

Казанский Федеральный Университет
Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов
Kazan Federal University,

Department of high-viscosity oils and natural bitumen

**Разработка технологии макромолекулярного структурирования тяжелых
нефтяных остатков в процессе их окисления для получения битумных
материалов**

**Development of technology for macromolecular structuring of heavy oil residues
during their oxidation to obtain bitumen materials**

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich

кандидат технических наук, доцент кафедры высоковязких нефтей и природных битумов, Член
Экспертного совета РГО, и.о. руководителя группы «Водородная и альтернативная,
Казань, Россия
E-mail: kemalov@mail.ru

Аннотация:

Одним из эффективных способов улучшения свойств спецбитумов является их химическое и физическое модифицирование [1-3]. При рассмотрении химического подхода исходили из того, что процесс окислительной полимеризации связан с протеканием радикально цепных реакций [4-9]. Поэтому при проведении окислительного процесса остаточного нефтяного сырья необходимо применять модификаторы, которые способны участвовать в этом процессе, подвергая сегменты парафиновых цепей химическому структурированию с последующим образованием полициклических нафто-ароматических фрагментов, способствующих интенсивному смолообразованию и оказывающих препятствие образованию кристаллической фазы асфальтенов. Анализ физико-механических свойств битумных изоляционных материалов (БИМ), полученных на основе окисленных гудронов, показал неоднозначность их оценки, т.е. при идентичных скоростях процесса окисления нефтяных остатков наблюдаются различия в прочностных свойствах покрытий (Пк). Регулирование свойств окисленных битумов осуществляется изменением размеров ядра и сольватной оболочки сложной структурной единицы (ССЕ) введением

многокомпонентного бифункционального модификатора (МБМ), способствующего сокращению продолжительности окисления и улучшению физико-механических и изолирующих свойств БИМ.

Ключевые слова: остаточное нефтяное сырье, парафино - асфальтеновые ассоциаты, физико - химическое модифицирование, окислительная полимеризация, сложные структурные единицы, ЯМР – релаксометрия, ИК - спектроскопия.

Abstract: One of the effective ways to improve the properties of special bitumen is their chemical and physical modification. When considering the chemical approach, it was assumed that the process of oxidative polymerization is associated with the course of radical chain reactions. Therefore, when carrying out the oxidative process of residual petroleum raw materials, it is necessary to use modifiers that are able to participate in this process, subjecting the segments of paraffin chains to chemical structuring, followed by the formation of polycyclic naphthenic-aromatic fragments that contribute to intensive tar formation and hinder the formation of the crystalline phase of asphaltenes. The analysis of the physico-mechanical properties of bitumen insulation materials obtained on the basis of oxidized tar showed the ambiguity of their assessment, i.e. at identical rates of oxidation of oil residues, differences in the strength properties of coatings are observed. The properties of oxidized bitumen are regulated by changing the size of the core and the solvate shell of a complex structural unit by introducing a multicomponent bifunctional modifier that reduces the duration of oxidation and improves the physico-mechanical and insulating properties of bitumen materials.

Keywords: residual petroleum raw materials, paraffin-asphaltene associates, physico-chemical modification, oxidative polymerization, complex structural units, NMR relaxometry, IR spectroscopy.

Введение (Introduction)

При выборе исходного сырья принималось во внимание результаты ранее проведенных исследований [10-19] свидетельствующие о том, что оксиполимеризация завершается на стадии получения строительных битумов. В связи с этим, сырьем для производства спецбитумов явились гудроны нафтено-ароматического – Карабашского НБЗ (КНБЗ) и парафинонафтенового оснований – Елховского НПУ (ЕНПУ) ОАО «Татнефть» (табл.1).

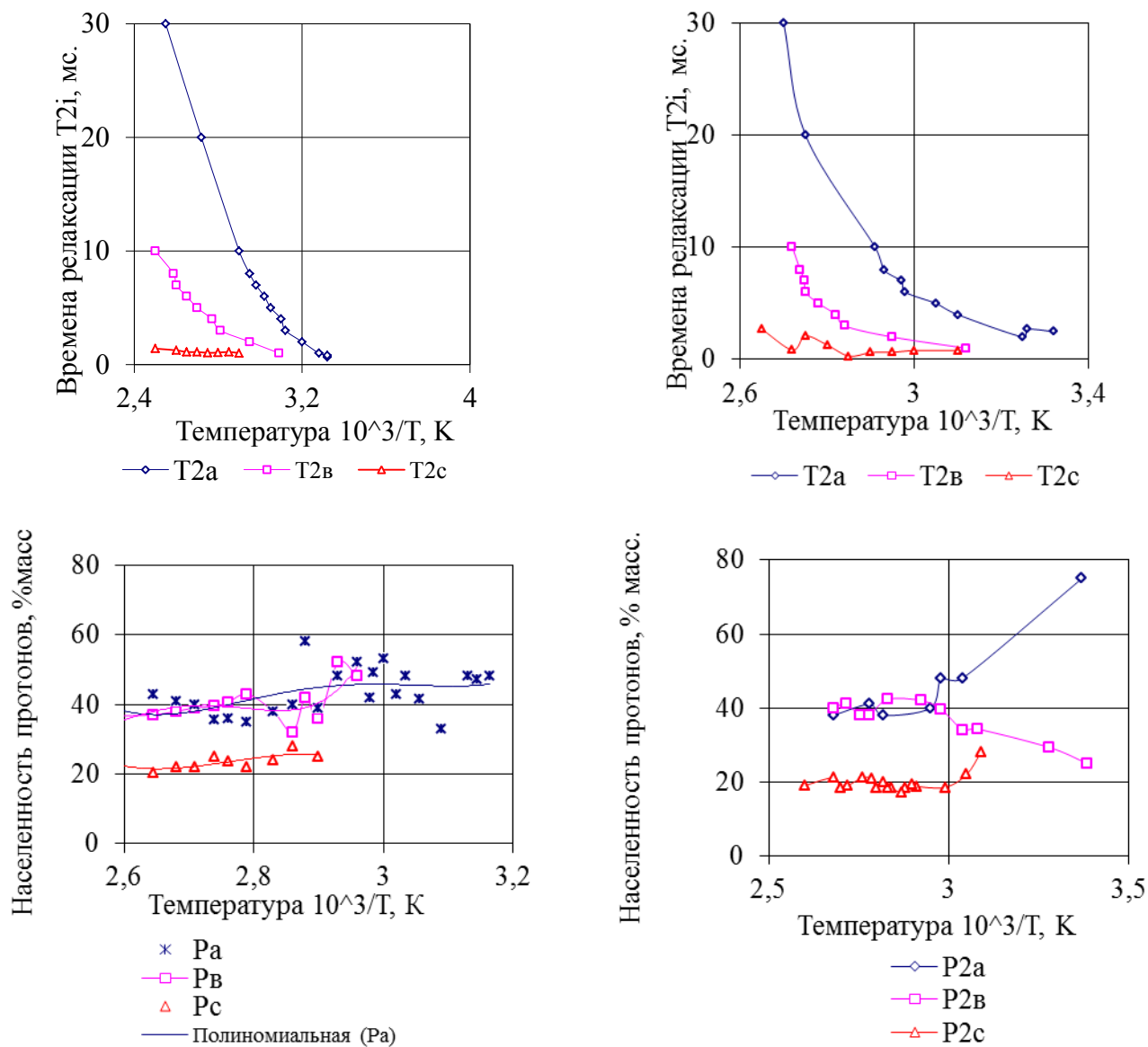
Таблица 1 - Физико-химические свойства гудронов

Показатели	Гудроны		
	Карабашского НБЗ	Елховского НПУ	Мордово- Кармального ПБ
Плотность, кг/м ³	0,9686	0,9878	0,9985
Вязкость условная, ВУ ₈₀ ,	22,96	51,76	80,0
Содержание, %масс.:			
- САВ	18,25	28,23	55,8
- серы	0,492	0,887	5,2
- парафинов	< 2,0	15,0	15,0
Асфальтены/смолы	0,64	0,45	0,47

Исследования структурно-динамических свойств гудронов методом импульсного ЯМР показывают высокую степень неоднородности группового химического состава смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) в гудроне ЕНПУ (рис.1) ввиду высокого содержания парафиновых УВ (табл.1), соответствующих высокому содержанию фазы А – 75%масс. и низкой частотой прецессий ядер исследуемых фаз. Ранее было установлено, что в структурно-динамическом анализе (СДА) нефтяных дисперсных систем присутствуют фазы А, В и С, которые ввиду различного их содержания и молекулярной подвижности условно отнесены к маслам, смолам и асфальтенам соответственно.

Материалы и методы (Materials and Methods)

Исходя из нафтеноароматического состава и малого содержания, парафиновых УВ гудрон КНБЗ является наиболее пригодным сырьем для производства БИМ, что подтверждается исследованиями структурно-динамических (рис.1) и физико-механических свойств конечных продуктов.



а - гудрон КНБЗ

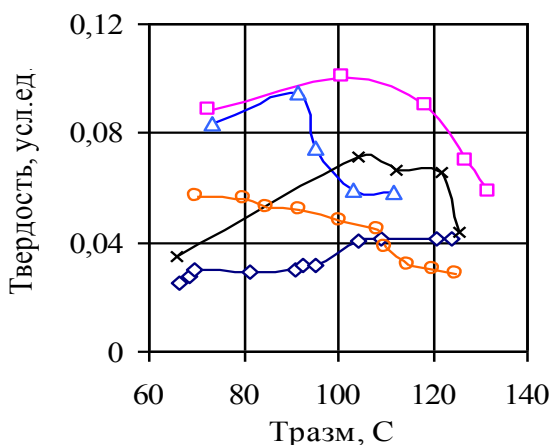
б - гудрон ЕНПУ

Рисунок 1. - Зависимости времен спин-спиновой релаксации и населенностей протонов водорода фаз а, в, с от температуры

Выбор побочного продукта переработки древесины (ППД) в роли модифицирующего агента битума связано с высокой сходимостью механизма взаимных превращений их компонентов при высокотемпературном окислении. ППД содержит в своем составе непредельные кислоты, которые, участвуя в реакциях окисполимеризации совместно с нефтяными кислотами, будут способствовать снижению выхода асфальтенов. Выбор в качестве основного сырья многокомпонентного бифункционального модификатора (МБМ) - компонента производства синтетических масел (КПСМ) обусловлен высокой способностью к химическому структурированию за счет образования эфиров, обладающих лучшей пленкообразующей способностью. Установлено, что диоксид марганца (ДМ) при 240⁰С и выше образует с органическими кислотами соли, растворимые в среде битума, и как следствие оказывает катализирующее действие на окислительный процесс. Выявлено, что максимальное снижение времени пребывания сырья в зоне реакции, проявляется при введении трехкомпонентного модификатора, при одновременном увеличении выхода битума-1 (спецбитум ЕНПУ, модифицированный МБМ, T_{разм} = 100⁰С) на 17 %, а образование продуктов разложения сокращается на 15-17 %. Известно, что при температуре 250⁰С в присутствии КПСМ и ДМ происходит разрушение ингибиторов масел, способных к замедлению скорости его полимеризации. Низкие физико-механические свойства БИМ на основе битума-3 (спецбитум КНБЗ, модифицированный МБМ, T_{разм} = 100⁰С), объясняются высоким содержанием карбенов и карбоидов 0,81% (табл.3) и особенностями строения фаз А и В, в котором содержание фазы А составляет 90% масс. и оказывает негативное влияние на пленкообразующую способность БИМ.

В ходе проведенных исследований БИМ на основе спецбитумов ЕНПУ (как с участием МБМ, так и без него – битумы 1 и 2) установлена обратно пропорциональная зависимость твердости P_к от реологических характеристик БИМ. Так, использование МБМ при окислении гудрона ЕНПУ способствует существенному повышению твердости (рис.3) и характеризуется кратно меньшими значениями динамической вязкости и напряжением сдвига БИМ, что является подтверждением существования пространственной структурной сетки у

БИМ, образуемой их мицеллярной структурой. Выявлено, что скорость растворения битума-1 в ароматическом растворителе выше, чем у битума-2.



- ◇— Битум ЕНПУ
- Битум ЕНПУ, ППД, КПСМ, ДМ
- △— Битум ЕНПУ, ППД, КПСМ
- ×— Битум ЕНПУ, ППД, ДМ
- Битум ЕНПУ, ППД

Рисунок 2. Влияние компонентов МБМ на твердость битумных лаков

Результаты (Results)

Аномальность высоких физико-механических (рис.2) и низких реологических свойств БИМ, полученных на основе битума-1, содержащего до 41% асфальтенов (табл.2) по сравнению с требованиями ГОСТ 5631-79 с содержанием асфальтенов до 39 %, объясняется химической структурой компонентов дисперсной системы (рис.3а), высокой химической однородностью фаз В и С, частотой прецессий ядер и содержанием фазы В.

Таблица 2 - Компонентный состав спецбитумов

Компоненты	Содержание компонентов в спецбитумах, окисленных с участием МБМ ($T_{\text{разм}} = 100^{\circ}\text{C}$), % мас	
	ЕНПУ	КНБЗ
-мальтены	58,44	61,31
-асфальтены	40,96	38,09
-карбены и карбоиды	0,60	0,81

Это явление подтверждается сравнительным анализом структурно-группового состава битумов и выделенных из них асфальтенов по данным ИК-спектроскопии (табл.3, 4). В этом случае битумы с $T_{\text{разм}}$ 85, 100 и 124°C относятся к одному типу окисляемого сырья, т.е. гудрона ЕНПУ совместно с добавками с различной глубиной окисления.

Таблица 3 - Структурно-групповой состав асфальтенов

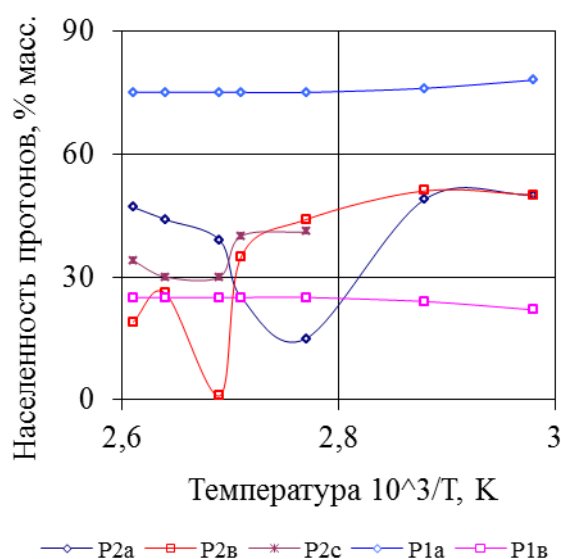
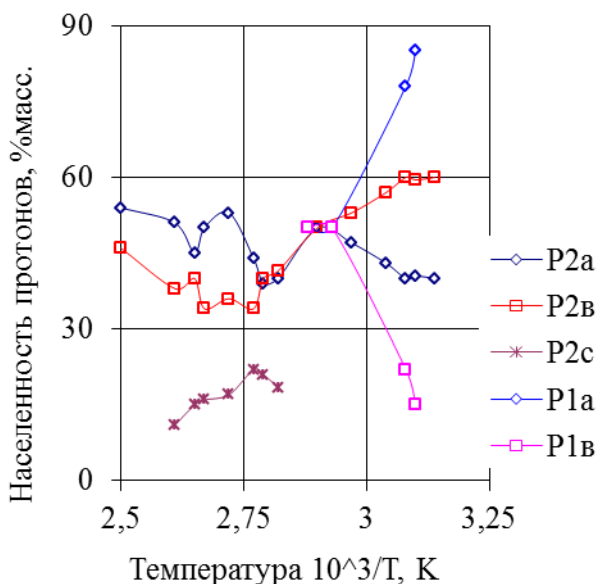
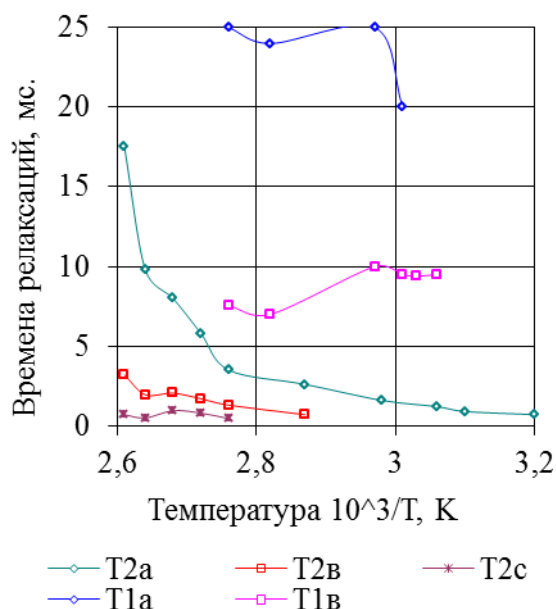
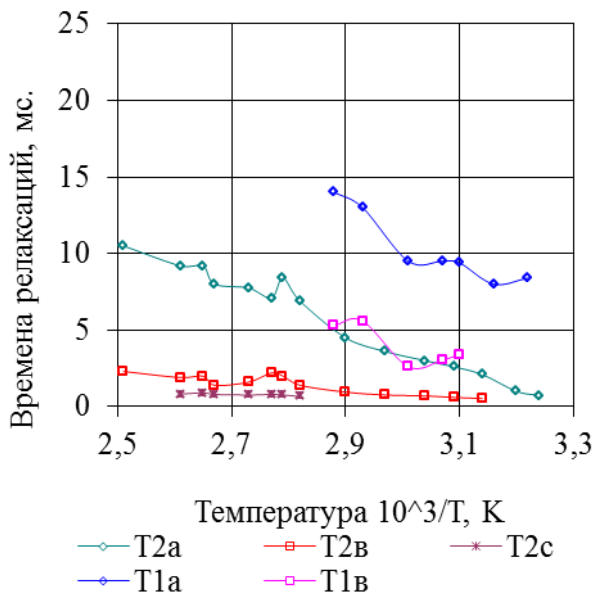
$T_{\text{разм}}$ битумов, из которых выделялись асфальтены, $^{\circ}\text{C}$	Конденсированность, $D_{1600}/(D_{820}+D_{880})$	Окисленность, D_{1700}/D_{1600}
85	3,04	0,49
100	3,60	0,67
103	1,26	0,71
124	2,62	0,64

Таблица 4 - ИК-спектроскопические исследования тугоплавких битумов

Т _{разм} битума, °С	Содержание структурных групп *, отн. ед.						
	CH ₂ , 720см ⁻¹	CH ₃ , 1380см ⁻¹	CH ₂ +CH ₃	Разветвленность, CH ₃ /CH ₂	C=C _{аром}	SO, 1030 см ⁻¹	CO, 1700 см ⁻¹
85	0.12	0.66	0.78	5.50	0.47	0.23	0.38
100	0.13	0.62	0.75	4.77	0.35	0.21	0.24
103	0.22	0.68	0.90	3.09	0.44	0.21	0.31
124	0.20	0.79	0.99	3.90	0.59	0.33	0.49

Исследованные образцы по содержанию и строению парафиновых структур необходимо разделить на две группы. Так в битумах с Т_{разм} 85 и 100°С суммарное содержание метиленовых и метильных групп меньше, а разветвленность парафиновых структур выше, чем в битумах с Т_{разм} 103 (битум-2) и 124°С. Вместе с этим битум-1 обладает низким содержанием ароматических структур, асфальтены которого более конденсированы и менее окислены, чем у битума-2.

Изменение структуры асфальтенов в спецбитумах способствует высокой их химической однородности с компонентами смол за счет взаимной диффузии фаз В и С (рис.3).



а – битум-1

б – битум-2

Рисунок 3. Результаты анализа структурно-динамических состояний спецбитумов Елховского НПУ

Результаты (Results)

В результате проведенных исследований с учетом полученных данных методами импульсного ЯМР, ИК-спектроскопии и физико-механического анализа установлено, что БИМ пластифицированы за счет того, что асфальтены обладают свойствами «тяжелых» смол вследствие окислительной полимеризации компонентов МБМ и гудрона ЕНПУ.

Список литературы (References):

1. Kemalov A.F.. Intensification of production of the oxidized bitumens and the modified bituminous materials on their basis –PhD thesis of Doctoral of Technical Sciences Kazan State Technology University, 2005.
2. Kemalov R.A., Kemalov A.F. Scientific practical aspects of receiving bituminous emulsion mastics // Technologies of oil and gas. 2012. №6. P.31–39.
3. Kemalov, A.F., Kemalov, R.A. Study of disperse polymer systems for producing high-quality polymeric-bituminous materials // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2012. №48 (5). P.339–343.
4. Kemalov, A.F. Effect of activators in production of oxidized asphalts // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2003.№39 (1-2). P. 76–81.
5. Kemalov, A.F. Effect of activators in production of oxidized bitumen // Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel.2003. №(1-2). P. 64–67.
6. Kemalov A.F., Kemalov R. A. Research of a disperse condition of polymeric systems for the purpose of receiving high-quality bitumen - polymeric materials // Chemistry technology of fuels and oils. 2012. №5. P.3–7.
7. Kemalov A.F. Kemalov R.A. Manufacture of the oxidized bitumens. Kazan State Technology University Press. 2008. 120p.
8. Kemalov R.A. The modified special bitumens and paintwork materials on their basis – Diss.Cand.Tekhn.science. Kazan State Technology University. 2003
9. Kemalov R.A., Kemalov A.F. Structural the dynamic analysis by means of a nuclear magnetic resonance in oil and gas technologies // Increase in oil recovery – the priority direction of production of stocks of hydrocarbonic raw materials. The fan of AN RT Press. 2011. P: 526 – 528.
- 10.Castellanos-Díaz O., Schoeggl F.F., Yarranton H.W., Satyro M.A. Measurement of heavy oil and bitumen vapor pressure for fluid characterization Industrial and Engineering Chemistry Research. 2013. №52 (8). P. 3027–3035.
- 11.Carrillo, J.A., Corredor, L.M. Upgrading of heavy crude oils: Castilla // Fuel Processing Technology. 2013. №109. P. 156–162.

12. Singh, B., Kumar, L., Gupta, M., Chauhan, G.S. Polymer-modified bitumen of recycled LDPE and maleated bitumen. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. №127 (1). P. 67–78
13. Singh, B., Kumar, L., Gupta, M., Chauhan, G.S. Polymer-modified bitumen of recycled LDPE and maleated bitumen // *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. №127 (1). P. 67–78.
14. Zhang, H., Jia, X., Yu, J., Xue, L. Effect of expanded vermiculite on microstructures and aging properties of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumen // *Construction and Building Materials*. 2013. №40. P. 224–230.
15. Rheological effects on bitumen of polyphosphoric acid (PPA) addition/ Baldino, N., Gabriele, D., Lupi, F.R. et al. // *Construction and Building Materials*. 2013. №40, P.397–404.
16. Quintero, L.S., Sanabria, L.E. Analysis of Colombian bitumen modified with a nanocomposite. 2012.
17. Golzar, K., Jalali-Arani, A., Nematollahi, M. Statistical investigation on physical-mechanical properties of base and polymer modified bitumen using Artificial Neural Network // *Construction and Building Materials*. 2012. №37. P. 822–831.
18. Arslan, D., Gürü, M., Çubuk, M.K. Performance assessment of organic-based synthetic calcium and boric acid modified bitumens // *Fuel* 102. 2012. P. 766–772.
19. New environmental friendly process aids improve bitumen recovery and accelerate tailings settling of low grade oil sands / Mahmoudkhani, A., Fenderson, T., Watson, P. et al. // *SPE Hydrocarbon Economics and Evaluation Symposium*. 2012. P. 6-13.