

Триpletные бирадикальные состояния аренов, как основа парамагнитных центров асфальтенов и источник мягкого радикального термоллиза в экстракционных СКФ-процессах переработки сверхвязкой нефти и смоло-асфальтеновых смесей

© Курдюков^{1*+} Александр Иванович, Хайрутдинов^{2*+} Венер Фаилевич,
Гумеров^{2*} Фарид Мухамедович, Габитова² Асия Рашифовна,
Урядов³ Владимир Георгиевич и Мингалиев¹ Айну́р Фанилович

¹ Центр новых информационных технологий; ² Кафедра теоретических основ теплотехники;

³ Кафедра органической химии. Казанский национальный исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия.

Тел.: ¹⁾ (843) 231-42-30; ²⁾ (843) 231-42-11. ³⁾ (843) 231-43-81.

E-mail: ¹⁾ butlerov@mail.ru; ²⁾ gum@kstu.ru; ³⁾ vguryadov@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: арены, асфальтены, триpletные бирадикалы, сверхкритические флюиды, СКФ-экстракция, пропан-бутановые смеси, механизмы реакций, элементарные акты, ассоциатная парадигма, квантово-химическое моделирование, метод DFT.

Аннотация

Впервые дано объяснение эффективности СКФ-экстракции асфальтенов с позиций квантово-химического рассмотрения элементарных реакционных актов. За основу взято свойство полядерных конденсированных ароматических углеводородов находиться при нормальных условиях в бирадикальном триpletном состоянии относительно длительное время. Благодаря этому инициируются многочисленные радикальные процессы, приводящие к мягкой деструкции асфальтенов. Распад затрагивает фрагменты, содержащие эфирные, сложноэфирные и карбоксильные группы. Исходя из полученной энергетической специфики можно утверждать, что нами с новой стороны описаны бирадикальные триpletные объекты в асфальтенах, являющиеся, по сути, аналогами триpletной формы кислорода. Показано, что триpletные бирадикалы конденсированных полядерных ароматических соединений проявляют высокую активность в условиях пропан-бутановой СКФ-экстракции. Получаемые по этой технологии асфальтаты, содержат значительное количество свободных радикалов. Концентрации радикальных частиц достаточно для полного разрушения структуры древесины при температурах 120-140 °С. При нормальных условиях большинство радикалов дезактивируются, делокализуясь по ареновым полициклам.

На примере нафталина показано, что ароматические конденсированные полядерные соединения могут термодинамически устойчиво существовать в виде бирадикальных триpletных состояний, которые безбарьерно реагируют с некоторыми активными радикалами, например, гидроксил-радикалом, проявляя, таким образом, свойства ингибитора активных радикалов.