

Е. И. Грушова, доцент; А. И. Юсевич, доцент;
М. А. Тимошкина, магистрант; А. О. Шрубок, студентка

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАТИВНЫХ СТРУКТУР НЕФТИ И БИТУМА

Kinematic viscosity, viscous flow activation energy, relative aggregation degree of n-heptane petroleum and bitumen malthenes solutions have been determined in the temperature range of 25–45°C. Bitumen malthenes have been ascertained to form solutions with higher aggregation degree in comparisons with petroleum malthenes. That can be due to changes of intensity of particles interactions, higher average bitumen malthenes weight, and different malthenes associates structure. The presented research method can be used for regulation of petroleum systems group components aggregation degree.

Введение. Для многокомпонентных нефтяных систем характерно взаимодействие отдельных молекул и целых агрегатов молекул. В результате происходит формирование надмолекулярных структур различных типов. Систематическое изучение механизма ассоциации и структурообразования в нефтях, продуктах нефтепереработки позволит судить о природе связей, возникающих между компонентами, а целенаправленное разрушение ассоциатов может привести к изменению реологических свойств нефтепродуктов в нужном направлении, к увеличению выхода светлых дистиллятов в процессе ректификации. Кроме того, при получении из нефтяного сырья связующих и технического углерода также важно знать особенности структурной организации нефтяных систем, поскольку от этого во многом зависит качество продукта.

В настоящее время для оценки группового химического состава нефтей, нефтяных остатков проводится их разделение на три достаточно узкие фракции [1]: мальтены – вещества, растворимые индивидуальными алканами C_5 – C_7 и их смесями; асфальтены – соединения, которые не растворяются в алканах C_5 – C_7 , но растворяются в бензоле или толуоле; карбоиды, не растворимые в перечисленных выше растворителях. Поэтому осаждением низкомолекулярными алканами можно получить фракцию, состоящую в основном из асфальтенов и карбоидов и представляющую собой твердый порошкообразный продукт, в котором может присутствовать до 30% мас. мальтеновой фракции [1].

Как известно [2–5], нефть и тяжелые нефтяные остатки представляют собой коллоидные системы, дисперсной фазой в которых являются частицы асфальтенов, окруженные сольватным слоем из смолистых веществ и полициклических ароматических соединений, т. е. мальтенов. Такие частицы называют сложными структурными единицами (ССЕ). ССЕ представляют собой элемент структуры преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному существованию в данных условиях. Размеры частиц нефтяных дисперсных систем различны, т. е. системы являются полидисперсными. Рентгеновскими исследованиями

установлено, что в нефти присутствуют частицы размером от 2,3 до 12 нм [6].

Наиболее склонны к образованию ассоциатов асфальтены и смолы. На их склонность к ассоциированию оказывает существенное влияние содержание в них ароматизированных фрагментов. Наименее ассоциированные смолы преимущественно находятся в диспергированном состоянии в дисперсной среде, а более ароматизированные, имеющие и более высокие значения молекулярных масс, концентрируются в сольватном слое структурных единиц с ядром, состоящим из ассоциатов асфальтенов. При избыточном содержании асфальтенов и малой растворяющей способности дисперсионной среды, они составляют дисперсную фазу, а при низком содержании асфальтенов нефтяные остатки приближаются к истинным растворам (содержание асфальтенов 0,006–0,6%). Схематично строение ССЕ представлено на рисунке [6].

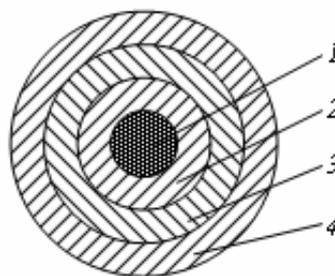


Рисунок. Схема структурной единицы:

- 1 – ядро (дисперсная фаза);
- 2 – сольватная оболочка;
- 3 – переходная зона;
- 4 – дисперсионная среда

Дисперсная структура из нефтяного сырья может быть получена при низких и высоких температурах и по способу получения нефтяные дисперсные структуры делятся [4]:

- на образованные в результате фазовых переходов (физические переходы);
- сформированные при фазовых превращениях, связанных с химическими изменениями состава компонентов.

Независимо от способа получения нефтяных дисперсных структур они состоят из дисперсных частиц, обладающих высокой поверхностью и имеющих различную степень симметрии. Такие системы термодинамически неустойчивы и стремятся перейти в более устойчивое состояние, что достигается при увеличении радиуса ядер частиц и уменьшении удельной их поверхности. Все это будет способствовать фазовому расслоению системы. По-видимому, для товарных топлив, а также сырья для термических и термокаталитических процессов неустойчивость ССЕ – это нежелательное явление, в то время как для процессов деасфальтизации – наоборот. Таким образом, важное практическое значение имеет возможность регулирования устойчивости ССЕ в зависимости от назначения нефтепродукта.

Поскольку устойчивость ССЕ как коллоидных частиц в значительной степени определяется структурой сольватных оболочек, представляется целесообразным исследовать влияние процессов переработки нефти на структурную организацию мальтенов.

Основная часть. Для оценки влияния окислителя на ассоциативное состояние мальтеновой фракции нефти исследовали структуру мальтенов, выделенных из нефти и битума, полученного окислением остатка от перегонки нефти на ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк). Изучали зависимость вязкостных свойств растворов мальтенов в гептане от их концентрации и температуры. Кинематическую вязкость определяли при 25, 30 и 40°C с помощью стек-

лянных капиллярных вискозиметров ВПЖ-4. Расхождение между измеренными значениями вязкости в параллельных опытах не превышало 0,3%. Результаты измерений представлены в таблице.

С целью изучения воздействия технологического процесса на структурное состояние мальтенов нефти в рамках теории Эйринга [2] были определены значения энергии Гиббса активации вязкого течения в интервале температур 30–40°C [7]:

$$\Delta G_v^\# = RT \left(1 - \frac{Tdv}{vdT} \right),$$

где v – кинематическая вязкость, м²/с; T – температура, К.

Как видно из таблицы, для исследуемых растворов энергия активации вязкого течения составляет около 8–10 кДж/моль, что соответствует энергии дисперсионного взаимодействия структурных образований. Однако значения $\Delta G_v^\#$ для растворов мальтенов, выделенных из битума, несколько выше, чем для аналогичного компонента нефти.

Постепенное увеличение кинематической вязкости, энергии активации вязкого течения с ростом концентрации мальтенов в гептане в интервале исследуемых температур свидетельствует, согласно [1], о ступенчатой агрегации молекулярных структур (частиц).

Для оценки ассоциативного состояния мальтенов нефти и битума были определены относительные средние степени ассоциации частиц мальтенов.

Таблица

Вязкость и структурные характеристики растворов мальтенов в гептане

Содержание мальтенов, % мас.	$v, \times 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$			$\Delta G_v^\#, \text{ кДж/моль}$ (30–40°C)	f_i/f_0	
	25°C	30°C	40°C		30°C	40°C
Мальтены нефти						
1,0	–	0,584	0,546	7,81	1,0	1,0
4,56	0,650	0,627	0,568	8,0	1,0	1,0
5,70	0,661	0,630	0,583	8,65	1,3	1,3
7,12	0,668	0,641	0,585	9,83	2,1	2,1
8,90	0,686	0,646	0,588	9,96	2,2	2,2
Мальтены битума						
1,0	–	0,578	0,537	6,49	1,0	1,0
2,15	0,609	0,588	0,545	8,56	2,2	2,1
2,69	0,623	0,595	0,549	8,69	2,3	2,3
3,36	0,642	0,609	0,561	8,88	2,4	2,3
4,20	0,675	0,643	0,578	9,05	2,5	2,5

Согласно [8], для определения средней степени ассоциации растворов можно использовать уравнение

$$f = \frac{N_A h}{vM} \exp\left(\frac{\Delta G_v^\#}{RT}\right);$$

$$M = M_1 x_1 + M_2 x_2,$$

где N_A – число Авогадро; h – постоянная Планка; M_1, M_2, x_1, x_2 – молекулярные массы и мольные доли компонентов раствора. Поэтому относительную степень ассоциации растворов определяли по формуле

$$\frac{f_i}{f_0} = \frac{v_0}{v_i} \exp\left(\frac{\Delta G_{v_i}^\# - \Delta G_{v_0}^\#}{RT}\right),$$

где v_0 – кинематическая вязкость растворов мальтенов концентрации 0,01 мас. ч.; v_i – кинематическая вязкость растворов мальтенов исследуемых концентраций; $\Delta G_{v_0}^\#, \Delta G_{v_i}^\#$ – свободная энергия активации вязкого течения растворов мальтенов концентрации 0,01 мас. ч. и исследуемых концентраций соответственно. Кинематическую вязкость v_0 для исследуемых систем определяли методом экстраполяции зависимости v_i от концентрации мальтенов в растворе на концентрацию 1% мас.

Рассчитанные значения относительной степени ассоциации при 30 и 40°C представлены в таблице. Как видно, с ростом температуры в исследованном диапазоне относительное число частиц в ассоциате практически не изменяется. Однако увеличение концентрации мальтенов в растворе сопровождается ростом числа частиц в ассоциате. Сравнение относительного числа частиц в ассоциатах для растворов мальтенов различных нефтяных систем показывает, что одинаковым значениям f_i/f_0 соответствуют различные концентрации мальтенов. Например, значение $f_i/f_0 = 2,1$ при 40°C для мальтенов нефти достигается при концентрации раствора 7,12% мас., а для мальтенов битума – при концентрации 2,15% мас. Это может быть обусловлено как некоторым усилением взаимодействий в ассоциатах, образованных мальтенами битума, так и образованием частиц более высокой молекулярной массы при окислении гудрона.

Заключение. Методологический подход, использованный в данной работе при изучении агрегации мальтенов нефти и битума, позволяет на качественном уровне оценить воздействие технологического процесса на структуру отдельных групповых компонентов нефтяных систем. Накопление и систематизация результатов таких исследований могут быть полезны при выборе эффективных методов и оптимальных условий переработки тяжелых нефтяных фракций, в том числе и при выборе активирующих добавок, повышающих или снижающих агрегативную устойчивость нефтяных дисперсных систем в процессе их переработки и хранения.

Литература

1. Мухаметзянов, И. З. Вискозиметрические исследования агрегации надмолекулярных образований нефтяных остатков в процессе термоллиза / И. З. Мухаметзянов // Коллоид журн. – 1991. – Т. 53, № 5. – С. 538–543.
2. Гилязетдинов, Л. П. Определение параметров темных частиц дисперсной фазы / Л. П. Гилязетдинов, М. Аль-Джомаа // Химия и технология топлив и масел. – 1994. – № 3. – С. 27–29.
3. Абдульманов, Р. Г. Агрегативная устойчивость тяжелого дистиллятного сырья в присутствии активирующих добавок / Р. Г. Абдульманов // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 1. – С. 28–29.
4. Сюняев, З. И. Физико-химическая механика дисперсных систем / З. И. Сюняев. – М.: МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1981. – 90 с.
5. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. С. Сафиева, Р. З. Сюняев. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
6. Химия нефти: руководство к лабораторным занятиям / И. Н. Дияров [и др.]. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
7. Глесстон, С. Теория абсолютных скоростей реакций / С. Глесстон, К. Лейдер, Г. Эйринг. – М.: Изд-во иностр. лит., 1948. – 583 с.
8. Грушова, Е. И. Применение добавок химических соединений для интенсификации процессов экстракции, флотации, адсорбции / Е. И. Грушова, А. И. Юсевич. – Минск: БГТУ, 2006. – 172 с.