

ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ С ЦЕЛЮ
ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО И ДИЗТОПЛИВА

В последнее время существенно увеличиваются мощности установок каталитического крекинга и гидрокрекинга, коксования, на которых получают значительные количества тяжелых дистиллатов. Проблема эффективного использования их не решена. В связи с этим нами была поставлена задача изучить возможность получения из этих дистиллатов связующих материалов — битумов и компонента дизельного топлива.

В качестве сырья использовался тяжелый каталитический газойль Омского НПЗ с характеристикой: плотность ρ_4^{20} — 0,9392, кинематическая вязкость ν — 33,94 сст, температура вспышки — 128°C, кислотность — 1,45 мг КОН/100 мл, молекулярный вес — 285, фракционный состав, °С — НК — 238, 50% — 375, 90% — 425. Групповой химический состав, % масс: парафино-нафтеновые — 51,85; ароматические — 47,17, в том числе: моноциклические — 3,24, бициклические — 11,57, полициклические — 32,36; смолы — 0,98.

Анализ сырья и продуктов осуществлялся по методикам, приведенным в [1, 2]. Карбоксильные, карбонильные, сложноэфирные, гидроксильные кислородсодержащие функциональные группы определяли с помощью потенциометра ЛПМ-60М [3]. Групповой химический состав битумов определялся с использованием адсорбционно-люминисцентного метода [3], основанного на хроматографическом разделении и воздействии ультрафиолетового излучения на фракции нефтепродукта. Изменение электронного состояния молекул под действием излучения обеспечивает различную окраску соединений. Отбор фракций осуществлялся по цвету в определенной последовательности: парафино-нафтеновых — фиолетовый; ароматических-моноциклических — голубой; бициклических — желтый; полициклических — коричневый; смол — оранжевый. Для десорбции масел и смол применяли изооктан, петролейный эфир, смесь петролейного эфира и бензола, спирто-бензольную смесь.

Опыты по окислению тяжелого каталитического газойля проводили на лабораторной установке (рис. 1), включающей барботажный реактор при соотношении $\frac{H}{d} = 4,25$. Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Полученные продукты — дорожные битумы и компонент дизельного топлива — имели хорошие качественные показатели (табл. 2).

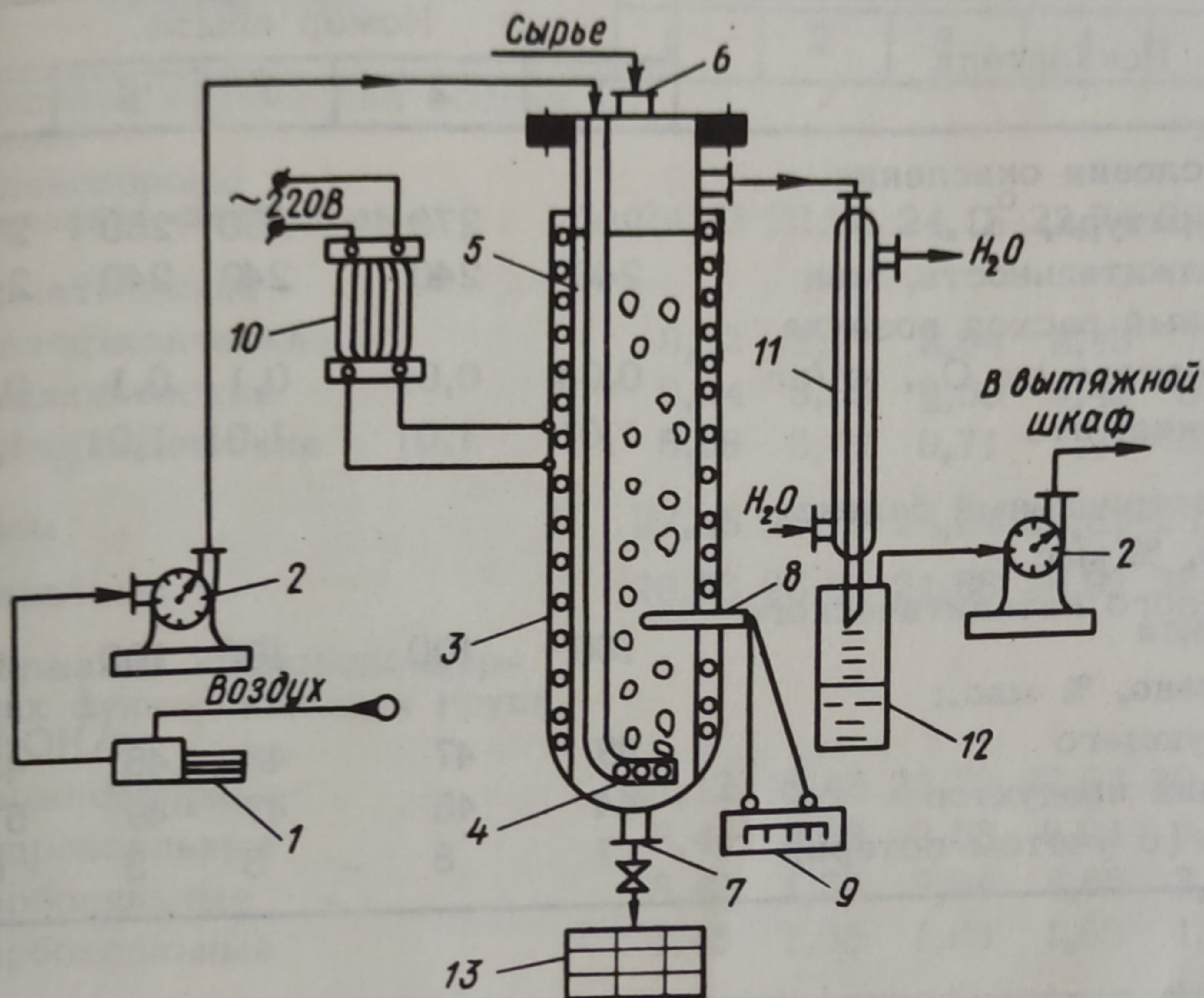


Рис. 1. Лабораторная установка для окисления высокомолекулярных нефтепродуктов:
 1 — компрессор; 2 — газосчетчик; 3 — реактор колонного типа; 4 — маточник; 5 — электропечь; 6, 7 — штуцеры загрузки сырья и выгрузки продукта; 8 — термопара; 9 — милливольтметр; 10 — трансформатор; 11 — холодильник; 12, 13 — приемники жидких продуктов и связующего.

Групповой химический состав связующего (табл. 3) был почти идентичен составу битумов, полученных из прямогонного и кислородного гудронов [4].

Анализируя проведенные опыты, можно предположить, что окисление тяжелого каталитического газойля при относительно невысоких температурах $250 - 270^{\circ}\text{C}$ протекает по медленному радикальному механизму с вырожденными разветвлениями и последовательно-параллельным протеканием отдельных стадий процесса (рис. 2). Благодаря этому не развиваются реакции глубокой поликонденсации и уплотнения образующихся продуктов, и мы

Таблица 1. Характеристика процесса окисления тяжелого
газойля каталитического крекинга

Показатели	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
Условия окисления					
Температура, °С	250	270	250	260	270
Продолжительность, мин	240	240	240	240	240
Удельный расход воздуха в пересчете на O ₂ , кг/кг	0,04	0,04	0,1	0,1	0,1
Давление, ата	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Материальный баланс					
Взято, % мас.:					
тяжелого каталитического газойля	100	100	100	100	100
Получено, % мас.:					
связующего	49	47	48	46	43
жидких продуктов	44	45	47	49	51
газа (с учетом потерь)	7	8	5	5	6

Таблица 2. Характеристика связующего

Показатели	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
Плотность при 20°С, г/см ³	0,9904	0,9845	0,9827	0,9916	0,9982
Температура размягчения, °С	42	46	48	54	57
Глубина проникания иглы при 25°С, 0,1 мм/100 г, 5с/	168	56	72	52	43
Растяжимость при 25°С, см	67	51	54	48	41
Растворимость в бензоле, % мас.	99,4	99,2	99,8	99,8	99,6
Температура хрупкости по Фраасу, °С	-19	-16	-16	-12	-11
Сцепление с мрамором	В ы д е р ж и в а е т				
Когезия, 10 ⁵ н/м ²	1,24	1,85	2,10	2,61	2,56

Таблица 3. Химический состав связующего

Показатели	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
Групповой химический состав, % мас.					
углеводороды парафино-нафтеновые	24,35	22,98	24,15	23,74	22,85
ароматические					
моноциклические	9,12	8,31	8,64	8,16	7,93
бициклические	9,54	8,85	9,50	9,42	8,62
полициклические	5,68	5,46	9,71	7,95	9,54
Смолы	27,45	26,77	24,84	23,81	23,75
Асфальтены	23,86	25,63	21,66	26,92	28,31
Содержание кислородсодер- жащих функциональных групп, мг КОН/г					
сложноэфирные	21,12	13,43	23,72	22,64	20,28
гидроксильные	8,44	3,06	9,53	9,01	8,05
карбонильные	3,42	1,59	3,94	3,85	3,17
карбоксильные	1,45	1,05	1,86	1,63	1,42

получаем качественные связующие материалы. Химический состав полученных битумов (см. табл. 3) показал отсутствие сильноуплотненных структур карбенов и карбоидов. Количество смол, асфальтенов, основных кислородсодержащих групп было примерно таким же, как и у битумов, полученных окислением гудронов. Несколько более высокое содержание парафино-нафтенных соединений в продукте из газойля каткрекинга можно объяснить химическим составом исходного сырья. Однако увеличение парафино-нафтенных и уменьшение моно- и бициклических ароматических углеводородов существенно не ухудшает качество связующего материала. Как видно из табл. 2, почти все образцы битумов по основным показателям качества отвечали требованиям современных стандартов. В случае использования для процесса более ароматизированного сырья вторичного происхождения, например тяжелых газойлей установок замедленного коксования, качество битумов по некоторым показателям и в первую очередь по растяжимости, возможно, не будет соответствовать ГОСТу. Компаундируя такой продукт с

битумами другого химического состава или вводя присадки, мы сможем исправить этот показатель.

Фракционный состав, кинематическая вязкость, температура застывания, содержание серы и другие показатели жидких продуктов указывают на возможность использования их как компонент дизтоплива. Увеличение температуры от 250 до 270^oC и удельного расхода окислителя от 0,04 до 0,1 кг/кг способствует увеличению выхода жидких продуктов с незначительным улучшением их качества. В то же время такое изменение па-

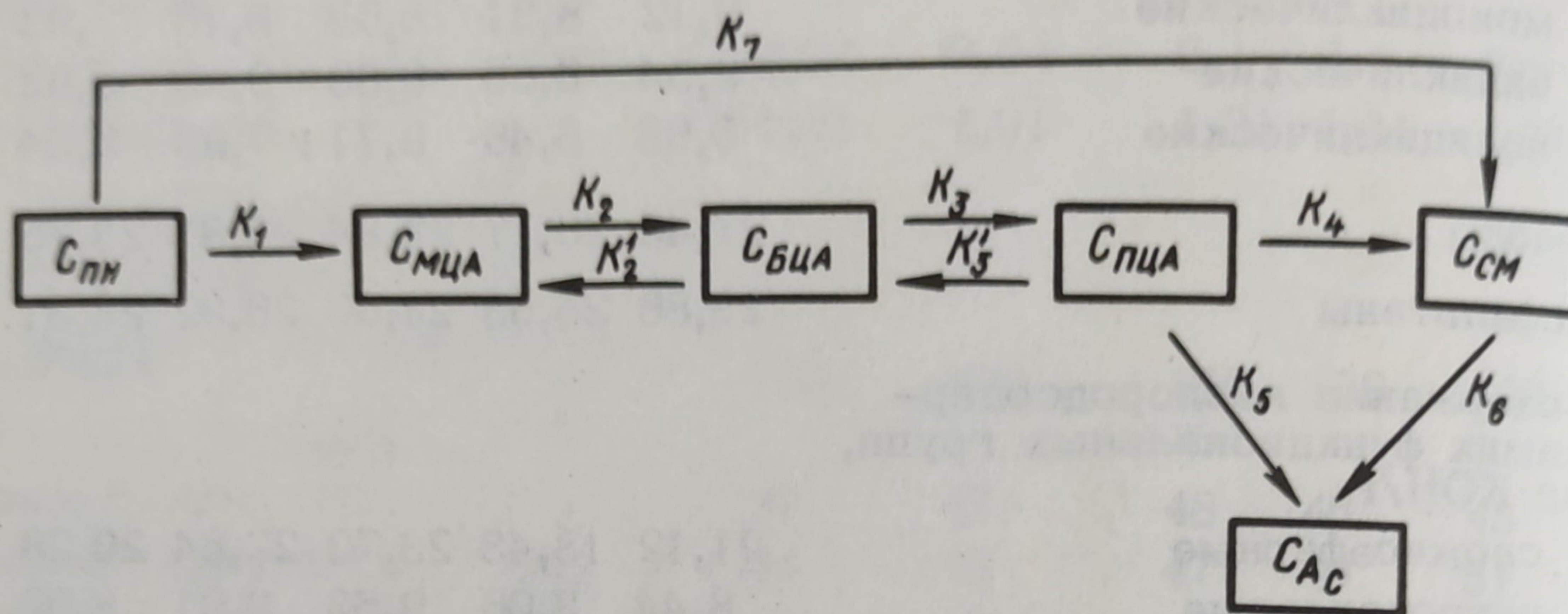


Рис. 2. Модель процесса окисления высокомолекулярных нефтяных фракций:

$C_{ПН}$, $C_{МЦА}$, $C_{БЦА}$, $C_{ПЦА}$, $C_{СМ}$, $C_{АС}$ — концентрации соединений соответственно: парафино-нафтеновых, ароматических — моно-, би-и полициклических; смол, асфальтенов. K_1 , K_2 , K'_2 , K_3 , K'_3 , K_4 , K_5 , K_6 , K_7 — константы скоростей перехода соответственно: парафино-нафтеновых в моноциклические, моноциклических в бициклические, бициклических в моноциклические, бициклических в полициклические, полициклических в бициклические, полициклических в смолы, полициклических в асфальтены, смол в асфальтены, парафино-нафтеновых в смолы.

раметров процесса отразилось на химическом составе и количестве битумов: увеличение расхода воздуха благоприятно сказалось на качестве, хотя выход его несколько снизился. Повышение температуры до 270^oC отрицательно повлияло на качество связующего, особенно при небольших расходах воздуха. Содержание в битуме кислородсодержащих функциональных групп (см. табл. 3, опыт 2) — сложноэфирных гидроксильных,

карбоцильных, карбоксильных – существенно уменьшается. А это говорит о том, что при температуре 270°C и выше начинают развиваться нежелательные реакции окислительного крекинга. Поэтому температуру процесса целесообразно поддерживать $250 - 260^{\circ}\text{C}$, а удельный расход воздуха должен быть не менее $0,1 \text{ кг/кг}$ сырья.

Л и т е р а т у р а

1. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М., 1962.
2. Нефтепродукты. Методы испытаний. М., 1961.
3. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. М., 1973.
4. Ляхевич Г.Д. и др. Производство битумов из кислого и прямогонного гудронов на опытно-промышленной установке. – "Нефтяная и газовая промышленность", 1969, № 2, с. 45.