

Мұнайлы асфальтендердің құрылысын және тотықсыздандыру қабілетін квантты-химиялық зерттеу

Quantum-chemical study of petroleum asphaltene structure and regenerative ability

Пустолайкина И.А., Байкенов М.И., Кочегина Е.В.,
Халикова З.С., Әбсәт З.Б., Кәрімова Ә.Б.

Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: karimova_Ab@mail.ru)

В работе в рамках полуэмпирического приближения AM1, входящего в квантово-химический пакет Gaussian-2003, выполнены расчеты молекулы и радикалов нефтяного асфальтена. Определена геометрическая конфигурация расчетных структур. Визуализация частиц выполнена в графической оболочке GaussView. Выполнен анализ граничных орбиталей молекулы нефтяного асфальтена и его радикала. Оценены энергетические параметры расчетных структур. Показаны возможность и вероятный механизм образования атомарного водорода в расплаве смолисто-асфальтеновых веществ.

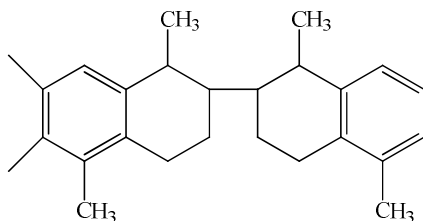
The author of the paper has calculated the petroleum asphaltene molecules and radicals within the framework of semiempirical approximation AM1, included in the quantum-chemical package Gaussian-2003. The geometric configuration of the calculated structures has been defined. Visualization of the particles was carried out in the graphical shell GaussView. The boundary orbitals of the petroleum asphaltene molecule and its radicals have been analyzed. The energy parameters of the calculated structures have been evaluated. The possibility and the probable mechanism of atomic hydrogen formation in the melt of resin-asphaltene substances have been shown.

Кендерді тотықсыздандыру мақсатында өнеркәсіптік тәжірибеде тек қана қатты және газ тәрізді тотықсыздандырғыштар қолданылады. Оларды қолдану кезінде бірқатар кемшіліктер орын алады. Мысалы, күйдіру өнеркәсіптік процестерінде тотықсыздандырғыш ретінде қолданылатын көмір мен кокс пештен тотықсыздандырғыштың жоғары мөлшерінің шығарылуымен, кеннің біркелкі емес тотықсыздануымен және тотықсыздандырғыштың үлкен шығынымен сипатталады [1]. Газ тәрізді тотықсыздандырғыштарды қолдану кезінде келесі кемшіліктер байқалады: кенмен аз уақытта түйісуі, жіктелмеген руданың төмен газ өткізгіштігі, кен қабатына газды беру күрделілігі [2].

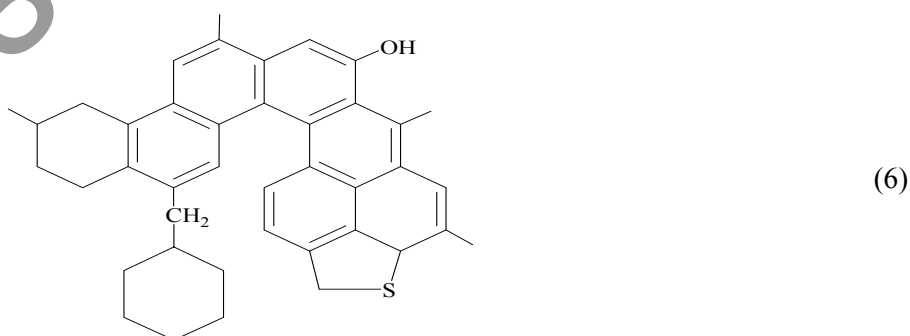
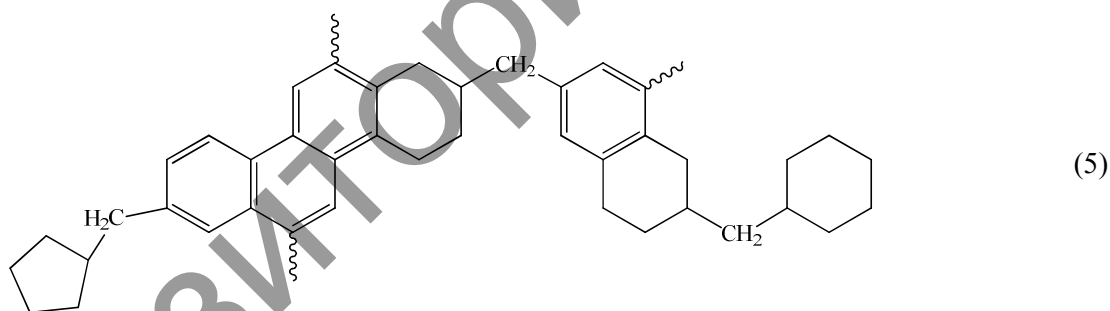
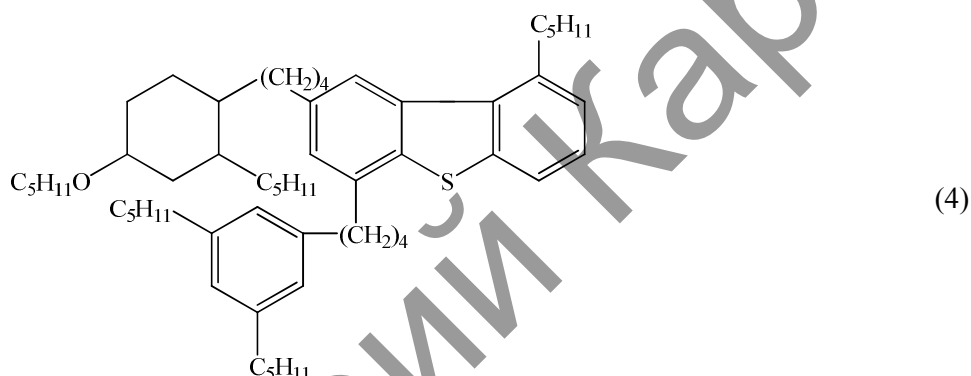
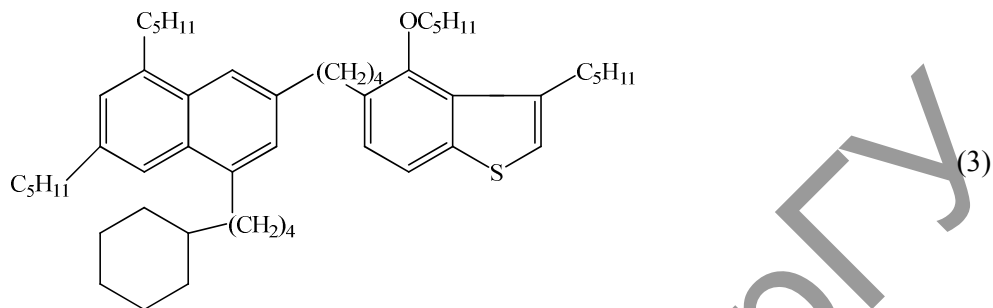
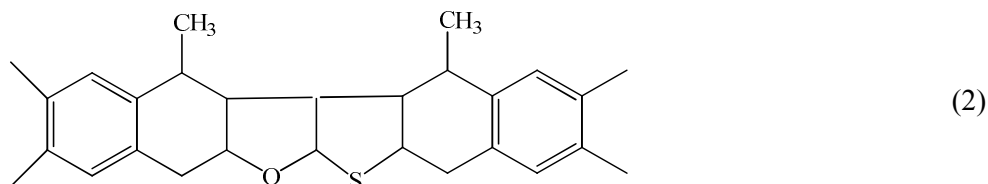
Сұйық көмірсутектер жоғары тотықсыздандырғыш қабілетіне ие, сондықтан кен материалдарын металлургиялық өндеуге термиялық дайындау процесінде қолданылуы мүмкін [3]. Экспериментті түрде құрамында жоғары мөлшерде шайыр-асфальтенді заттар болатын мұнайлар жоғары тотықсыздандырғыш қабілетіне ие екендігі көрсетілген. Шайыр-асфальтенді заттардың молекулалары нафтенді бөліктің болуымен сипатталады, олар белсенді сутектің түзілуімен оңай дегидрленеді. Түзілетін атомдық сутегі кейіннен белсенді тотықсыздандырғыш рөлін атқарады.

Әдебиетте шайыр-асфальтенді заттардың тотықсыздандырғыш қабілеттерін теориялық тұрғыда түсіндіретін мәлімет табылмады. Бұл жұмыстың мақсаты мұнай асфальтендерінің құрылымын және тотықсыздандырғыш қабілеттінің теориялық дәлелдеулерін кванттық химия әдістерімен зерттеу болып табылады.

Шайырлы-асфальтенді заттардың химиялық құрылысының күрделілігі және әр түрлілігі ортақ шамалы мұнай өнімдерінде болатын құрылымдық бірліктердің құрылысы бойынша біртұтас көзқарастардың пайда болуын қиындатады. Бірақ экспериментті мәліметтер мен теориялық тұжырымдардың көрнекілік қажеттілігі шайырлар және асфальтен молекулаларының гипотезалық үлгілерін құрастыру қажеттілігін талап етеді. Мысалы, С.Р.Сергиенко [4], У.В.Поконова [5] молекулалық салмақ, элементтік талдау және құрылым-топтық сипаттамаларға негізделі отырып, шайырлар және асфальтендер молекулаларының келесі үлгілерін ұсынды:



(1)



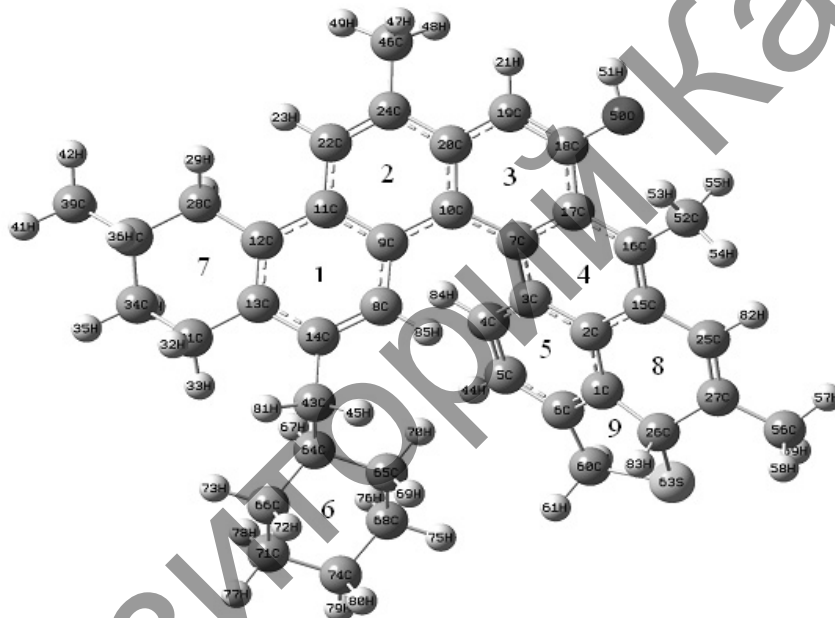
Мұнайлы асфальтендердің құрамында болатын ароматты орынбасушылар, алициклді сақиналардан тұратын жазық құрылымдық бірліктер түрінде келтірілген. Бұл құрылымдық бірліктерді ароматты көміртек атомдарымен құралған жазықтықтар бір-біріне 0,35–0,37 мкм, ал алифатты тізбектер бір-бірімен 0,55–0,60 мкм жақындағанда бөлшектерге байланыстырады [5].

Біз бастапқы тотықсыздандырғыш агенттің үлгісі ретінде гудронның ауыр бөлігінің органикалық негізін құрайтын мұнайлы асфальтенді (6) пайдаландық. Мұнайлы асфальтен молекуласының электрондық құрылымын анықтау үшін Gaussian-2003 квантты-химиялық пакетке кіретін AM1 RHF жартылай эмпирикалық жуықтау шеңберінде бөлшектің барлық геометриялық параметрлерін толық

ықшамдау арқылы квантты-химиялық есептеулер орындалды [6]. AM1 жартылай эмпирикалық әдісін таңдау себебі, мұнайлы асфальтен молекуласы 85 атомнан тұрады, оның ішіндегі 43 атомдар ауыр болып келеді және осы бөлшек үшін валенттік базис 109 АО құралған. Яғни, есепті құрылымның өлшемі үлкен және оны есептеу үшін машина уақытының шығыны айтарлықтай болады. Квантты-химиялық есептеудің жартылай эмпирикалық әдістерінің ішінде AM1 жартылай эмпирикалық әдіс өте дәл болып табылады, электрондық құрылымды есептеуде, геометрияны ықшамдауда, периодты жүйенің 1 және 2 топтарының негізгі шағын топтарының элементтері болатын органикалық молекулалардың толық энергия және түзілу жылуын есептеу үшін қолданылады. Сонымен қатар аталған әдіс есептеу уақытын қысқартып, зерттелетін құрылымның дұрыс энергетикалық және геометриялық параметрлерін алуға мүмкіндік береді.

Геометрияны ықшамдаудың нәтижесінде, 1-ші суретте көрсетілгендей, мұнайлы асфальтен молекулаласының құрылымы алынған. Есепті құрылымдардың бейнесі GaussView графикалық қабығында орындалған.

Атомдардың нөмірлері жартылай эмпирикалық есептеулер үшін үлгісіне сәйкес есептеулердің нәтижелерін талқылау ыңғайлы болу үшін мұнайлы асфальтен молекуласының ішкі циклдері 1–9 дейін нөмірленген.



1-сур. Мұнайлы асфальтеннің кеңістік кескіні

Асфальтеннің кеңістіктің кескіні полиароматты (1–5, 8), циклді (6, 7) және гетероциклді (9) сақиналардан тұрады. Циклдер (1–5) — бензин сақиналарынан, 8-ші цикл алты мүшелі ароматты сақина толық қалыптаспаған құрылымнан тұрады.

Берілген суреттен көрініп тұрғандай, есепті құрылым жазықты емес, молекуланың оң және сол бөліктері бір-біріне қарай $\sim 45\text{--}50^\circ$ бұрышпен орайтынын көруге болады. Осы эффекттің орын алуы H84 және H85 сақиналы сутегі атомдарының кеңістік қиыншылықтарымен туындаған, оларды орналастыру үшін 1 және 5 сақиналардың әр түрлі жазықтықта тарқату қажет. Мұнайлы асфальтен молекуласының бұралуына, бір жағынан, негізгі құрылымнан кеңістік шеттетілген жазықты емес циклогексанның (6) көлемді сақинасы, екіншіден, 4-ші және 8-ші сақиналардағы метил орынбасушылар өз үлесін қосады.

Гетероциклдің (9) ортогональді жазықтығындағы H83 сутегі атомының орналастырылуы өзіне назар аударады. Сутегі атомының осылай орналасуын полисақиналы құрылымның түзілу салдарынан кеңістікті қиыншылықтардың туындауымен түсіндіруге болады, нәтижесінде H83 сутегі атомы сақиналардың жазықтығынан ығыстырылады. H83 сутегі атомының ерекше бағыты кеңістікті қиыншылықтар туғызады, бұл жүйенің энергетикалық параметрлерінің өсуіне және құрылымның тұрақсыздануына әкеледі деп болжауға болады. Мүмкін, C26 орнында H83 сутегі атомының бөлінуі энергиялық тиімді процесс болады.

Сонымен қатар асфальтен молекуласының электрондық құрылымындағы Н82 және Н62 сутегі атомдарына назар аударуға болады, бұл сутегі атомдарының бөлінуі сәйкесінше циклде π -байланысының делокализациясына және түзілетін радикалдың тұрақтануына әкелуі мүмкін.

Химиялық байланыстың гомолиттік үзілуінің нәтижесінде сутегі атомының түзілу мүмкіндігін бағалау үшін әр түрлі орындардан сутегі атомының үзілуі кезінде түзілетін асфальтен радикалдарының энергетикалық параметрлерінің есептеулері жүргізілген:

- радикал 1: С26 орнынан сутегінің үзілуі;
- радикал 2: О50 орнынан сутегінің үзілуі;
- радикал 3: С60 орнынан сутегінің үзілуі;
- радикал 4: С4 орнынан сутегінің үзілуі;
- радикал 5: С43 орнынан сутегінің үзілуі.

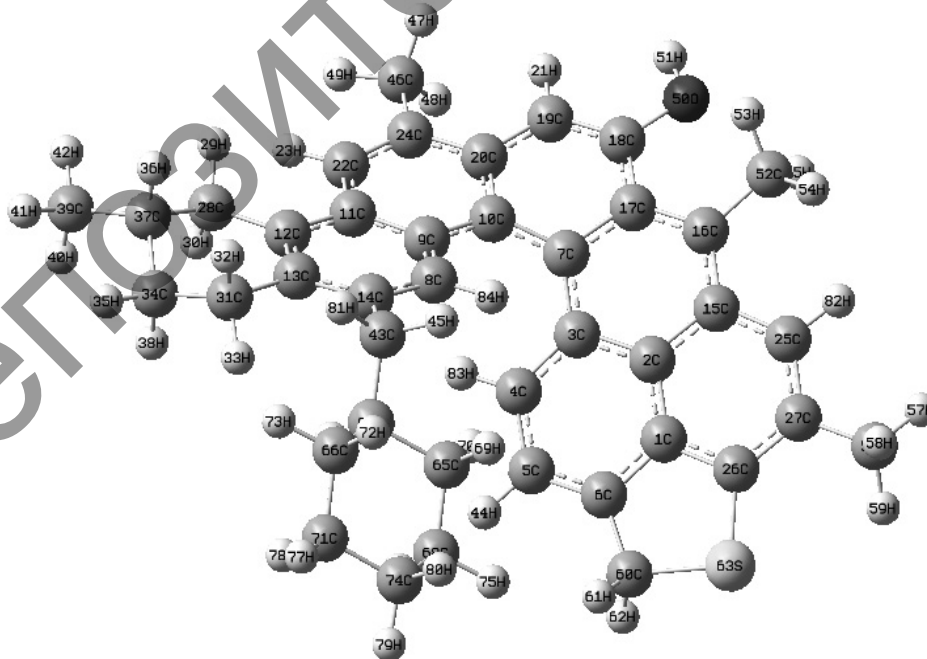
Асфальтен радикалдарының есептеулері Gaussian-2003 бағдарламасының UHF AM1 әдісімен орындалды. Геометрияны ықшамдау нәтижесінде алынған мұнайлы асфальтен молекуласының және радикалдарының толық энергиялары төмендегі кестеде келтірілген.

К е с т е

Мұнайлы асфальтен молекуласы мен радикалдарының толық энергиялары

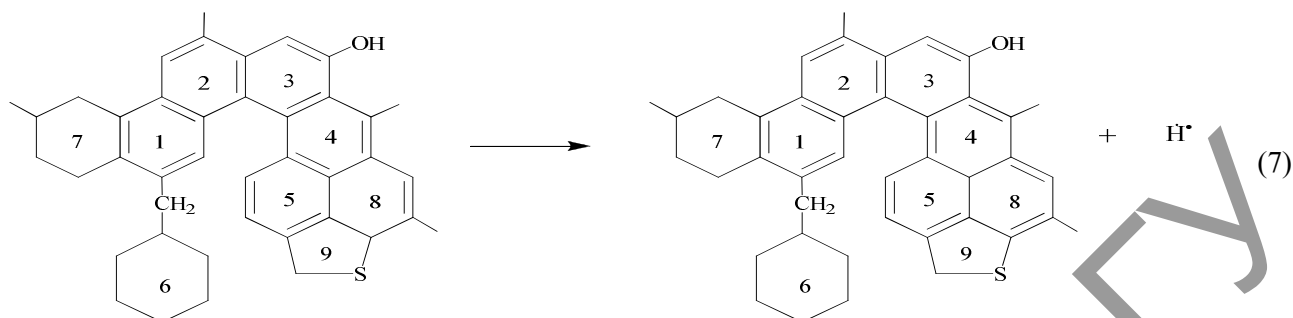
Бөлшек	E_{total} , ккал/моль	Есептеу әдісі
Молекула	8,3938	RHF AM1
Радикал 1	-10,4035	UHF AM1
Радикал 2	14,2780	UHF AM1
Радикал 3	8,6763	UHF AM1
Радикал 4	43,2935	UHF AM1
Радикал 5	16,8048	UHF AM1

Кестеде көрсетілген мәліметтерден көрініп тұрғандай, С26 орнынан сутек атомын бөліп алу кезінде жүйе энергиясының тұрақтануы байқалады, ол бастапқы мұнайлы асфальтен молекуласымен салыстырғанда түзілетін радикал үшін төмендеу келеді. 2-ші суретте мұнайлы асфальтен радикалының 1-кеңістік кескіні көрсетілген.

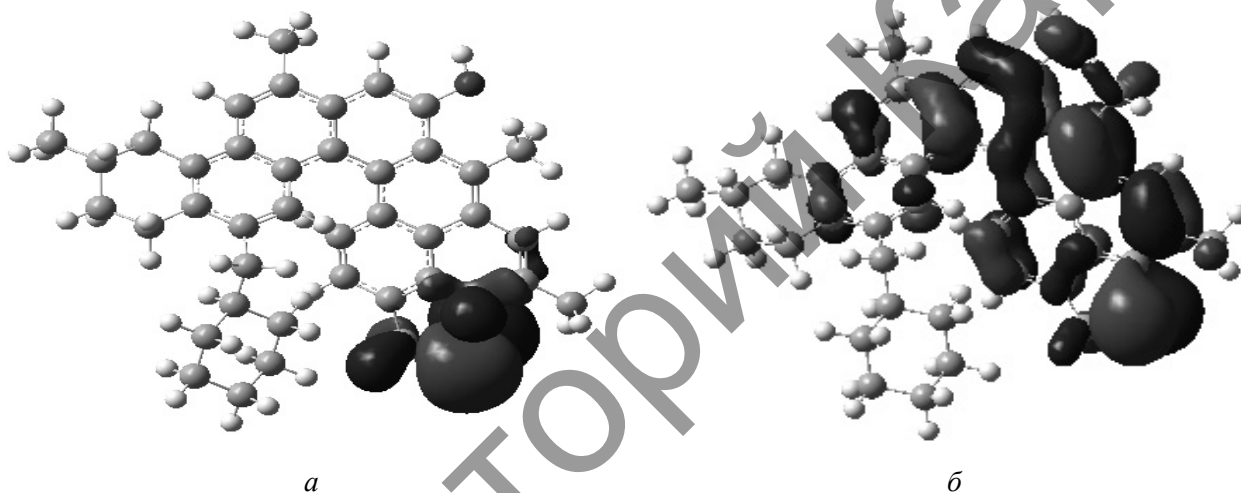


2-сур. Мұнайлы асфальтен радикалының 1-кеңістік кескіні

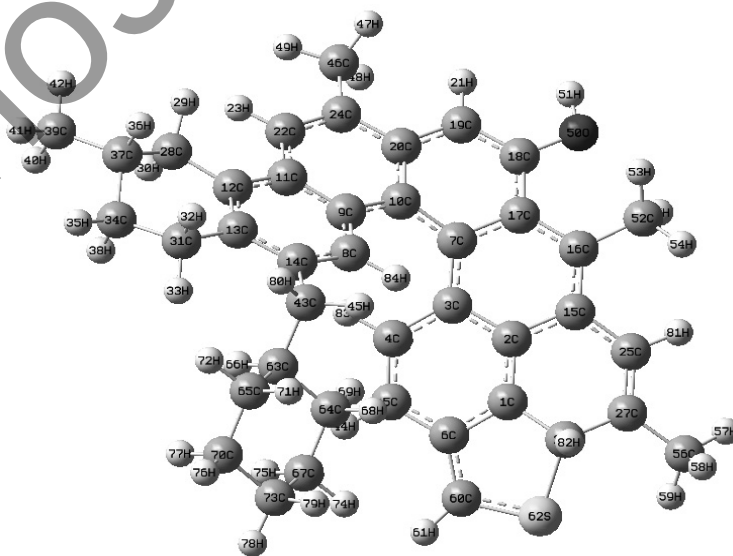
Түзілетін мұнайлы асфальтен радикалының 1 (2-сур.) геометриясын талдау кезінде C26 орнынан сутегі атомының үзілуі нәтижесінде алты мүшелі 8-ші цикл ароматты болып, түзілетін радикалдың күшті тұрақтануын түсіндіреді:



1-ші радикалдағы ароматты жүйенің түзілуі асфальтен молекуласы және 1-ші радикалдың (3-сур.) шекті орбитальдардың талдауымен дәлелденгенін атап өту керек.



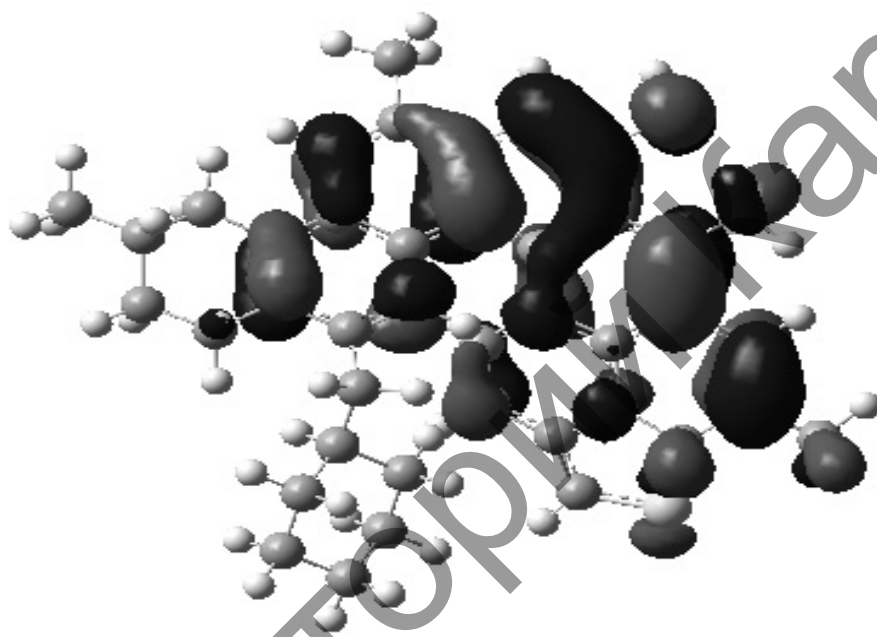
3-сур. Жоғарғы бос емес молекулалық орбитальдің (ЖБМО) пиктограммасы: *a* — асфальтен молекуласы; *б* — асфальтен радикалы 1



4-сур. Мұнайлы асфальтен радикалының 3-кеңістік кескіні

Суреттен көрініп тұрғандай, асфальтен молекуласындағы ЖБМО алты мүшелі 6-шы цикл және 9-шы гетероцикл облысы бойынша локализацияланған сыртқы электрондарымен π -молекулалық орбиталь болып табылады. 1-ші радикалдағы ЖБМО π -сипатты, бірақ оның локализациясы бензолды сақиналардан (1–5, 8) және 9-шы гетероциклден құралатын, барлық ароматты жүйеге таралады. С60 (радикал 3) орнынан сутегі атомының үзілуі кезінде жүйенің энергиясы өзгермейді. 4-суретте мұнайлы асфальтен радикалының 3-кеңістік кескіні келтірілген.

Түзілетін радикалдың (3) геометриясын талдауы және мұнайлы асфальтеннің молекуласы мен радикалының ЖБМО салыстыру кезінде барлық есепті құрылымның ароматты жүйесі бойынша π -байланысының делокализациясын көрсетеді. Радикалдың 3 жағдайында 9-шы гетероцикліндегі күкірт атомының жұпталмаған электрондарының бес мүшелі сақинаның электрондық жүйесі бойынша делокализациясын атап өтуге болады. Осы эффект радикалдың 1 жағдайында байқалмайды, себебі күкірттің жұпталмаған электрондары көбіне гетероатомның төңіректерінде дислокацияланған.



5-сур. Радикалдың 3 жоғарғы бос емес молекулалық орбитальдің пиктограммасы

Мұнайлы асфальтен радикалының дегидрлеу процесінің нәтижесінде түзілетін кеңістік кескіндер мен энергетикалық сипаттамаларды талдау кезінде мұнайлы асфальтен балқымасында атомдық сутегінің түзілуі жұптаспаған электрон көрші π -байланысы бойынша делокализациялануына мүмкіндік алатын молекуланың орнындарында сутекпен байланысы бойынша үзілуі жүреді (5-сур.). Осы процестің нәтижесі болып циклде энергия тұрғысынан тұрақтылау және тиімді ароматты жүйенің түзілуі мен барлық есепті құрылымдардың ароматты жүйесі бойынша π -байланысының делокализациясы табылады.

Қорытындылай келе, жүргізілген квантты-химиялық есептеулер шайыр-асфальтенді заттардың балқымасында сутек атомының түзілуінің ықтималды механизмін және мүмкіндігін көрсетті, бұл мұнайлы асфальтендердің тотықсыздандырғыш қабілетінің теориялық дәлелдеуі болып табылады.

References

1. Karelin V.G., Petrov L.A. et al. Lisakovsci metall solid material of restore. — Karaganda, 1983. — P. 11–13.
2. Karamzin V.I. Enrichment of ore of the ferrous metals. — M.: Depths, 1982. — 215 p.
3. Kochegina E.V. Improving the technology of thermochemical preparation of brown-stone concentrates for metallurgical alteration: Abstract of the cand. of chem. sciences thesis. — Karaganda, 2010. — 16 p.
4. Sergienko S.P. High molecular join to oils. — M.: Gostoptexizdat, 1959. — 410 p.
5. Pokonova U.V. Chemistry high molecular join to oils. — L., 1980. — 172 p.
6. Frisch M.J., Trucks G.W. et al. Gaussian 03, Revision A.1. — Gaussian Inc., Pittsburgh PA. — 2003.