.].

В целом, методика диагностики, основанная на совместном использовании рентгенографии, терморентгенографии, хроматографии и др. методов и с учетом разработанных авторами методических приемов и подходов, успешно зарекомендовала себя при изучении ряда нефтяных и техногенных парафиновых композиций [Е.Н. Котельникова, С.К. Филатов, 2002, и др.], эвенкита (парафинового минерала) [Е.Н. Котельникова, С.К. Филатов, Н.В. Чуканов, 2004; N.V. Platonova, E.N. Kotelnikova, 2007], озокеритов и церезинов [С.Ю. Чаженгина, Е.Н. Котельникова, С.К. Филатов, 2004, и др.], биогенных парафинов [Н.В. Платонова, 2006; E.N. Kotelnikova, N.V. Platonova, S.K. Filatov, 2007, и др.]. Кроме того, нашей группой накоплен опыт изучения минералов вмещающих нефтеносных пород (глинистых, карбонатных и хемогенных) Северного Кавказа, Восточного Прикаспия и др. месторождений. Эти минералы (каолинит, диксит, накрит, слюды, серпентины, хлориты, монтмориллониты, смешанослойные образования, кальцит, доломит, галит, сильвин, бишофит, карналлит, гипс, басанит, ангидрит и др.) изучались в комнатных условиях (рентгенография), а также в процессе их нагревания, как правило, до температуры плавления (терморентгенография). В 1983 г. исследования углеводородов парафинового ряда и вмещающих нефтеносных пород были инициированы Грозненским нефтяным институтом и Грозненским НИИ промышленной геофизики и до 1991 г. выполнялись в рамках договоров с этими институтами. Это направление в течение многих лет поддерживалось и поддерживается грантами Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) и Министерством образования Российской Федерации. ■

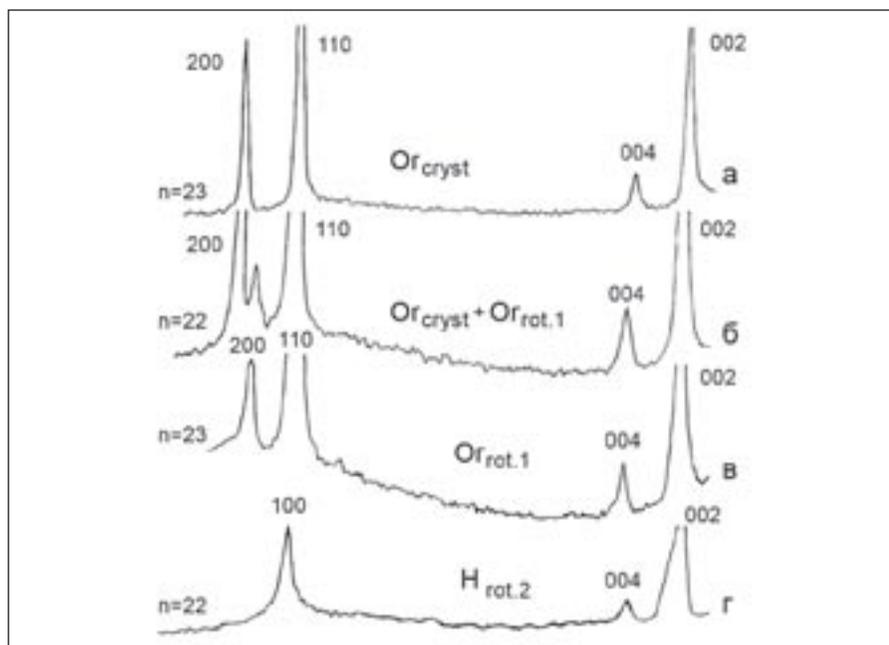


Рис. 3. Дифрактограммы некоторых образцов нефтяных парафинов, выделенных из озексуатской нефти и существующих при комнатной температуре в различных фазовых состояниях (пояснения в тексте)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Кристаллохимия парафинов. 2002, СПб.: Нева, 352 с.
2. Котельникова Е.Н., Филатов С.К., Чуканов Н.В. Эвенкит: симметрия, химический состав, идентификация и поведение при нагревании // Записки ВМО, 2004, № 3, С. 80-92.
3. Платонова Н.В. Полиморфизм и твердые растворы длинноцепочечных нормальных парафинов. Автореферат канд. диссертации, 2006, СПб.: СПбГУ, 18 с.
4. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Изоморфные соотношения в бинарных системах моноклинных парафинов // Записки РМО, 2007, Спец. вып. (№ 7), С. 283-293.
5. Чаженгина С.Ю., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Озокериты: состав, строение, поведение при нагревании // Записки ВМО, 2004, № 5, С. 26-49.
6. Kotelnikova E.N., Platonova N.V., Filatov S.K. Diagnostics and thermal phase transformations of paraffins of biological origin // Geology of Ore Deposits, 2007, Vol. 49, No. 8, P. 35-47.
7. Platonova N.V., Kotelnikova E.N. Synthesis of organic mineral evenkite // Geology of Ore Deposits, 2007, Vol. 49, No. 7, P. 638-640.