

КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКАХ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**Автор: Кадырова Нодира Аббаровна**Ташкентский международный университет Кимё, Ташкент, Узбекистан.
Старший преподаватель**Соавторы: ПУЛАТОВ АБДУЛЛОХ
АСКАРОВА МУНИСА
АБДУЛАЗИЗОВА МАМУРА
ШОХОБИДДИНОВ МУХАММАДСАИД**

Ташкентский международный университет Кимё, Ташкент, Узбекистан.

Аннотация

В статье представлен обзор современных подходов к изучению кинетики окислительно-восстановительных реакций в тяжелых нефтяных остатках (ТНО). Рассмотрены методологические аспекты применения термогравиметрического анализа и изоконверсионных методов для определения кинетических параметров. Проанализированы факторы, влияющие на скорость и механизмы окисления ТНО, включая каталитические эффекты металлов, природу кислородсодержащих соединений и структурно-групповой состав сырья. Обсуждены современные представления о радикально-цепных механизмах низкотемпературного окисления, а также роль асфальтенов как ключевых носителей окислительной активности. Показано, что интеграция экспериментальных кинетических данных с методами математического моделирования открывает новые возможности для оптимизации технологий внутрипластового горения, каталитического облагораживания и термической переработки тяжелого углеводородного сырья.

Ключевые слова: тяжелые нефтяные остатки, кинетика окисления, изоконверсионные методы, энергия активации, катализ, термогравиметрический анализ, радикально-цепные реакции.

Введение

Тяжелые нефтяные остатки (мазуты, гудроны, битумы, природные асфальтиты) представляют собой сложные многокомпонентные системы, характеризующиеся высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, гетероатомов (серы, азота, кислорода) и металлов (ванадий, никель, железо). Переработка таких остатков является одной из наиболее актуальных задач современной нефтехимии в связи с истощением запасов легкой нефти и необходимостью углубления переработки углеводородного сырья [1].

Окислительно-восстановительные процессы играют ключевую роль в технологиях термической переработки ТНО, включая внутрипластовое горение, коксование, висбрекинг, а также перспективные методы каталитического облагораживания с использованием кислородсодержащих реагентов. Понимание кинетических закономерностей окисления ТНО необходимо для обоснованного выбора технологических параметров, прогнозирования выхода целевых продуктов и оптимизации энергозатрат.

Целью настоящего обзора является систематизация современных представлений о кинетике окислительно-восстановительных реакций в тяжелых нефтяных остатках, анализ

методологических подходов к определению кинетических параметров и выявление перспективных направлений исследований в этой области.

1. Методологические подходы к изучению кинетики окисления тяжелых нефтяных остатков

1.1. Термогравиметрический анализ как основной экспериментальный метод

Наиболее информативным методом исследования кинетики окисления ТНО в настоящее время является термогравиметрический (ТГ) анализ, позволяющий в реальном времени регистрировать изменение массы образца в контролируемой газовой атмосфере при программированном изменении температуры [2]. В сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) этот метод дает возможность отдельно оценивать экзо- и эндотермические эффекты, сопровождающие окисление.

Типичная термограмма окисления тяжелой нефти демонстрирует несколько температурных областей:

- **Низкотемпературная область (150–350°C)** – присоединение кислорода с образованием кислородсодержащих функциональных групп (гидропероксидов, спиртов, карбонильных соединений);
- **Среднетемпературная область (350–450°C)** – интенсивное окисление с выделением летучих продуктов (CO, CO₂, H₂O);
- **Высокотемпературная область (>450°C)** – окисление коксового остатка.

Важно отметить, что переход между этими областями зависит от химического состава ТНО и условий эксперимента.

1.2. Изоконверсионные методы кинетического анализа

Для определения кинетических параметров (энергии активации E_a , предэкспоненциального множителя A) из данных ТГ-анализа наиболее широко применяются изоконверсионные (без модельных) методы, не требующие априорного предположения о виде кинетической функции. Среди них наибольшее распространение получили [3]:

- **Метод Фридмана** – дифференциальный изоконверсионный метод, использующий логарифмическую зависимость скорости реакции от обратной температуры;
- **Метод Озавы-Флинна-Уолла (OFW)** – интегральный метод, основанный на приближении Дойля;
- **Метод Киссинджера-Акахиры-Сунозе (KAS)** – интегральный метод с более высокой точностью.

Достоинством изоконверсионных методов является возможность выявления зависимости энергии активации от степени конверсии, что свидетельствует о сложном, многостадийном характере процесса окисления.

2. Кинетические закономерности окисления тяжелых нефтяных остатков

2.1. Энергия активации и ее зависимость от степени конверсии

Результаты многочисленных исследований показывают, что окисление ТНО характеризуется сложной зависимостью энергии активации от степени конверсии α . Как правило, наблюдается три характерных участка [3]:

1. **Начальная стадия ($\alpha < 0.2$)** – относительно низкие значения E_a (40–60 кДж/моль), что связывают с диффузионным контролем процесса на начальном этапе и легким окислением наиболее реакционноспособных структурных фрагментов.

2. **Основная стадия ($0.2 < \alpha < 0.7$)** – возрастание E_a до 80–120 кДж/моль, что соответствует переходу в кинетическую область и окислению более стабильных компонентов.

3. **Завершающая стадия ($\alpha > 0.7$)** – дальнейшее увеличение E_a (до 150–200 кДж/моль), связанное с окислением высококонденсированных ароматических структур и коксового остатка.

Эта зависимость отражает гетерогенность состава ТНО и последовательное вовлечение в реакцию все более термостабильных компонентов.

2.2. Влияние природы и концентрации кислорода

Кинетика окисления ТНО существенно зависит от парциального давления кислорода. При низких концентрациях O_2 (менее 10%) наблюдается первый порядок реакции по кислороду, что указывает на лимитирующую стадию присоединения O_2 к органическому субстрату. При высоких концентрациях кислорода порядок снижается до нулевого, и скорость процесса начинает лимитироваться стадиями распада промежуточных продуктов.

Показано, что замена воздуха на чистый кислород позволяет снизить кажущуюся энергию активации на 15–25 кДж/моль, что связано с ускорением стадии образования пероксидных радикалов [2].

2.3. Влияние состава тяжелых нефтяных остатков

Структурно-групповой состав ТНО оказывает определяющее влияние на кинетические параметры окисления. Установлено, что:

- **Высокое содержание асфальтенов** (более 15%) приводит к увеличению E_a на основном этапе окисления на 30–40% по сравнению с малосмолистыми остатками. Это объясняется пространственными затруднениями для доступа кислорода к реакционным центрам в ассоциированных структурах асфальтенов.

- **Наличие гетероатомов (S, N, O)** модифицирует механизм окисления. Сернистые соединения (тиофены, сульфиды) склонны к образованию сульфоксидов и сульфонов, что снижает общую окисляемость остатка.

- **Высокое содержание ванадия и никеля** (более 200 ppm) проявляет каталитические эффекты, которые могут как ускорять, так и замедлять окисление в зависимости от формы нахождения металлов.

3. Каталитические аспекты окислительно-восстановительных процессов

3.1. Катализ соединениями переходных металлов

Исследования последних лет демонстрируют значительный потенциал использования катализаторов на основе переходных металлов для управления кинетикой окисления ТНО. В работе [3] было показано, что никель-лигированные катализаторы (на основе таллового и подсолнечного масел) существенно изменяют энергетический профиль реакции. Наиболее интересные результаты включают:

- **NiTO (никель на основе таллового масла)** – обеспечивает стабильный каталитический эффект в широком диапазоне конверсий, снижая температуру начала деградации и ускоряя распад образца при более низких температурах.
- **NiSFO (никель на основе подсолнечного масла)** – приводит к значительному снижению энергии активации в среднем диапазоне конверсий ($\alpha = 0.3-0.6$), что указывает на высокую эффективность катализа на этой стадии.

Важно отметить, что оба катализатора снижают энергию Гиббса реакции (ΔG), причем для NiTO этот эффект проявляется на всем протяжении процесса, тогда как NiSFO наиболее эффективен при низких конверсиях. Это открывает возможности для целенаправленного подбора катализатора в зависимости от требуемой глубины переработки [3].

3.2. Роль соединений железа в окислении

Железосодержащие соединения, присутствующие в ТНО как природные примеси или вводимые искусственно, проявляют сложную двойственную роль. В работе [4] на примере активации персульфата железосодержащими катализаторами было показано, что эффективность окисления определяется способностью катализатора к циклическому восстановлению Fe^{3+} до Fe^{2+} . Наиболее активными являются системы с гетерогенными фазами $FeO(OH)/\alpha-Fe_2O_3$, где аморфная фаза $FeO(OH)$ играет ключевую роль в активации окислителя.

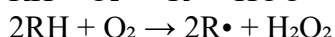
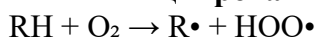
В контексте ТНО это означает, что форма нахождения железа (сульфиды, оксиды, порфириновые комплексы) будет определять каталитическую активность в окислительных процессах. Важно подчеркнуть, что высокотемпературная обработка может приводить к дезактивации железосодержащих катализаторов вследствие спекания и фазовых переходов.

4. Механизмы окислительно-восстановительных реакций в тяжелых нефтяных остатках

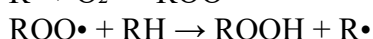
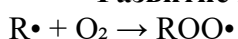
4.1. Радикально-цепной механизм низкотемпературного окисления

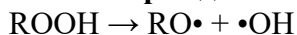
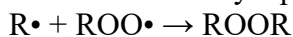
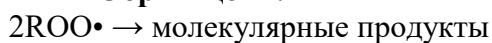
Современные представления о механизме окисления ТНО базируются на радикально-цепной теории, хорошо разработанной для углеводородов средней молекулярной массы. Ключевые стадии включают:

Инициирование:



Развитие цепи:



Вырожденное разветвление:**Обрыв цепи:**

Специфика ТНО заключается в том, что наличие конденсированных ароматических систем и гетероатомов существенно модифицирует этот механизм. В частности, асфальтены выступают в роли эффективных акцепторов радикалов, что приводит к снижению эффективной длины цепи и может вызывать автоингибирование процесса на начальных стадиях.

4.2. Роль асфальтенов и смол

Асфальтены и смолы, составляющие основную массу ТНО (до 50–60% и более), играют ключевую роль в кинетике окисления. Установлено, что:

1. **Асфальтены** обладают наибольшей реакционной способностью по отношению к кислороду вследствие наличия:

- бензильных и третичных атомов водорода с пониженной энергией диссоциации связи С–Н;
- гетероатомов, способных к образованию кислородных мостиков;
- парамагнитных центров, связанных с ванадил-порфириновыми комплексами.

2. В процессе окисления асфальтенов происходит:

- увеличение содержания кислорода (до 15–20%);
- образование новых карбонильных и карбоксильных групп;
- снижение ароматичности вследствие раскрытия ароматических циклов.

3. **Смолы** выступают как промежуточное звено между мальтенами и асфальтенами: при окислении они могут как конденсироваться с образованием асфальтенов, так и деградировать до низкомолекулярных продуктов.

Важным феноменом является то, что частично окисленные асфальтены приобретают свойства поверхностно-активных веществ и могут стабилизировать водонефтяные эмульсии, что необходимо учитывать при разработке технологий переработки.

4.3. Роль пероксидных соединений

Пероксидные соединения являются ключевыми промежуточными продуктами низкотемпературного окисления ТНО. Их образование и распад определяют кинетику процесса на начальных стадиях. Особенностью ТНО является возможность накопления гидропероксидов в количествах, достаточных для инициирования вырожденного разветвления цепи даже при относительно низких температурах (80–120°C).

Исследования показывают, что гидропероксиды, образующиеся при окислении ТНО, отличаются пониженной термической стабильностью по сравнению с

гидропероксидами индивидуальных углеводородов вследствие влияния соседних функциональных групп и пространственного окружения.

5. Моделирование кинетики окисления тяжелых нефтяных остатков

5.1. Феноменологические кинетические модели

Для практических целей широко используются феноменологические модели, описывающие окисление ТНО как последовательность нескольких параллельно-последовательных реакций. Наиболее распространена трехстадийная модель, включающая:

1. Образование кислородсодержащих промежуточных продуктов ($E_{a1} \approx 60-80$ кДж/моль)
2. Крекинг с образованием легких продуктов ($E_{a2} \approx 100-140$ кДж/моль)
3. Окисление коксового остатка ($E_{a3} \approx 150-200$ кДж/моль)

Более сложные модели учитывают распределение компонентов ТНО по реакционной способности и описываются системами дифференциальных уравнений, содержащими до 10–15 кинетических констант.

5.2. Компьютерное моделирование и прогнозирование

Развитие методов вычислительной химии открывает новые возможности для моделирования окисления ТНО на молекулярном уровне. Перспективными подходами являются:

- **Молекулярная динамика** с использованием реакционных силовых полей (ReaxFF) позволяет моделировать термоокислительную деструкцию фрагментов асфальтенов с размером до 20–30 атомов углерода.
- **Квантово-химические расчеты (DFT)** используются для оценки энергий активации элементарных стадий окисления (отрыв атома водорода, присоединение кислорода, распад пероксидов).
- **Методы машинного обучения** применяются для прогнозирования кинетических параметров на основе структурных дескрипторов ТНО.

Основным ограничением этих методов остается высокая вычислительная сложность и необходимость упрощенного представления реальных ТНО.

Заключение и перспективы исследований

Анализ современного состояния исследований кинетики окислительно-восстановительных реакций в тяжелых нефтяных остатках позволяет выделить следующие приоритетные направления:

1. **Разработка унифицированных методик кинетического анализа** – стандартизация условий проведения ТГ-экспериментов и методов обработки данных для обеспечения сопоставимости результатов различных исследовательских групп.
2. **Исследование синергетических эффектов в бинарных и тройных каталитических системах** – перспективным представляется использование композиций

на основе Ni-Fe, Co-Mo, Cu-Ce, проявляющих повышенную активность в реакциях окисления.

3. **Учет влияния дисперсных фаз (минеральные примеси, наночастицы)** на кинетику окисления – особенно актуально для месторождений тяжелой нефти с высоким содержанием глинистых материалов.

4. **Разработка кинетических моделей, учитывающих ингибирующий эффект продуктов окисления** – это важно для прогнозирования поведения ТНО в замкнутых реакционных системах.

5. **Применение методов *in situ*-спектроскопии** (ЭПР, ИК-Фурье, Рамановской спектроскопии) для прямого наблюдения за кинетикой накопления и расходования реакционноспособных промежуточных продуктов.

Понимание кинетических закономерностей окисления ТНО является фундаментальной основой для разработки энергоэффективных и экологически безопасных технологий переработки тяжелого углеводородного сырья. Особый практический интерес представляет оптимизация условий внутрипластового горения для повышения нефтеотдачи высоковязких нефтей, а также создание каталитических систем для направленного облагораживания тяжелых остатков с использованием кислородсодержащих реагентов.

Список литературы

1. Guo K., Li H., Yu Z. *In-situ upgrading of extra-heavy crude oil by catalytic aquathermolysis using oil-soluble catalyst* // Fuel. – 2016. – Vol. 185. – P. 886-893.
2. Sinitsin S.A., Shulyaka S.E., Tumanyan B.P. *Kinetic features of heavy oil oxidation* // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2023. – Vol. 58. – P. 918-925.
3. Ostolopovskaya O.V., Khelkhal M.A., Eskin A.A., Vakhin A.V. *Thermogravimetric Analysis of Heavy Oil Oxidation in the Presence of Nickel Based Catalysts* // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2024. – Vol. 60. – P. 277-282.
4. Tajik A., Farhadian A., Khelkhal M.A., et al. *Synergistic effect of microwave heating and catalytic aquathermolysis for heavy oil upgrading* // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 453. – P. 139813.
5. Fassihi M.R., Brigham W.E., Ramey H.J. *Reaction kinetics of in-situ combustion* // Society of Petroleum Engineers Journal. – 1984. – Vol. 24. – P. 399-416.
6. Khansari Z., Gates I.D., Mahinpey N. *Low-temperature oxidation of heavy oil: Kinetic modeling and experimental study* // Fuel. – 2014. – Vol. 115. – P. 534-541.
7. Galukhin A., Nosov R., Eskin A., et al. *Heavy oil oxidation in the presence of cobalt-based catalysts* // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2019. – Vol. 58. – P. 8990-8995.