

УДК 541.1

СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОЧАСТИЦ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ

М.Ю. Долomatов, С.А. Шуткова, С.В. Дезорцев

Уфимская государственная академия экономики и сервиса, e-mail: dolomatov@gmail.com

Статья поступила 25 апреля 2011 г.

С доработки — 28 октября 2011 г.

Неэмпирическим методом RHF/3-21G** и методом молекулярной механики MM+ рассчитаны структурно-химические параметры молекулярных наночастиц нефтяных асфальтенов. Установлен непланарный чашеобразный характер нефтеноароматических колец. Значения двугранных углов α_1 между плоскостями ароматических и нефтеновых колец, рассчитанные методом RHF/3-21G**, находятся в интервале 156—163°. Значения двугранных углов α_2 , рассчитанные методом молекулярной механики, — в интервале 156—164°.

Ключевые слова: нефтяные асфальтены, наночастицы, непланарная структура формы "чаша", молекулы асфальтенов.

ВВЕДЕНИЕ

Высокомолекулярные групповые компоненты нефти — асфальтены — были выделены в 1837 г. Бусенгольтом из природных асфальтов. Средний элементный состав асфальтенов (%): С 82±3, Н 8,1±0,7, О 5, N 2—19, V, Ni 0,01—0,02 [1, 2]. Отношение С/Н_{атомн} для асфальтенов из нефтей и тяжелых нефтяных остатков примерно постоянно — 0,85—0,95 (за редким исключением). Кроме того, в асфальтенах имеются микроколичества Fe, Ca, Mg, Cu. Все металлы, находящиеся в нефтях, концентрируются в смолах и асфальтенах. Было установлено, что количество ванадия зависит от содержания серы и с ее увеличением возрастает. Условно состав асфальтенов можно выразить химической формулой C_nH_yO_zN_kV(Ni)_r.

Структура асфальтенов полярная, по данным электрометрии имеет дипольный момент до 4 Д. Асфальтены и смолы отличаются высоким парамагнетизмом до 10¹⁹—10²⁰ спин/г, что свидетельствует о наличии в структуре стабильных свободнорадикальных фрагментов: в среднем на 100—10 молекул асфальтенов приходится один свободный радикал.

Согласно последним исследованиям [3], асфальтены в области концентраций в растворе толуола ниже 0,1 г/л образуют наночастицы в виде отдельных нефтеноароматических плоских конденсированных структур, имеющих боковые алкильные заместители с молекулярными массами от 400 до 1200 а.е.м. Так, методы масс-спектрометрии и полевой ионизации дают среднее значение 800 а.е.м. [4], масс-спектрометрия ион-циклотронного резонанса с Фурье преобразованием — от 300 до 1400 а.е.м. [5], масс-спектрометрия с фотоионизацией — от 400 до 1200 а.е.м. [6]; метод масс-спектрометрии с лазерной десорбцией — от 800 до 1000 а.е.м. [7]. Следует отметить, что метод электронной абсорбционной спектроскопии дает значение средней числовой молекулярной массы от 600 до 1200 а.е.м. Вместе с тем элементный анализ показывает, что отношение С/Н изменяется в пределах 1:1,2, а данные ЯМР спектров свидетельствуют о том, что асфальтены имеют в своем составе 4—6 бензольных колец [8, 9]. По Йену, возможно образование так называемых кристаллитов асфальтенов, которые представляют собой графитоподобные пачки из нескольких наночастиц асфальтенов [10, 11]. Однако критиче-

ский анализ данных малоуглового рентгеновского рассеяния свидетельствует, что такие кристаллиты составляют не более 3—4 % от массы асфальтенов [8].

Таким образом, закономерности образования кристаллитов и ассоциатов из наночастиц остаются не вполне изученными. Понятно, что если молекулы имеют неправильную, "ломаную" структуру, то плотная упаковка и, следовательно, образование правильных кристаллитов не представляются возможными.

Цель данной работы — исследование химической структуры наночастиц нефтяных асфальтенов. Задачей исследования является расчет параметров молекулярной структуры наночастиц асфальтенов неэмпирическим методом RHF/3-21G** и методом молекулярной механики MM+.

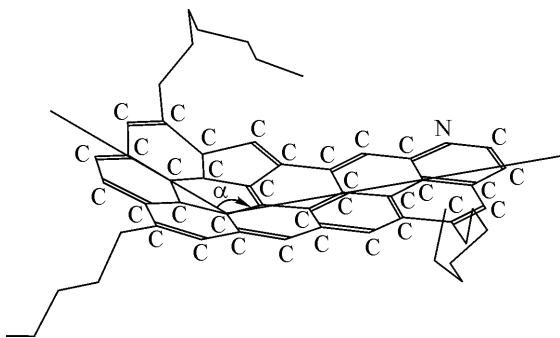
МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В качестве молекулярных фрагментов асфальтенов использовали структуры с различным соотношением ароматических и нафтеновых колец. Молекулярные массы структур находятся в интервале от 731 до 780 а.е.м., отношение C/H = 8,45—9,28. В соответствии с данными химического анализа предполагается наличие атомов азота и кислорода. Для учета гетероатомов рассматривали структуры, содержащие пиридиновые кольца и боковые кислородсодержащие функциональные группы [11]. Соответствующие структуры приведены в табл. 1.

Для квантово-химических расчетов использовали неэмпирический метод квантовой химии Хартри—Фока RHF/3-21G** с полной оптимизацией геометрии, в котором слэтеровские орбитали аппроксимируются набором трех примитивных Гауссовых волновых функций, включая *d*-орбитали [12]. Кроме того, использовали метод молекулярной механики MM+, учитывающий все потенциалы парных взаимодействий атомов в органических молекулах. Расчеты проводили с использованием демонстрационной версии пакета HyperChem 8 на персональной ЭВМ типа IBM PC с четырехъядерным процессором Intel с частотой 2500 МГц. Среднее время расчетов составляет ~18—44 ч в зависимости от условий сходимости результатов самосогласования и величины градиентного шага в процессе оптимизации геометрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов приведены в табл. 1. Установлено, что полициклические молекулярные фрагменты (фрагменты 2, 3 и 5) имеют вогнутую форму (см. рисунок), похожую на чашу (структура — "чаша"). Измеренные значения двугранных углов α_1 между виртуальными плоскостями ароматических и нафтеновых колец находятся в интервале 156—163° (см. табл. 1). При этом алкильные группы, замещающие водород в ароматических кольцах по периферии, существенно непланарны плоскости ароматических колец. Значения двугранных углов между виртуальной плоскостью алкильной группы и плоскостью ароматического кольца находятся в интервале от 85 до 126°, что несколько отличается от тетраэдрической структуры, характерной для *sp*³-гибридизации. Молекулярные фрагменты с большим количеством нафтеновых колец (фрагменты 1 и 4) имеют неправильную, непланарную "ломаную" структуру относительно плоскости бензольных колец. Средние значения двугранных углов α_1 между плоскостью нафтенового кольца и плоскостью ароматических колец в таких молекулах имеют различные значения (153 и 139°, см. табл. 1).



чения (153 и 139°, см. табл. 1).

Расчет двугранных углов методом молекулярной механики приводит к следующим результатам. Так, значения двугранных углов α_2 между виртуальными плоскостями ароматических и нафтеновых колец находятся в интервале 156—164° (см. табл. 1). Средние значения двугранных углов

Вогнутая структура молекулярного фрагмента 2 чашеобразной формы

Т а б л и ц а 1

Структуры наночастиц асфальтенов

№ п/п	Модельное вещество	Молекулярная масса, а.е.м.	C/H	ПИ, эВ	СЭ, эВ	Дипольный момент, Д	Двугранный угол α_1 , град.	Двугранный угол α_2 , град.
1		737	8,45	6,58	0,98	2,48	153*	155*
2		731	9,18	6,91	1,10	1,92	156**	157**
3		780	9,28	6,75	1,02	2,09	156**	156**
4		724	8,53	6,48	1,03	1,42	139*	142*
5		736	9,00	6,79	0,94	1,25	163**	164**

* Среднее значение двугранного угла между плоскостью нафтенового кольца и плоскостью ароматических колец в молекулярном фрагменте.

** Значение двугранного угла α между виртуальными плоскостями ароматических и нафтеновых колец.

Примечание. α_1 — значение двугранного угла, рассчитанного методом *ab initio* RHF/3-21G**. α_2 — значение двугранного угла, рассчитанного методом молекулярной механики MM+.

α_2 между плоскостью нафтенового кольца и плоскостью ароматических колец в таких молекулах имеют различные значения (155 и 142°, см. табл. 1).

Указанные особенности структуры свидетельствуют о том, что плотная упаковка нафтеноароматических алкилзамещенных наночастиц асфальтенов в упорядоченные "йеновские" кристаллиты в принципе невозможна и наиболее вероятна аморфная, неупорядоченная структура кластеров из наночастиц асфальтенов.

Значения дипольных моментов находятся в интервале от 1,25 до 2,48 Д, что согласуется с данными работы.

Т а б л и ц а 2

Калибровочные расчеты потенциалов ионизации

Соединение	ПИ (<i>ab initio</i>), эВ	ПИ (эксп.), эВ	Абсолютная погрешность Δ , эВ
Бензол	9,24	9,19	0,05
Нафталин	8,12	8,14	0,02
Антрацен	7,38	7,47	0,09
Тетрацен	7,00	7,03	0,03
Перилен	7,03	7,17	0,14

Т а б л и ц а 3

Калибровочные расчеты сродства к электрону

Соединение	СЭ (<i>ab initio</i>), эВ	СЭ (эксп.), эВ	Абсолютная погрешность Δ , эВ
Нафталин	0,15	0,15	0,00
Антрацен	0,56	0,59	0,03
Пирен	0,56	0,63	0,07
Тетрацен	0,88	0,89	0,01
Пицен	0,49	0,48	0,01
Пентафен	0,60	0,59	0,01
Флуорентен	0,63	0,65	0,02

Проведены оценки значений ПИ и СЭ, характеризующие донорно-акцепторные свойства асфальтенов. С этой целью использованы установленные ранее корреляции между энергиями занятых и свободных орбиталей и экспериментальными значениями потенциала ионизации (ФЭС) и сродства к электрону (полярография) для ароматических органических молекул [13].

$PI = A_1 \cdot E_{ВЗМО} + A_2$, где ПИ — экспериментальное значение потенциала ионизации; $E_{ВЗМО}$ — рассчитанное значение энергии высшей занятой молекулярной орбитали методом *ab initio* RHF/3-21G**; $A_1 = 0,83$ и $A_2 = 1,51$ эВ.

$SE = A_3 \cdot E_{НСМО} + A_4$, где СЭ — экспериментальное значение сродства к электрону; $E_{НСМО}$ — рассчитанное значение энергии низшей свободной молекулярной орбитали методом *ab initio* RHF/3-21G**; $A_3 = -0,46$ и $A_4 = 1,45$ эВ.

Таким образом, потенциалы ионизации молекулярных наночастиц нефтяных асфальтенов находятся в диапазоне от 6,48 до 6,91 эВ, а сродства к электрону — в диапазоне от 0,94 до 1,10 эВ (см. табл. 1), что свидетельствует о возможности формирования комплексов с переносом заряда в процессе межмолекулярного взаимодействия, приводящего к ассоциации асфальтенов.

Значения дипольных моментов находятся в интервале от 1,25 до 2,48 Д, что согласуется с экспериментальными данными.

Проведены калибровочные расчеты, оценивающие достоверность используемого метода расчета потенциалов ионизации и сродства к электрону. Данные калибровочных расчетов значений ПИ и СЭ некоторых углеводородов приведены в табл. 2 и 3. Среднее значение абсолютной погрешности расчета потенциалов ионизации составляет 0,07 эВ, для сродства к электрону — 0,02 эВ. Полученные данные свидетельствуют об адекватности метода *ab initio* RHF/3-21G** для расчета электронных характеристик молекулярных частиц нефтяных асфальтенов.

ВЫВОДЫ

Таким образом, молекулярные нафтоароматические наночастицы асфальтенов обладают непланарной структурой типа "чаша", что затрудняет их самоорганизацию в упорядоченные "йеновские" кристаллиты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mullins O., Betancourt S., Cribbs M., Creek J., Dubost F., Andrews A., Venkatarmanan L. // Energy & Fuels. – 2007. – 21. – P. 2785.
2. Priyanto S., Mansoori G.A., Suwono A. // Chem. Eng. Science. – 2001. – 56. – P. 6933.
3. Акбарзаде К., Хамами А., Маллинс О. и др. // Нефтегазовое обозрение. – 2007. – Июнь. – С. 28.
4. Boduszynski M.W. // Chemistry of Asphaltenes. – Washington: American Chemical Society, 1981. – P. 119 – 135.
5. Rodgers R.P., Marshall A.G. Petroleomics, Asphaltenes, Heavy Oils and Petrolemics. – New York: Cornell Univ., 2007. – P. 63.

6. *Merdrignac I., Desmazieres G., Terrie P., Delobet A., Laprevote O.* // Intern. Conf. Heavy Organics Deposition. – Mexico, 2004. – P. 265.
7. *Hortal A.R., Martmez-Haya B., Lobato M.D., Pedrosa M., Lago S.* // J. Mass Spectr. – 2006. – **41**, N 7. – P. 960.
8. *Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н.* Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: Наука, 1995.
9. *Groezin H., Mullins O.* // Energy & Fuels. – 2000. – **14**, N 3. – P. 677.
10. *Dickie J., Yen T.* // Analyt. Chem. – 1967. – **39**, N 14. – P. 1847.
11. *Поконова Ю.В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1980.
12. *Jensen F.* Introduction to Computational Chemistry. – New York: John Wiley&Sons, 2007.
13. *Доломатов М.Ю., Шуткова С.А., Дезорцев С.В.* // Башкир. хим. журн. – 2010. – **17**, № 3. – С. 213.