УДК 665.775

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ОСНОВНЫХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Махмудов Мухтор Жамолович
БГТУ (DSC) доктор химических наук, профессор
Салойдинов Азиз Авазович
БГТУ (PhD) доктор философии по техническим наукам
Очилов Азизбек Улугбек угли
БГТУ независимый исследователь

Аннотация. Нефтяные битумы – один из многотоннажных нефтепродуктов, и в то же время один из дефицитных. Доля производства битумов от общего количества переработанной нефти составляет 2,6 %. Общая потребность в битумах удовлетворяется на 80%, потребность в дорожных битумах – лишь на 60%. В данной статье представлен анализ назначения, функций и химических механизмов процесса окисления для получения товарного битума из нефтяных остатков.

Ключевые слова: окисление битума, асфальтены, структурные изменения, углеводороды, гидротермальные изменения, химическая структура, свойства битума, вторичная переработка нефти, химическая трансформация углеводородов

Annotatsiya. Neft bitumlari ko‘p tonnali neft mahsulotlaridan biri bo‘lib, ayni paytda kam. Qayta ishlangan neftning bitum ishlab chiqarish ulushi 2,6% ni tashkil qiladi. Bitumlarga bo‘lgan umumiy ehtiyoj 80% ga, yo‘l bitumlariga bo‘lgan ehtiyoj atigi 60% ga qondiriladi. Ushbu maqolada neft qoldiqlaridan tovar bitumini olish uchun oksidlanish jarayonining maqsadi, funktsiyalari va kimyoviy mexanizmlari tahlili keltirilgan.

Kalit so‘zlar: bitum oksidlanishi, asfaltenlar, strukturaviy o‘zgarishlar, uglevodorodlar, gidrotermal o‘zgarishlar, kimyoviy tuzilish, bitum xususiyatlari, neftni qayta ishlash, uglevodorodlarning kimyoviy o‘zgarishi

Annotation. Petroleum bitumen is one of the high–tonnage petroleum products, and at the same time one of the scarce ones. The share of bitumen production in the total amount of refined oil is 2.6%. The total demand for bitumen is being met by 80%, while the demand for road bitumen is only 60%. This article presents an analysis of the purpose, functions and chemical mechanisms of the oxidation process for the production of commercial bitumen from oil residues.

Keywords: bitumen oxidation, asphaltenes, structural changes, hydrocarbons, hydrothermal changes, chemical structure, bitumen properties, oil recycling, chemical transformation of hydrocarbons

Введение.

ISSN 3030-3907

Одним из важнейших направлений в области нефтепереработки является рациональное использование нефтяных остатков путем вовлечения их в такие процессы, как висбрекинг, коксование, деасфальтизация, производство битумов и др.

Нефтяные битумы относятся к одним из самых многотоннажных нефтепродуктов в Узбекистане и за рубежом. Они широко применяются в дорожном строительстве, при ремонте дорог, аэродромов, в промышленном и гражданском строительстве (для изготовления кровельных материалов, для изоляции трубопроводов от грунтовой коррозии, для приготовления лакокрасочных материалов).

В нашей стране исторически сложилось, что нефтеперерабатывающая промышленность в основном заинтересована в углублении процесса переработки и максимального отбора светлых фракций, однако полностью отсутствует база нефтепереработки, которая целенаправленно занималась бы производством качественных дорожных битумов.

Методы исследования. Дорожные битумы, выпускаемые отечественными нефтеперерабатывающими предприятиями, принципиально отличаются по своему качеству от битумов, производимых за рубежом, где в качестве исходного сырья для производства дорожных битумов используются только нефти определенного группового химического состава и где практически отсутствует твердый парафин.

Современная технология получения окисленных битумов заключается в окислении нефтяных остатков кислородом воздуха без катализатора. Интервал температур в промышленных условиях составляет 230–270°С; расход воздуха – 2,8–5,5 $м^3/(м^2*мин)$; продолжительность – до 12 часов при диаметре колонны 3,2–3,4 м и высоте 14–15 м [1]. Воздух может подаваться в реактор под давлением или всасываться благодаря вакууму в системе до 500 мм. рт. ст. Количество отгона и потерь зависит от содержания летучих веществ в сырье, глубины окисления и находится в пределах 0,5–10 % мас. от сырья. Пары воды и двуокись углерода выводятся из системы. Экзотермическая реакция окисления повышает температуру в зоне реакции.

При окислении протекает множество реакций: окислительное дегидрирование, деалкилирование, окислительная полимеризация, поликонденсация, крекинг с последующим уплотнением его продуктов.

Результаты и их обсуждение. Основная часть кислорода воздуха идет на образование воды и углекислого газа, незначительная часть – на образование органических веществ, содержащих кислород.

Нефтяные углеводороды окисляются одновременно в двух направлениях [2]:

ISSN 3030-3907



Схема превращения сырья в битум следующая:

$$RH + O_2 \rightarrow R* + HOO*$$

Взаимодействие образующихся радикалов с новой молекулой углеводорода приводит к получению устойчивых продуктов:

$$R* + RR'H \rightarrow * RR'H$$

$$*RR'H + R''H \rightarrow * RR'H\ R''H$$ – *диспропорционирование.*

Вследствие сравнительно низкой концентрации углеводородных радикалов их рекомбинация маловероятна, и взаимодействие радикалов с кислородом протекает в меньшей степени, чем с молекулами исходного вещества:

$$R* + O_2 \rightarrow ROO*$$

$$ROO* + R'H \rightarrow ROOH + R'$$

$$ROOH + RO* \rightarrow RO* + *OH$$

$$R''H + *OH \rightarrow R''* + H_2O$$

$$RH + HOO* \rightarrow R* + H_2O_2$$

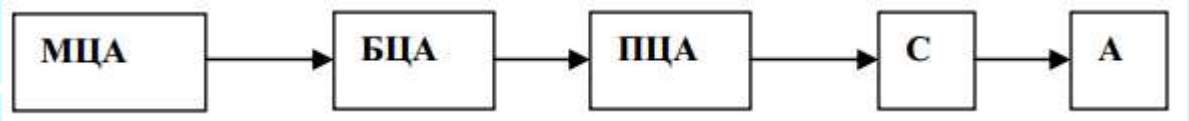
$$H_2O_2 \rightarrow 2OH*$$

$$R'H + *OH \rightarrow R'* + H_2O$$

Однако эту схему нельзя считать полной. Она представляет лишь один из вариантов и звеньев сложных превращений, протекающих в процессе окисления сырья в битум.

На основании многочисленных данных по динамике накопления и расхода групповых компонентов нефтяных остатков составлены общие схемы термоокислительных превращений компонентов.

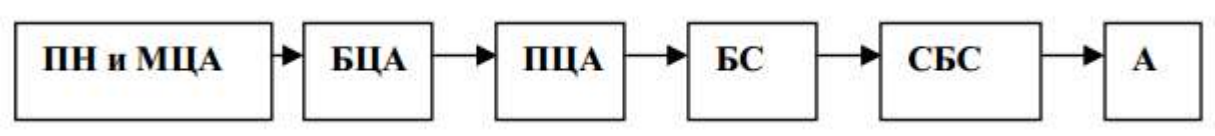
С.Р. Сергиенко [3] приводит следующую схему:



МЦА – моноциклическая ароматика; **БЦА** – бициклическая ароматика; **ПЦА** – полициклическая ароматика; **С** – смолы; **А** – асфальтены.

ISSN 3030-3907

В схеме окислительных превращений, предложенной Пажитновой [4], допускается возможность взаимного перехода бензольных смол (БС) и спирто-бензольных смол (СБС):



ПН – парафино-нафтеновые углеводороды.

По схеме Р.Б. Гуна [2] предусмотрено обратное превращение полициклоароматических веществ в би- и моноциклоароматические, а также учтено образование газообразных веществ:

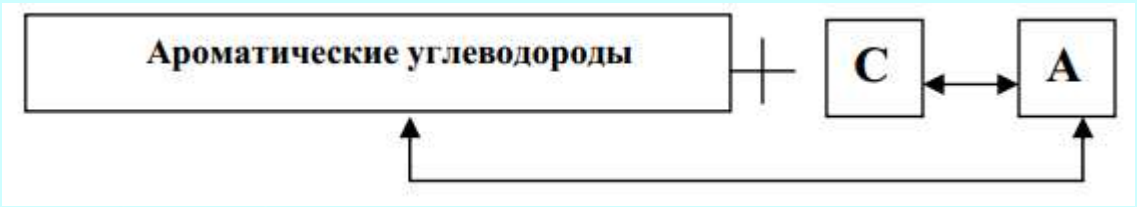


К – кокс.

В составленной Розенталем [5] схеме допускается последовательное превращение парафино-нафтеновых углеводородов в моноциклоароматические и далее в бициклоароматические:



На основании результатов определения группового химического состава, структурно-групповых характеристик компонентов сырья и продуктов окисления предложена схема, где предусмотрено образование асфальтенов из ароматических углеводородов по последовательно-параллельной схеме:



Согласно этой схеме асфальтены, помимо маршрута их образования из смол (кислородсодержащих соединений), могут образовываться непосредственно из ароматических соединений за счет радикальных процессов.

Влияние исходного вещества на кинетику окисления и свойства битумов в значительно большей степени определяются не общей концентрацией смол и асфальтенов, а их мольным соотношением. В

ISSN 3030-3907

зависимости от величины их мольного соотношения исходное вещество может при температуре окисления находиться либо в состоянии раствора, либо представлять дисперсную систему. Окислительные процессы в этих случаях развиваются по-разному.

Так, в работе Апостолова [6] предложено рассматривать окислительные процессы при получении битумов как чередующиеся реакции:

- I этап; когда сырье в условиях синтеза находится в виде раствора, его окислительные превращения начинаются с образования кислородсодержащих веществ, в которых кислород находится в форме карбонильных, сложноэфирных и карбоксильных групп. Максимальная концентрация кислородсодержащих соединений зависит от температуры и с ее понижением заметно возрастает. Одновременно наблюдается их медленное превращение в смолы. При некоторой концентрации смол раствор превращается в дисперсную систему. В дисперсной фазе такой системы резко возрастает скорость реакции образования из кислородсодержащих соединений смол и асфальтенов. Эти превращения протекают по механизму реакции конденсации с выделением кислорода в виде воды;
- II этап; когда при мольном соотношении между асфальтенами и смолами, равном 0,5, в реакционном объеме образуется более прочный комплекс.

Понятие о скорости реакции процесса окисления сырья в битумы рассматривают по-разному. Наиболее удобным является определение температуры размягчения, проводимое обычно для контроля качества готового продукта.

Битум химически связывает тем меньше кислорода, чем выше температура окисления сырья. Основное количество кислорода, подаваемого на окисление, уносится с отходящими газами, процесс окисления носит дегидрогенизационный характер. С углублением окисления наблюдается относительное увеличение содержания в битуме соединений с короткими алкильными цепями $(CH_2)_n$, где $n \leq 4$, вследствие отщепления алкильных групп циклических соединений с длинными алкильными цепями; наблюдается также относительное повышение доли бензольных колец в циклах, что подтверждает дегидрогенизационный характер реакций.

Заключения. Количество химически связанного кислорода в окисленном битуме увеличивается с повышением содержания ароматических углеводородов в сырье – нефтяном остатке. Основное количество кислорода, связанного в окисленном битуме, находится в виде сложноэфирных групп. Содержание химически связанного кислорода в

ISSN 3030-3907

битуме возрастает с облегчением сырья – гудрона, так как с уменьшением его молекулярной массы и с повышением пенетрации образуется большее число сложноэфирных мостиков.

По изменению пенетрации и растяжимости битума в процессе его окисления можно выделить три фазы. В первой фазе происходит сильное уменьшение пенетрации и увеличение растяжимости, во второй фазе – уменьшение растяжимости и пенетрации, а в третьей – стабилизация этих величин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косинцев В.И. Основы проектирования химических производств / В.И. Косинцев, А.И.Михайличенко, Н.С. Крашенинникова и др. – М. ИКЦ – «АКАДЕМИКА». 2008.
2. Поконова Ю.В. Использование нефтяных остатков / Ю.В. Поконова – СПб.: ИК«Синтез», 1992. – 291с.
3. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей / А.К. Мановян – М.: Химия, «Колос», 2004. – 456 с.
4. Поконова Ю.В. Нефть и нефтепродукты / Ю.В. Поконова – СПб.: Изд. «Профессионал», 2003. – 902 с.
5. Поконова Ю.В. Практический справочник по нефтепродуктам / Ю.В. Поконова – СПб.: ИК «Синтез», 2005. – 180 с.
6. Рудин М.Г. Карманный справочник нефтепереработчика / М.Г. Рудин М.Г., В.Е. Сомов, А.С. – ОАО «ЦНИИТЭнефтехим». М. 2004. – С. 213-214.

ISSN 3030-3907