

И.Н.Евдокимов, Н.Ю.Елисеев

*Долгоживущие метастабильные состояния
коллоидных структур нефтяных остатков*

Одним из основных резервов повышения рентабельности переработки нефти является утилизация нефтяных остатков, обогащенных смолисто-асфальтовыми веществами (САВ) [1-3]. Ресурсы высокомолекулярных остатков возрастают в связи с увеличением переработки тяжелых, смолистых и сернистых нефтей. Характерной особенностью нефтяных остатков является их ярко выраженная коллоидная структура, обусловленная тенденцией молекул САВ к самоорганизации в надмолекулярные агрегаты различных размеров. Важной задачей нефтеперерабатывающей промышленности является обеспечение оптимальных свойств жидких остатков во всей цепочке технологических процессов. Для этого необходим детальный анализ изменения состояния их коллоидных структур в результате воздействия изменяющихся технологических параметров, в частности, температуры. Известно, что даже при отсутствии химических процессов, существенные изменения структурно-механических свойств нефтяных дисперсных систем могут быть обеспечены путем их сравнительно «мягкой» термообработки [3]. Наши предыдущие исследования [4-9] показали, в частности, что практическая ценность термических методов обработки в значительной степени обусловлена наличием у большинства нефтепродуктов «эффектов памяти» по отношению к термическому воздействию. Жидкости, обладающие развитой коллоидной структурой, способны в течение достаточно продолжительного времени сохранять свойства, приобретенные в результате предшествующего термического воздействия и проявлять их в процессе последующей эксплуатации. Иными словами, нефтяная коллоидная система, обладающая «памятью», при заданном наборе внешних параметров может находиться не только в термодинамически равновесном состоянии, но и в некотором достаточно долгоживущем метастабильном состоянии, характеристики которого определяются условиями предыдущего воздействия.

В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований, указывающих на то, что основным носителем эффекта «термической памяти» нефтяных жидкостей являются, скорее всего, метастабильные состояния коллоидной подсистемы смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Так, установлено, что равновесные фазовые структуры этой подсистемы, формирующиеся при некоторых характерных температурах, достаточно долго сохраняются и в термодинамически неравновесной области более низких температур, что и обуславливает неоднозначность состояний всей нефтяной системы.

Исследовали тяжелый остаток вакуумной перегонки западносибирской нефти (Новоуфимский НПЗ) с плотностью 979 кг/м^3 (при 20°C), с условной вязкостью 31,5 сек (при 80°C) и с массовой долей асфальтенов 10,9%. Для уменьшения вязкости образцов, нефтяной остаток растворяли в толуоле. Стандартная концентрация остатка в растворах составляла 113,2 г/л (массовая доля 11,6%). Приготовление растворов и последующее хранение образцов осуществляли при температурах, не превышавших $18\text{-}20^\circ\text{C}$.

В первых экспериментах изучали влияние температуры T на массу M отложений САВ на поверхности стальных образцов, погруженных в растворы остатков. Аппаратура и методика измерений были аналогичны описанному в работе [7].

На рис.1 показаны измеренные зависимости $M(T)$. Кривая (I) получена в результате нескольких серий измерений с группой растворов, общим признаком которых было отсутствие предварительного прогрева до температур выше 28°C . В этих растворах коллоидные системы САВ предположительно имели структуру (TP_I), соответствующую состоянию термодинамического равновесия в этом температурном диапазоне. Относительно малую величину поверхностных отложений для кривой (I) можно объяснить тем, что при термодинамическом равновесии значительная доля поверхностно активных молекул САВ находится в связанном состоянии внутри коллоидных агрегатов TP_I , слабо взаимодействующих с поверхностью стали. С увеличением температуры возрастает степень термической десорбции связанных молекул в раствор, вследствие чего наблюдается некоторое возрастание массы отложений в интервале $10\text{-}18^\circ\text{C}$. Учитывая результаты наших предыдущих исследований

[4-9], примерное постоянство (небольшой спад) M при $T > 18^\circ\text{C}$ можно связать с началом термически активированного преобразования структуры TP_1 коллоидной системы САВ. При этом десорбция связанных молекул в раствор активно подавляется благодаря возникновению новых энергетически выгодных связей в трансформирующихся коллоидных агрегатах. Наконец, при $T \approx 28^\circ\text{C}$ (точка «а» на рис. 1), структурные преобразования приобретают характер фазового перехода к новой коллоидной структуре TP_2 , остающейся термодинамически равновесной при более высоких температурах. Фазовый переход осуществляется с уменьшением количества межмолекулярных связей в коллоидной системе САВ и, следовательно, с высвобождением значительного числа поверхностно активных молекул в раствор. В результате, как видно из рис.1, при температуре фазового перехода происходит скачкообразное увеличение массы отложений от ≈ 48 мг до ≈ 63 мг, т.е. более чем на 30%. Дальнейшее плавное возрастание $M(T)$ вплоть до точки «б» ($T \approx 36^\circ\text{C}$) можно объяснить термически активированной десорбцией поверхностно активных молекул из структуры TP_2 в раствор. Наблюдающееся при более высоких температурах постоянство массы осадка (подавление процессов десорбции в раствор) свидетельствует о начале новых преобразований термодинамически равновесной структуры коллоидов САВ.

Одним из наиболее важных результатов проведенных исследований явилось обнаружение долговременной устойчивости (метастабильности) коллоидной структуры TP_2 в области ее термодинамической неравновесности, при температурах ниже точки фазового перехода (28°C). Как видно из рисунка 1 (кривые 2), для растворов, в которых была сформирована структура TP_2 , и при $T < 28^\circ\text{C}$ величина M продолжает оставаться существенно более высокой, чем масса отложений (кривая 1) из растворов со структурой TP_1 , термодинамически равновесной при этих условиях. Повторные измерения показали, что во всех изученных образцах метастабильная коллоидная структура $(TP_2)_{\text{мета}}$ при $T = 18-28^\circ\text{C}$ остается устойчивой (масса отложений – высокой) на протяжении не менее 30 дней (период выполнения экспериментов). При $T < 18^\circ\text{C}$ за этот же период времени структура $(TP_2)_{\text{мета}}$ оставалась устойчивой примерно в 60% образцов (верхняя из кривых 2 на рис.1). В остальных образцах наблюдался возврат к

массам отложений, характерным для равновесной структуры TP_1 (нижняя из кривых 2, вплоть до точки «б»).

С целью дополнительной проверки обнаруженных закономерностей, для исследованных растворов нефтяных остатков были проведены измерения динамической вязкости η – характеристики, обладающей непосредственной чувствительностью к изменениям структуры дисперсных систем [4,5,10]. При измерениях использовали термостатируемый вискозиметр Хопплера с катящимся шариком, методика измерений была аналогична описанной в [4]. Анализ структурных превращений в жидких средах осуществляли по графикам температурных зависимостей вязкости, построенным в координатах $\ln(\eta)$ и $1/T$. В соответствии с известным законом Аррениуса $\eta = A \exp(U/kT)$, изменения наклона подобных графиков отражают изменения энергии активации вязкого течения U , обусловленные структурными преобразованиями в изучаемых коллоидных системах.

Измеренные температурные зависимости динамической вязкости показаны на рис.2. Как и на рис.1, кривая (1) описывает поведение растворов, не прогревавшихся выше 28°C , с равновесными коллоидными структурами САВ типа TP_1 . Кривая (2) – изменения вязкости растворов с равновесными коллоидными структурами TP_2 и метастабильными структурами $(TP_2)_{\text{мета}}$. Точки «а» и «б» – те же, что на рис. 1. Хорошо видно, что структурные преобразования коллоидной системы САВ сопровождаются изменениями как абсолютной величины вязкости, так и значений энергии активации вязкого течения. Скачкообразное снижение вязкости наблюдается в результате структурного фазового перехода $TP_1 \rightarrow TP_2$ при 28°C (точка «а»). Как следует из гидродинамических теорий вязкости [4,10], в растворах с фиксированной концентрацией САВ подобное снижение η может произойти лишь в результате существенного возрастания размеров коллоидных частиц структуры TP_2 по сравнению с размерами частиц структуры TP_1 . Изменения наклонов кривых на рис.2 показывают, что в результате фазового перехода энергия активации вязкого течения растворов уменьшается от величины $U \approx 11$ кДж/моль в структуре TP_1 до значений $U \approx 6-7$ кДж/моль в структурах TP_2 и $(TP_2)_{\text{мета}}$. Последние значения характерны, например, для «слабых» водородных связей [10], что указывает на отсутствие протяженных (связанно-дисперсных)

коллоидных образований в структурах типа TP_2 . В связи с отсутствием заметных взаимодействий между различными коллоидными агрегатами САВ, отмеченная выше высокая устойчивость метастабильных структур $(TP_2)_{мета}$ свидетельствует о наличии достаточно сильных взаимодействий внутри укрупненных коллоидных агрегатов.

Анализ литературы показал, что структурные преобразования коллоидной системы асфальтенов, выявленные в наших измерениях, по-видимому, имеют универсальный характер и присущи нефтяным остаткам различного географического происхождения. Так, в работе [11] изучали закономерности образования коллоидных структур асфальтенами из вакуумных остатков нефтей Аравийского полуострова. Кривая «А» на рис.3 иллюстрирует обнаруженное в этой работе немонотонное влияние температуры на критическую концентрацию мицеллообразования C_M асфальтенов (раствор в 1-метилнафталине). Экстремумы производной dC_M/dT (кривая «Б» на рис.3) позволяют четко выявить наличие характерных температур 17°C , 26°C и 37°C , практически совпадающих с температурами фазовых превращений в наших экспериментах (см. рис.1,2).

Модельная интерпретация экспериментально наблюдавшихся закономерностей проведена на основе анализа современных отечественных и зарубежных научных публикаций и с учетом ранее полученных данных [4-9]. По имеющимся сведениям, базовыми микрочастицами коллоидных структур дисперсной фазы САВ являются устойчивые нанокластеры (диаметром 3-4 нм) молекул асфальтенов [5,9,11]. Молекулы смол либо связываются в «защитных оболочках» этих нанокластеров, предотвращая их коагуляцию, либо находятся в свободном состоянии в непрерывной фазе раствора нефтяных остатков.

По рассматриваемой модели, для коллоидной структуры TP_1 , термодинамически равновесной при $T < 28^\circ\text{C}$ (кривые «I» на рис.1,2), характерно наиболее плотное заполнение «защитных оболочек» молекулами смол. «Защитные оболочки» создают эффективный потенциальный барьер, препятствующий прямому взаимодействию нанокластеров асфальтенов в этом температурном интервале. Возникновение при $T \approx 28^\circ\text{C}$ новой равновесной структуры TP_2 связано с существенными изменениями (фазовыми переходами) в строении упомянутых защитных оболочек. При этом происходит термически

активированное «вытеснение» связанных молекул смол в непрерывную фазу раствора нефтяных остатков, что приводит к снижению антикоагуляционного действия защитных оболочек асфальтовых микрочастиц. В результате, при $T \geq 28^{\circ}\text{C}$, появляется возможность непосредственного взаимодействия между нанокластерами асфальтенов и ассоциации их в более крупные коллоидные агрегаты, что сопровождается «вытеснением» в раствор новых молекул смол и возрастанием массы осадка (рис.1). При дальнейшем повышении температуры сказывается конкуренция между процессами ассоциации и процессами термического диспергирования образующихся коллоидных агрегатов. Начиная с $36-40^{\circ}\text{C}$, процессы термической деструкции становятся доминирующими, на что указывает прекращение роста массы осадка на рис.1.

Формирование долгоживущих метастабильных состояний $(TP_2)_{\text{meta}}$ при повторном понижении температуры можно объяснить возникновением нового потенциального барьера в коллоидной структуре САВ. В этих условиях переход к равновесной структуре TP_1 путем обратного проникновения молекул смол в «защитные слои» крайне затруднен из-за наличия прямых контактов нанокластеров асфальтенов в образовавшихся крупных коллоидных агрегатах. Молекулы смол, теряющие подвижность, лишь слабо связываются на внешних поверхностях этих агрегатов. Из-за принципиального изменения молекулярной структуры в дисперсной фазе, возврат к характеристикам термодинамического равновесия наблюдается лишь в виде отдельных флуктуаций при температурах ниже 18°C (рис.1).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что для процессов преобразования дисперсной фазы нефтяных остатков может быть характерен не термодинамический, а кинетический контроль. Преобладание кинетического контроля и возникновение долгоживущих метастабильных состояний обусловлено наличием потенциальных барьеров, связанных с необходимостью разрыва межмолекулярных связей в коллоидной системе САВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поконова Ю.В., Олейник М.С. – *ХТТМ*, 2001, №1, с. 32-34.
2. Поконова Ю.В., Спейт Дж. *Использование нефтяных остатков*. С.-Петербург, ИК «Синтез». 1992. – 291 с.
3. Сергиенко С.Г., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. *Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти*. М., Наука, 1979. – 269 с.
4. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. – *ХТТМ*, 1999, № 6, с. 32-34.
5. *Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Eliseev D.Yu. - Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2001, V. 30, № 3-4, p. 199-211.
6. *Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. – Fuel*, 2003, V. 82, № 7, p. 817–823.
7. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. - *Наука и технология углеводородов*, 2000, № 1, с. 52-56.
8. Евдокимов И.Н., Елисеев Д.Ю., Елисеев Н.Ю. - *ХТТМ*, 2002, No 3, с.26-29.
9. *Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Eliseev D.Yu - Fluid Phase Equilibria*, 2003, V. 212, № 1-2, p. 269-278.
10. Фролов Ю.Г. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы*. М., Химия, 1989. – 464 с.
11. *Priyanto S., Mansoori G. A., Suwono A. - Chemical Engineering Science*, 2001, V.56, p.6933–6939.

Рисунок 1.

Влияние температуры на массу отложений из растворов нефтяных остатков с различными состояниями дисперсной фазы : (1) – до прогрева выше 28°C , (2) – после прогрева выше 28°C .

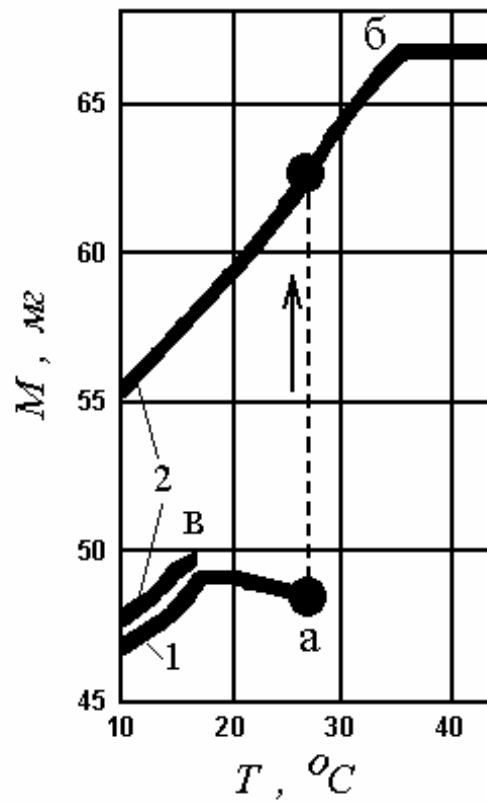


Рисунок 2.

Влияние температуры на динамическую вязкость растворов нефтяных остатков с различными состояниями дисперсной фазы (обозначения кривых – как на рис.1).

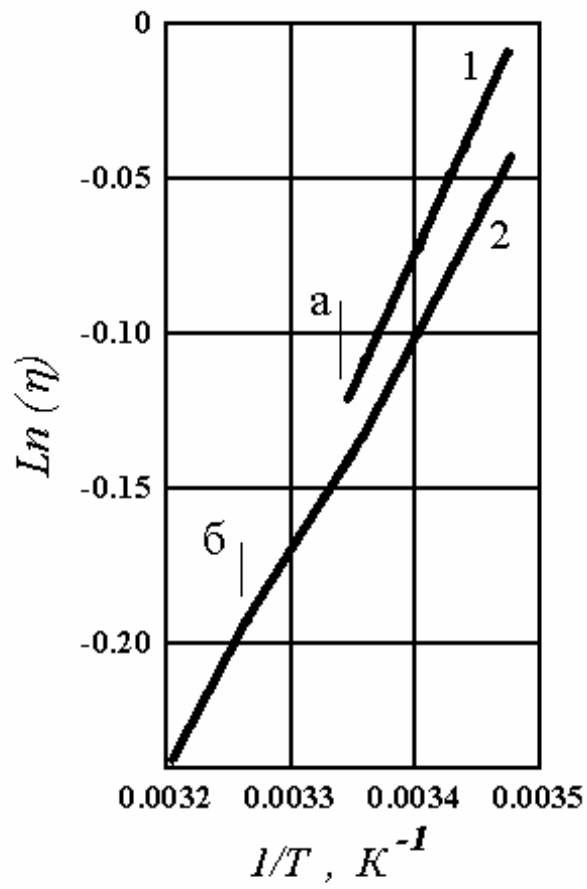


Рисунок 3.

Температурная зависимость величины ККМ асфальтенов по данным работы [11] (кривая «А») и производная от этой зависимости по температуре (кривая «В»).

