

На правах рукописи

Мадумарова Зульфия Равхатовна

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СЫРЬЕВЫХ
КОМПОНЕНТОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ И КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА**

Специальность 02.00.13

Нефтехимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Самара – 2006

Работа выполнена в ОАО "Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке" и Самарском государственном техническом университете.

Научный руководитель: - доктор химических наук, с.н.с.
С.В. Котов
Научный консультант: - заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор
С.В. Леванова

Официальные оппоненты: - доктор химических наук, профессор
Г.М. Бутов
- кандидат химических наук
И.В. Саблукова

Ведущая организация: Институт нефтехимпереработки АН
РБ, г. Уфа

Защита состоится 26 декабря 2006 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 при Самарском государственном техническом университете (СамГТУ) по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета

Автореферат разослан

24 ноября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук, доцент



В.С. Саркисова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из недостатков современной отечественной нефтепереработки является несоответствие современным требованиям качества ряда производимых ею продуктов, в частности, дорожных битумов, и одновременное образование значительных количеств нецелевых углеводородных фракций, таких, например, как экстракты селективной очистки масел (ЭСОМ), асфальт деасфальтизации, крекинг-остаток, тяжелый газойль каталитического крекинга. Переработка последних представляет значительные трудности и сопряжена с существенными затратами, в результате чего основная их часть используется некалифицированно. В настоящее время требуется осуществление комплексного подхода, предполагающего максимальное использование нецелевых промышленных продуктов в качестве компонентов при получении товарных битумов повышенного качества. Тот факт, что нецелевые продукты весьма существенно различаются друг от друга по своему химическому составу, делает их гибким инструментом для изменения химического состава, а, следовательно, и свойств битума. Известно, что качество битума определяется в основном тремя факторами: составом сырья окисления, условиями окисления и аппаратурным его оформлением, а также составом товарного битума. Как показывает промышленный опыт, важными факторами, определяющими качество товарных битумов, является как химический состав исходного сырья окисления, так и химический состав полученного продукта. Химический состав сырья окисления можно изменять, вводя в исходный гудрон добавки из числа нецелевых продуктов нефтепереработки и нефтехимии требуемого углеводородного состава, которые с учетом кинетических закономерностей процесса окисления позволят получить окисленный продукт требуемого качества. Другим способом воздействия на состав и качество целевого продукта является введение этих добавок в уже окисленный гудрон.

Цель работы.

Цель работы – изучение влияния химического состава гудронов и нецелевых продуктов нефтепереработки и нефтехимии, выступающих в качестве компонентов на различных стадиях получения дорожного битума, на кинетические закономерности процесса окисления и физико-химические свойства окисленных битумов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

- исследовать химический состав сырья окисления – гудронов западно-сибирской нефти в широком интервале их условной вязкости при 80 °С ($ВУ_{80}$) 13–109 с, а также нецелевых тяжелых продуктов нефтехимии, сланце- и нефтепереработки (сланцевый мягчитель, экстракты селективной очистки масел, асфальт деасфальтизации, крекинг-остаток, тяжелый газойль каталитического крекинга и тяжелая пиролизная смола);
- изучить влияние химического состава сырья окисления на скорость окисления, состав окисленного продукта и основные качественные показатели полученного битума;

- установить зависимости суммарных констант скоростей окисления гудронов от содержания в них различных групп углеводородов, а также определить константы скоростей окисления парафино-нафтяных и ароматических углеводородов;

- изучить влияние углеводородных добавок к окисленному битуму на качество товарного продукта, разработать и апробировать оптимальные рецептуры составов битумов, стойких к процессам термоокислительного старения.

Научная новизна работы.

Изучены химические составы нецелевых тяжелых углеводородных продуктов нефте- и сланцепереработки, а также нефтехимии – экстрактов селективной очистки масел, тяжелого газойля каталитического крекинга, асфальта деасфальтизации, крекинг-остатка, сланцевого мягчителя и тяжелой пиролизной смолы. В качестве концентратов ароматических углеводородов для получения сырья окисления можно рекомендовать экстракты селективной очистки масел, содержащие более 80 % масс. ароматических углеводородов, крекинг-остаток, асфальт деасфальтизации и смолу пиролиза, которые содержат до 60 % масс. ароматических углеводородов и до 40 % масс. структурообразующих смол и асфальтенов в количестве до 10 % масс. В качестве добавки к битуму впервые было предложено использовать сланцевый мягчитель, который содержит до 40 % масс. смол и до 28 % масс. асфальтенов.

Изучено влияние основных групп углеводородов, входящих в состав сырья окисления, на качественные показатели окисленного битума. Установлено, что оптимальным является содержание парафино-нафтяных углеводородов 20,0-22,0 % масс., ароматических углеводородов не менее 34,0 % масс., смол не менее 35,0 % масс. и асфальтенов не более 8,5 % масс.

Экспериментально определены зависимости суммарных констант скорости окисления гудрона от содержания в нем парафино-нафтяных и ароматических углеводородов: с понижением содержания парафино-нафтяных углеводородов с 27 до 19 % масс. и ростом ароматических углеводородов с 33,4 до 35,6 % масс. суммарная константа скорости возрастает в 3 раза.

Показано, что оптимальными сырьевыми добавками к гудронам являются крекинг-остаток и тяжелая пиролизная смола в концентрации до 5 % масс., позволяющие без изменения условий окисления получить дорожный битум, стойкий к процессам термоокислительного старения.

Практическая значимость работы

- Установлена перспективность использования добавки сланцевого мягчителя к окисленному битуму. Показано, что его применение улучшает низкотемпературные свойства и повышает растяжимость битума.

- Разработаны рецептуры получения дорожных битумов с повышенными показателями качества и стойких к термоокислительному старению. Предложен способ их получения и успешно испытан на ряде предприятий отрасли.

- Нарботаны представительные образцы битумов, определены их физико-химические характеристики. В специализированных организациях получены заключения об их высоких эксплуатационных свойствах.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на: 5-й научно-технической конференции "Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России" (г. Москва, 2003 г.); Научно-практической конференции "Современное состояние процессов переработки нефти" (г. Уфа, 2004 г.); Всероссийской научно-технической конференции "Коршуновские чтения" (г. Тольятти, 2005 г.); Международной научно-практической конференции "Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2005" (г. Уфа, 2005 г.); 11-й Международной конференции "Окружающая среда для нас и будущих поколений" (г. Самара, 2006 г.); Всероссийской научной конференции "Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения" (Левинтерские чтения) (г. Самара, 2006 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 3 статьи и тезисы 6 докладов. Получен 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 143 страницах, содержит 19 рисунков, 40 таблиц, 8 приложений и списка литературы из 112 наименований публикаций.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты исследования

Гудроны – сырье при производстве битумов, полученные атмосферно-вакуумной перегонкой западносибирской нефти с условной вязкостью¹ 13-109 с. Показатели качества исследованных гудронов приведены в таблице 1.

Таблица 1
Показатели качества гудронов западносибирских нефтей

Показатели качества	Гудроны западносибирских нефтей								
Вязкость условная при 80 °С, с	13	34	50	61	70	83	94	109	
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	20	27	28	30	31	31	33	35	

Экстракты селективной очистки масел дистиллятный (ЭСОМ_{дист.}) и остаточный (ЭСОМ_{ост.}) с установки селективной очистки масел, вырабатываемый ОАО "Новокуйбышевский завод масел и присадок" (НЗМП).

Асфальт деасфальтизации с установки деасфальтизации гудрона пропаном вырабатываемый ОАО "НЗМП", с условной вязкостью 392 с, температурой размягчения 42 °С.

Тяжелый газойль каталитического крекинга с установки каталитического крекинга ОАО "Новокуйбышевский НПЗ"

Крекинг-остаток с установки термкрекинга ОАО "Сызранский НПЗ"

¹ Здесь и далее под условной вязкостью понимается вязкость продукта, определенная при 80 °С по методике определения условной вязкости (ГОСТ 11503), единицей измерения которой является секунда (с).

Тяжелая пиролизная смола – остаток жидких продуктов пиролиза, образующаяся при производстве этилена из бензина производства ОАО "Ангарская НХК", с температурой вспышки в открытом тигле 182 °С, содержанием серы 0,1 % масс.

Сланцевый мягчитель получают компаундированием кубового остатка и дистиллятной фракции от разгонки генераторной смолы при переработке Каширского сланца на медицинский ихтиол на Сызранском сланцевперерабатывающем заводе. ИК-спектр сланцевого мягчителя приведен на рис. 1.



Рис. 1 ИК-спектр сланцевого мягчителя

В ИК-спектре можно выделить сильные полосы, обусловленные асимметричными валентными колебаниями связей $C-H$ (область 3000-3100 cm^{-1}) и углерод-углеродных связей в ароматическом ядре ($\nu = 1600\text{ }cm^{-1}$). Полосы с волновыми числами $\nu = 1241, 1700, 2613\text{ }cm^{-1}$ обусловлены наличием ароматических кислородсодержащих соединений. В ИК-спектре наблюдается полоса $\nu = 1164\text{ }cm^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями связи $C-N$. Данные химического состава и спектральных исследований показали, что в сланцевом мягчителе содержится значительное количество асфальтенов, ароматических, гетероциклических соединений, в основном серо- и азотсодержащих (содержание серы более 5 % масс., азота около 2,5 % масс.).

Некоторые физико-химические показатели качества нецелевых продуктов нефтехимии, сланце- и нефтепереработки приведены в таблице 2.

Таблица 2

Физико-химические показатели качества нецелевых продуктов нефтехимии, нефте- и сланцепереработки

Показатели качества	ЭСОМ дист.	ЭСОМ ост.	Асфальт деасфальтизации	Тяжелый газойль кат. крекинга	Крекинг-остаток	Смола пиролиза	Сланцевый мягчитель
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,975	0,988	0,998	0,920	1,002	1,050	1,078
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	38,8	51,3	-	23,1	62,0	15,0 ²	-
Показатель преломления при 20 °С	1,55	1,57	-	1,53	1,59	-	-

Адгезионная присадка БП-3М катионоактивного типа представляет собой продукт взаимодействия полиэтиленполиаминов и карбоновых кислот, выпускается опытным заводом Института нефтехимпереработки (г. Уфа), с температурой вспышки в открытом тигле 163 °С.

При анализе полученных в работе образцов битума в качестве критерия использовали нормативные требования к дорожным битумам по ГОСТ 22245-90.

2. Методы исследования и анализа

Для определения группового углеводородного состава исследуемых продуктов использовали метод адсорбционно-жидкостной хроматографии по методике ВНИИ НП для тяжелых нефтяных фракций с выделением фракций парафино-нафтенowych, легких, средних и тяжелых ароматических углеводородов и смол: петролейно-бензольных, бензольных и спирто-бензольных, предварительно удаляя асфальтены осаждением гексаном. Содержание углеводородных групп определяли п-д-т методом. Также использовали автоматизированную аналитическую систему тонкослойной хроматографии на кварцевых стержнях Chromarod с пламенно-ионизационным детектором модели Iatroscan MK-6s, соответствующую стандарту ISO 4259.

Концентрацию парафиновых углеводородов в парафино-нафтеновой фракции определяли газожидкостной хроматографией с использованием метода ASTM D 2887: "Способ определения распределения диапазона кипения нефтяных фракций посредством газовой хроматографии".

Выделенные фракции дополнительно исследовали методом инфракрасной спектроскопии на приборе Infracum FTO2 в диапазоне волновых чисел 400–3700 см⁻¹ с целью сравнительного анализа химического состава углеводородов различных классов (метано-нафтеновые, конденсированные ароматические и алкилароматические), а также кислородсодержащих соединений (карбоновые кислоты), кислотных сульфокислотных смол, асфальтенов, карбенов и карбонидов – высокоуглеродистых продуктов высокотемпературной переработки нефти.

Методика окисления гудронов. Исследования проводили в лабораторном реакторе полупериодического действия, представляющем собой электрообогре-

² При температуре 50 °С

ваемый куб объемом 1,5 л, снабженный диспергатором воздуха. В реактор загружали сырье в количестве 1 кг и включали обогрев. По достижении температуры 250 °С подавали в реактор воздух и отмечали время начала окисления. Через каждые 60 минут из реактора отбирали пробы для контроля качества окисленного продукта по температуре размягчения по методу "Кольцо и шар" (КиШ). Контроль температуры процесса осуществляли с помощью ртутного термометра, помещаемого в специальный карман. Приведенные выше условия проведения процесса окисления: температура не выше 260 °С, скорость подачи воздуха 5 л/мин·кг для всех образцов сырья были одинаковы. Скорость окисления оценивали по количеству поглощенного кислорода во времени. Содержание кислорода в отходящих газах определяли на газоанализаторе типа ГХЛ.

3. Обсуждение результатов

3.1. Исследование группового углеводородного состава гудронов и целевых тяжелых углеводородных продуктов нефте- и сланцепереработки – сырья для получения окисленных дорожных битумов

Известно, что даже небольшие колебания состава сырья окисления оказывают значительное влияние на качество получаемых товарных битумов. Химический состав сырья весьма сложен и различные группы углеводородов в различной степени склонны к химическим превращениям. Из состава гудрона выделены его основные компоненты – масла, смолы и асфальтены, на долю которых обычно приходится около 99,8 % от массы гудрона. Оставшиеся 0,2 % масс. приходятся на долю высокоуглеродистых продуктов – карбенов и карбоидов.

Был исследован групповой углеводородный состав гудронов западносибирских нефтей различного уровня вязкости (табл. 3).

Таблица 3

Групповой углеводородный состав гудронов западносибирских нефтей

Вязкость условная при 80 °С, с	13	34	50	61	70	83	94	109
<i>Групповой углеводородный состав, % мас:</i>								
<i>Масла, в т.ч.</i>	<i>60,7</i>	<i>59,1</i>	<i>57,6</i>	<i>56,3</i>	<i>56</i>	<i>55,6</i>	<i>55,2</i>	<i>54,8</i>
Парафино-нафтеновые углеводороды	27,0	25,1	23,5	22,0	21,6	20,9	19,8	19,2
Ароматические углеводороды	33,7	34	34,1	34,3	34,4	34,7	35,4	35,6
<i>Смолы, в т.ч.</i>	<i>33,7</i>	<i>34,1</i>	<i>34,6</i>	<i>35,4</i>	<i>35,6</i>	<i>35,8</i>	<i>35,9</i>	<i>36,0</i>
Петролейно-бензолные	5,7	6,8	6,9	10,4	11,2	11,6	11,5	9,6
Бензолные смолы	5,9	4,6	8,3	5,9	5,8	6,2	6,7	7,7
Спирито-бензолные смолы	22,1	22,7	19,4	19,1	18,6	18,0	17,7	18,7
<i>Асфальтены</i>	<i>5,4</i>	<i>6,6</i>	<i>7,5</i>	<i>7,9</i>	<i>8,1</i>	<i>8,3</i>	<i>8,6</i>	<i>8,8</i>
<i>Карбены и карбоиды</i>	<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	<i>0,3</i>	<i>0,4</i>	<i>0,3</i>	<i>0,3</i>	<i>0,3</i>	<i>0,4</i>
ИТОГО:	100	100	100	100	100	100	100	100

Данные группового углеводородного состава гудронов показывают, что повышение условной вязкости от 13 с до 109 с сопровождается повышением содержания ароматических углеводородов в составе масел с 33,7 % масс. до 35,6 %

масс., смол от 33,7 % масс. до 36 % масс. и асфальтенов от 5,4 % масс. до 8,8 % масс. При этом содержание масел несколько снижается с 60,7 % масс. до 54,8 % масс., а парафино-нафтеновых углеводородов значительно снижается с 27 % масс. до 19,2 % масс.

В табл. 4 приведены групповые углеводородные составы тяжелых продуктов: ЭСОМ дистилятный и остаточный, асфальт деасфальтизации, тяжелый газойль каталитического крекинга, крекинг-остаток, смола пиролиза и сланцевый мягчитель.

Таблица 4

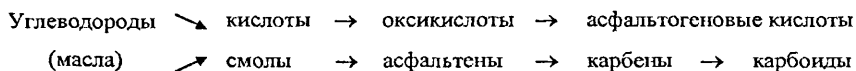
Групповой углеводородный состав нецелевых тяжелых
промышленных продуктов

Групповой углеводородный состав, % масс:	ЭСОМ дист.	ЭСОМ ост.	Асфальт деасфальтизации	Тяжелый газойль кат. крекинга	Крекинг-остаток	Смола пиролиза	Сланцевый мягчитель
Масла, в т.ч.	93,2	71,7	48,8	94,2	63,9	60,9	32,9
парафино-нафтеновые, в т.ч.:	11,4	4,5	6,1	39,3	23,2	-	8,5
- парафины	2,1	0,6	1,2	10,1	1,7	-	-
Ароматические углеводороды, в т.ч.:	81,8	67,2	42,7	54,2	40,7	60,9	24,4
- моноароматические	21,8	14,7	11,6	39,2	16,8	-	14,0
- биароматические	36,2	30,5	19,8	11,3	18,3	-	5,5
- полиароматические	23,8	22,0	11,3	3,7	5,6	-	4,9
Смолы, в т.ч.	6,8	28,3	41,0	5,8	27,1	37,8	39,5
- петролейно-бензольные	2,4	8,9	14,3	1,2	9,1	-	-
- бензольные	1,9	6,3	10,1	2,0	5,7	-	-
- спирто-бензольные	2,5	13,1	16,6	2,6	12,3	-	-
Асфальтены	отс.	отс.	9,8	отс.	8,6	1,3	27,6
Карбены и карбонды	отс.	отс.	0,4	отс.	0,4	-	отс.
ИТОГО:	100	100	100	100	100	100	100

По результатам исследований можно сделать вывод: в тяжелом газойле каталитического крекинга содержится до 40 % масс. парафино-нафтеновых углеводородов, что, согласно литературным данным, должно отрицательно сказаться на качественных показателях дорожных битумов. В качестве концентратов ароматических углеводородов для получения сырья окисления можно рекомендовать экстракты селективной очистки масел (ЭСОМ), содержащие более 80 % масс. ароматических углеводородов, крекинг-остаток, асфальт деасфальтизации и смолу пиролиза, которые содержат до 60 % масс. ароматических углеводородов и до 40 % масс. структурообразующих смол и асфальтенов в количестве до 10 % масс. Остаточный ЭСОМ содержит > 50 % масс. би- и полициклических ароматических углеводородов и в 2,5 раза меньше, чем дистилятный ЭСОМ, парафино-нафтеновых углеводородов, что также представляет интерес для использования этого продукта в качестве сырьевой добавки. В качестве добавки к битуму можно рекомендовать сланцевый мягчитель, который содержит до 40 % масс. смол и до 28 % масс. асфальтенов.

3.2. Исследование процесса окисления гудронов

В процессе окисления гудронов при получении битумов одновременно протекает множество реакций: окислительное дегидрирование, деалкилирование, окислительная полимеризация, поликонденсация, крекинг с последующим уплотнением его продуктов. Процесс "уплотнения" вызван возрастающей потерей водорода при окислении, что в сочетании с реакциями циклизации приводит к образованию высокомолекулярных продуктов высокой степени ароматичности – асфальтенов. Нефтяные углеводороды (масла), содержащиеся в сырье, окисляются одновременно в двух направлениях:



Известно, что с углублением окисления наблюдается относительное увеличение содержания в битуме соединений с короткими алкильными цепями $(\text{CH}_2)_n$ ($n \leq 4$), вследствие реакции деалкилирования; относительно повышается доля бензольных колец в циклах и отношение C:H в битуме.

Был изучено изменение химического состава продукта в процессе окисления (рис. 2).

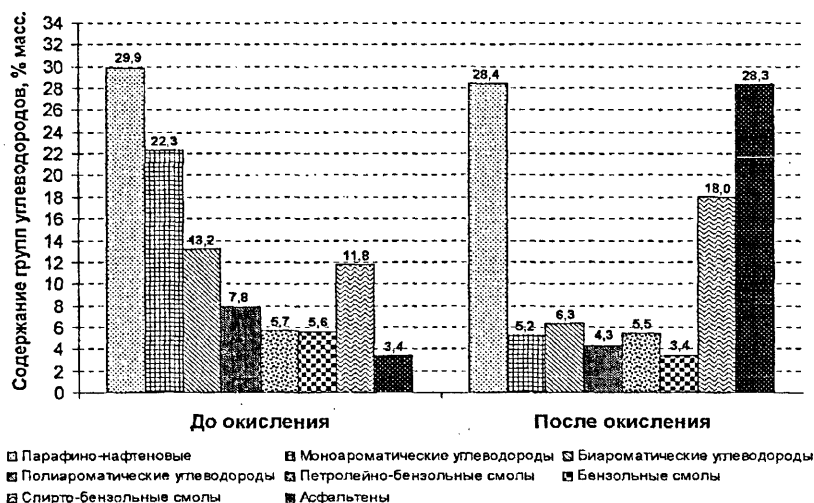


Рис. 2 изменение химического состава нефтяного остаточного продукта в процессе окисления

Как видно, наиболее активно вступают в реакции окисления ароматические углеводороды. Общая конверсия их более 60 % масс. Основными конечными продуктами процесса окисления являются тяжелые спирто-бензольные смолы и асфальтены, а также высокоуглеродистые продукты – карбены и карбоиды, количество которых возрастает в 1,5, 8,3 и 2 раза соответственно.

Образцы гудронов с условной вязкостью 13-109 с окисляли в соответствии с описанной выше методикой в одинаковых условиях до получения битумов с температурой размягчения по КиШ на уровне 50 °С.

На рис. 3 приведены кинетические кривые скорости поглощения кислорода при окислении гудронов различной вязкости.

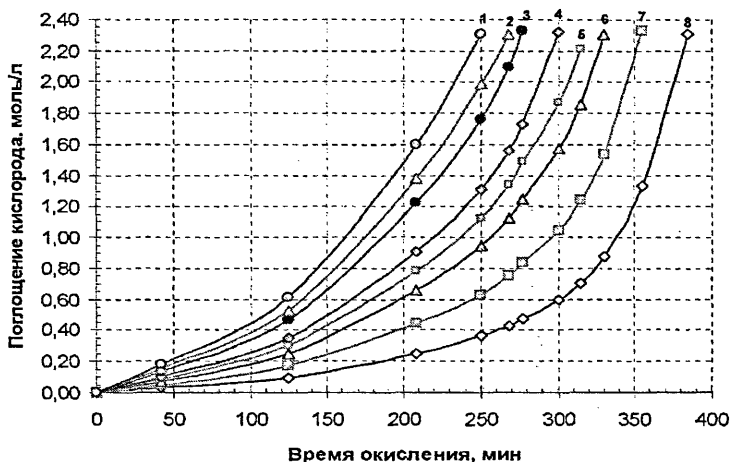


Рис. 3 Кинетические кривые скорости поглощения кислорода при окислении гудронов с условной вязкостью: 1 – 109 с; 2 – 94 с; 3 – 83 с; 4 – 70 с; 5 – 61 с; 6 – 50 с; 7 – 34 с; 8 – 13 с (t 250 °С, скорость подачи воздуха 5 л/мин·кг)

Как видно из рис. 3, чем выше содержание парафино-нафтеновых углеводородов (меньше вязкость гудрона), тем больше индукционный период и меньше скорость поглощения кислорода. С понижением содержания парафино-нафтеновых углеводородов и повышением содержания ароматических углеводородов (что сопровождается ростом условной вязкости) скорость окисления гудронов возрастает. В табл. 5 приведены относительные скорости окисления гудронов различной условной вязкости, отнесенные ко времени окисления 250 мин.

Таблица 5

Относительные скорости окисления гудронов
различной условной вязкости

Вязкость условная при 80 °С, с	13	34	50	61	70	83	94	109
Относительная скорость окисления, $\tau = 250$ мин	1,0	2,0	2,8	3,4	4,0	5,4	6,0	7,0

Поскольку химический состав битума существенно отличается от состава сырья вследствие протекания процессов окисления гудронов, для оценки скорости протекания этого процесса по результатам анализа качества сырья окисления и полученного битума были определены суммарные константы скорости окисления по формуле Локвуда:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{t_{\tau}}{t_{p0}}$$

где K – суммарная константа скорости реакции окисления, с^{-1} ;

τ – продолжительность реакции, с;

t_{τ} – температура размягчения битума за время окисления τ , °С;

t_{p0} – температура размягчения исходного сырья, °С.

Суммарная константа скорости реакции окисления при 230 °С и 250 °С $1,66 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и $2,29 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ соответственно.

Зависимости изменения суммарных констант скоростей окисления от содержания в исходном гудроне парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов представлены на рис. 4.



Рис. 4. Зависимость изменения константы скорости окисления гудрона от содержания в нем парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов

Видно, что значительное влияние на скорость реакции окисления оказывают ароматические углеводороды: с увеличением их концентрации лишь на 2 % масс. и понижением концентрации парафино-нафтяных углеводородов на 8 % масс. суммарная константа скорости возрастает в 3 раза.

Согласно литературным данным, процесс окисления гудрона протекает как реакция первого порядка и выражается уравнением:

$$K = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{[c_0]}{[c]},$$

где K – константа скорости реакции окисления, с^{-1} ;

τ – продолжительность реакции, с;

$[c_0]$ – исходная концентрация парафино-нафтяных и ароматических углеводородов в составе гудрона;

$[c]$ – конечная концентрация парафино-нафтяных и ароматических углеводородов в составе гудрона.

Расчеты, показывают, что снижение содержания парафино-нафтяных углеводородов в процессе окисления гудрона при 250 °С с 23,5 до 19,9 % масс. характеризуется константой скорости $0,81 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Окисление ароматических углеводородов, приводящее к снижению их концентрации с 34,1 до 20,4 % масс. характеризуется константой скорости $2,13 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Влияние времени окисления на температуру размягчения для гудронов различного уровня вязкости представлено на рис. 5.

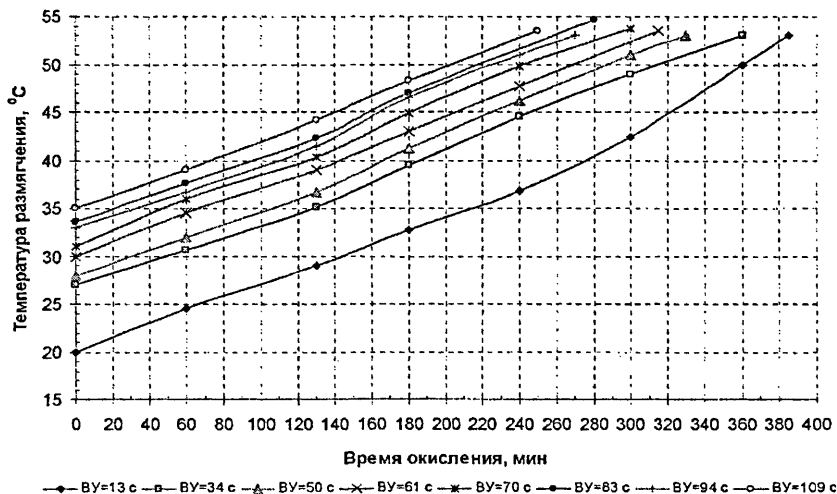


Рис. 5. Влияние времени окисления на температуру размягчения для гудронов различного уровня вязкости

Приведенные данные свидетельствуют о том, что скорость реакций "уплотнения", сопровождающаяся повышением температуры размягчения, коррелирует с условной вязкостью гудронов.

3.3. Влияние углеводородного состава сырья окисления на основные качественные показатели окисленного битума

Проведенные исследования позволили установить, что окисление образцов гудрона с исходной условной вязкостью 60-80 с в течение 4-5 часов позволяет получить битум с температурой размягчения по КиШ 47-53 °С, удовлетворяющий по основным показателям нормативным требованиям отечественного стандарта.

Известно, что действие парафино-нафтеновых углеводородов на свойства битума разнонаправлено с действием ароматических углеводородов, смол и асфальтенов. Повышение концентрации парафино-нафтеновых углеводородов в гудроне за счет снижения содержания ароматических углеводородов, смол и асфальтенов способствует повышению пенетрации, но приводит к понижению растяжимости и температуры хрупкости. Однако, было важно определить количественное влияние этих углеводородов на некоторые физико-химические свойства окисленных битумов.

Влияние содержания парафино-нафтеновых углеводородов на основные качественные показатели битума приведены на рис. 6.

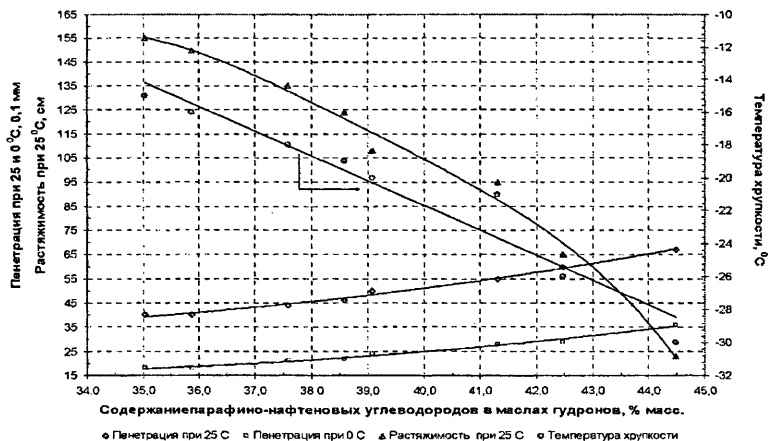


Рис. 6. Зависимость свойств окисленного битума от содержания парафино-нафтеновых углеводородов в маслах, входящих в состав гудронов

Видно, что повышение концентрации парафино-нафтеновых углеводородов в маслах гудрона с 35 до 44,5 % масс. существенно снижает температуру хрупкости ($T_{хр}$) от минус 15 °С до минус 27 °С и растяжимость (D_{25}) со 155 до 23

см получаемого битума, повышают его пенетрацию как при 25 °C (P_{25}) с 40 до 67-0,1 мм так и при 0 °C (P_0) с 18 до 36-0,1 мм. Повышенное содержание парафино-нафтеновых углеводородов, вследствие трудности их окисления, требует увеличения расхода воздуха и продолжительности окисления, а также отрицательно влияет на структурную однородность битума и адгезию его к минеральным материалам. Однако, парафино-нафтеновые соединения, являясь разжижителями и пластификаторами, улучшают вязкостно-температурные свойства битума.

Влияние содержания суммы ароматических углеводородов, смол и асфальтенов на основные качественные показатели битума приведены на рис. 7.

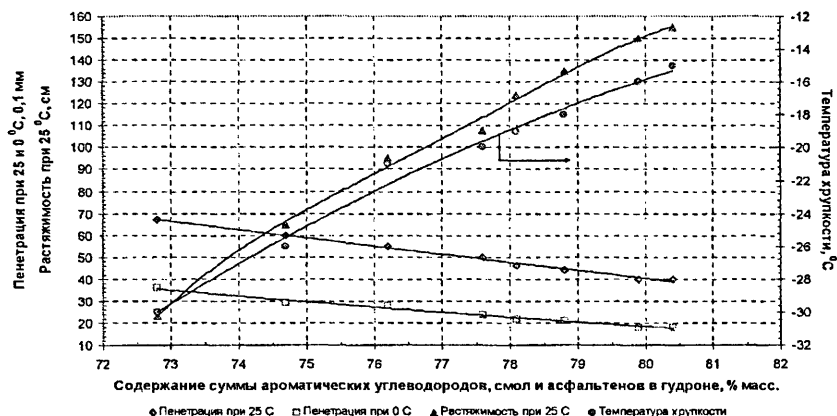


Рис. 7. Зависимость свойств окисленного битума от содержания суммы ароматических углеводородов, смол и асфальтенов, входящих в состав гудронов

Обращает на себя внимание противоположное влияние содержания суммы ароматических углеводородов, смол и асфальтенов в гудроне на температуру хрупкости. Так, при получении окисленного битума повышением их содержания с 72,8 до 80,4 % масс. сопровождается повышением температуры хрупкости битума от минус 27 °C до минус 15 °C. Также весьма значительно влияние этих углеводородов на растяжимость: изменение их концентрации в вышеуказанных пределах приводит к ее шестикратному повышению.

Таким образом, исследования показали, что действительно повышение содержания парафинонафтеновых углеводородов на 9,5 % масс. и понижение суммы ароматических углеводородов и смол и асфальтенов в гудроне на 7,5 % масс. приводит к повышению пенетрации при 25 и 0 °C на 27 и 18-0,1 мм соответственно, понижению температуры хрупкости на 12 °C и растяжимости в 6 раз.

Для полученных марок битумов было установлено, что повышение содержания асфальтенов в сырье окисления при одновременном повышении в нем концентрации смол за счет снижения количества масел приводит к уменьшению чис-

ленных значений величины индекса пенетрации (ИП). Так, при увеличении концентрации асфальтенов в гудроне с 5,4 до 8,8 % масс., а смол с 34,1 до 35,9 % масс., при снижении количества масел с 59,1 до 55,2 % масс., ИП снижается от минус 0,6 до минус 1,7. Отрицательные величины ИП свидетельствуют о том, что получаемый битум как коллоидная система имеет стабильную структуру типа "золь".

Показано, что, регулируя химический состав сырья окисления и время окисления из всех образцов гудрона можно получить окисленный битум, удовлетворяющий требованиям российских стандартов. Однако, битум, полученный на основе гудронов с условной вязкостью < 60 с обладает хорошими низкотемпературными свойствами, но не устойчив к термоокислительному старению, а на основе гудронов с условной вязкостью > 80 с получить качественный окисленный битум невозможно, ввиду резкого повышения температуры хрупкости и понижения температуры размягчения (теплостойкости). Эти гудроны содержат недостаточное количество парафино-нафтеновых углеводородов, необходимых для обеспечения пластичности окисленных битумов при низких температурах.

Таким образом, установлены следующие закономерности:

- на физико-химические свойства дорожных битумов оказывает не столько фракционный, сколько углеводородный состав сырья окисления;
- на увеличение скорости окисления гудронов и повышение растяжимости влияют ароматические углеводороды;
- на понижение температуры хрупкости, повышение пенетрации и температуры размягчения вносят парафино-нафтеновые углеводороды.

Экспериментально установлено, что предпочтительным для получения битумов с повышенными показателями качества являются гудроны с условной вязкостью 60-80 с, с оптимальным содержанием парафино-нафтеновых углеводородов 20,0-22,0 % масс., ароматических углеводородов не менее 34,0 % масс., смол не менее 35,0 % масс. и асфальтенов не более 8,5 % масс.

4. Результаты исследований по получению битумов улучшенного качества

4.1. Разработка рецептур дорожных битумов и испытания последних

Используя результаты, полученные в разделах 3.1. и 3.3. по определению группового углеводородного состава гудронов и тяжелых нефтепродуктов, и его влияния на основные показатели дорожных битумов, предложено несколько рецептур (табл. 6) получения компаундированных битумов с улучшенными свойствами: высокими показателями теплостойкости, пенетрации при 0 °С, растяжимости при 25 °С и при 0 °С.

Использование данных рецептур способствует изменению структуры исходного битума в сторону более стабильной "золь"-системы, о чем свидетельствует уменьшение численных значений индекса пенетрации.

По предложенным рецептурам в лабораторных условиях наработаны образцы дорожного битума и исследованы с положительным результатом в Росдоконтроле, испытательном центре фирмы "Koch Materials", г. Вичита, США и Институте нефтехимпереработки (ИНХП) АН РБ, г. Уфа.

Таблица 6

Рецептуры получения компаундируемых битумов

№ п/п	Состав сырья окисления ³				Состав компаундированного битума			Основные показатели компаундированных битумов							
	Основной компонент		Добавка		Окис- ленный компо- нент, % масс.	Добавка		P ₂₅	P ₀	KuШ	D ₂₅	D ₀	T _{кр}	ИП	
	Наиме- нова- ние	% масс	Наиме- нова- ние	% масс		Наиме- нова- ние	% масс								
I	Гуд- рон ⁴	100	-	-	85	Гуд- рон	15	82	24	48	112	3,5	-19	-0,5	
II	Гуд- рон ⁴	95	Кре- кин- оста- ток	5	85	Сырье окис- ления	15	83	28	49	145	3,6	-22	-0,2	
III	Гуд- рон ⁴	95	Смол пиро- лиза	5	85	Сырье окис- ления	15	82	26	48	136	3,8	-21	-0,5	
IV	Гуд- рон ⁴	100	-	-	97	Слан- цевый мягчи- тель	3	80	29	49	73	4,0	-23	-0,3	
					95		5	81	28	47	75	4,5	-23	-0,8	

4.2. Изучение термостабильности полученных образцов

Одним из важных показателей качества битумов, помимо нормируемых действующими техническими стандартами, является их стабильность при старении. Существует методика имитирования старения битума в реальных условиях, согласно которой битум выдерживается при 163 °С в течение 5 часов. Изменение показателей качества компаундируемых битумов, полученных по рецептурам I-III (табл. 6) приведены в табл. 7.

Таблица 7

Изменение показателей качества битумов после прогрева

Наименование показателей	Фактические показатели стабильности образцов I-III (табл. 8)			Норма концерна "Neste", Финляндия
	I	II	III	
Изменение температуры размягчения, °С	4,8	4,4	3,0	-
Изменение массы, % масс.	0,001	0,007	0,020	не более 0,300
Остаточная пенетрация, %	73,2	78,0	68,0	не менее 65
Растяжимость при 25 °С, см	115	107	120	не менее 50
Температура хрупкости, °С	-17	-21	-19	не выше -12

³ Условия окисления для всех образцов одинаковы и приведены в разделе 2

⁴ Использовали гудрон с ВУ₈₀ 50-70 с

Как видно из таблицы, образцы, полученные по предложенным рецептурам, устойчивы к термоокислительному старению и сравнимы с уровнем качества ведущих производителей дорожных битумов.

Для выяснения особенностей изменения группового углеводородного состава в процессе термоокислительного старения исследовали состав лабораторного образца битума до и после прогрева (рис. 8).

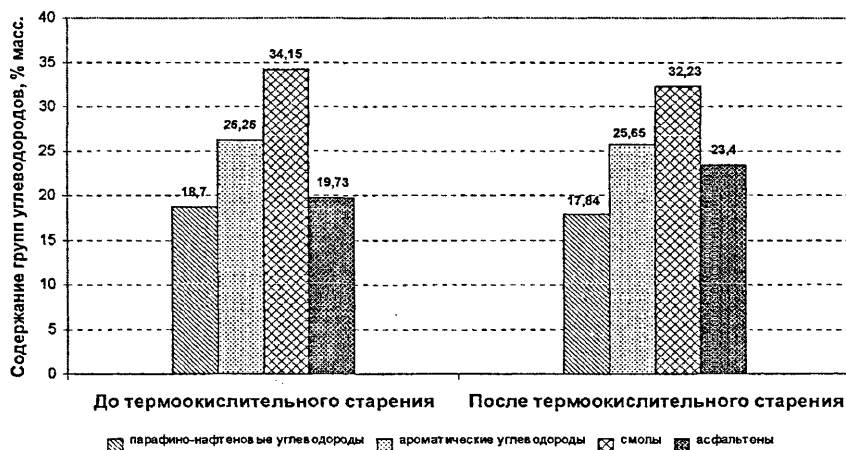


Рис. 8. Содержания групп углеводородов в битуме до и после термоокислительного старения

В результате термоокислительного старения наблюдается увеличение содержания асфальтенов за счет снижения содержания ароматических углеводородов и смол, чем объясняется повышение температуры хрупкости и размягчения, а также снижение растяжимости при 25 °С.

Групповой углеводородный состав лабораторного образца битума в сравнении с составами лучших отечественных образцов битумов приведен в табл. 8.

Из таблицы видно, что состав лабораторного образца битума близок к групповому составу лучших отечественных образцов битумов, а соотношение групп углеводородов приближается к верхнему пределу норм оптимального состава (по классификации Колбановской). После термоокислительного старения групповой углеводородный состав находится на нижнем пределе оптимальных значений.

Таблица 8

Групповой углеводородный состав битума в сравнении с лучшими битумами отечественных производителей

Групповой углеводородный состав, % мас:	Оптимальное содержание	Образец ОАО "Лукойл-Ухтатепереработка"	Образец ОАО "КИНЕФ" г. Кириши	Лабораторный образец	
				до	после прогрева
- масла (М)	46-50	47,2	49,0	45,0	43,5
- смолы (С)	29-34	34,5	32,2	34,1	32,2
- асфальтены (А)	21-23	17,9	18,2	19,7	23,4
Соотношение групп углеводородов					
A/C	0,6-0,7	0,52	0,56	0,58	0,66
A/M+C	0,25-0,3	0,22	0,22	0,25	0,31
A/A+C	0,39-0,44	0,34	0,35	0,37	0,42
M/A	не менее 2,3	2,6	2,7	2,28	1,86

ВЫВОДЫ

1. Изучены химические составы компонентов сырья окисления – гудронов западносибирских нефтей с условной вязкостью с 13 до 109 с и нецелевых тяжелых углеводородных продуктов нефтехимии, нефте- и сланцепереработки, таких, как экстрактов селективной очистки масел дистилятного и остаточного, тяжелого газойля каталитического крекинга, асфальта деасфальтизации, крекинг-остатка, тяжелой пиролизной смолы и сланцевого мягчителя.

2. Изучено влияние химического состава сырья окисления на состав и основные качественные показатели окисленного битума – пенетрацию, растяжимость, интервал работоспособности, а также стабильность свойств при старении и установлено, что предпочтительным для получения битумов с повышенными показателями качества являются гудроны с условной вязкостью 60-80 с, с оптимальным содержанием парафино-нафтеновых углеводородов 20,0-22,0 % масс., ароматических углеводородов не менее 34,0 % масс., смол не менее 35,0 % масс. и асфальтенов не более 8,5 % масс.

3. Экспериментально определены зависимости суммарной константы скорости окисления гудрона от химического состава сырья окисления. Показано, что константа скорости окисления ароматических углеводородов при 250 °С в 2,6 раза выше таковой для парафино-нафтеновых углеводородов.

4. Установлено, что в качестве эффективных углеводородных добавок к гудронам могут быть использованы крекинг-остаток и тяжелая пиролизная смола в концентрации до 5 % масс., позволяющие без изменения условий окисления получить дорожный битум улучшенного качества, стойкий к процессам термоокислительного старения.

5. Исследовано влияние добавки сланцевого мягчителя к окисленному битуму. Установлено, что применение сланцевого мягчителя в количестве до 5 % масс. улучшает низкотемпературные свойства (пенетрацию и растяжимость при 0 °С, а также температуру хрупкости).

6. Предложены рецепты получения компаундированных битумов, стойких к термоокислительному старению. Лабораторные образцы дорожных битумов прошли испытания в специализированных организациях.

Основные положения диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Котов С.В., Тимофеева Г.В., Леванова С.В., Ясиненко В.А., Зиновьева Л.В., Мадумарова З.Р. Дорожные битумы с модифицирующими добавками. // Химия и технология топлив и масел. 2003. №3. С. 52-53.

2. Мадумарова З.Р., Леванова С.В., Котов С.В., Погуляйко В.А., Зиновьева Л.В. Влияние группового углеводородного состава гудронов западносибирских нефтей на свойства окисленных нефтяных дорожных битумов. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2005. Т.48. Вып. 10. С.40-42.

3. Котов С.В., Ю.Н. Пушкарев Ю.Н., Баклашов В.С., Погуляйко В.А., Зиновьева Л.В., Мадумарова З.Р., Тыщенко В.А., Леванова С.В. Апробация технологии получения битума повышенной долговечности в условиях Сызранского НПЗ. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. №6. С. 32-33.

4. Коновалов А.А., Олтырев А.Г., Кастерин В.Н., Шабалина Т.Н., Котов С.В., Тыщенко В.А., Самсонов В.В., Марков С.В., Погуляйко В.А., Тимофеева Г.В., Зиновьева Л.В., Мадумарова З.Р. Патент РФ №2276181⁽¹³⁾ С1 МПК C10C 3/04 (2006.01) Заявлено 12.10.04 г. Оpubл. 10.05.06 г.

5. Котов С.В., Тимофеева Г.В., Леванова С.В., Ясиненко В.А., Зиновьева Л.В., Мадумарова З.Р., Черентаева В.В., Берстенева В.С. Разработка составов дорожных битумов повышенного качества с применением модифицирующих добавок / Материалы 5-й научно-технической конференции "Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России". Москва. 2003. С. 42.

6. Котов С.В., Погуляйко В.А., Зиновьева Л.В., Мадумарова З.Р. Получение битума повышенной долговечности "Новобит" и модифицированных битумов на его основе. / Материалы научно-практической конференции "Современное состояние процессов переработки нефти". Уфа. 2004. С.113-114.

7. Котов С.В., Погуляйко В.А., Зиновьева Л.В., Мадумарова З.Р., Леванова С.В. Влияние группового углеводородного состава гудронов западносибирских нефтей на свойства окисленных нефтяных дорожных битумов. / Материалы Всероссийской научно-технической конференции "Коршуновские чтения". Тольятти. 2005. С. 44-46.

8. Котов С.В., Погуляйко В.А., Зиновьева Л.В., Мадумарова З.Р., Леванова С.В. Влияние состава гудронов различной вязкости из западносибирских нефтей на качество окисленных битумов. / Материалы Международной научно-практической конференции "Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2005". Уфа. 2005. С. 86-88.

9. Мадумарова З.Р., Леванова С.В., Котов С.В., Погуляйко В.А., Зиновьева Л.В. Использование утяжеленных прямогонных гудронов как один из путей повышения экологической безопасности производства окисленных битумов. / Мате-

риалы 11-й Международной конференции "Окружающая среда для нас и будущих поколений". Самара. 2006. С. 83-84.

10. Котов С.В., Мадумарова З.Р., Леванова С.В., Погуляйко В.А., Зиновьева Л.В. Исследование влияния группового состава прямогонных гудронов на качество окисленных дорожных битумов. / Материалы Всероссийской научной конференции "Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения" (Левинтерские чтения). Самара. 2006. С. 48-49.

Автор приносит глубокую благодарность д.т.н., профессору Шабалиной Т.Н., д.т.н., профессору Гурееву А.А., к.т.н., с.н.с. Тыщенко В.А., к.х.н., с.н.с. Дискиной Д.Е., к.х.н., с.н.с. Занозиной И.И., к.т.н., с.н.с. Ясиненко В.А., к.х.н. Погуляйко В.А., принимавшим активное участие в подготовке и обсуждении настоящей работы, также сотрудникам всех предприятий и организаций, оказавшим всемерное содействие в ее выполнении.

Подписано в печать 21.11.2006 г.

Заказ № 1653. Тираж 105 экз.

Отпечатано на ризографе.

Отдел типографии и оперативной полиграфии
Самарского государственного технического университета.
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, корп. №8.

Размножено в соответствии с решением диссертационного совета
Д 212.217.05 от 13.11.2006 г. № 14 в количестве 105 экз.