

УДК 665. 673.8

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Н.Г.Евдокимова, М.Ю. Булатникова, Р.Ф. Галиев

*Уфимский государственный нефтяной технический университет  
Филиал УГНТУ в г. Салавате  
Башкортостан, Россия*

Нефтяные битумы в России и за рубежом в основном получают на установках непрерывного действия окислением тяжелых нефтяных остатков кислородом воздуха. Процесс получения основан на гетерогенных реакциях окисления. Известно, что гудрон и битум представляют собой коллоидные системы, дисперсной фазой в которых являются частицы асфальтенов, окруженные сольватным слоем из смолистых веществ и полициклических ароматических соединений. Основные трудности математического описания процесса окисления гудрона в битум связаны со многими факторами - это изменения поверхности контакта «газ – жидкость» в процессе окисления, идут процессы перегонки, уменьшается статическое давление и повышается температура за счет протекания экзотермических реакций, коэффициент диффузии газа (воздуха) в жидкость в процессе окисления меняется с увеличением вязкости продуктов реакции и меняются размеры частиц дисперсной фазы и состав фаз, которые будут определять физико-химические и эксплуатационные свойства окисленного битума.

Температура один из определяющих факторов, влияющих на скорость реакции окисления, поликонденсации, полимеризации, термокрекинга различных групп углеводородных и неуглеводородных компонентов гудрона. При высоких температурах интенсивнее происходит превращение высокомолекулярных компонентов, преобладают реакции крекинга и уплотнения, основное количество кислорода уносится с отходящими газами, процесс окисления носит дегидрогенизационный характер. При низких

значениях температур лимитирующими являются реакции, происходящие с масляными составляющими гудрона. Оптимальная температура окисления сырья в значительной степени будет определять качество полученного битума.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса жидкофазного окисления гудрона с целью получения битума. В качестве исходного сырья использовали гудрон с температурой размягчения 29<sup>0</sup>С смеси башкирских нефтей установок АВТ ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Процесс окисления вели на лабораторной установке периодического действия при различных температурах 230, 250 и 270<sup>0</sup>С, расходе воздуха 8 л/мин на 1 кг сырья, загрузка составляла 150±5 г гудрона.

Для исследования процесса окисления изучались зависимости температуры размягчения, константы скорости, размера частиц дисперсной фазы, фактора устойчивости и диэлектрической проницаемости гудрона от температуры и времени окисления.

Константу скорости реакции окисления гудрона для различных температур процесса определяли по формуле Д.Ц. Локвуда [1]

$$K_o = 1/\tau \ln \frac{t}{t_0}, \quad (1)$$

где  $t$  – температура размягчения битума за время окисления  $\tau$ ;  $t_0$  – температура размягчения исходного сырья.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости температуры размягчения и константы скорости реакции от времени и температуры окисления.

С увеличением времени окисления температура размягчения растет, а константа скорости реакции уменьшается, эффективность использования кислорода воздуха снижается. Это связано с тем, что при увеличении продолжительности окисления увеличивается вязкость сырья, начинают преобладать реакции уплотнения с образованием асфальтенов из смол, которые идут с меньшими скоростями реакции по сравнению с реакциями поликонденсации. При температуре 230<sup>0</sup>С процесс окисления происходит менее эффективно, по сравнению с процессами окисления при других

температурах. При температуре  $270^{\circ}\text{C}$  происходят значительные качественные изменения исходного сырья, интенсивно идут процессы уплотнения с образованием асфальтенов и видимо, карбенов и карбоидов.

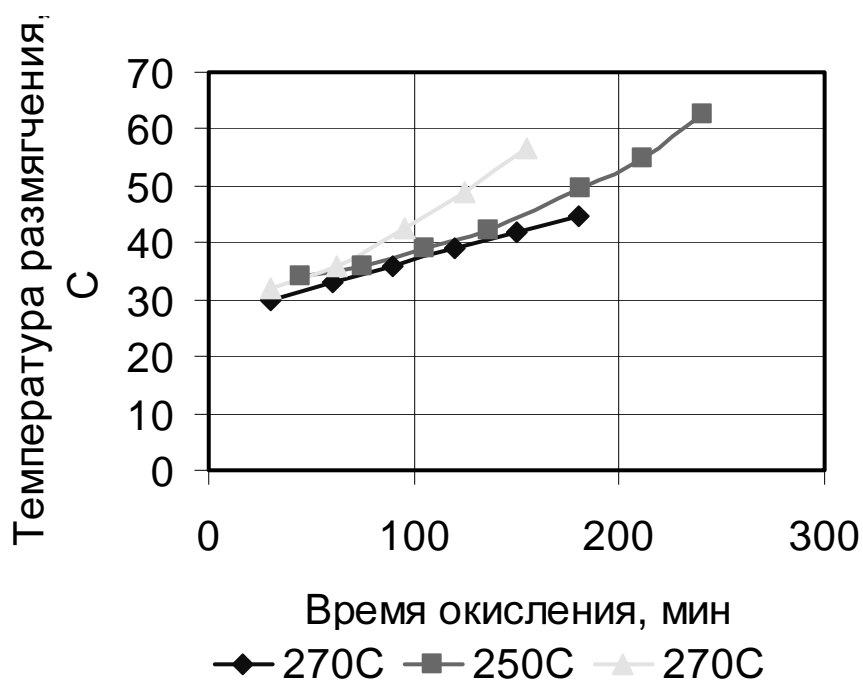


Рис. 1 Зависимость температуры размягчения гудрона от времени и температуры окисления

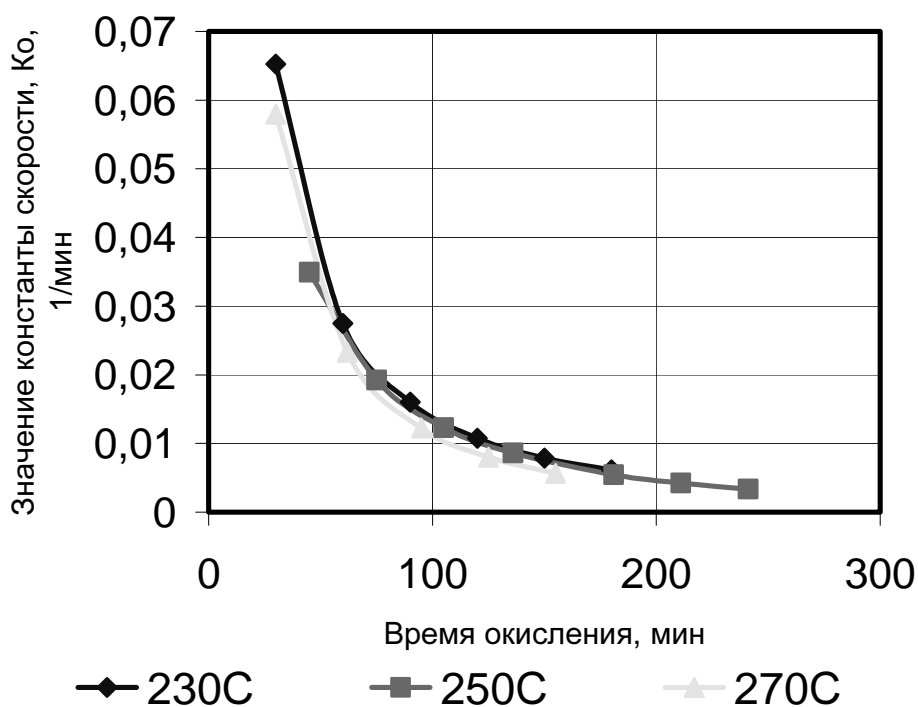


Рис.2. Зависимость константы скорости окисления гудрона от времени и температуры окисления

Размеры и концентрации частиц дисперсной фазы, а также кинематическая устойчивость дисперсной системы позволяет определить качественные преобразования гудрона в процессе окисления. Известны спектральные методы определения размеров частиц дисперсной фазы темных нефтепродуктов фотоэлектроколориметрическим методом [2].

Известно, что зависимость логарифма оптической плотности ( $\lg D$ ) дисперсий от длины волны  $\lambda$  проходящего света близка к линейной, коэффициент пропорциональности зависит в основном от удельной геометрической поверхности частиц, определяемой электронно-микроскопическим методом. Некоторое влияние оказывает также степень агрегированности частиц. В относительно узком диапазоне длин волн справедливо соотношение

$$\lg D = a - b\lambda, \quad (2)$$

где  $a, b$  — коэффициенты.

При измерении оптической плотности  $D$  при длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  верно соотношение

$$b = (D_{\lambda_1} - D_{\lambda_2}) / (\lambda_2 - \lambda_1), \quad (3)$$

где  $b$  - коэффициент.

Для установления корреляции между коэффициентом  $b$  и удельной поверхностью  $S$  частиц дисперсной фазы использованы результаты измерения поглощения света дисперсиями серийных саж, а также саж, полученных виброизмельчением. Для низкоструктурированных (слабоагрегированных) систем эта зависимость линейная и описывается уравнением

$$S = 8,08 \cdot 10^3 b. \quad (4)$$

Считая частицы дисперсной фазы сферическими, можно рассчитать их поверхностный диаметр  $d_n$  (нм) по известному геометрическому соотношению:

$$d_n = 6000 / (p \cdot S), \quad (5)$$

где  $p$  - плотность частиц дисперсной фазы, принимаем равной  $1000 \text{ кг/м}^3$ .

Для определения оптической плотности готовили растворы гудрона и битума определенной концентрации в парном растворителе (гептан+толуол).

Измерения оптической плотности проводили на приборе ФЭК-56М при двух длинах волн света зеленого (530 нм) и красного (680 нм) цветов. Следует иметь в виду, что при разбавлении размеры частиц дисперсной фазы изменяются, поэтому будем рассматривать характер их изменения от времени и температуры окисления, а не их истинные значения.

Фактор устойчивости представляет собой отношение концентраций компонентов (или свойств) нефтяной дисперсной системы, измененных по истечении времени в двух слоях, отстоящих друг от друга на определенном расстоянии в направлении сил осаждения [3]. Определение кажущейся устойчивости асфальтеносодержащих нефтяных дисперсных систем проводили методом центрифугирования разбавленной пробы гудрона и битума в растворителе и определения оптической плотности верхнего и нижнего слоев пробы после центрифугирования. Фактор устойчивости находили по формуле

$$\Phi = D_1/D_2, \quad (6)$$

где  $D_1$  – оптическая плотность верхнего слоя;  $D_2$  – оптическая плотность нижнего слоя.

Характер изменения среднего размера частиц дисперсной фазы гудрона в процессе окисления (рис.3) и фактора устойчивости (рис. 4) позволяет условно процесс окисления разделить на три области:

- накопление реакционноспособных радикалов - преобладание реакций дегидрирования, размер частиц дисперсной фазы и фактор устойчивости снижается;

- область активного сырья - идут реакции поликонденсации и уплотнения, фактор устойчивости имеет минимальные значения, что говорит об интенсивных изменениях размеров частиц дисперсной фазы, которые имеют минимальные значения в данной области окисления;

- область накопления стабильных высокомолекулярных соединений в реакционной смеси сырья - фактор устойчивости стабилизируется, система становится относительно однородной по размерам частиц дисперсной фазы во времени, и изменение их размеров становится незначительным.

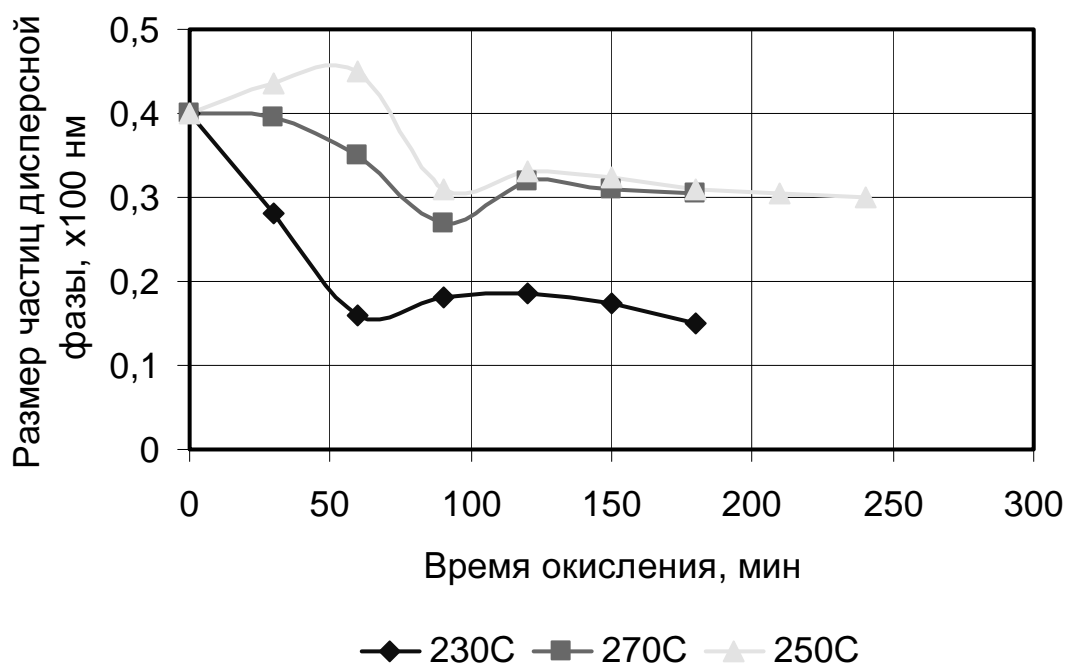


Рис. 3 Зависимость среднего размера частиц дисперсной фазы гудрона в процессе окисления от времени и температуры

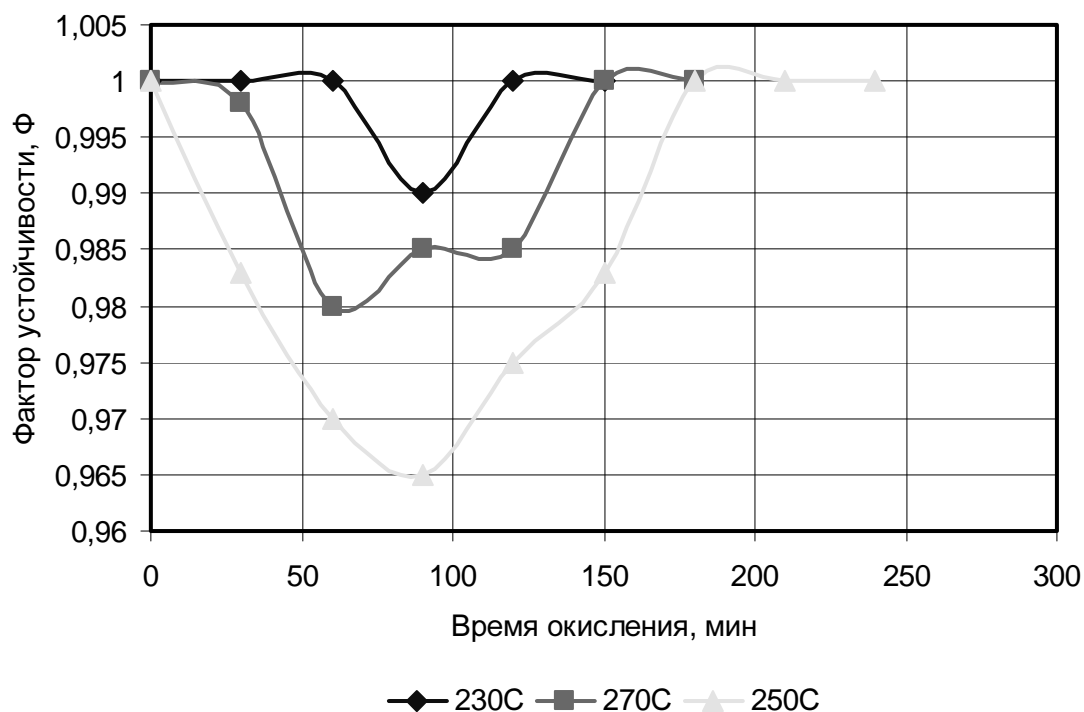


Рис. 4 Зависимость фактора устойчивости гудрона в процессе окисления от времени и температуры

Анализ рис.3 показывает, что при более низкой температуре окисления ( $230^{\circ}\text{C}$ ) частицы дисперсной фазы имеют наименьшие размеры в окисляемом сырье, чем при более высоких температурах окисления. Конечные размеры частиц дисперсной фазы будут определять физико-химические и эксплуатационные свойства битума, и чем они меньше, тем более высокие значения пластичности будет иметь окисленный битум. [3].

В первые часы окисления происходит резкое снижение фактора устойчивости (рис.4), т.е. протекают интенсивно химические реакции с образованием неустойчивых структур, как по составу, так и по размерам частиц дисперсной фазы. Достигая минимального значения, фактор устойчивости начинает расти. Для достижения активного состояния сырья требуется определенное время в зависимости от температуры окисления. При температуре окисления  $270^{\circ}\text{C}$  минимальное значение фактора устойчивости (активное состояние) достигается за меньшее время окисления, и основные превращения по-видимому происходят в основном с смолисто-асфальтовыми соединениями и полициклоароматическими углеводородами. При температуре окисления  $230^{\circ}\text{C}$  для достижения активного состояния требуется больше времени, и видимо основные химические превращения протекают в основном с масляными компонентами сырья. При температуре окисления  $250^{\circ}\text{C}$  можно предположить, что качественные изменения в структуре сырья протекают более интенсивно с участием практически всех компонентов сырья.

Диэлектрическая проницаемость нефтепродуктов определяется такими характеристиками, как дипольный момент, поляризуемость молекул, число молекул в единице объема. Гудроны и битумы содержат высокие концентрации смолисто-асфальтовых веществ и полярных компонентов, обладающие парамагнитными свойствами, и чем выше их содержание, тем выше диэлектрическая проницаемость.

По характеру изменения диэлектрической проницаемости можно судить об изменении компонентного состава битума в процессе окисления. Температура и время окисления в достаточной степени влияют на образование

полярных компонентов в битуме. Диэлектрическую проницаемость определяли для модельных растворов гудрона в гептан-толуольном растворителе. Значение диэлектрической проницаемости в модельной системе для исходного гудрона 2,7. На рис.5 представлены зависимости диэлектрической проницаемости гудрона от времени и температуры окисления.

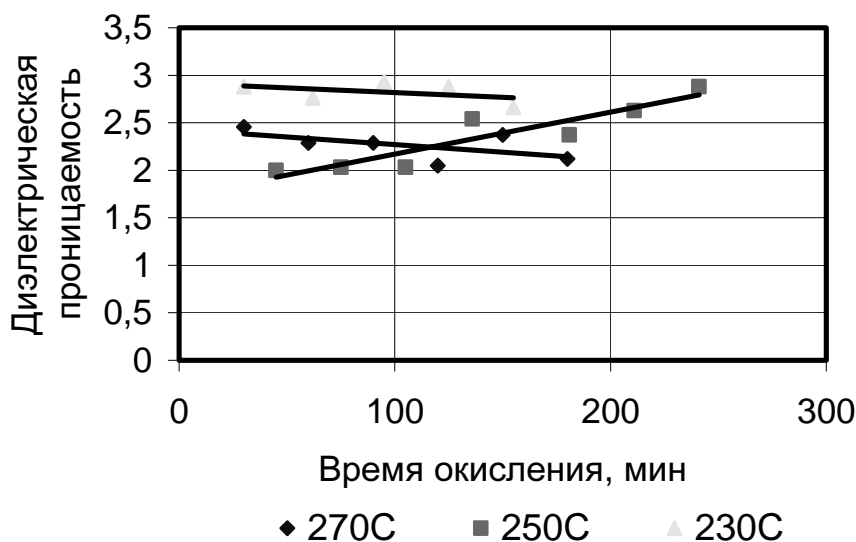


Рис. 5 Зависимость диэлектрической проницаемости гудрона от времени и температуры окисления

При температуре окисления  $230^{\circ}\text{C}$  значения диэлектрической проницаемости выше, чем при других температурах окисления. Это связано, видимо, с образованием при достаточно низких температурах процесса кислородсодержащих соединений в сырье, которые определяют диэлектрические свойства и конечного битума. При температуре окисления  $270^{\circ}\text{C}$  происходит некоторое снижение диэлектрической проницаемости, это можно объяснить незначительным накоплением полярных соединений в битуме, в основном образованием смолисто-асфальтеновых веществ, которые имеют меньшие значения дипольного момента, чем кислородсодержащие соединения. При температуре  $250^{\circ}\text{C}$  происходит рост диэлектрической проницаемости с некоторым снижением ее в начальный момент окисления. Можно предположить, что с увеличением диэлектрической проницаемости битумов будут расти и адгезионные свойства, т.е. с целью получения битума с



хорошей сцепляемостью с минеральным материалом, температура окисления 250°С является наиболее благоприятной для данного вида сырья.

Таким образом, в работе сделана попытка определения закономерностей процесса окисления гудрона в зависимости от температуры процесса с точки зрения изменения некоторых дисперсных характеристик сырья во времени. Чем выше температура процесса, тем быстрее протекает процесс окисления гудрона в битум, но при слишком высокой температуре (270°С) ускоряются реакции образования карбенов и карбоидов. С повышением температуры окисления возрастает скорость дегидрирования молекул сырья и увеличивается доля кислорода, участвующего в образовании воды, понижается содержание кислорода и сложноэфирных групп, слабых кислот и фенолов в окисленном битуме. Т.е. такие характеристики как, размер частиц дисперсной фазы, фактор устойчивости и диэлектрическая проницаемость могут быть использованы для качественной оценки процессов, происходящих с сырьем в процессе его окисления. Размер частиц дисперсной фазы и диэлектрическая проницаемость могут характеризовать некоторые свойства нефтяных битумов.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. - М.: Химия, 1973, 548 с.
2. Гилязетдинов Л.П., Аль-Джомаа М. // Химия и технология топлив и масел, 1994, №3, с. 27-29.
3. Сюняев З.И. и др. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990.