

УДК 667.621.3

**Н. П. Суховило**, ассистент (ПГУ);  
**С. М. Ткачѳв**, кандидат технических наук, доцент (ПГУ)

### ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

В статье приведен ход математических преобразований известных фундаментальных зависимостей и методический подход к оценке энергии межмолекулярных взаимодействий агрегатов смолисто-асфальтеновых частиц различных масштабных уровней, в основе которого лежат данные по вискозиметрии модельных растворов смолисто-асфальтеновых веществ в ароматических углеводородах (в частности, в  $\alpha$ -метилнафталине). Приведены результаты расчетов энергии межмолекулярных взаимодействий в смолисто-асфальтеновых комплексах.

The article presents the route of mathematical changes of certain fundamental dependents and systematic approach to energy evaluation of intermolecular interaction of aggregates of resinous and asphaltene particles of different scale levels, in the basis of that are data on viscosimetry of model solutions of resinous and asphaltene substances in aromatic hydrocarbons (in particular, in  $\alpha$ -methyl-naphthalene). There are results of energy calculations of intermolecular interactions in resinous and asphaltene complexes.

**Введение.** Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) – это один из основных компонентов нефти и нефтяных остатков. От их концентрации и строения в значительной степени зависят свойства нефтяной системы. Вопросам изучения структуры нефтяных остатков посвящено много работ. Специалисты хорошо знают труды А. С. Колбановской, Т. Ф. Йена, З. И. Сюняева, Ф. Г. Унгера, Д. В. Куликова и многих других. Не вдаваясь в различия точек зрения специалистов на структуру САВ, можно выделить общее. Смолисто-асфальтеновые вещества при росте их концентрации в нефтяной системе формируют вначале первичные дисперсные образования, которые в дальнейшем подвергаются агрегации. При этом появляются структуры, имеющие более высокий масштабный уровень [1–5]. Нами в ранее опубликованных работах [6–8] высказана гипотеза о многоуровневом торообразном характере дисперсных образований смолисто-асфальтеновых комплексов. Согласно этой модели, при умеренной кислотности или основности системы молекулы асфальтенов в нефти, нефтяных остатках и битумах ассоциируются с образованием первичных коллоидных частиц, имеющих строение аналогичное строению сферической обратной мицеллы. В некоторых случаях такая мицелла может перестраиваться в мицеллу Хартли. С увеличением концентрации САВ в системе мицелла приобретает вид стержня либо везикулы. При определенных условиях «стержни» или везикулы могут подвергаться ассоциации с образованием супермалых торов. При агрегации супермалых торов формируются малые торы, которые, в свою очередь, объединяются в средние торы, а средние – в большие. Если в асфальтеносодержащих системах отсутствуют

существенные ограничения по диффузии, то большие торы подвергаются дальнейшей агрегации, в результате которой образуются гофры.

Для формирования и дальнейшего существования дисперсные частицы САВ на каждом масштабном уровне должны взаимодействовать между собой. Анализ литературных источников не позволил выявить достаточно надежных инструментальных методов оценки энергии межмолекулярных взаимодействий в асфальтено-содержащих системах. В связи с этим целью данной работы явилось обоснование научного подхода к оценке энергии межмолекулярных взаимодействий в дисперсных образованиях САВ.

**Основная часть.** Наличие межмолекулярных взаимодействий оказывает влияние на свойства нефтяных систем. В частности, от энергии межмолекулярных взаимодействий зависит вязкость, или сопротивляемость системы течению.

Связь между вязкостью и концентрацией дисперсной фазы для систем с жидкой дисперсионной средой и твердыми дисперсными частицами описывает уравнение Эйнштейна:

$$\eta_{\Sigma} = \eta_0 (1 + \alpha\phi), \quad (1)$$

где  $\eta_{\Sigma}$  и  $\eta_0$  – динамическая вязкость системы и растворителя, Па · с;  $\alpha$  – коэффициент, равный 2,5 для случая, когда дисперсная частица имеет форму шара [9];  $\phi$  – объемная доля дисперсной фазы.

В соответствии с формулой (1) вязкость системы должна изменяться линейно при увеличении содержания дисперсной фазы. Данная зависимость была выведена исходя из чисто гидродинамических представлений и выполняется в случае небольшой концентрации дисперсной

фазы и при отсутствии взаимодействия между дисперсными частицами.

На вязкость реальных систем кроме вязкости дисперсионной среды и концентрации дисперсной фазы оказывают влияние степень анизотричности частиц дисперсной фазы, наличие взаимодействия между дисперсными частицами и другие факторы.

С помощью относительно не сложных математических операций можно доказать, что если дисперсная частица, состоящая из множества молекул, имеет форму тора или сфероида, то при равных со сферической формой объемных долей диспергируемого вещества коэффициент  $\alpha$  возрастает до 8,0–9,0. То есть объем пространства, занимаемый вращающимся тором, образованным таким же количеством дисперсной фазы, примерно в 3,2–3,6 раза больше, чем объем шара.

Таким образом, в соответствии с предположениями о многоуровневом торообразном характере дисперсных образований смолисто-асфальтеновых комплексов, присутствующих в нефтяных остатках и битумах, в формуле Эйнштейна в этом случае можно принимать коэффициент  $\alpha$  равным 8,5.

С другой стороны, вязкость системы связана с энергией активации вязкого течения (энергией, которую необходимо затратить для перемещения слоев жидкости друг относительно друга). Данная величина позволяет количественно оценить влияние структурообразования на вязкое течение жидкости и может быть использована в качестве оценки энергии межмолекулярного взаимодействия в системе.

Энергию активации вязкого течения можно найти из следующего уравнения, описывающего зависимость вязкости от температуры [10]:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{\Delta W}{RT}} = \frac{h \cdot N_A \cdot \rho}{M} \cdot e^{\frac{\Delta W}{RT}}, \quad (2)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость системы, Па · с;  $A$  – константа;  $\Delta W$  – свободная энергия активации вязкого течения, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $T$  – температура, К;  $h$  – постоянная Планка, Дж · с;  $N_A$  – постоянная Авогадро, 1/моль;  $\rho$  – плотность системы, кг/м<sup>3</sup>;  $M$  – средняя молярная масса дисперсной системы, кг/моль.

Если процессы образования и разрыва связей между асфальтеновыми частицами рассматривать в качестве основного фактора, который определяет отличие вязкости реального раствора асфальтенов от вязкости системы, подчиняющейся уравнению Эйнштейна, то энергию взаимодействия между асфальтеновыми агрегатами можно определить следующим образом.

Запишем уравнение (2) для вязкости раствора асфальтенов, определенной экспериментально:

$$\eta = \frac{h \cdot N_A \cdot \rho}{M} \cdot e^{\frac{\Delta W}{RT}}, \quad (3)$$

и для вязкости, рассчитанной по формуле Эйнштейна:

$$\eta_{\text{Э}} = \frac{h \cdot N_A \cdot \rho_{\text{Э}}}{M} \cdot e^{\frac{\Delta W_{\text{Э}}}{RT}}. \quad (4)$$

Разделив уравнение (3) на уравнение (4), получим следующее выражение:

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{Э}}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{Э}}} \cdot e^{\frac{\Delta W - \Delta W_{\text{Э}}}{RT}}. \quad (5)$$

Учитывая, что отношение динамической вязкости к плотности системы равно кинематической вязкости, запишем уравнение (5) в следующем виде:

$$\frac{\nu}{\nu_{\text{Э}}} = e^{\frac{\Delta W - \Delta W_{\text{Э}}}{RT}}, \quad (6)$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора асфальтенов, определенная экспериментально, м<sup>2</sup>/с;  $\nu_{\text{Э}}$  – кинематическая вязкость раствора асфальтенов, рассчитанная по формуле Эйнштейна, м<sup>2</sup>/с.

Прологарифмируем обе части уравнения (6):

$$\ln\left(\frac{\nu}{\nu_{\text{Э}}}\right) = \frac{\Delta W - \Delta W_{\text{Э}}}{RT}, \quad (7)$$

выразим из уравнения (7) разность энергий активации и разделим ее на массовую долю асфальтенов в растворе ( $x$ ):

$$\frac{\Delta W - \Delta W_{\text{Э}}}{x} = \frac{RT}{x} \ln\left(\frac{\nu}{\nu_{\text{Э}}}\right) \quad (8)$$

Обозначим отношение разности энергий активации вязкого течения к массовой доле через  $E$ . Тогда, учитывая уравнение Эйнштейна, выражение (8) можно представить следующим образом:

$$E = \frac{RT}{x} \ln\left(\frac{\nu}{\nu_0(1 + \alpha\phi)}\right), \quad (9)$$

где  $\nu_0$  – кинематическая вязкость растворителя, м<sup>2</sup>/с.

Величину  $E$ , рассчитанную по формуле (9), предлагается использовать в качестве оценки энергии взаимодействия между асфальтеновыми агрегатами низшего иерархического уровня в составе структурного образования более высокого уровня.

Для этих целей был проведен ряд экспериментов по определению вязкости растворов САВ в  $\alpha$ -метилнафталине.

Выбор данного растворителя обусловлен его низкой летучестью, в результате чего концентрация растворов САВ в процессе проведения исследований практически не изменяется.

САВ были выделены из дорожного битума марки БНД 90/130 путем его деасфальтизации петролейным эфиром.

Каждая проба готовилась за 24 ч перед измерением вязкости путем растворения навески САВ в  $\alpha$ -метилнафталине при температуре 80°C. В данной работе приведены результаты исследований для растворов с концентрацией САВ в интервале от 0,01 до 1,00 мас. %.

Для удобства сопоставления результатов при их анализе использовали величину отношения вязкости раствора ( $\nu$ ) САВ к вязкости растворителя ( $\nu_0$ ) при соответствующей температуре.

Как показали результаты экспериментов, зависимость относительной вязкости растворов САВ от их концентрации носит сложный полиэкстремальный характер. Причем в области малых концентраций (до 0,1 мас. %) относительная вязкость растворов САВ при температуре 20°C имеет значение ниже единицы, т. е. вязкость раствора меньше вязкости растворителя. Для объяснения данного экспериментально установленного факта было сделано предположение о том, что при низких температурах молекулы растворителя находятся в ассоциированном состоянии. Введение в него небольших количеств САВ вызывает, подобно действию некоторых поверхностно-активных веществ, разрушение данных ассоциатов, в результате чего вязкость раствора САВ имеет меньшие значения по сравнению с вязкостью чистого растворителя.

На рис. 1 показано изменение кинематической вязкости  $\alpha$ -метилнафталина (кривая 1) и 0,01%-ного раствора САВ (кривая 2) в зависимости от температуры. Как видно из него, вплоть до температуры 60°C вязкость растворителя превышает вязкость раствора. Причем чем ниже температура определения, тем значительнее разница. Особо следует подчеркнуть, что при температуре 20°C вязкость 0,01%-ного раствора САВ составляет около 0,96 вязкости растворителя ( $\alpha$ -метилнафталина). Из представленных результатов (рис. 1) можно сделать еще один вывод, что при температурах выше 70°C молекулы  $\alpha$ -метилнафталина находятся уже в неассоциированном состоянии. Этим фактом объясняется выбор максимальной температуры исследований – 80°C. При такой температуре ассоциация молекул растворителя не будет искажать результаты расчетов энергии межмолекулярного взаимодействия.

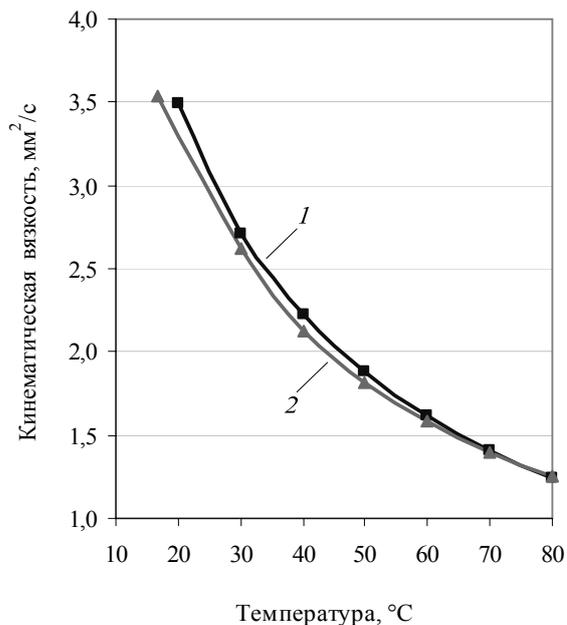


Рис. 1. Изменение кинематической вязкости  $\alpha$ -метилнафталина (1) и 0,01%-ного раствора САВ (2) в зависимости от температуры

На рис. 2 приведено изменение относительной вязкости растворов САВ от их концентрации в интервале от 0,01 до 1,00 мас. % при температуре 80°C. На представленном графике можно выделить четыре явных пика. Первый из них (кривая 1, концентрация 0,02 мас. %), по-видимому, объясняется образованием сферических мицелл САВ. По сути, это критическая концентрация мицеллообразования. По мере роста концентрации САВ сферические мицеллы переходят в более сложные формы – везикулы или стержни. Этому процессу соответствует второй пик на кривой 1 (рис. 2, концентрация 0,07 мас. %). При большем количестве САВ в растворе везикулы (или стержни) формируют агрегаты более высокого уровня (третий пик, концентрация 0,3–0,4 мас. %). В соответствии с ранее принятыми обозначениями [6, 8] назовем их супермалыми торами. Они, в свою очередь, образуют малые торы (рис. 2, четвертый пик – концентрация 0,8–0,9 мас. %).

Для проведения расчетов на рис. 2 построена прямая 2, описывающая изменение вязкости раствора в соответствии с формулой Эйнштейна при значении коэффициента  $\alpha$ , равном 8,5.

Используя приведенные на рис. 2 данные, можно по формуле (9) рассчитать энергию межмолекулярных взаимодействий для агрегатов САВ различных уровней.

В случае расчета энергии межмолекулярных взаимодействий при использовании растворителя, молекулы которого находятся в ассоциированном состоянии, необходимо в ход вычислений внести некоторую коррекцию.

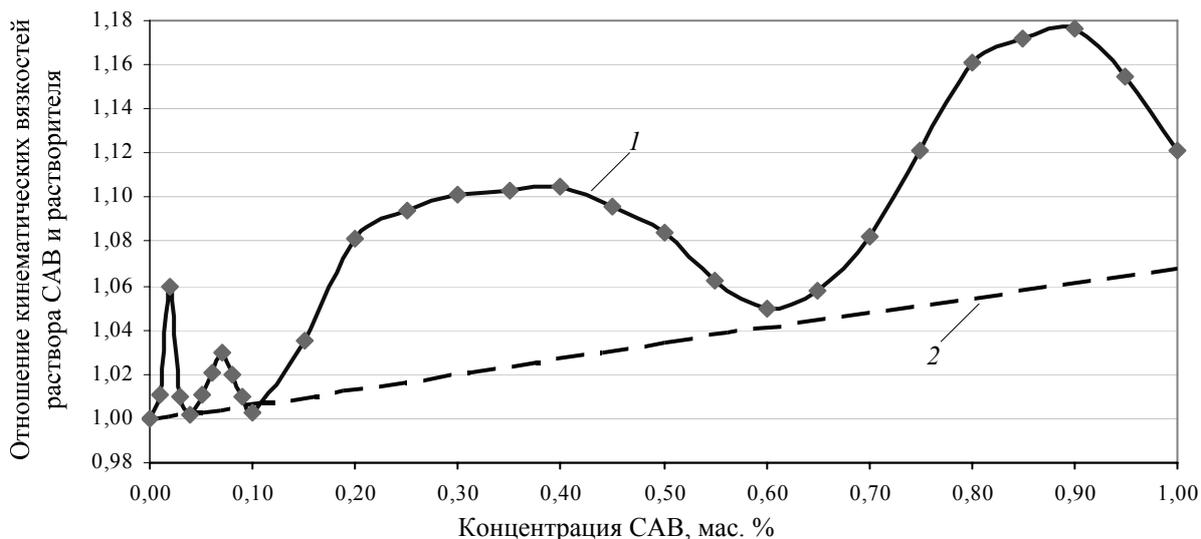


Рис. 2. Изменение в зависимости от концентрации САВ относительной вязкости растворов при температуре 80°C (1) и величин, вычисленных по формуле Эйнштейна (2)

На рис. 3 приведены данные по изменению относительной вязкости растворов САВ от их концентрации в интервале от 0,01 до 1,00 мас. % при температуре 20°C. Как видно из него, большинство экспериментально полученных точек (кривая 1) лежат ниже прямой 2, соответствующей изменению вязкости раствора по формуле Эйнштейна. Это, на наш взгляд, связано с ассоциацией молекул растворителя ( $\alpha$ -метилнафталина) в данных условиях. Перенесем параллельно прямую 2 до пересечения ее с осью ординат при значении относительной вязкости 0,96 (прямая 3, рис. 3). Как было показано ранее, при температуре 20°C вязкость 0,01%-ного раствора САВ

составляет 0,96 от вязкости растворителя. В этом случае результаты расчетов энергии межмолекулярных взаимодействий для агрегатов САВ различных уровней при 20°C, проведенных с использованием формулы (9), дают удовлетворительную сходимость с результатами, полученными по данным рис. 2.

Необходимость проведения расчетов с использованием более низких температур может быть обусловлена тем, что при повышении температуры ряд структур с небольшими энергиями межмолекулярного взаимодействия не имеют возможности сформироваться вследствие теплового броуновского движения частиц.

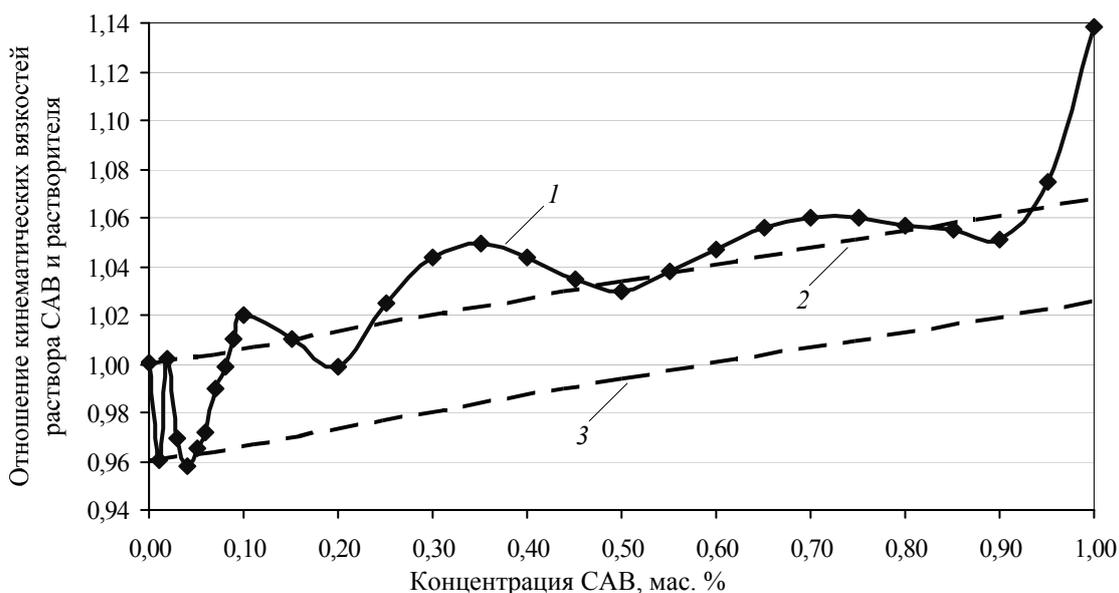


Рис. 3. Изменение в зависимости от концентрации САВ относительной вязкости растворов при температуре 20°C (1), а также величин, вычисленных по формуле Эйнштейна (2) и скорректированных с учетом ассоциации молекул растворителя (3)

Рассчитанные по предлагаемой методике энергии взаимодействия, характерные для ряда надмолекулярных образований САВ различных масштабных уровней их агрегирования, представлены в таблице.

**Значения энергии  
межмолекулярного взаимодействия ряда  
надмолекулярных образований САВ**

Наименование структуры	Энергия, кДж/моль
Сферические мицеллы	500–850
Мицеллы в виде стержней или везикул	100–150
Супермалые торы	45–55
Малые торы	20–35

Следует особо обратить внимание на то, что энергия межмолекулярного взаимодействия, вычисленная для сферических мицелл САВ (первичные дисперсные образования), превосходит энергию, присущую резонансным, диполь-дипольным взаимодействиям и даже энергию ковалентной связи, что подтверждается результатами исследований, опубликованными другими специалистами [4]. Это может свидетельствовать о том, что в общую энергетическую составляющую, по-видимому, вносят вклад, помимо всех остальных, и взаимодействия между парамагнитными центрами САВ, наличие которых неоднократно доказывалось Ф. Г. Унгером и представителями его научной школы [11]. Скорее всего, формирование торобразных самоподобных частиц на различных масштабных уровнях происходит самопроизвольно. Движущей силой самоорганизации дисперсных частиц САВ на каждом этапе их агрегации является, вероятно, образование структур, которым соответствует наименьшая внутренняя энергия.

**Заключение.** Таким образом, используя результаты исследования вязкости растворов САВ в  $\alpha$ -метилнафталине, а также путем осуществления ряда математических преобразований известных фундаментальных зависимостей, удалось экспериментально оценить энергию межмолекулярных взаимодействий в дисперсных образованиях САВ на различных масштабных уровнях их агрегирования.

### Литература

1. Колбановская, А. С. Пути направленного структурообразования дорожных битумов / А. С. Колбановская // Сб. науч. тр. / Всесоюз-

ный дорожный НИИ. – М., 1971. – Вып. 49: Структурообразование, методы испытаний и улучшение технологии получения битумов. Труды союздорнии. – С. 21–29.

2. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев. – М.: Химия, 1990. – 226 с.

3. Унгер, Ф. Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф. Г. Унгер, Л. Н. Андреева. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд. РАН, 1995. – 192 с.

4. Куликов, Д. В. Физическая природа разрушения / Д. В. Куликов, Н. В. Мекалова, М. М. Закирничная; под общ. ред. проф. И. Р. Кузеева. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 1999. – 240 с.

5. Mullins, O. C. Structures and dynamics of asphaltene / O. C. Mullins, E. Y. Sheu. – New York: Plenum Press, 1998. – 438 p.

6. Ткачѳв, С. М. Иерархическая структура строения нефтяных остатков и битумов / С. М. Ткачѳв // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. – 2006. – № 4. – С. 150–156.

7. Суховило, Н. П. Влияние способа получения на мезоструктуру нефтяных битумов / Н. П. Суховило, С. М. Ткачѳв, Н. В. Ощепкова // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. – 2006. – № 10. – С. 164–169.

8. Ткачѳв, С. М. Самоорганизация надмолекулярных структур смолисто-асфальтеновых веществ / С. М. Ткачѳв // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Прикладные науки. Промышленность. – 2007. – № 8. – С. 2–14.

9. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 512 с.

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

11. Применение метода ЭПР к анализу парамагнетизма в нефтях и нефтепродуктах / Ф. Г. Унгер [и др.] // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов: сб. науч. ст. / АН СССР, Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева; под ред. Г. Д. Гальперна. – М.: Наука, 1985. – С. 181–197.

Поступила 26.02.2013