

## **Коллоидные наносистемы в нефтяных средах**

Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю., Уланцев А.Д.  
РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина

Известно, что практически все виды природного углеводородного сырья, а также различные нефтепродукты относятся к нефтяным дисперсным средам (НДС), причем определяющую роль в формировании дисперсной фазы играют асфальтены [1,2]. Так, проведенные нами ранее эксперименты показали, что физико-химические процессы с участием асфальтенов могут быть причиной резких изменений таких технологически важных свойств НДС как скорость отложения осадков [3], вязкость [4] и т.п. Одной из особенностей НДС является то, что в этих средах асфальтены практически никогда не присутствуют в виде отдельных молекул, а группы молекул формируют более крупные устойчивые частицы с размерами 3-5 нм [1,2]. По современной терминологии, подобные объекты принято называть наночастицами или молекулярными нанокластерами (МНК).

По определению [5,6], нанокластеры - системы конечного числа связанных молекул, фундаментально отличающихся от объемных коллоидных частиц наличием так называемых магических чисел. Параметры обычных микрочастиц являются монотонными функциями числа содержащихся в них молекул, а параметры МНК имеют экстремумы при магических числах молекул, соответствующих устойчивым (заполненным) конфигурациям кластеров. МНК с магическим числом молекул обладает более высокими значениями энергии связи, потенциала ионизации, электронного сродства, чем МНК с числом молекул, большим или меньшим на единицу. Имеющиеся сведения о составе и характеристиках НДС [1,2] позволяют сделать вывод, что для МНК асфальтенов основное магическое число равно, по-видимому, четырем или пяти. Отметим, что недавно обнаружено [7] наличие магического числа, равного пяти, и у нанокластеров

молекул воды – часто присутствующего компонента промышленных НДС.

Интерес к изучению нанокластеров в последние годы резко возрос в связи с проблемами создания на их основе так называемых наносистем и наноматериалов различных типов – газов, жидкостей, твердых тел, тонкопленочных и коллоидных систем [8,9].. Специфика наноматериалов проявляется наиболее ярко, если размер содержащихся в них кластеров не превышает 10 нм [8], что характерно, в частности, для МНК асфальтенов.

В данной работе приведены некоторые результаты моделирования дисперсной фазы нефтяных сред как коллоидной наносистемы асфальтеновых МНК. Использование подобного подхода позволяет надеяться на получение новых сведений о фундаментальных свойствах НДС, так как с модельной точки зрения наносистемы представляют собой особое состояние вещества. В частности, в отличие от обычных сред, они являются макроскопическими ансамблями МНК, а не ансамблями отдельных молекул. Поэтому, для описания свойств наносистем можно не учитывать тонкие детали разнообразных межмолекулярных взаимодействий, а ограничиться учетом парных взаимодействий МНК, более однородных по своим параметрам.

К сожалению, потенциалы взаимодействия асфальтеновых МНК все еще недостаточно хорошо изучены [1,10]. Экспериментально наблюдаемая склонность к самоассоциации МНК в нефтяных средах, указывает на существование между отдельными МНК дальнедействующих взаимодействий, энергия которых может превышать энергию теплового движения. Известные попытки описания соответствующих парных потенциалов взаимодействия являются по большей части феноменологическими. Так, иногда представляют зависимость потенциала  $U$  от расстояния между МНК  $r$  в виде многочленного экспоненциально-степенного ряда [10] :

$$U(r) = k_{01} \exp(-k_{02} r) \pm k_1 r^{-1} \pm k_2 r^{-2} \pm k_3 r^{-3} \pm k_4 r^{-4} \pm k_5 r^{-5} \pm k_6 r^{-6} \dots \dots (1)$$

Наличие большого числа подгоночных параметров  $k$  при неясности их физической интерпретации делает весьма затруднительным анализ подобных усложненных моделей и предсказание физических эффектов в

рассматриваемых системах. В то же время, при экспериментальном изучении НДС, содержащих асфальтены, были получены сведения о том, что отдельные типы парного взаимодействия могут иметь доминирующий характер. Так, обнаружено [2,11], что асфальтеновые МНК имеют большие дипольные моменты (до 15 Д), наличие которых коррелирует с повышенным содержанием в молекулах асфальтенов функциональных групп, включающих гетероатомы (S,N,O), а также атомы металлов. По имеющимся сведениям [12], в большинстве НДС при обычных условиях асфальтеновые МНК не обладают нескомпенсированными электрическими зарядами. Поэтому, при отсутствии кулоновских сил, парное диполь-дипольное взаимодействие должно быть доминирующим фактором, определяющим особенности ассоциации МНК в более сложные коллоидные структуры.

В использованной нами расчетной модели были сделаны следующие упрощающие предположения: 1) пренебрежимо малы эффекты, обусловленные тепловым движением и поверхностной активностью (поверхностной энергией) МНК; 2) все МНК имеют форму сфер одинакового радиуса, в центрах которых сосредоточены дипольные моменты (т.е. распределения зарядов, образующих диполи, симметричны относительно центров); 3) ассоциация МНК в более крупные структуры определяется только парными диполь-дипольными взаимодействиями, энергия которых  $E_{ij}$  при заданном расстоянии между центрами МНК  $r_{ij}$  зависит от взаимной ориентации соответствующих диполей [13]:

$$E_{ij} = k \left[ -\frac{3(\vec{p}_i \vec{r}_{ij})(\vec{p}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} + \frac{(\vec{p}_i \vec{p}_j)}{r_{ij}^3} \right] \quad (2)$$

где  $k=1/(4\pi\epsilon_0)$  в системе СИ и  $k=1$  в системе СГСЭ,  $\vec{p}_i, \vec{p}_j$  - дипольные моменты МНК.

В рамках данной модели рассмотрены наиболее устойчивые конфигурации коллоидных структур с различным числом  $N$  объединяющихся МНК. На рисунке 1 показаны основные формы подобных структур для случая малых диполей, когда расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов  $d$  мало по сравнению с радиусом МНК  $R$ .

В простейшей структуре, димере ( $N=2$ ), энергия взаимодействия МНК с одинаковыми радиусами  $R$  и дипольными моментами  $p$  определяется расстоянием между центрами МНК ( $2R$ ), ориентацией дипольных моментов по отношению к оси димера (азимутальные углы  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$ ) и взаимной ориентацией диполей (полярный угол  $\Phi$ ):

$$E_{12} = \frac{kp^2}{(2R)^3} [-2 \cos \Theta_1 \cos \Theta_2 + \sin \Theta_1 \sin \Theta_2 \cos \Phi]; \quad (3)$$

Минимум функции  $E_{12}(\Theta_1, \Theta_2, \Phi)$  можно найти, приравняв нулю частные производные по всем угловым переменным. Для сферических МНК этот минимум (т.е. наиболее устойчивая конфигурация димера) наблюдается при расположении диполей вдоль оси димера (рис.1А). Соответствующая минимальная энергия взаимодействия пары МНК (энергия связи димера):

$$W_2 = -kp^2/4R^3 = -0,25 C_0, \quad (4)$$

Здесь  $C_0 = kp^2/R^3$  - постоянная, определяемая параметрами отдельного МНК. Подставляя численные значения  $p = 10-15$  Д,  $R = 1,5-2$  нм, получаем:  $C_0 = (6,0-26,8) \cdot 10^{-19}$  Дж,  $W_2 = - (1,25-6,67) \cdot 10^{-19}$  Дж =  $-(0,78-4,17)$  эВ, или в мольных единицах  $(W_2)_m = 7,53 \cdot 10^4 - 4,02 \cdot 10^5$  Дж/моль =  $(1,80-9,62) \cdot 10^4$  кал/моль. Для сравнения, при комнатной температуре (293 К) характерная энергия теплового движения составляет  $4,04 \cdot 10^{-21}$  Дж ( $2,52 \cdot 10^2$  эВ), что значительно меньше энергии связи МНК. Тем самым подтверждается допустимость пренебрежения тепловым движением в использованной модели.

Для тримеров ( $N=3$ ) возможно существование двух различных пространственных конфигураций. В конфигурации рис.1А минимальная энергия взаимодействия  $(W_3)_c = -0,531 C_0$  достигается при «стержневой», параллельной ориентации дипольных моментов. В конфигурации рис.1В минимуму энергии  $(W_3)_k = -0,469 C_0$  соответствует специфическое «кольцевое» расположение диполей. Таким образом, в рассматриваемой модели энергетически более вероятной оказывается «стержневая» структура

тримера.

Для  $N=4$  «стержневой» конфигурации с параллельными диполями (рис.1А) соответствует энергия  $(W_4)_C = -0,822 C_0$ . Энергетически наиболее выгодной становится «кольцевая» конфигурация диполей с энергией  $(W_4)_K = -0,838 C_0$  при расположении МНК на плоскости по углам квадрата (рис.1В). Другие плоские структуры (например, плотная упаковка сфер - рис.1С) при любой взаимной ориентации диполей энергетически менее выгодны. Аналогично, все объемные конфигурации с  $N=4$  значительно уступают по энергии как «кольцевой», так и «стержневой» структурам. Например, в объемной структуре с плотной упаковкой сфер (тетраэдр) минимальная энергия  $(W_4)_{об} = -0,531 C_0$  совпадает с энергией «кольцевого» тримера. Слабая устойчивость объемной структуры объясняется тем, что при формировании тетраэдра четвертый МНК присоединяется к устойчивой «кольцевой» конфигурации с  $N=3$  (рис.1В), занимая положение, где напряженность электрического поля тримера равна нулю и диполь-дипольные связи отсутствуют.

Для  $N=5$  объемная плотная упаковка МНК (сдвоенный тетраэдр) имеет минимальную энергию  $(W_5)_{об} = -0,928 C_0$ . И в этом случае все объемные упаковки и плотная упаковка на плоскости (рис.1С) значительно уступают по энергии «стержневой» структуре с  $(W_5)_C = -1,116 C_0$  (рис.1А) и, тем более, наиболее выгодной «кольцевой» конфигурации с  $(W_5)_K = -1,196 C_0$  (рис.1В).

В приближении малых диполей «кольцевые» структуры продолжают оставаться наиболее устойчивыми и при дальнейшем увеличении количества  $N$  объединяющихся МНК. На рисунке 2 показано влияние числа  $N$  на величину приведенной энергии  $W/C_0$  для «кольцевой» структуры (кривая В) и для следующей по степени устойчивости «стержневой» конфигурации МНК (кривая А). Хорошо видно, как с ростом  $N$  возрастает энергетическое преимущество «кольцевых» структур.

Как показывает более детальный анализ, относительная устойчивость «кольцевой» и «стержневой» структур зависит от особенностей реального распределения зарядовой плотности в исходных сферических МНК радиуса  $R$ , т.е. от размеров диполя  $d$ . Влияние относительного размера диполя  $d/R$  на приведенные энергии  $W/C_0$  двух упомянутых структур показано на рисунке 3 для случая  $N=4$ . Видно, что «кольцевая» конфигурация (кривая В) наиболее

устойчива лишь при малых размерах диполя (когда  $0 < d/R < 0.33$ ). Если размеры диполей возрастают, то быстро увеличивается энергетическое преимущество «стержневых» структур (кривая А).

Таким образом, согласно использованной модели, в системе асфальтовых МНК с ориентационным диполь-дипольным взаимодействием предпочтительно формируются лишь некоторые специфические коллоидные структуры - «стержневые» и «кольцевые» с характерной формой, хорошо выраженной при большом числе объединяющихся МНК (рис.4). Судя по опубликованным данным [1,2,10], наличие подобных коллоидных структур до сих пор практически не учитывалось при моделировании свойств дисперсной фазы нефтяных систем. Примечательное свойство «стержневых» и «кольцевых» структур - пониженная размерность. С точки зрения геометрии расположения составляющих их МНК, обе структуры являются одномерными с координационным числом (числом ближайших соседей), равным двум. Относительно небольшие различия в энергиях этих структур обусловлены тем, что у МНК на концах незамкнутого «стержня» (рис.4А) имеется лишь по одному соседу, а полноправное участие во взаимодействии всех МНК замкнутого «кольца» (рис.4В) не полностью компенсирует проигрыш в энергии из-за нарушения параллельности дипольных моментов. Проведенные расчеты показали, что по сравнению с одномерными, энергетически гораздо менее выгодны двумерные, «дисковые» структуры (рис. 4С), рассматривавшиеся как элементы коллоидных систем в отдельных публикациях [14]. В подобных «дисках», в зависимости от способа упаковки МНК, координационное число может увеличиваться до шести. В наиболее распространенных описаниях свойств НДС коллоидные ассоциаты обычно считают трехмерными квазисферическими структурами [1,2,10], где (при условии плотной упаковки МНК) координационное число возрастает до двенадцати. В рассмотренной же модели формирование подобных объемных структур наименее вероятно с энергетической точки зрения.

Необходимо отметить, что в настоящее время отсутствуют прямые экспериментальные доказательства наличия в НДС устойчивых одномерных коллоидных структур. Тем не менее, подробные измерения вязкости жидких сред, содержащих асфальтены [4], показали, что фактор формы частиц

среды может возрастать до 6-6,5, что указывает на значительную вытянутость этих частиц по сравнению со сферическими, характеризуемыми фактором формы, равным 2,5. В пользу результатов рассмотренной модели могут свидетельствовать и данные работы [15], где обнаружено, что в пленочных наносистемах, собранных из кластеров углерода и кремния, формируется большое количество «кольцевых» структур из внедренных кластеров при условии, что размеры кластеров лежат в некотором определенном интервале.

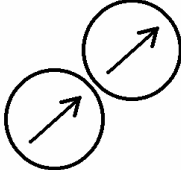
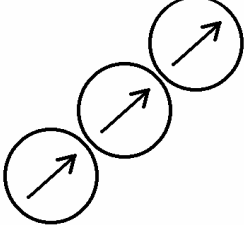
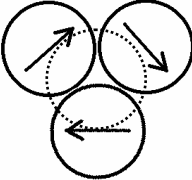
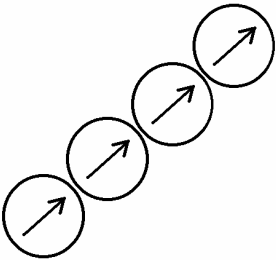
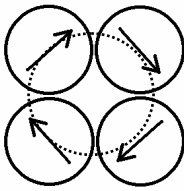
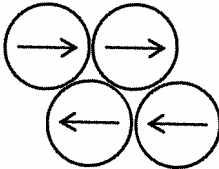
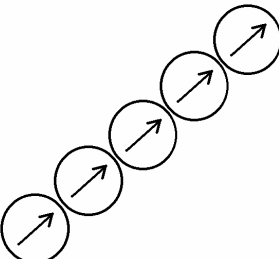
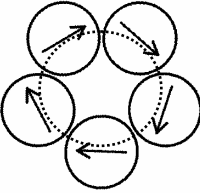
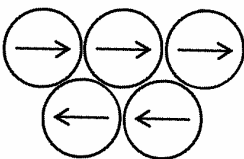
Таким образом, использованная модель, несмотря на ряд упрощающих предположений, приводит к ряду важных качественных выводов об особенностях возможного поведения коллоидных структур, формируемых асфальтовыми МНК в реальных НДС. Наиболее существенным представляется вывод о повышенной устойчивости одномерных структур - «стержневых» и «кольцевых» конфигураций. Планируемое развитие модели предполагает, прежде всего, учет влияния температуры на величину среднего размера ансамблей одномерных структур МНК. Кроме того, предполагается рассмотрение роли короткодействующих поверхностных взаимодействий между соприкасающимися МНК, способных повысить устойчивость двумерных и трехмерных структур с более высокими значениями координационных чисел.

*Литература*

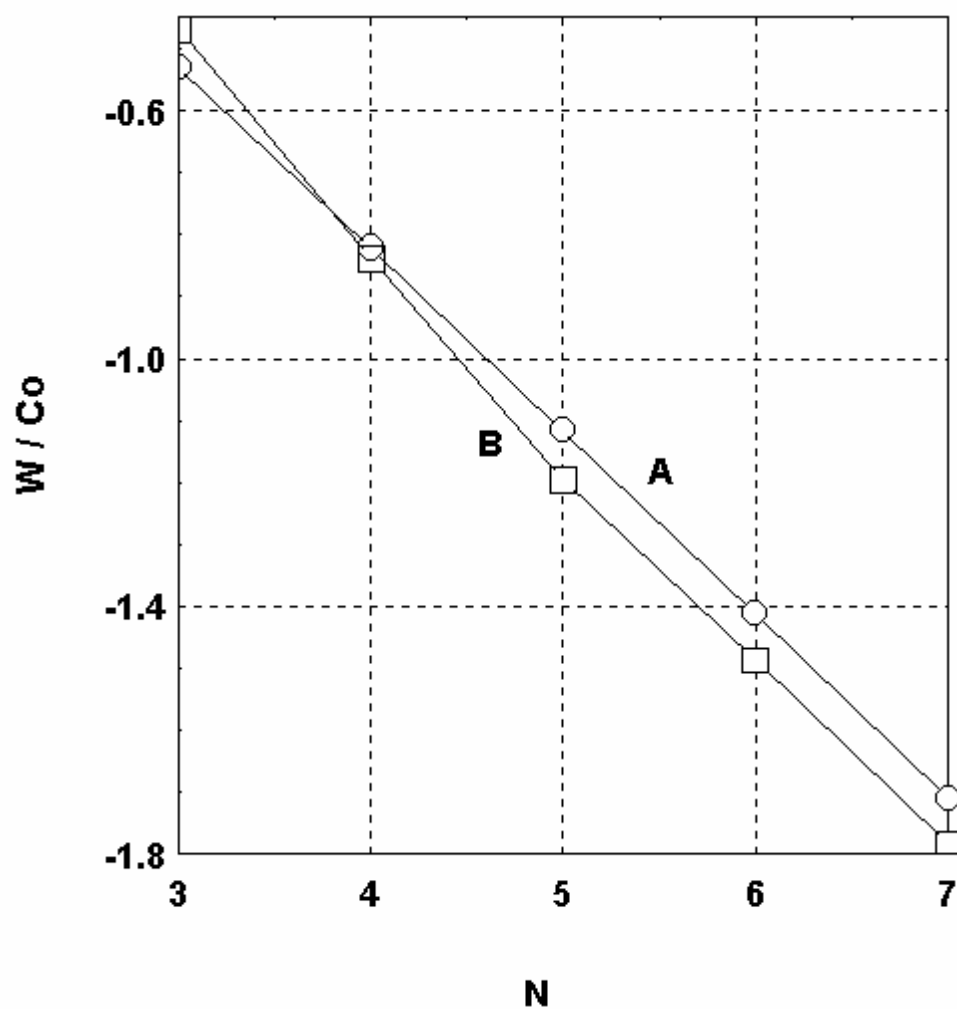
1. Сергиенко С.Г., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти.- М.: Наука, 1979. – 269 с.
2. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. - М.: Химия, 1998. – 448 с.
3. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. // Наука и технология углеводородов. – 2000. - №.1(8). - С. 52-56.
4. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. // ХТТМ. – 1999. - № 6. – С. 32-34.
5. Смирнов Б.М. // Успехи Физических Наук. – 1997 - Т. 167. - № 10. - С. 1169 – 1200.
6. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. - М.: Наука, 1986.
7. Дроздов С.В., Востриков А.А. // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26. - Вып. 9. - С.81-86.
8. Гусев А.И. // Успехи Физических Наук. – 1998. - Т. 168. - № 1. - С. 55 – 83.
9. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. - М.: Энергоатомиздат, 1984.
10. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск : Наука, 1995. – 188 с.
11. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. - Л.: Изд. ЛГУ, 1980. -172 с.
12. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. // Наука и технология углеводородов. – 2000. (в печати).
13. Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул. – М.: Изд. АН СССР, 1946. – С. 271-275.
14. Herzog P., Tehoubar D., Espinat D. // Fuel. – 1988. – V.67. – No.2. – P.245-250.
15. Peres A. et. al.// J. Phys. D. - 1997. - V.30. - P.709-717.



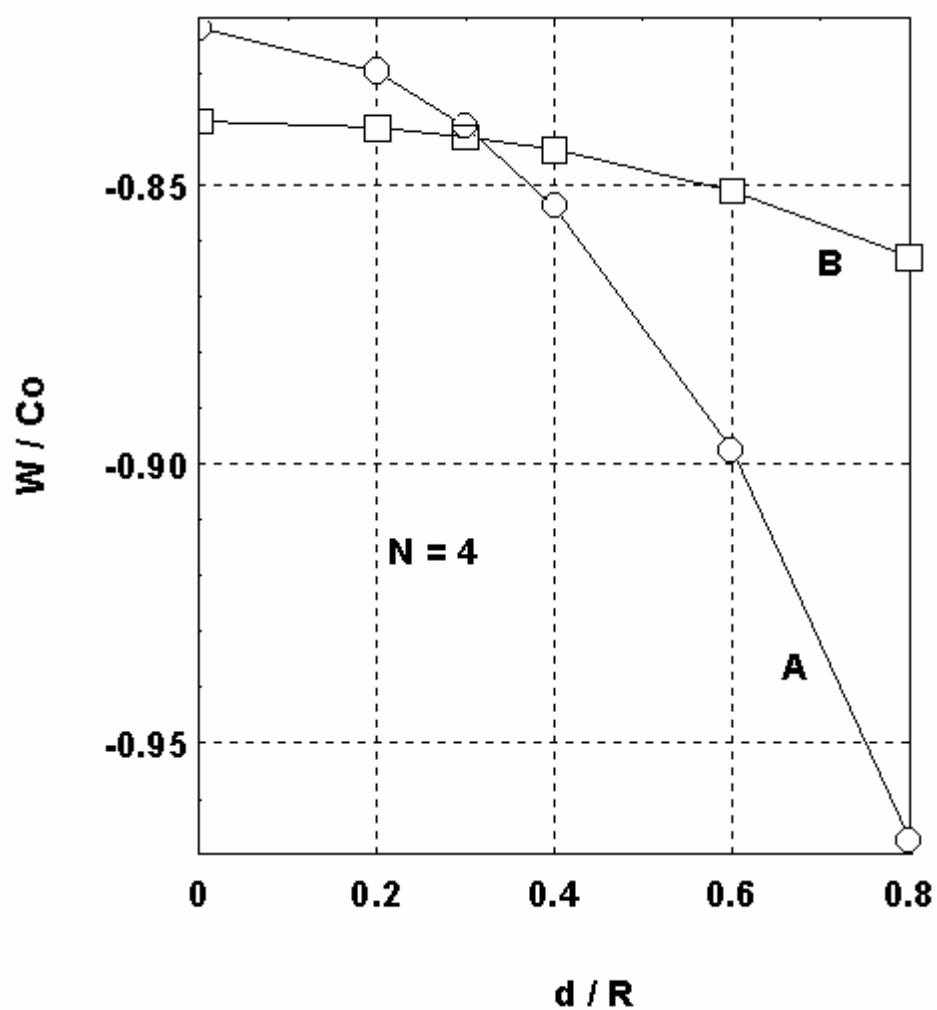
**Рис. 1.** Основные формы наиболее устойчивых коллоидных структур с различным числом  $N$  асфальтовых МНК при наличии ориентационного диполь-дипольного взаимодействия.

N	A	B	C
2			
3			
4			
5			

**Рис. 2.** Влияние числа асфальтовых МНК  $N$  на приведенную энергию диполь-дипольного взаимодействия  $W/Co$  в одномерных коллоидных структурах.



**Рис. 3.** Влияние относительных размеров диполей  $d/R$  в системе четырех асфальтовых МНК на приведенную энергию диполь-дипольного взаимодействия  $W/C_0$  для одномерных коллоидных структур.



**Рис. 4.** Характерные формы крупных коллоидных структур, образуемых асфальтовыми МНК : А) «стержень», В) «кольцо», С) «диск».

