

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ГУДРОНОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА БИТУМОВ

А.В. Мурашкина, аспирант, Е.А. Мецержакова, магистрант,

Н.М. Лихтерова, профессор

кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А. Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: alyamurashkina@gmail.com

В работе исследовали влияние условий процесса окисления тяжелого нефтяного сырья на показатели качества и парамагнетизм окисленных битумов.
In this paper the influence of the conditions of the heavy oil raw materials oxidation process on the quality characteristics and paramagnetism of oxidized bitumen has been investigated.

Ключевые слова: окисление битумов, гудроны, пенетрация, температура размягчения.

Key words: oxidation of bitumen, tars, penetration, softening temperature.

В настоящее время существует проблема получения битума с заданными физико-механическими свойствами. Это происходит в основном из-за отсутствия единой информационной базы по подбору сырья для окисления. Оптимальные условия проведения процесса и режим процесса в каждом отдельном случае устанавливаются эмпирически, исходя из особенностей устройства окислительного аппарата и технологической схемы процесса.

Качество окисляемых битумов зависит в основном от свойств используемых для их получения гудронов [1, 2]. Свойства битума закладываются при протекании необратимого фазового перехода, сопровождающегося изменением химического состава и агрегатного состояния жидкой фазы.

Окисление различных компонентов битума происходит по разным маршрутам. В ходе процесса окисления компонентов гудрона протекает целый ряд параллельно-последовательных реакций: окислительное дегидрирование нафтеновых и ароматических углеводородов; реакции деалкилирования полициклических ареновых углеводородов, смол, асфальтенов; реакции присоединения кислорода к циклическим структурам с образованием асфальтогенных кислот и эфиров; реакции окислительной поликонденсации; реакции уплотнения интермедиатов [3, 4]. В соответствии с данными работ [1-5] основной реакцией является реакция дегидрирования с образованием воды и соединений с протононасыщенными связями, которые далее подвергаются окислению. В условиях проведения процесса (температура 230-270°C и расход воздуха 1.7-3.5 дм³/мин) наиболее устойчивы к химическим превращениям парафиновые углеводороды нормального строения [3, 4]. Смолы занимают промежуточное место, обычно их концентрация мало меняется с увеличением времени окисления, так как в результате их химических превращений под

действием температуры и окислителя образуются асфальтены. Продукты окисления нафтеновых и ареновых углеводородов превращаются в смолы. Асфальтены являются основными продуктами процесса. Они образуются за счет реакций окислительной конденсации и полимеризации продуктов окисления аренов и смол. Образование карбенов и карбоидов в ходе окисления гудронов нежелательно.

Процесс окисления гудронов в битумы является гетерогенным. Его эффективность зависит не только от состава сырья, но и от условий проведения процесса. Процесс получения битума условно можно разделить на две стадии: окисление масел в смолы и уплотнение смол в асфальтены. На скорость второй стадии влияет только температура [6, 7]. Повышение температуры реакции сопровождается простом температуры размягчения битума в единицу времени за счет увеличения скорости реакций уплотнения при одновременном испарении низкокипящих продуктов реакции [6, 7].

На глубину окисления компонентов битума существенное влияние оказывает также продолжительность окисления. Так, например, в зависимости от вязкости исходного сырья для выработки тугоплавких строительных и кровельных битумов, характеризующихся высокой температурой размягчения 80-120°C в среднем требуется 10-18 часов окисления сырья, а для получения дорожных – 4-8 часов [5-8].

Окисление гудронов протекает с выделением значительного количества тепла. Тепловой эффект реакции равен 8.4 кДж/кг при повышении температуры размягчения по КиШ окисляемого материала на 1°C [9, 10]. Регулирование температуры в реакторе осуществляют изменяя соотношение жидкой и газовой фазы, степень диспергирования и распределения по сечению окислительной колонны газовых пузырьков.

Давление в реакторе положительно влияет на глубину превращения и качество получа-

емого битума [11]. Повышение давления с 0.1 МПа до 0.6 МПа в окислительной колонне позволяет получать битумы с температурой размягчения по КиШ 95°C и пенетрацией 80 0.1 мм, а при давлении 0.1 МПа получается битум той же пенетрации с температурой размягчения по КиШ 67°C. Это связано с повышением скорости диффузии кислорода к компонентам гудрона [11]. Очень высокое давление в системе отрицательно сказывается на взрывобезопасности процесса. Обычно исследования влияния параметров процесса на качество получаемых продуктов проводят на лабораторных или пилотных установках малой мощности. В работе [12] приведен сопоставительный анализ результатов окисления гудронов в лабораторных и промышленных условиях. Показано, что окисление гудронов в лабораторных условиях характеризуется более высокими выходами газообразных и низкокипящих продуктов. Химизм протекающих реакций не меняется.

Таким образом, обобщение данных научно-технической литературы выявило отсутствие единого подхода к созданию математической модели процесса окисления гудронов. Приведенные данные являются частным случаем решения проблем качества нефтяных вяжущих. Они не позволяют прогнозировать качество целевого продукта путем варьирования условий процесса и состава исходного сырья.

Целью данной работы являлось исследование влияния параметров процесса окисления гудронов на основные показатели качества битумов и их состава для разработки математической модели процесса.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи: с применением метода планирования экспери-

мента провести исследования по влиянию температуры процесса (220-260°C), времени окисления (2-6 часов), расхода воздуха (4-10 дм³/мин·кг) на основные показатели качества битума (пенетрация, температура размягчения) и его состав (содержание свободных радикалов и ванадилпорфириновых комплексов); исследовать влияние состава исходного сырья и проверить адекватность полученной математической модели; изучить возможность интенсификации процесса окисления исходного сырья за счет использования в качестве окисляющего агента озono-воздушной смеси; определить изменение группового углеводородного и компонентного состава при окислении озono-воздушной смесью.

Исследования проводили с использованием двух типов сырья: образец 1 - гудрон глубокой вакуумной перегонки мазута (ОАО «Нижекамский НКХ») и образец 2 - частично окисленный кровельный битум марки БНК 45/190, полученный на НПЗ «Лукойл-Нижегород-нефтеоргсинтез». Физико-химические свойства сырья приведены в табл. 1.

Окисление проводили на лабораторной установке по методике, описанной в работе [13]. Лабораторная установка состояла из круглодонной трехгорлой колбы, снабженной обратным холодильником, диффузором в виде шарообразной полости с отверстиями, термометром и термоконтактным термометром, который подключали к автоматическому регулятору температуры. Регистрацию расхода воздуха осуществляли с использованием газового счетчика.

Пенетрацию и температуру размягчения определяли стандартными методами – в соответствии с ГОСТ 11501-78 [14] и ГОСТ 11506-73 [15].

Таблица 1 Физико-химические свойства исходных образцов сырья

Показатель	Образец 1	Образец 2
Глубина проникновения иглы при 25°C, 0.1 мм	85	205
Температура размягчения по КиШ, °C	44.2	40
Растворимость в толуоле, %	-	99.88
Растяжимость при 25°C, см	>100	-
Температура вспышки в открытом тигле, °C	>240	270
Изменение массы после прогрева, % отн.	соотв.	0.16
Глубина проникания иглы при 25°C после прогрева, % отн. от первон. вел.	соотв.	74
Вязкость по Брукфильду при 130°C, сПз	400	335
Массовая доля воды, %	-	отсутствие
Массовая доля парафина, %	-	1.57
Индекс пенетрации	-	0.1
Температура начала кипения, °C	>520	-

Групповой углеводородный и компонентный состав опытных образцов битума исследовали с помощью хроматографа IATROSCAN MK6 (Япония) с использованием метода тонкослойной вытеснительной хроматографии и плазменно-ионизационным детектированием хромарода.

Раствор битума в дихлорметане в количестве 1 мм³ наносили на нулевой уровень предварительно очищенного от органических загрязнений хромарода. После чего их сушили в течение 1 мин при 50-100°C. Хромароды последовательно помещали в три растворителя:

гексан, смесь 80% толуола и 20% гексана, и смесь 95% дихлорметана и 5% метана. Хромароды сушили после каждого растворителя. Затем хромароды устанавливали в хроматограф и проводили испытания.

Парамагнитные свойства образцов определяли методом электронного парамагнитного резонанса в соответствии с методикой, при-

веденной в [16, 17].

Опыты проводили в соответствии с планом эксперимента. Образцы битумов испытывали по показателям качества: пенетрации при 25°C, температуры размягчения. Кроме того, методом ЭПР в них определяли содержание ванадилпорфириновых комплексов и свободных радикалов (табл. 2).

Таблица 2 Влияние параметров процесса окисления на свойства битумов

Время окисления, ч	Темп-ра окисления, °C	Удельный расход воздуха, дм ³ /мин·кг	Пенетрация при 25°C, 0.1 мм	Температура размягчения, КиШ, °C	Содержание ванадилпорфириновых комплексов, N°10 ⁻¹⁷ спин/г	Содержание свободных радикалов, N°10 ⁻¹⁶ спин/г
-	-	-	85	41	11.07	4.26
2	200	4	21	50	5.13	5.54
2	200	10	44.4	42	11.90	5.48
2	260	4	37	45	11.62	6.39
2	260	10	36.7	45	8.39	4.42
4	230	7	29	47	9.38	4.65
6	200	4	36.5	44	11.01	5.60
6	200	10	25.2	50	8.40	4.21
6	260	4	20.9	52	11.13	6.50
6	260	10	8	69	10.36	7.82

Представленные в табл.2 данные подвергли математической обработке в соответствии с планом эксперимента и получили следующие

уравнения регрессии для показателей качества и состава опытных образцов битумов:

$$\text{для пенетрации при } 25^{\circ}\text{C: } y_1 = 28.8 - 6.0x_1 - 7.0x_2 - 6.0x_3$$

$$\text{для пенетрации при } 0^{\circ}\text{C: } y_2 = 8.5 - 1.3x_1 - 1.3x_2$$

для температуры размягчения:

$$y_3 = 49.6 + 3.9x_1 + 4.4x_2 + 4.1x_3 + 1.6x_1x_2 + 1.9x_1x_3 + 2.4x_2x_3$$

для содержания ванадилпорфириновых комплексов:

$$y_4 = 9.64 + 0.46x_2 + 0.35x_3 - 0.74x_1x_2 - 0.63x_1x_3 + 1.08x_1x_2x_3$$

для содержания свободных радикалов:

$$y_5 = 5.45 - 0.19x_1 + 0.39x_2 + 0.21x_3 + 0.18x_1x_3 + 0.43x_2x_3 + 0.42x_1x_2x_3$$

где y_1 – пенетрация при 25°C, 0,1 мм, y_2 – пенетрация при 0°C, 0.1 мм, y_3 – температура размягчения по КиШ, °C, y_4 – содержание ванадилпорфириновых комплексов, y_5 – содержание свободных радикалов, x_1 – удельный расход воздуха, дм³/мин·кг, x_2 – температура процесса, °C, x_3 – продолжительность процесса, ч.

Отрицательные коэффициенты при аргументах в уравнении регрессии для пенетрации при 25 и 0°C, свидетельствуют о том, что повышение температуры окисления, расхода воздуха, времени окисления уменьшают пенетрацию. В случае температуры размягчения увеличение этих параметров приводит к ее повышению. К увеличению содержания ванадилпорфириновых комплексов и свободных радикалов приводят повышение температуры и времени процесса, а также снижение расхода воздуха.

Анализ полученных уравнений показывает, что на основании плана эксперимента и результатов исследования невозможно построить математическую модель процесса. Это

связано с тем, что не все переменные, влияющие на качество битумов, были учтены при построении модели: влияние состава сырья, давления в системе установки, высоты жидкости в реакторе, размер газовых пузырьков. Отсутствие перемешивания в зоне реакции способствовало появлению градиента температуры в реакторе (более высокая у стенки колбы) и концентрации окислителя по объему.

Изменение содержания парамагнитных частиц в окисленных битумах в зависимости от условий процесса изучалось нами в связи с тем, что парамагнитные частицы при охлаждении битума являются центрами образования дисперсной фазы битумов. Ниже представлены результаты корреляционного анализа этих дан-

ных (табл. 2). На рис. 1 и 2 приведены результаты обработки экспериментальных данных, показывающие взаимосвязь между пенетрацией и температурой размягчения (рис. 1) и влияние содержания свободных радикалов и ванадил-порфириновых комплексов на эти показатели (рис. 2).

В результате обработки экспериментальных данных получена зависимость между температурой размягчения и пенетрацией (рис. 1), которая описывается уравнением $y = 1E + 08x^{-3.9655}$. Взаимосвязь концентрации ванадил-порфириновых комплексов и свободных радикалов с пенетрацией при 25°C и температурой размягчения установить не удалось (рис. 2 а, б, в). Коэффициенты корреляции в этих случаях не превышали значений 0.59. При обработке экспериментальных данных по влиянию содержания свободных радикалов на температуру размягчения получена зависимость, описываемая полиномом второго порядка с коэффициентом корреляции 0.88. Данные рис. 2 (г) показывают, что с ростом содержания свободных радикалов в системе температура размягчения вначале снижается, а затем начинает повышаться. В целом зависимость носит экстремальный характер с минимумом в области удельной концентрации стабильных радикалов $5-6 \cdot 10^{-17}$ спин/г.

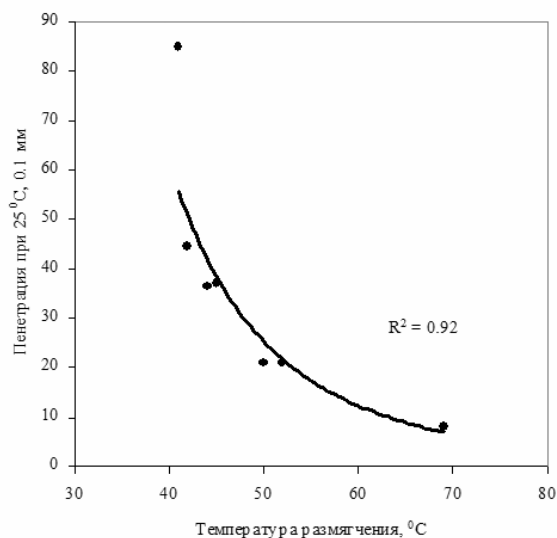


Рис. 1. Взаимосвязь глубины проникания иглы и температуры размягчения.

Среди факторов, оказывающих наибольшее влияние на качество конечного продукта, состав сырья занимает первое место [1-4]. С целью проверки этого положения были проведены опыты на сырье, отличающемся от гудрона

(обр. 1), использованного в первой серии опытов, по углеводородному и компонентному составу (табл. 3).

Данные табл. 3 показывают, что по своему углеводородному составу образцы различаются только концентрацией насыщенных углеводородов 16.8% отн. (для обр. 2) против 12.3% отн. (для обр. 1). Содержание полициклических аренов и смол в обоих образцах одинаково. Количество асфальтенов в обр. 1 на 4% больше. Окисление обр. 2 проводили в интервале температур 220-240-260°C при удельном расходе воздуха 7 дм³/мин·кг в течение 4 часов. Результаты этих исследований приведены в табл. 4. Кроме того, по полученным ранее зависимостям были рассчитаны значения пенетрации и температуры размягчения для этого вида сырья (табл. 4).

Таблица 3 Групповой углеводородный и компонентный состав сырья.

Групповой состав	Образец 1	Образец 2
Насыщенные углеводороды, % отн.	12.3	16.8
Полиароматические углеводороды, % отн.	25.0	25.1
Смолы, % отн.	43.3	42.5
Асфальтены, % отн.	19.5	15.6

Полученные результаты (табл. 4) хорошо согласуются с данными научно-технической литературы [12]. С ростом температуры отмечено снижение значений пенетрации и рост температуры размягчения. Сравнение экспериментальных данных с расчетными показало, что уравнения, полученные в ходе первой серии опытов, нельзя применить для прогнозирования показателей качества битумов. Расчетные значения пенетрации вдвое ниже экспериментальных.

Расчетные значения температуры размягчения наоборот выше экспериментальных на 5°C (табл. 4). Таким образом, зависимости, связывающие показатели качества с технологическими параметрами процесса, являются частным случаем.

На последнем этапе исследований изучали возможность интенсификации процесса окисления гудронов атомарным кислородом, образующимся при термическом (температура выше 90°C) распаде озона в озono-воздушной смеси. Озоно-воздушную смесь получали по методике, описанной в работе [18]. Опыты проводили при температуре 220-240-260°C в течение 4 часов и удельном расходе озono-воздушной смеси 7 дм³/мин·кг. Результаты исследований приведены в табл. 5.

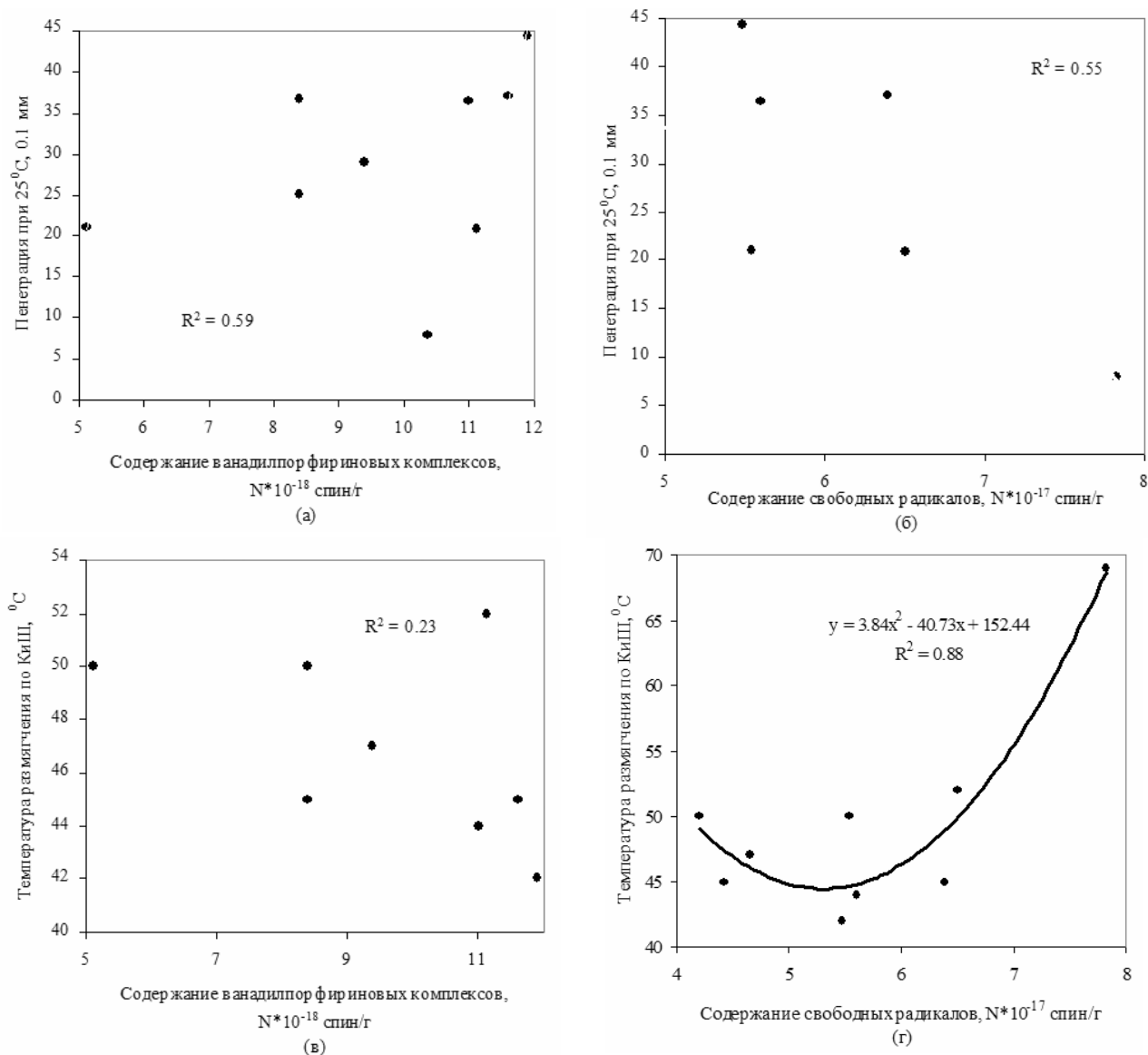


Рис. 2. Взаимосвязь пенетрации при 25°C и температуры размягчения по КиШ с содержанием ванадилпорфириновых комплексов (а, в), при изменении содержания свободных радикалов (б, г).

Сопоставление данных табл. 4 и 5 показало, что использование в качестве окисляющего агента озono-воздушной смеси действительно способствует интенсификации процесса окисления компонентов исходного сырья. При этом пенетрация при 25°C в зависимости от температуры процесса снижается на 50-65% отн.; пенетрация при 0°C – на 26.7-47.4% отн..

Температура размягчения с повышением температуры окисления возрастает на 25-43% отн.

Полученные в результате окисления образцы битумов были исследованы на хроматографе IATROSCAN с целью изучения одновременного влияния температуры и активного атомарного кислорода на изменение группового углеводородного и компонентного состава (рис. 3).

Таблица 4 Влияние температуры процесса на качество битумов при окислении воздухом.

Показатели	Номер опыта						
	Исходное сырье	Факт.	1 Расчет	Факт.	2 Расчет	Факт.	3 Расчет
Условия процесса							
- температура, °C	-		220		240		260
- время, ч	-		4		4		4
- расход, $dm^3/min \cdot kg$	-		7		7		7
Пенетрация при 25°C, *0.1мм	169	79	31	51	26	40	22
Пенетрация при 0°C, *0.1мм	37	21	8	19	8	15	7
Температура размягчения по КиШ, °C	35	43	48	45	51	49	54

Таблица 5 Влияние природы окислителя (озоно-воздушная смесь) на показатели качества битумов.

Показатели	Номер опыта			
	Исходное сырье	4	5	6
Условия процесса	-	220	240	260
- температура, °С	-			
- время, ч	-	4	4	4
- расход, дм ³ /мин·кг	-	7	7	7
Количество поглощенного озона, г/кг	-	13.3	14.7	19.8
Пенетрация при 25°С, *0,1 мм	169	40	18	21
Пенетрация при 0°С, *0,1 мм	37	14	10	11
Пенетрация при 60°С, *0,1 мм	-	-	141	154
Температура размягчения по КиШ, °С	35	60	74	75
Гибкость на брусе R25, выдерживает без трещин	-	-	-3	-5

Увеличение температуры с 220 до 240°C способствует снижению концентрации насыщенных и полиареновых углеводородов. Наибольшее превращение ареновых углеводородов отмечено при температуре 260°C. Эти данные хорошо согласуются с ростом концентрации смол в системе (рис. 3). Температура в зоне реакции в 220°C не оказывает существенного

влияния на концентрацию асфальтенов в битуме, повышение температуры до 240°C способствует росту количества асфальтенов в системе за счет частичного превращения смол. Дальнейшее повышение температуры снижает концентрации асфальтенов в системе. Это, по-видимому, связано с началом превращения асфальтенов в карбены.

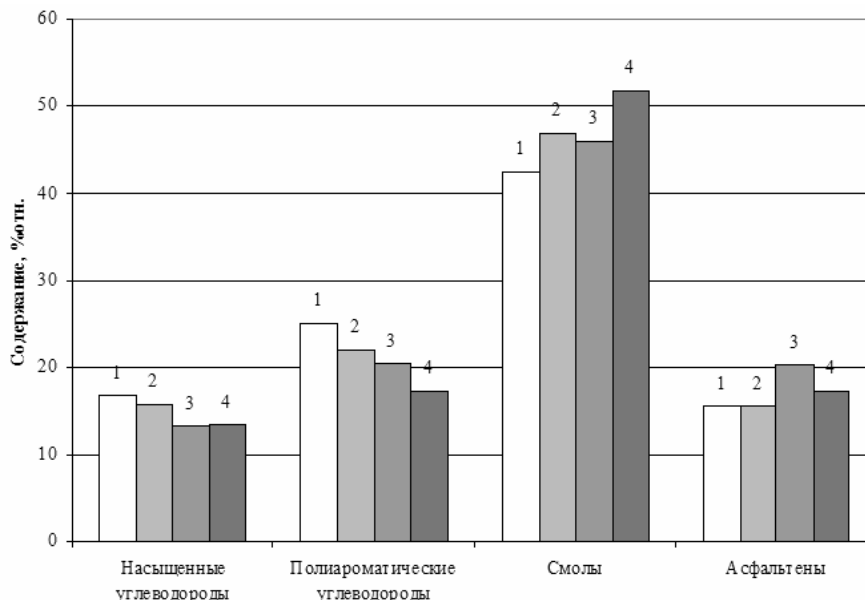


Рис. 3. Влияние природы окислителя на групповой углеводородный и компонентный состав окисленного битума: 1 – исходный образец 2; 2 – окисление озono-воздушной смесью 4 часа, 220°C, $7 \text{ дм}^3/\text{мин} \cdot \text{кг}$; 3 – окисление озono-воздушной смесью 4 часа, 240°C, $7 \text{ дм}^3/\text{мин} \cdot \text{кг}$; 4 – окисление озono-воздушной смесью 4 часа, 260°C, $7 \text{ дм}^3/\text{мин} \cdot \text{кг}$.

Сопоставительный анализ группового углеводородного и компонентного состава битумов, полученных при окислении исходного сырья (образец 2) воздухом и озono-воздушной смесью в одинаковых условиях (температура 220°C, удельный расход воздуха $7 \text{ дм}^3/\text{мин} \cdot \text{кг}$, продолжительность окисления 4 часа) (рис. 4) показал, что использование в качестве окисляющего агента озono-воздушной смеси способствует интенсивному окислению насыщенных углеводородов за счет появления в системе активного атомарного кислорода. Содержание полициклических аренов возрастает, по-видимому, за счет рекомбинации активных радикалов ароматической природы.

Содержание смол при этой температуре в битуме уменьшается по сравнению с окислением кислородом воздуха. Смолы, окисляясь, переходят в асфальтены, концентрация которых в битуме возрастает.

Обобщая результаты проведенных исследований, можно утверждать, что для получения математической модели процесса окисления следует провести многофакторный эксперимент, учитывающий влияние всех переменных на качество целевого продукта. Кроме того, необходимо применить реактор, моделирующий по своим геометрическим размерам (соотношение высоты и диаметра) промышленные реакторы. Получение высокоплавких

битумов следует проводить с использованием озono-воздушной смеси в качестве окислителя.

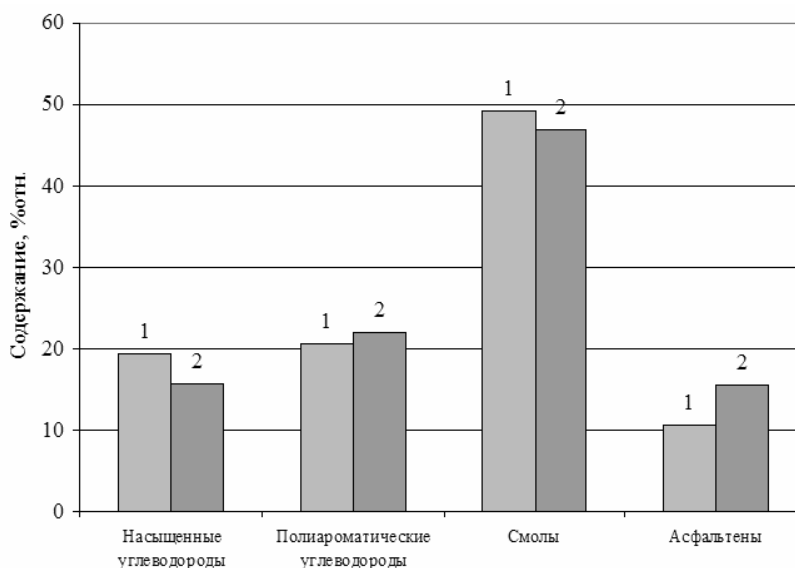


Рис. 4. Изменение углеводородного и компонентного состава битумов при окислении воздухом и озono-воздушной смесью: 1 - окисление воздухом 4 часа, 220°C, 7 дм³/мин·кг; 2 - окисление озono-воздушной смесью 4 часа, 220°C, 7 дм³/мин·кг.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Вайнбендер, В. Р. Требования к гудронам для производства дорожных битумов / В. Р. Вайнбендер, В. Т. Ливенцев // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – № 4. – С. 45–47.
2. Белоконь, Н. Ю. Исследование влияния группового состава гудронов на качество промышленных окисленных битумов / Н. Ю. Белоконь, В. Г. Компанец, И. В. Колпаков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – № 1. – С. 19–23.
3. Виноградов, М. В. Влияние температуры и расхода воздуха на процесс окисления нефтяных битумов / М. В. Виноградов, В. А. Проскуряков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1969. – № 4. – С. 16–19.
4. Попов, О. Г. Основные особенности химических превращений компонентов нефтяных гудронов в процессе получения окисленных битумов / О.Г. Попов, И. А. Посадов // Журн. прикладной химии. – 1981. – № 5. – С. 1123–1125.
5. Битумы. Получение и способы модификации : Уч пособие / Д. А. Розенталь, А. В. Березников, И. Н. Кудрявцева, Л. С. Таболина, В. А. Федосова. – Л. : ЛТИ им. Ленсовета, 1979. – 123 с.
6. Бодан, А.Н. Исследование свойств битумов, применяемых в дорожном строительстве / А. Н. Бодан // Труды СоюзДорНИИ. – 1970. – Вып. 46. – С. 48–54.
7. Розенталь, Д. А. Влияние физико-химических параметров и катализаторов на скорость окисления битума из нефтей ухтинского месторождения / Д. А. Розенталь, А. И. Филиппенко // Журн. прикладной химии. – 1964. – № 11-12. – С. 2550–2553.
8. Повышение термостабильности дорожных битумов / Н. М. Лихтерова [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 3. – С. 7–16.
9. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун. – М. : Химия, 1973. – 429 с.
10. Апостолов, С. А. Научные основы производства битумов / С. А. Апостолов. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1988. – 168 с.
11. Эфа, А. К. Некоторые причины старения асфальтобетона и способы их устранения / А. К. Эфа, Л. В. Цыро, Л. Н. Андреева // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 4. – С. 5–9.
12. Грудников, И. Б. Производство нефтяных битумов / И. Б. Грудников. – М. : Химия, 1983. – 192 с.
13. Володин, Ю. А. Варианты углубления переработки нефти с помощью физико-химических воздействий : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 / Володин Юрий Андреевич. – М., 1999. – 161 с.
14. ГОСТ 11501-78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы. – Введ. 01.01.80. – М. : Стандартиформ, 2006. – 7 с.
15. ГОСТ 11506-73. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару. – Введ. 01.07.74. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 7 с.
16. Унгер, Ф. Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа асфальтенов и смол / Ф. Г. Унгер, Л. Н. Андреева. – Новосибирск : Наука, 1995. – 187 с.
17. Инициирование процесса висбрекинга мазута пучком активных электронов / Н. М. Лихтерова, В. В. Лунин, В. Н. Торховский, А. В. Фионов, Г. С. Серковская, В. В. Кравченко, Е. С. Васильева, Колин Аджиномо // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 5. – С.10–19.
18. Лихтерова, Н. М. Химическая активация дизельных фракций озonom для процесса гидроочистки / Н. М. Лихтерова, В. В. Лунин, В. К. Французов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – Т. 45, № 1. – С. 3–14.