

Исследование молекулярной структуры нанокластеров нефтяных асфальтенов

© Шуткова¹⁺ Светлана Александровна, Доломатов^{2,3*} Михаил Юрьевич, Бахтизин² Рауф Загидович, Хайрудинов⁴ Ильдар Рашидович, Доломатова² Милана Михайловна и Ишниязов² Загир Загитович

¹ Кафедра теплоэнергетики и физики. Энергетический факультет. Башкирский государственный аграрный университет. ул. 50-летия Октября, 34. г. Уфа, 450001. Республика Башкортостан. Россия. Тел.: (347) 228-52-00. E-mail: Svetlana-Shutkova@yandex.ru

² Кафедра физической электроники и нанофизики. Физико-технический институт. Башкирский государственный университет. ул. 3. Валиди, 32. г. Уфа, 450074. Республика Башкортостан. Россия. Тел.: (347) 229-96-47. E-mail: dolomatov@mail.ru

³ Кафедра технологии нефти и газа. Технологический факультет. Уфимский государственный нефтяной технический университет. ул. Космонавтов, 1. г. Уфа, 450074. Республика Башкортостан. Россия. Тел.: (347) 243-15-35. E-mail: dolomatov@mail.ru

⁴ ГУП Институт нефтехимпереработки респ. Башкортостан. ул. Инициативная, 12. г. Уфа, 450065. Россия. Тел/факс: (347)242-25-11, (347)242-24-73. E-mail: inhp@inhp.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: нефтяные асфальтены, нанокластеры, метод молекулярной механики, потенциал ионизации, сродство к электрону, электронная феноменологическая спектроскопия.

Аннотация

Проведено исследование электронной и химической структуры нанокластеров, состоящих из молекулярных фрагментов нефтяных асфальтенов «континентального» типа. Объектами исследования являются асфальтены остатка термокрекинга и гудрона Западно-Сибирской нефти и асфальтены Западно-Сибирской нефти. Выделение и разделение асфальтенов было выполнено поэтапно с использованием изооктана и спиртобензольной смеси. Получены электронные абсорбционные спектры растворов асфальтенов Западно-Сибирской нефти в видимой и УФ-области (280-780 нм). Выполнена обработка спектров на ЭВМ и расчет эффективных потенциалов ионизации и сродства к электрону изучаемых объектов методом электронной феноменологической спектроскопии.

Рассчитанные значения эффективных потенциалов ионизации находятся в пределах от 5.56 до 5.86 эВ, сродства к электрону – от 1.68 до 1.91 эВ. Физико-химические свойства нефтяных асфальтенов определены по корреляциям спектр-свойство: значения среднечисловой молекулярной массы (от 2437 до 3884 а.е.м.), энергии активации вязкого течения (от 162.4 до 272.4 кДж/моль), концентрации углеродных парамагнитных центров (от 145.6 до 273.4 10^{18} спин/см³). Определена электронная структура молекулярных наночастиц нефтяных асфальтенов методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31+G*. По расчетным данным адиабатические первые потенциалы ионизации находятся в пределах от 6.07 до 7.39 эВ, сродство к электрону – от 0.88 до 1.22 эВ. Данные расчета подтверждают гипотезу о повышенной донорно-акцепторной способности асфальтосмолистых веществ. Проведено исследование структурных характеристик нанокластеров нефтяных асфальтенов с использованием метода молекулярной механики. Двугранный угол между виртуальными плоскостями алкильных колец и плоскости кольца находится в интервале от 108 до 158°. При этом алкильные группы, замещающие водород в ароматических кольцах по периферии, существенно непланарны плоскости нафтоароматических колец.

Подтверждена непланарность структуры нафтоароматических фрагментов кластеров. Двугранный угол между плоскостью нафтоароматического кольца и плоскостью ароматических колец в структурах наночастиц имеет различные значения, находясь в интервале от 161 до 168°. Расстояние h между виртуальными плоскостями нафтоароматических фрагментов нанокластера находится в интервале от 3.4 до 3.7 Å. Установлена возможность образования нанокластеров нефтяных асфальтенов, состоящих из нафтоароматических пластин. Результаты расчета показали, что значения энергии межмолекулярного взаимодействия молекулярных фрагментов находятся в пределах от 7 до 226 кДж/моль. Результаты реологических исследований свидетельствуют о высоких значениях энергии активации вязкого течения.