

А. М. Алмохамад (асп.), А. Ф. Кемалов (д.т.н., проф., зав.каф.), Р. А. Кемалов (к.т.н., доц.)

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Казанский федеральный университет,
кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов
420008, г. Казань, ул. Кремлевская 4/5; e-mail: Mohamad.alfandi90@gmail.com; alim.kemalov@mail.ru

A. M. Almohamad, A. F. Kemalov, R. A. Kemalov

FEATURES OF THERMOCATALYTIC REFINING OF HEAVY OIL RESIDUES

Kazan Federal University
4/5, Kremlyovskaya, 420008, Kazan, Russia; e-mail: Mohamad.alfandi90@gmail.com; alim.kemalov@mail.ru

Показана возможность переработки высокопарафинистых нефтяных остатков с использованием термокаталитических процессов для получения битума дорожного назначения с улучшенными физико-химическими показателями, соответствующими ГОСТ 33133-2014. Выполнены исследования по изучению кинетических характеристик термокаталитического облагораживания тяжелых нефтяных остатков путем этерификации четырехатомных спиртов с жирными кислотами, выявлены условия и определена скорость образования сложных эфиров в процессе гетерогенного катализа. Доказано, что этерификация протекает в виде ряда последовательных параллельных стадий с образованием промежуточных сложных эфиров. Анализ данных математического моделирования свидетельствует об эффективности влияния термокаталитического облагораживания на конверсию углеводородов при использовании каталитического комплекса, что проявляется в количественном изменении группового химического состава и сопровождается снижением содержания масел, увеличением количества смолисто-асфальтеновых компонентов по сравнению с групповым составом исходного гудрона.

Ключевые слова: термокаталитическое облагораживание; тяжелые нефтяные остатки; этерификация

Проблемы качества битумных материалов, полученных из парафинистого сырья, связаны с нестабильностью их поведения в сложных климатических условиях (широкий диапазон температур) и с нехваткой современных технологий их производства¹.

В связи с увеличением доли высокопарафинистых нефтей среди важнейших задач нефтепе-

The research conducted in this study aimed to investigate the processing of highly paraffinic petroleum residues using thermocatalytic methods to produce road-grade bitumen with enhanced physicochemical properties compliant with GOST 33133-2014. The study examined the kinetic characteristics of thermocatalytic upgrading of heavy petroleum residues through esterification of tetrahydric alcohol with fatty acids. The conditions and rates of ester formation were determined as products of heterogeneous catalysis in esterification reactions. The obtained results indicate that PE esterification proceeds via a series of consecutive-parallel stages, forming intermediate esters. Mathematical modeling data analysis confirms the efficiency of thermocatalytic upgrading in hydrocarbon conversion when using a catalytic complex. This process induces quantitative changes in the group chemical composition of heavy petroleum residues, specifically: A decrease in oil content, an increase in resin-asphaltene components compared to the original vacuum residue.

Key words: esterification; heavy petroleum residues; thermocatalytic refining

реработки на современном этапе является необходимость разработки технологии получения дорожного битума из парафинистого и высокопарафинистого нефтяного сырья, что требует поиска новых, нетрадиционных технологий подготовки и переработки сырья. Проводимые исследования направлены на изучение новых подходов переработки высокопарафинистых нефтяных остатков (ТНО) с использованием термокаталитических процессов, основанных на разработке каталити-

Дата поступления 21.06.25

ческих систем для получения битумных вяжущих с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Следует отметить, что реакционная способность каталитического комплекса для инициации термокatalитического процесса облагораживания ТНО в значительной степени зависит от полноты протекания реакции этерификации.

Сложные эфиры пентаэритрита (ПЭ) и жирных кислот $C_{16}-C_{18}$ используются для создания разного рода высокоэффективных масел, присадок и ПАВ^{2,3}. Разработка научных основ и совершенствование технологий получения ПЭ в настоящее время весьма актуальны. Наличие четырех гидроксильных групп в молекуле ПЭ предопределяет образование в ходе реакции трех полупродуктов: моноэфира, диэфира, триэфира и конечного тетраэфира как продукта полной этерификации. Свойства тетраэфира зависят от химической природы кислотного остатка и возможности комбинирования различных кислотных остатков³⁻⁵. Молекула ПЭ позволяет образовывать сложные эфиры, содержащие четыре различных кислотных остатка в одной молекуле сложного эфира. Исследований, посвященных этерификации полиолов жирными кислотами, технологиям получения сложных эфиров ПЭ и возможному каталитическому ускорению реакции, в литературе немного⁴⁻⁷, но они имеют практическое значение для разработки оптимального способа получения сложных эфиров с заданными свойствами.

Целью настоящей работы является изучение кинетических характеристик термокatalитического облагораживания тяжелого нефтяного остатка путем этерификации ПЭ с жирными кислотами таллового масла (ТМ), установление условий и скорости образования сложных эфиров ПЭ как продуктов гетерогенного катализа реакций этерификации.

Объекты и методы исследования

В данной работе приводятся исследования термокatalитического способа облагораживания тяжелого нефтяного сырья для производства дорожного битума из парафинистого и высокопарафинистого сырья как потенциальную альтернативу известной технологии окисления гудрона. Процесс основан на инициации реакции этерификации и включает восстановление *n*-парафинов в сырье путем селективного термохимического разрыва наиболее термодинамически слабой одиночной химической связи $C-C$ в *n*-парафиновых соединениях сырья на различных этапах. На заключительной стадии процесса осуществляется термокatalитическое псевдоокисление продуктов, полученных на предыдущих этапах, и их дальней-

шее алкилирование с выходом готовой битумной продукции.

Данная технология представляет интерес с точки зрения теоретических возможностей в решении важной проблемы, связанной с производством дорожного битума из парафинистой нефти. Разрабатываемая концепция термокatalитического процесса облагораживания принципиально отличается от существующих технических решений и оборудования для производства битумных вяжущих.

ПЭ является сложным объектом исследования из-за его высокой температуры плавления (268–269 °С) и чрезвычайно низкой растворимости в органических растворителях по сравнению со значительной растворимостью в воде. Пентаэритрит (ПЭ) представляет собой четырехатомный спирт, этерификация которого, как полагают, происходит путем последовательного замещения ОН-групп. Образующиеся сложные эфиры обладают очень высокой термической стабильностью. Реакция может протекать только при постоянном удалении воды, образующуюся при реакции как побочный продукт. Указанные особенности этерификации пентаэритрита накладывают некоторые ограничения на экспериментальные процедуры и усложняют аналитический контроль реакции.

Сырое талловое масло (СТМ) является продуктом лесопереработки, получается путем разложения сульфатного мыла, которое образуется во время варки древесного сырья. В дальнейшем при вакуумной ректификации СТМ получают дистиллированное талловое масло (ДТМ), жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ), канифоль, талловый пек и другие продукты. По происхождению различают лиственные и хвойные ТМ. Кислотное число выше у хвойного ТМ, а неомыляемые вещества выше у лиственного ТМ.

Эксперименты по этерификации ПЭ и жирных кислот СТМ проводились с использованием лабораторной методики, учитывающей особенности обратимой реакции этерификации. Для достижения кинетического режима реакции на начальном этапе работы были подобраны и опробованы условия экспериментов: перемешивание реакционной массы со скоростью не менее 900 об/мин и постоянное удаление воды путем барботажа потоком горячего гелия. Значительная скорость этерификации ПЭ и СТМ наблюдается при температурах выше 130 °С, а скорость начальной стадии реакции становится трудно контролируемой при температуре 180 °С. Для систематических исследований был выбран температурный диапазон 130–150 °С. Методика позволяла измерять количество выделяющейся воды и отбирать пробы реакционной массы в ходе реакции.

Реакцию проводили в трехгорлой колбе объемом 250 мл, установленной на магнитной мешалке с подогревом, которая была снабжена фиксатором и термостатом глицериновой ванны для поддержания заданной температуры реакционной массы. Колба была соединена с обратным холодильником, прямым конденсатором, конденсатором реакционного пара, приемником градуированной воды и газовой трубой с распылительным барботером для подачи горячего гелия в реакционную массу. Реакционный пар захватывался потоком гелия с помощью системы, включающей обратный холодильник (для конденсации захваченной кислоты), прямой конденсатор и конденсатор, в котором вода вымораживалась из гелия и собиралась в ресивере.

Результаты и их обсуждение

Для исследования структурно-группового состава каталитического комплекса был проведен ИК-спектральный анализ СТМ целлюлозно-бумажного производства, ПЭ, а также смеси ПЭ и СТМ при времени их смешивания в течении 10 и 30 мин при температуре 120 °С.

Для определения группового состава сложных смесей обычно используют интенсивности полос поглощения при $E > 10$ моль/(л·см) независимо от строения остальной молекулы; положение характерных полос изменяется в пределах от небольшого диапазона до половины ширины по-

лосы. Структурно-групповой состав исследуемых продуктов основан на расчете спектрометрических показателей, определяемых как отношение значений оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения.

Наблюдается существенное изменение в спектрах ПЭ в интервале от 800 до 1500 см^{-1} и 1650 до 1800 см^{-1} (рис. 1).

Об образованных сложных эфирах реакции ПЭ и СТМ можно судить по пику 1738 см^{-1} , который был вызван валентным колебанием $\text{C}=\text{O}$ группы сложных эфиров. Две полосы в диапазоне 1300–1050 см^{-1} являются следствием асимметричных и симметричных валентных колебаний эфирной группы ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что происходят межмолекулярные взаимодействия, приводящие к образованию дисперсных полимерных структур. Такие структуры в реакциях с компонентами тяжелых нефтяных остатков достаточно устойчивы и сохраняются в условиях термических и окислительных процессов битумообразования. При проведении данного процесса каталитического облагораживания происходит изменение количества и качества ингредиентов дисперсной фазы и дисперсионной среды, что влияет на реакционную способность компонентов дисперсной системы, различающихся механизмом химических превращений. Однако для более полного понимания механизма этерификации и ее влияния на свойства тяжелых не-

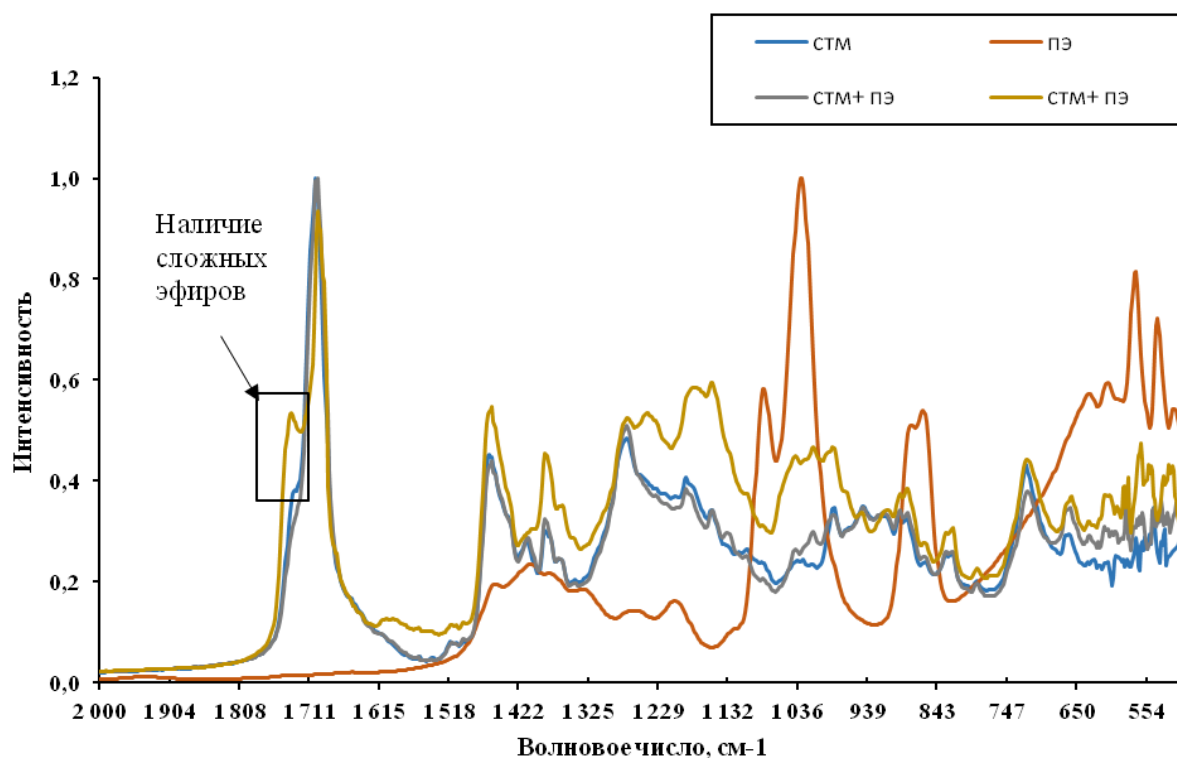


Рис. 1. ИК-спектр ТМ, ПЭ, продуктов этерификации ТМ и ПЭ

фтяных остатков необходимо изучить влияние температуры, времени реакции и соотношения реагентов на процесс этерификации.

Этерификация ПЭ жирными кислотами СТМ представляет собой сложный многоступенчатый процесс, включающий последовательные и параллельные стадии химических превращений (табл. 1).

Выделение воды на каждом этапе указывает на необходимость поддержания оптимальных условий процесса, таких как температура и давление, а также своевременного отвода побочных продуктов для смещения равновесия в сторону образования сложных эфиров. Это подтверждает важность контроля параметров реакции для обеспечения высокой степени конверсии и минимизации нежелательных побочных процессов.

Механизм этерификации, катализируемой жирными кислотами СТМ (табл.2) основан на активации карбонильной группы кислоты, что инициирует образование карбокатиона (I), который далее взаимодействует со спиртовой группой ПЭ, формируя промежуточный комплекс (II). Дальнейшее отщепление воды стабилизирует образование конечного сложного эфира.

Контроль температуры и концентрации катализатора в реакционной среде играет решающую роль в достижении высокой конверсии этерификации. Наличие катализатора позволяет ускорить процесс за счет активации реакционноспособных центров и снижения энергетического барьера реакции, что особенно важно при переработке сложных многокомпонентных систем, таких как тяжелые нефтяные остатки.

Оптимальный выбор температуры каталитического облагораживания (140–150 °C), а также

определение необходимой концентрации вводимого каталитического комплекса в тяжелый нефтяной остаток предопределяет стабильность коллоидного состояния и физико-химических свойств получаемого неокисленного битума во времени, а также позволяет осуществить прогноз долговечности данных покрытий на 10-15 лет.

Для оценки влияния термодинамического облагораживания тяжелого нефтяного остатка (ТНО) было проведено математическое моделирование процесса конверсии углеводородов при взаимодействии с каталитическим комплексом. Моделирование выполнено с учетом четырех ключевых переменных: время проведения реакции; концентрация каталитического комплекса в составе ТНО; температура реакции; количество катализатора KMnO_4 .

Системный анализ изменений группового химического состава полученного неокисленного битума проводился в программе Statsoft Statistica. Результаты представлены в виде треугольных диаграмм (рис. 3), которые иллюстрируют влияние каждой переменной на состав продукта.

На основании анализа полученных результатов (рис. 3) установлено, что содержание масел уменьшается с 31 до 24 % мас., что свидетельствует о переработке легких углеводородных фракций; количество смол увеличивается с 62 до 65 % мас., а количество асфальтенов увеличивается с 7 до 11 % мас. что является формированием более стабильных смолисто-асфальтеновых комплексов; устойчивое коллоидное состояние битума и его стабильные физико-химические свойства наблюдаются при температуре проведения процесса 140–150 °C.

Таблица 1

Стадии реакций этерификации ПЭ и жирных кислот СТМ

Стадия реакции	Уравнение реакции	Описание процесса
1	$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4 + \text{ROOH} \rightarrow (\text{ROOCH}_2)\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	Присоединение одной молекулы жирной кислоты с образованием моноэфира и воды
2	$(\text{ROOCH}_2)\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3 + \text{ROOH} \rightarrow (\text{ROOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	Замещение второй гидроксильной группы с образованием диэфира
3	$(\text{ROOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2 + \text{ROOH} \rightarrow (\text{ROOCH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$	Образование триэфира с выделением воды
4	$(\text{ROOCH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH}) + \text{ROOH} \rightarrow (\text{ROOCH}_2)_4\text{C} + \text{H}_2\text{O}$	Полное замещение всех гидроксильных групп с образованием тетраэфира

Таблица 2

Механизм этерификации, катализируемой жирными кислотами СТМ

Этапы	Схема реакции	Описание
1. Образование карбокатиона (I)	$\text{R}-\text{C}=\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{R}-\text{C}^+-\text{OH}$	Протонирование карбонильной группы
2. Присоединение спирта	$\text{R}-\text{C}^+-\text{OH} + \text{R}'-\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{C}-(\text{OH})(\text{OR}')$	Образование промежуточного комплекса (II)
3. Отщепление воды	$\text{R}-\text{C}-(\text{OH})(\text{OR}') \rightarrow \text{R}-\text{C}(\text{OR}') + \text{H}_2\text{O}$	Формирование конечного сложного эфира

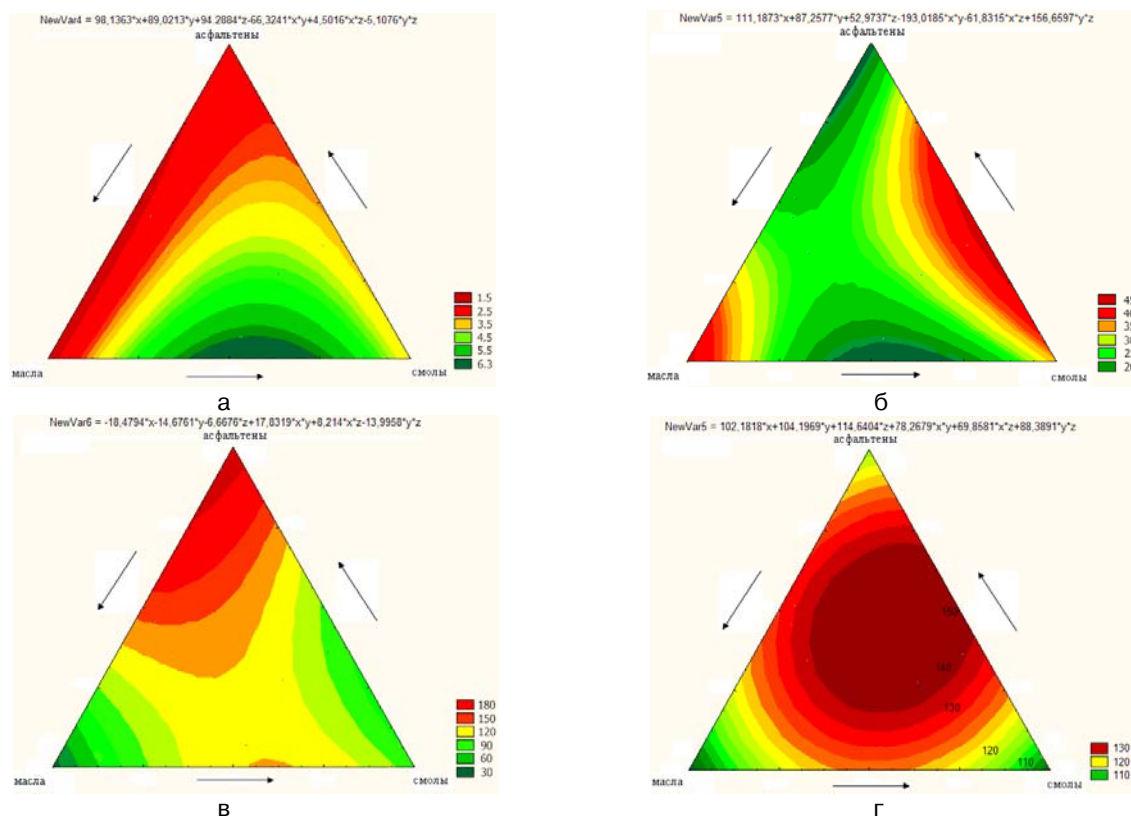


Рис. 3. Изменение группового химического состава ТНО при термокаталитическом облагораживании под влиянием: а – концентрации кат. комплекса в ТНО; б – количества катализатора $KMnO_4$; в – времени реакции; г – температуры реакции

В результате математического моделирования состава каталитического комплекса было подобрано оптимальное соотношение компонентов, предназначенных для преобразования *n*-парафинов, присутствующих

в исходном сырье для получения неокисленных битумов, соответствующих российскому стандарту ГОСТ 33133-2014: перманганата калия – 20–35 % мас., СТМ – 45–60 % мас., ПЭ – 15–25 % мас.

Литература

1. Kemalov A., Kemalov R., Mukhamatdinov I. The study of tar oxidation process kinetics of paraffin naphthenic base with activating complex // *Indian Journal of Science and Technology*.– 2016.– V.9, №18.
2. Белоконь Н.Ю., Компанеев В.Г. и др. Исследование влияния группового состава гудронов на качество промышленных окисленных битумов // *Нефтепереработка и нефтехимия*.– 2001.– №1.– С.19-23.
3. Елашева О.М., Смирнова Л.Н. Экологические аспекты реализации отходов нефтедобычи с целью расширения ресурсов нефтяного сырья // *Национальная ассоциация ученых*.– 2015.– №2-3(7).– С.54-56.
4. Гилязов Е.Г. Новые материалы, нефтехимия и экология.– Атырау: Изд-во «НАО Атырауский университет нефти и газа имени С.Утебаева», 2020.– Т.9.– 298 с.

References

1. Kemalov A., Kemalov R., Mukhamatdinov I. [The study of tar oxidation process kinetics of paraffin naphthenic base with activating complex]. *Indian Journal of Science and Technology*, 2016, vol.9, no.18.
2. Belokon N.Yu., Companeev V.G. et al. *Issledovanie vliyaniya gruppovogo sostava gudronov na kachestvo promyshlennykh oksislennykh bitumov* [Investigation of the influence of the group composition of tar on the quality of industrial oxidized bitumen]. *Neftpererabotka i neftekhimiya* [Oil Refining and petrochemistry], 2001, no.1, pp.19-23.
3. Elaseva O.M., Smirnova L.N. *Ekologicheskie aspekty realizatsii otkhodov neftedobychi s tselyu rasshireniya resursov neftyanogo syrya* [Environmental aspects of the sale of oil production waste in order to expand the resources of petroleum raw materials]. *Natsionalnaya assotsiatsiya uchenykh* [National Association of Scientists], 2015, no.2-3(7), pp.54-56.

5. Liu D., Cao L., Zhang G. et al. Catalytic conversion of light alkanes to aromatics by metal-containing HZSM-5 zeolite catalysts // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – V.216. – P.106770.
6. Smith J.R.L., Iamamoto Y., Vinhado F.S. Oxidation of alkanes by iodosylbenzene (PhIO) catalysed by supported Mn (III) porphyrins: Activity and mechanism // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – V.252, №1-2. – Pp.23-30.
7. Волков В.Я., Сахаров Б.В., Хасанова Н.М., Нургалиев Д.К. Анализ компонентного состава и свойств тяжелых нефтей *in situ* // *Георесурсы*. – 2018. – Т.20, №4. – С.308-323.
8. Ding H., Hesp S.A.M. Quantification of crystalline wax in asphalt binders using variable-temperature Fourier-transform infrared spectroscopy // *Fuel*. – 2020. – V.277. – P.118220.
9. Gorbunova T.I., Sorokina S.M., Zapevalov A.Ya., Saloutin V.I. Resistance of polyfluorinated complete esters of polyhydric alcohols to thermal oxidation: comparison with nonfluorinated analogs // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2006. – V.76, №11. – Pp.1795-1800.
10. Михайлов Н.В., Ребиндер П.А. О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем // *Коллоидный журнал*. – 1955. – Т.17, №2. – С.107-119.
4. Gilazhov E.G. *Novye materialy, neftekhimiya i ekologiya* [New materials, petrochemistry and ecology]. Atyrau, Publishing house of NAO Atyrau University of Oil and Gas named after S.Utebayev, 2020, vol.9, 298 p.
5. Liu D., Cao L., Zhang G. et al. [Catalytic conversion of light alkanes to aromatics by metal-containing HZSM-5 zeolite catalysts]. *Fuel Processing Technology*, 2021, vol.216, p.106770.
6. Smith J.R.L., Iamamoto Y., Vinhado F.S. [Oxidation of alkanes by iodosylbenzene (PhIO) catalysed by supported Mn (III) porphyrins: Activity and mechanism]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, vol.252, no.1-2, pp.23-30.
7. Volkov V.Ya., Sakharov B.V., Khasanova N.M., Nurgaliev D.K. *Analiz komponentnogo sostava i svoystv tyazhyolykh neftey in situ* [Analysis of the component composition and properties of heavy oils *in situ*]. *Georesursy* [Georesources], 2018, vol.20, no.4, pp.308-323.
8. Ding H., Hesp S.A.M. [Quantification of crystalline wax in asphalt binders using variable-temperature Fourier-transform infrared spectroscopy]. *Fuel*, 2020, vol.277, p.118220.
9. Gorbunova T.I., Sorokina S.M., Zapevalov A.Ya., Saloutin V.I. [Resistance of polyfluorinated complete esters of polyhydric alcohols to thermal oxidation: comparison with nonfluorinated analogs]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2006, vol.76, no.11, pp.1795-1800.
10. Mikhailov N.V., Rebinder P.A. *O strukturno-mekhanicheskikh svoystvakh dispersnykh i vysokomolekulyarnykh sistem* [On the structural and mechanical properties of dispersed and high-molecular systems]. *Kolloidnyi zhurnal* [Colloid Journal], 1955, vol.17, no.2, pp.107-119.