

УДК 665.775

Е. И. Грушова, В. О. Киселёв, В. И. Жолнеркевич, Ю. А. Горашук
Белорусский государственный технологический университет

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКСИТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СОСТАВ ВЫСОКОАРОМАТИЗИРОВАННЫХ ПОБОЧНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Исследованы свойства высокоароматизированных нефтепродуктов – масляных экстрактов, один из которых был обработан в течение 3 мин СВЧ-лучами, и остатка тяжелой смолы пиролиза. На основе этих компонентов получены два образца смесей, содержащие экстракт и остаток смолы в соотношении, равном 2 : 1 м. ч. Проведено окисление смесей при температурах 160, 190 и 220°C и получены нефтяные битумные вяжущие. Продукты термоокисления проанализированы по стандартным методикам (температура плавления, пенетрация, хрупкость, сцепление), определены их групповой состав по Маркусону и структурно-групповой состав методом ИК-спектроскопии, рассчитаны и проанализированы спектральные коэффициенты по данным ИК-спектроскопии для асфальтенов, содержащихся в полученных вяжущих и характеризующих степень их ароматичности и конденсированности. Установлено, что, несмотря на существенное различие в составе и свойствах полученных образцов битумных вяжущих, химический состав асфальтенов практически не зависит от природы остатков, условий термоокисления. Большое воздействие на свойства получаемого продукта оказывает соотношение в вяжущем асфальтенов, смол и масла. Показано, что обработка СВЧ-лучами исходного экстракта не позволяет получить твердый продукт за счет увеличения степени дисперсности и, соответственно, снижения его вязкости.

Ключевые слова: масляный ароматический экстракт, СВЧ-облучение, остаток тяжелой смолы пиролиза, термоокисление, битумное вяжущие, состав, свойства асфальтенов.

Для цитирования: Грушова Е. И., Киселёв В. О., Жолнеркевич В. И., Горашук Ю. А. Особенности термоокислительного воздействия на состав высокоароматизированных побочных нефтепродуктов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 127–131.

E. I. Grushova, V. O. Kiselev, V. I. Zholnerkevich, Yu. A. Gorashchuk
Belarusian State Technological University

FEATURES OF THE THERMO-OXIDATIVE EFFECT ON THE COMPOSITION OF HIGHLY AROMATIZED BY-PRODUCTS OF PETROLEUM PRODUCTS

The properties of highly aromatized petroleum products – oil extracts, one of which was treated with microwave rays for 3 minutes, and the residue of heavy pyrolysis resin were studied. Based on these components, two samples of mixtures containing an extract and a resin residue in a ratio equal to 2 : 1 m. h. were obtained. The mixtures were oxidized at temperatures of 160, 190 and 220°C and petroleum bitumen binders were obtained. Thermal oxidation products were analyzed according to standard methods (melting point, penetration, brittleness, adhesion), their group composition according to Markusson and structural group composition were determined by IR spectroscopy, spectral coefficients were calculated and analyzed according to IR spectroscopy data for asphaltene containing in the obtained binders and characterizing the degree of their aromaticity and condensation. It was found that, despite the significant difference in the composition and properties of the obtained samples of bitumen binders, the chemical composition of asphaltene practically does not depend on the nature of the residues, the conditions of thermal oxidation. The ratio of asphaltene, resins and oil in the binder has a greater effect on the properties of the resulting product. In this case, the treatment with microwave rays of the initial extract did not allow obtaining a solid product due to an increase in the degree of dispersion and, accordingly, a decrease in its viscosity.

Key words: aromatic oil extract, microwave irradiation, heavy pyrolysis resin residue, thermal oxidation, bitumen binders, composition, properties of asphaltene.

For citation: Grushova E. I., Kiselev V. O., Zholnerkevich V. I., Gorashchuk Yu. A. Features of the thermo-oxidative effect on the composition of highly aromatized by-products of petroleum products. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 127–131 (In Russian).

Введение. Успешный переход к ресурсосберегающим и безотходным технологиям в химической промышленности не представля-

ется возможным без полного использования в производстве некондиционных и вторичных ресурсов. Одним из возможных вариантов

реализации этого направления является создание комплексных процессов переработки сырья, побочных продуктов и отходов производства, предназначенных для получения заменителей сырьевых компонентов для производства материалов различного назначения или реагентов и химических добавок, позволяющих интенсифицировать технологию производства различных соединений, продуктов и т. д.

К числу нефтепродуктов, которые на данный момент не находят квалифицированного применения, относятся экстракты селективной очистки масляных фракций нефти и деасфальтизата, а также остаток тяжелой смолы пиролиза. В основном экстракты после очистки от канцерогенных соединений методом жидкостной экстракции используют для получения масел-пластификаторов для шинных резин и резинотехнических изделий различного назначения [1–3], но при этом образуются новые экстракты – отходы. Наиболее распространенными направлениями применения тяжелой смолы пиролиза являются получение темных нефтеполимерных смол [4, 5], а также технического углерода [6, 7], антикоррозионных защитных покрытий [6]. Однако в основном побочные продукты нефтепереработки, богатые полициклическими ароматическими соединениями, используются в менее затратной технологии – как компоненты (добавки) в производстве нефтяных битумных вяжущих. При этом практически не исследуется непосредственный вклад этих компонентов в формирование структуры битумного вяжущего при протекании процесса термоокисления, что существенно ограничивает потенциальные возможности экстрактов и остатка тяжелой смолы пиролиза при корректировке условий процесса термоокисления, позволяющих получить высококачественный продукт.

Цель данной работы – исследование термоокислительной стабильности смеси, состоящей из экстракта селективной очистки масляной фракции и остатка тяжелой смолы пиролиза, результаты которого можно использовать при совершенствовании технологических подходов в процессе получения битумного вяжущего с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Основная часть. Объектами исследования служили два образца масляных ароматических экстрактов (МАЭ-1 и МАЭ-2), полученные при очистке экстракта, выделенного из вакуумного дистиллята ВД-3 ($n_D^{50} = 1,5410$) с помощью фенола в ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк), полярным растворителем состава N-метилпирролидона + 10 мас. % этиленгликоля. При этом один образец экстракта (МАЭ-2) был выделен из сырья, предварительно обработанного СВЧ-лучами в течение 3 мин с целью снижения его вязкости за

счет уменьшения степени структурирования нефтяной дисперсной системы. В качестве второго компонента смеси применяли остаток тяжелой смолы пиролиза (ОТСП), полученный на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан». В табл. 1 и 2 приведены основные свойства МАЭ-1, МАЭ-2 и ОТСП. Групповой состав сырья и продуктов определяли по методу Маркуссона [8].

Таблица 1

Основные свойства масляных ароматических экстрактов

Показатель	МАЭ-1	МАЭ-2
Показатель преломления, n_D^{50}	1,5680	1,5665
Кислотное число, мг КОН/г продукта	0,86	0,78
Динамическая вязкость, мПа·с:		
при 40°C	1050	944
при 100°C	150	140
Групповой состав, мас. %:		
нейтральный масла (М)	82,35	79,08
бензольные смолы (C_6)	11,52	15,35
спиртобензольные смолы (C_{c-6})	6,13	5,57
Показатель $C_{c-6} / (M + C_6)$	0,065	0,059

Термоокислительное воздействие на испытываемые смеси МАЭ + ОТСП состава 2 : 1 м. ч. осуществляли по известной методике [9] при температурах 160, 190 и 220°C в течение 6 ч. Полученные образцы анализировали стандартными методами и методом ИК-Фурье спектроскопии на инфракрасном спектрофотометре ФСМ 1202 (ООО «Инфраспек», Россия) в диапазоне волновых чисел 4000–400 cm^{-1} . Спектры обрабатывали с помощью пакета программ OMNIC.

Таблица 2

Основные свойства остатка тяжелой смолы пиролиза

Показатель	ОТСП
Температура размягчения, °C	86
Йодное число, мг I_2 / г продукта	46
Групповой состав, мас. %:	
нейтральный масла (М)	67,36
бензольные смолы (C_6)	4,49
спиртобензольные смолы (C_{c-6})	2,49
асфальтены (А)	25,66
Показатель $(A + C_{c-6}) / (M + C_6)$	0,34

На основе интенсивности характеристичных полос поглощения в ИК-спектрах были рассчитаны спектральные коэффициенты, характеризующие структурно-групповой состав битумных вяжущих [10–14].

В табл. 3 приведены основные свойства образцов нефтяных битумных вяжущих, полученных при термоокислительном воздействии на смеси МАЭ-1 + ОТСП и МАЭ-2 + ОТСП.

Согласно полученным данным при окислении состава МАЭ-1 + ОТСП образуется вяжущее с более высокой температурой размягчения (до 103°C при окислении при 220°C) и значениями пенетрации в 3–50 раз ниже (в зависимости от температурного режима окисления) в сравнении с аналогичными показателями для системы МАЭ-2 + ОТСП. Соответственно, в 2–3 раза повышается хрупкость получаемого из смеси МАЭ-1 + ОТСП продукта, но несколько лучше сцепление с минералом. Обусловлено это более высоким содержанием в вяжущем асфальтенов (18,2–23,2%) и спиртобензольных смол (3,9–6,2% вместо 1,3–3,2%), в состав которых входят гетероатомы. При этом необходимо отметить, что повышение температуры окисления от 160 до 190°C для системы МАЭ-1 + ОТСП приводит к увеличению содержания в вяжущих смол и асфальтенов, снижению содержания нейтрального масла. А вот при температуре 220°C ускоряется переход бензольных смол в смолы спиртобензольные, которые быстрее превращаются в асфальтены за счет реакций конденсации, полимеризации, дегидроконденсации.

Для смесей МАЭ-2 + ОТСП все эти превращения протекают намного медленнее, по-видимому, за счет несколько меньшего содержания в исходном сырье спиртобензольных смол – предшественников асфальтенов. В результате согласно данным, представленным на рис. 1, содержание компонентов, обеспечивающих твердость битумному вяжущему, больше в продукте, полученном при окислении смеси МАЭ-1 + ОТСП при любом температурном режиме.

Приведенные выше результаты были сопоставлены со спектральными коэффициентами

асфальтенов. Это значения конденсированности асфальтенов (C_1), рассчитанные на основе оптических полос поглощения при 870 cm^{-1} , которые обусловлены угловой конденсацией ароматических колец, к сумме оптических полос поглощения при 750 и 820 cm^{-1} ($C_1 = D_{870} / (D_{750} + D_{810})$), обусловленных колебаниями ароматических связей С-Н в плоскости молекулы и перпендикулярно к ней [15]; условное содержание ароматических структур в асфальтенах (C_2), условное отношение полициклических полизамещенных ароматических структур к ароматическим структурам (C_3); условное содержание полициклических ароматических структур (C_4).

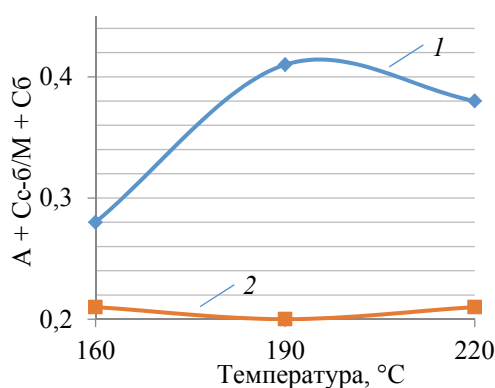


Рис. 1. Влияние температуры окисления на соотношение компонентов дисперсной фазы ($A + C_{c-6}$) к компонентам дисперсной среды ($M + C_6$):

1 – МАЭ-1 + ОТСП; 2 – МАЭ-2 + ОТСП

Полученные результаты приведены в табл. 4. Несмотря на различный групповой состав полученных продуктов (табл. 3), анализ ИК-спектров показал сходство по химическому составу между высококонденсированными асфальтенами по показателям конденсированности и условному содержанию ароматических структур, что согласуется с данными, представленными в работе [15].

Таблица 3

Результаты термоокисления образцов МАЭ с остатком тяжелой смолы пиролиза

Показатель	МАЭ-1			МАЭ-2		
	160°C	190°C	220°C	160°C	190°C	220°C
Температура размягчения, °C	45	47	103	25	25	38
Пенетрация при 25°C, 0,1 мм	53,0	32,4	3,0	181,0	177,8	159,5
Хрупкость, °C	-14,2	-5,7	20	-28,1	-19,1	-9,8
Сцепление, %	99,5	98,5	98,2	93,0	94,1	94,5
Групповой состав, мас. %:						
нейтральный масла (M)	72,3	54,9	61,7	72,2	82,5	81,5
бензольные смолы (C_6)	5,6	16,2	11,0	10,2	0,6	0,9
спиртобензольные смолы (C_{c-6})	3,9	6,2	4,1	3,2	1,4	1,3
асфальтены (A)	18,2	22,7	23,2	14,5	15,4	16,3

Таблица 4

Спектральные коэффициенты

Спектральный коэффициент	МАЭ-1 + ОТСП			МАЭ-2 + ОТСП		
	160°C	190°C	220°C	160°C	190°C	220°C
$C_1 = D_{870} / (D_{750} + D_{810})$	0,55	0,53	0,47	0,53	0,53	0,52
$C_2 = D_{1600} / D_{1460}$	1,04	1,02	1,05	0,94	1,00	0,99
$C_3 = D_{870} / D_{1600}$	1,29	0,76	1,10	1,41	1,19	1,04
$C_4 = D_{870} / D_{1460}$	1,35	1,19	1,10	1,58	1,14	1,16

Заключение. Таким образом, установлено, что обработка экстракта СВЧ-лучами с целью снижения его вязкости практически не повлияла на химический состав асфальтенов, полученных при окислении смесей МАЭ + ОТСП в исследуемом интервале температур (160–220°C), но снизила их содержание в битумном вяжущем и оказала воздействие на основные эксплуатационные свойства: возросла пластичность, но снизилась твердость, а следовательно, и область применения такого продукта.

Работа выполнена в рамках государственного задания 4.3.1 «Разработка непрерывной технологии комплексной переработки возобновляемого растительного сырья, тяжелых нефтяных остатков и твердых горючих ископаемых» ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограмма «Создание новых наукоемких отечественных материалов различного функционального назначения на основе лесохимического и растительного сырья».

Список литературы

1. Жолнеркевич В. И., Грушова Е. И. Использование метода ИК-спектроскопии при анализе эффективности селективной очистки масляных экстрактов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. № 4. С. 673–680.
2. Способ получения пластификатора: пат. ВУ 5754 / В. В. Бозылев. Оpubл. 30.12.2003.
3. Хадарцев А. Ч. Выделение ароматических экстрактов из нефтяных фракций и их использование: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.13. СПб., 2003. 149 с.
4. Синтез и исследование нефтеполимерных смол в качестве регулятора реологических свойств среднепарафинистых нефтей / В. Г. Бондалетов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2004. Т. 47, № 8. С. 110–113.
5. Переработка жидких продуктов пиролиза / А. Д. Беренц [и др.]. М.: Химия, 1985. 212 с.
6. Ахмедова Н. Ф., Мамедов С. Э. Комплексная переработка тяжелой смолы пиролиза // Успехи современного естествознания. 2011. № 7. С. 74–75.
7. Гимаев Р. Н. Теоретические основы производства технического углерода из нефтяного сырья: дис. ... д-ра техн. наук. Уфа: Уфимский нефтяной ин-т, 1976. 400 с.
8. Фахретдинов П. С., Абдрафикова И. М., Мухаметдинов И. И. Исследование свойств нефтей и природных битумов. Казань: Казан. ун-т, 2015. 126 с.
9. Shrubok A. O., Grushola E. I. Effect of modifying additive on the blown-asphalt manufacture process // Petroleum Chemistry. 2012. Vol. 52, no. 5. P. 346–351.
10. Грушова Е. И., Ушева О. А., Аль-Радуки А. А. Использование метилтретбутилового эфира в экстракционных процессах переработки масляных фракций нефти // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2019. № 1. С. 32–36.
11. Влияние добавки пентаэритрита на свойства нефтяного битумного вяжущего / Е. И. Грушова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2019. № 2. С. 86–89.
12. Абдрафикова И. М., Каюкова Г. П., Вандюкова И. И. Исследование состава асфальтенов и продуктов их фракционирования методом ИК-Фурье спектроскопии // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 7. С. 179–183.
13. Солиенко О. В. Инструментальные методы исследования нефти. Новосибирск: Наука, 1987. С. 18–39.
14. Глебовская Е. А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии Ленинград: Недра, 1971. 140 с.
15. Изучение фракционного состава асфальтенов тяжелого углеводородного сырья / И. Ш. Салих [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 2018. № 1. С. 29–32.

References

1. Zholnerkevich V. I., Grushova E. I. IR spectroscopy for analysing solvent extraction efficiency of oil extracts. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied chemistry and biotechnology], 2021, no. 4, pp. 673–680 (In Russian).
2. Bozylev V. V. Method of obtaining a plasticizer. Patent BY 5754, 2003 (In Russian).

3. Hadercev A. Ch. *Vydeleniye aromaticheskikh ekstraktov iz neftyanykh fraktsiy i ikh ispol'zovaniye. Dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk* [Isolation of aromatic extracts from petroleum fractions and their use. Dissertation PhD (Engineering)]. St-Petersburg, 2003. 149 p. (In Russian).
4. Bondaletov V. G., Kopytov M. A., Prozorova I. V., Antonov I. G. Synthesis and investigation of petroleum polymer resins as a regulator of rheological properties of medium-paraffin oils. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Chemistry and Chemical Technology], 2004, vol. 47, no. 8, pp. 110–113 (In Russian).
5. Berenc A. D., Vol'-Epshtejn A. B., Muhina T. N., Avrekh G. L. *Pererabotka zhidkikh produktov piroliza* [Processing of liquid pyrolysis products]. Moscow, Khimiya Publ., 1985, 212 p. (In Russian).
6. Ahmedova N. F., Mamedov S. E. Complex processing of heavy pyrolysis resin. *Uspekhi sovremenogo estestvoznaniya* [Successes of modern natural science], 2011, no. 7, pp. 74–75 (In Russian).
7. Gimaev R. N. *Teoreticheskiye osnovy proizvodstva tekhnicheskogo ugleroda iz neftyanogo syr'ya. Dissertatsiya doktora tekhnicheskikh nauk* [Theoretical foundations of the production of carbon black from petroleum raw materials. Dissertation DSc (Engineering)]. Ufa, 1976. 400 p. (In Russian).
8. Fahretdinov P. S., Abdrafikova I. M., Muhametdinov I. I. *Issledovaniye svoystv neftey i prirodnykh bitumov* [Investigation of the properties of oils and natural bitumen]. Kazan', Kazanskiy unversitet Publ., 2015. 126 p. (In Russian).
9. Shrubok A. O., Grushova E. I. Effect of modifying additive on the blown-asphalt manufacture process. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol. 52, no. 5, pp. 346–351.
10. Grushova E. I., Usheva O. A., Al'-Razuki A. A. The use of methyl tert-butyl ether in the extraction processes of processing oil fractions of oil. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2019, no. 1, pp. 32–36 (In Russian).
11. Grushova E. I., Bliznecov G. D., Goroshko M. A., Stan'ko M. V. Effect of pentaerythritol additive on the properties of petroleum bitumen binder. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2019, no. 1, pp. 86–89 (In Russian).
12. Abdrafikova I. M., Kayukova G. P., Vandyukova I. I. Investigation of the composition of asphaltenes and their fractionation products by IR-Fourier spectroscopy. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2011, no. 7, pp. 179–183 (In Russian).
13. Solienko O. V. *Instrumental'nyye metody issledovaniya nefi* [Instrumental methods of oil research]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1987, pp. 18–39 (In Russian).
14. Glebovskaya E. A. *Primeneniye infrakrasnoy spektroskopii v neftyanoy geokhimi* [Application of infrared spectroscopy in petroleum geochemistry]. Leningrad, Nedra Publ., 1971. 140 p. (In Russian).
15. Salikhi I. Sh., Mukhamatdienov I. I., Garifulina E. I., Vahin A. V. Study of the fractional composition of asphaltenes of heavy hydrocarbon raw materials. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 2018, no. 1, pp. 29–32 (In Russian).

Информация об авторах

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: grushova.e@mail.ru

Киселёв Владислав Олегович – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vladr19ks@gmail.com

Жолнеркевич Вероника Игоревна – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zholnerkevichv@mail.ru

Горашук Юлия Александровна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gorashchuk.u.a@gmail.com

Information about the authors

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushova.e@mail.ru

Kiselev Vladislav Olegovich – Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vladr19ks@gmail.com

Zholnerkevich Veronika Igorevna – Master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zholnerkevichv@mail.ru

Gorashchuk Yuliya Aleksandrovna – Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gorashchuk.u.a@gmail.com

Поступила 15.04.2022