

# ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ ТА ГАЗУ

УДК 665.637

**І.В. Фридер, О.Б. Гринишин**

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

## **ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ ОКИСНЕННЯМ ПАРАФІНИСТОГО ГУДРОНУ, ВИДІЛЕНОГО З УКРАЇНСЬКИХ НАФТ**

*Фридер І.В., Гринишин О.Б., 2012*

Наведено результати експериментальних досліджень основних закономірностей процесу окиснення парафінистого гудрону. Вивчено вплив технологічних чинників на основні показники якості нафтових бітумів. Досліджено можливість одержання бітумів з покращеними експлуатаційними властивостями з додаванням у парафінистий гудрон залишку перегонки орховицької нафти.

**Ключові слова:** бітум, окиснення, парафіни.

The experimental results concerning the main regularities of paraffin flux oxidation are described. The effect of technological parameters on the bitumens main properties has been established. The possibility of production of bitumen with improved operational properties has been investigated by adding residuals of Orkhovitsk oil to the paraffin flux.

**Key words:** bitumen, oxydation, parafin.

### **Постановка проблеми**

Україна володіє порівняно невеликими запасами нафти. Розроблення способів ефективнішого її використання є для нашої країни важливим завданням. Сьогодні існує проблема одержання нафтового бітуму із заданими фізико-механічними властивостями. Це пояснюється тим, що якість окиснених бітумів залежить передовсім від якостей використаних для їх одержання гудронів.

Гудрон – це багатокомпонентна суміш високомолекулярних органічних речовин різної будови: оливи, смоли й асфальтени [1]. Бітуми різного призначення характеризуються показниками якості, що залежать від кількісного складу названих компонентів і від будови молекул у кожній групі компонентів. Тому не з кожного гудрону можна одержати бітум необхідного призначення. Гудрони, отримані під час перегонки нафти в промислових умовах, не відповідають вимогам фактично жодної марки бітуму. Вони містять надлишок компонентів оливої групи. Одним із методів одержання товарних бітумів є окиснення киснем повітря. Враховуючи, що значна частина гудрону використовується для отримання нафтових бітумів, зміна його хімічного складу не може не відобразитися на якісних характеристиках останніх.

Експлуатаційні характеристики бітумів визначаються його груповим складом, який, своєю чергою, залежить від хімічного складу вихідної сировини. Тому зі збільшенням вмісту важкої ароматики і асфальтенів у вихідному гудроні зростає і кількість важкої ароматики, смол і асфальтенів в окисненому бітумі, а це призводить, своєю чергою, до підвищення температури розм'якшення, до зменшення дуктильності, погіршення його пластичності та низькотемпературних властивостей [1, 2].

Виробництво окиснених дорожніх бітумів із залишків парафінистих нафт – складне завдання. Існує думка, що парафіни, які входять до складу важких залишків перегонки парафінистої нафти, практично не окиснюються, ускладнюючи виробництво окиснених бітумів, які б відповідали

технічним вимогам тим сильніше, чим вища їх концентрація, і коли вміст парафінів перевищує 3 %, бітуми стають крихкими і ламкими. Тверді парафіни як кристалічні речовини не володіють пластичними і клеючими властивостями і, покриваючи тонкою плівкою бітум, погіршують його розтяжність і знижують температурний інтервал пластичності, міцність і адгезію до поверхні мінеральних матеріалів. Тому робляться спроби розроблення технологій, які б допомогли усунути негативний вплив надлишку парафінистих вуглеводнів на якість цих продуктів. Вищезгадане дає підставу стверджувати, що високопарафіністі та малосмолисті нафти є малоприсадочними для виробництва бітумів [1].

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

З джерел літератури відомо, що окисненням гудронів парафінистих нафт одержати дорожні бітуми дуже складно. На кафедрі ХТНГ Національного університету «Львівська політехніка» проведено роботу з вивчення процесу одержання окиснених нафтових бітумів на основі залишків (гудронів) українських парафінистих нафт у присутності нафтополімерних смол (НПС) [3]. В цих роботах описано вплив технологічних чинників на процес отримання окиснених нафтових бітумів. Вивчено процес сумісного окиснення гудрону, виділеного з парафінистих нафт українських родовищ та різних типів нафтополімерних смол, а саме НПС «Піропласт-2», темної та світлої НПС. Показано, що використання 5 % НПС як модифікатора бітумів у процесі окиснення покращує експлуатаційні показники бітумів й інтенсифікує процес окиснення. Встановлено, що температура розм'якшення і дуктильність одержаного бітуму підвищується, а penetрація зменшується. Зчеплення зі склом посилюється, що свідчить про покращення їхньої адгезії до твердих поверхонь [4].

Відомі технології, спрямовані на зменшення вмісту у гудроні парафіно-нафтових вуглеводнів і підвищення вмісту ароматичних вуглеводнів і смол. Обваження сировини (гудрону) завдяки збільшенню відбору дистильованих фракцій при одержанні залишкових бітумів призводить до незначного покращення їх якостей внаслідок одночасного зниження вмісту і парафіно-нафтових, і ароматичних вуглеводнів. Чим нижчий вміст в сировині парафіно-нафтових вуглеводнів, тим вище значення дуктильності отриманого бітуму. Також обваження гудрону сприяє підвищенню температури крихкості бітуму [5]. Ще однією технологією є модифікація парафінів, в результаті якої парафіни залишків високопарафінистих нафт (>450 °C) частково підлягають деструкції та відганяються, а частково ізомеризуються, перетворюючись на більш реакційноздатні сполуки в присутності персульфату калію, оцтовокислого марганцю або озону [6].

**Мета роботи** – вивчити основні закономірності технології одержання нафтових бітумів методом окиснення на основі парафінистого гудрону, виділеного із західноукраїнських парафінистих нафт. Дослідити вплив технологічних параметрів процесу окиснення гудрону на основні показники якості бітуму. Вивчити можливість отримання нафтових бітумів з покращеними експлуатаційними характеристиками внаслідок додавання до вихідної сировини залишку від перегонки орховицької нафти.

### Експериментальна частина

Як сировину для одержання окиснених нафтових бітумів використовували гудрон, виділений із західноукраїнських парафінистих нафт, відібраний на ПАТ «НПК-Галичина» (м. Дрогобич) з такими показниками:

- температура розм'якшення за «кільцем та кулею» – 42 °C;
- дуктильність при 25 °C – 13 см;
- penetрація при 25 °C – 245×0,1 мм.

Як компонент, що вводиться в сировину для покращення експлуатаційних показників цільового продукту, використано залишок перегонки орховицької нафти з такими показниками:

- температура розм'якшення за «кільцем та кулею» – 37 °C;
- дуктильність при 25 °C – >100 см;
- penetрація при 25 °C – 106×0,1 мм;

- температура спалаху у відкритому тиглі – 258°C;
- масова частка води – сліди;
- густина при 20 °С – 998 кг/м<sup>3</sup>;
- вміст сірки – 6,3 % мас.

Цей компонент характеризується малим вмістом твердих парафінів і надмірним вмістом смол і асфальтенів.

Окиснені бітуми одержували на лабораторній установці, яка складається з реакторного блока, системи подавання повітря і вузла охолодження і вловлювання легких продуктів окиснення. Витрату повітря на окиснення вимірювали ротаметром. Відповідно до використаної методики в реактор подавали спочатку розігріту сировину масою 100 г, потім вмикали нагрів, і коли в реакторі досягалась необхідна температура, подавали повітря. Виконуючи дослідження, вивчали вплив температури, тривалості окиснення і витрати повітря на експлуатаційні властивості окиснених нафтових бітумів. Зразки одержаних окиснених нафтових бітумів аналізували з визначенням дуктильності при 25 °С (за ГОСТ 11505-75), пенетрації при 25 °С (за ГОСТ 11501-78) та температури розм'якшення по КіК (за ГОСТ 11506-73). Для оцінки адгезійних властивостей окиснених бітумів визначали показник «зчеплення зі склом» (за ДСТУ Б В.2.7-81-98). Індекс пенетрації розраховували за значеннями температури розм'якшення і пенетрації при 25 °С відповідно до методики, яка викладена в [1]. Залежно від температури розм'якшення та індексу пенетрації знаходили температуру крихкості [1].

### Обговорення результатів досліджень

Вплив тривалості окиснення на властивості бітумів вивчали в інтервалі 3–12 год. Процес окиснення проводили за температури 250 °С за об'ємної витрати повітря – 2,5 хв<sup>-1</sup>. Результати досліджень наведені в табл. 1. В результаті досліджень встановлено, що при збільшенні тривалості окиснення від 3 до 12 год температура розм'якшення одержаного бітуму незначно зростає від 45 °С до 48 °С, водночас пенетрація бітумів зменшується від 192×0,1 мм до 91×0,1 мм. Дуктильність бітумів також незначно зростає. Вплив температури окиснення вивчали в інтервалі 230–270 °С. Процес окиснення тривав 6 год. Об'ємна швидкість подавання повітря становила 2,5 хв<sup>-1</sup>. Результати досліджень наведені в табл. 2. З'ясовано, що з підвищенням температури процесу окиснення температура розм'якшення отриманих бітумів зростає (від 44 °С при температурі окиснення 230 °С до 47 °С за температури окиснення 270 °С). Пенетрація бітуму зменшується від 186×0,1 мм за температури 230 °С до 154×0,1 мм при 270 °С. Дуктильність практично не змінюється. Вплив витрати повітря, що подавалося на окиснення, на властивості окиснених нафтових бітумів вивчали в інтервалі 2,0–3,0 хв<sup>-1</sup>. Окиснення тривало 6 год за температури 250 °С. Результати досліджень наведено в табл. 3. В результаті експериментів встановлено, що при збільшенні витрати повітря температура розм'якшення окиснених бітумів за «кільцем і кулею» зростає, а пенетрація зменшується.

Таблиця 1

### Вплив тривалості окиснення на властивості нафтових бітумів, одержаних на основі парафінистого гудрону, виділеного з українських нафт

Показник	Тривалість окиснення, год.			
	3	6	9	12
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	45	46	47	48
Дуктильність при 25°C, см	13	14	20	16
Пенетрація при 25°C, 0,1 мм	192	163	115	91
Зчеплення зі склом, %	49	61	72	84
Індекс пенетрації	1,7	1,4	0,3	-0,2
Температура крихкості, °С	-13	-14	-21	-23

Примітки: температура – 250 °С; об'ємна швидкість подавання повітря – 2,5 хв<sup>-1</sup>.

**Вплив температури окиснення на властивості  
нафтових бітумів, одержаних на основі парафіністого гудрону, виділеного з українських нафт**

Показник	Температура, °С		
	230	250	270
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	44	46	47
Дуктильність при 25°С, см	13	14	15
Пенетрація при 25°С, 0,1 мм	186	163	154
Зчеплення зі склом, %	47	61	70
Індекс пенетрації	1,2	1,4	1,5
Температура крихкості, °С	-18	-14	-13

Примітки: тривалість окиснення – 6 год; об'ємна швидкість подавання повітря – 2,5 хв<sup>-1</sup>.

Таблиця 3

**Вплив витрати повітря на властивості  
нафтових бітумів, одержаних на основі парафіністого гудрону, виділеного з українських нафт**

Показник	Витрата повітря, хв <sup>-1</sup>		
	2,0	2,5	3,0
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	45	46	48
Дуктильність при 25°С, см	14	14	15
Пенетрація при 25°С, 0,1 мм	174	163	148
Зчеплення зі склом, %	50	61	73
Індекс пенетрації	1,3	1,4	1,6
Температура крихкості, °С	-16	-14	-11

Примітки: температура – 250°С; тривалість окиснення – 6 год.

Таблиця 4

**Вплив тривалості окиснення на властивості окиснених нафтових бітумів, одержаних на  
основі сумвіші парафіністого гудрону і залишку від перегонки орховицької нафти**

Показник	Тривалість окиснення, год.		
	3	6	9
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	41	43	45
Дуктильність при 25°С, см	48	47	42
Пенетрація при 25°С, 0,1 мм	105	95	82
Зчеплення зі склом, %	72	86	91
Індекс пенетрації	-2,0	-1,6	-1,4
Температура крихкості, °С	-43	-38	-35

Примітки: температура – 250°С; об'ємна швидкість подання повітря – 2,5 хв<sup>-1</sup>; вміст залишку орховицької нафти в сировині – 50 % мас.

Однак нафтові бітуми, виготовлені таким традиційним методом окиснення, не відповідають вимогам чинних норм і завдання поліпшення їх якостей доволі актуальне. Одним із способів вирішення цієї проблеми є одержання бітумів окисненням компаундованої сировини як способу цілеспрямованого впливу на експлуатаційні показники їх якостей. Тому, щоб вирішити проблему одержання нафтових

бітумів з покращеними показниками якості, використано метод змішування гудрону парафіністих нафт із залишком від перегонки орховицької нафти з подальшим окисненням цієї суміші. Залишок орховицької нафти вводили в сировину для одержання бітуму в кількості 50 % мас.

Окиснення відбувалося при температурі 250 °С і об'ємній швидкості подачі повітря 2,5 хв<sup>-1</sup>. Визначили вплив зміни тривалості окиснення (3, 6 і 9 год) на властивості одержаних нафтових бітумів. Для одержаного в результаті бітуму визначали показники якості. Результати досліджень наведено у табл. 4. Встановлено, що температура розм'якшення одержаного нафтового бітуму збільшується від 41 °С до 45 °С, а penetрація зменшується від 105×0,1 мм 25°С до 82×0,1 мм при 25°С.

Порівнюючи результати, наведені в табл. 1 і табл. 4, бачимо, що, додавши в парафіністий гудрон залишок від перегонки орховицької нафти, одержуємо бітум з покращеними показниками якості, а саме збільшується розтяжність від 14 при 25°С до 48 при 25°С. Пенетрація бітуму зменшується від 163×0,1 мм 25°С до 95×0,1 мм при 25°С. Тому можна зробити висновок, що із парафіністого гудрону, змінюючи умови окиснення, можна одержувати нафтові бітуми з різними властивостями.

### Висновки

Досліджено можливість отримання методом окиснення нафтових бітумів на основі парафіністого гудрону, виділеного із західноукраїнських парафіністих нафт.

Вивчено вплив технологічних чинників (температури, тривалості окиснення і витрати повітря) на експлуатаційні властивості окиснених нафтових бітумів.

Встановлено принципову можливість одержання бітумів з покращеними експлуатаційними властивостями із залишку парафіністих нафт додаванням у сировину залишку перегонки орховицької нафти.

1. Гун Р.Б. *Нефтяные битумы* / Гун Р.Б. – М.: Химия, 1973. – 432 с.
2. Грудников И.Б. *Производство нефтяных битумов*. – М.: Химия, 1983. – 192 с.
3. Grynysyn O. *Production of bitumen modified by petroleum resins on the basis of tars of Ukrainian oils* / Oleg Grynysyn, Olena Astakhova, Taras Chervinsky // *Chemistry&Chemical Technology*. – Vol.4. – № 3. – 2010.– P. 241–246.
4. Grynysyn O. *Petroleum resins for bitumens modification* / Oleg Grynysyn, Michael Bratychak, Volodymyr Krynytskiy, Volodymyr Donchak // *Chemistry&Chemical Technology*. Vol.2. – №1. – 2008. – P. 47–53.
5. Котов С.В., Пушкарев Ю.Н., Баклашов В.С., Погуляйко В.А. и др. *Апробация технологии получения битума повышенной долговечности в условиях Сызранского НПЗ* // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2006. – № 6. – С. 32–34.
6. Баясгулун Хулан, Бембель В.М., Головки А.К., Ширчин Баточир. *Подготовка высококипящих остаточных фракций высокопарафинистых нефтей для производства битума* // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2008.– № 7. – С.17–20.