

На правах рукописи  
УДК 665.45:621.7.044.7+66.094.52

**ПАВЛЮКОВСКАЯ ОЛЬГА ЮРЬЕВНА**

**ПОЛУЧЕНИЕ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ ИЗ  
ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ  
ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МАЗУТОВ  
(на примере Астраханского газоконденсатного месторождения)**

Специальность 05.17.07- Химия и технология топлив и  
специальных продуктов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва  
2001

Работа выполнена на предприятии ООО "Астраханьгазпром"

Научные руководители: - доктор технических наук,  
профессор  
Шугорев Виктор Дмитриевич

- кандидат технических наук,  
доцент  
Страхова Нина Андреевна

Официальные оппоненты: - доктор технических наук,  
профессор  
Гуреев А.А.

- кандидат технических наук,  
Белоконь Н.Ю.

Ведущая организация: - «ВНИИГАЗ»

Защита состоится «25» 12 2001 г. в 15<sup>00</sup> час. на заседании  
диссертационного совета Д.212.200.04. при РГУ нефти и газа им. И. М.  
Губкина по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр., 65

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке РГУ нефти и  
газа им. И. М. Губкина.

Отзывы и замечания, заверенные печатью, в одном экземпляре  
просим направлять в адрес Университета.

Автореферат разослан «20» 11 2001 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д.212.200.04  
кандидат химических наук



Е.Е.Янченко.

## Общая характеристика работы

### Актуальность проблемы:

Перед нефтегазоперерабатывающей промышленностью стоит задача создания новых экологически совершенных и энергосберегающих технологий, направленных на повышение глубины переработки углеводородного сырья. Такая же проблема стоит и перед Астраханским газоперерабатывающим заводом (АГПЗ), выпускающего мазут с высоким содержанием серы (3 % масс.) и парафиновых углеводородов (18 % масс.).

В Астраханской области, на сегодняшний день, ощущается дефицит дорожных битумов, их завозят со стороны. Для его устранения необходимо организовать производство битумов с использованием мазутов Астраханского газоперерабатывающего завода. Однако получение дорожных битумов из высокопарафинистого сырья по известным технологиям не может обеспечить их требуемое качество.

Разработка технологии процесса получения дорожных битумов из высокопарафинистого сырья требует поиска своих определенных условий: температуры, расхода воздуха, конструктивного оформления процесса, использования новых нетрадиционных технологических приемов, например, физико-химического активирования битумного сырья электромагнитной обработкой.

Практически отсутствуют данные о разработке новых процессов получения битумов из предварительно активированного высокопарафинистого сырья. Поэтому разработка способа получения битумов из мазута астраханского газоконденсата, позволяющая углубить его переработку, является актуальной задачей.

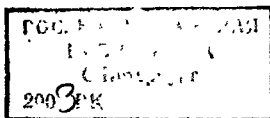
Работа выполнена на предприятии «Астраханьгазпром» в рамках программы РАО Газпром "Развитие и эффективная эксплуатация АГКМ до 2005 г.", «Программа по использованию серы в строительстве», 1999-2000 г., а также по научно-исследовательским работам ООО «Астраханьгазпром».

### Цель работы:

Разработка нового способа получения дорожных битумов из высокопарафинистого сырья (остаточных компонентов астраханского газоконденсата) с применением механохимического воздействия на битумное сырье.

Для этого необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать влияние параметров электромагнитной обработки на остаточные компоненты газоконденсата и установить их оптимальные значения в условиях работы аппарата вихревого слоя (АВС);
- изучить влияние модифицирующей добавки газовой серы на качество мазута – сырья для получения битумов, добавляемой перед электромагнитной обработкой;



- определить влияние основных параметров процесса окисления активированного сырья на качество битумов;

### **Научная новизна:**

Характеризуется оригинальными решениями по созданию нового процесса в производстве битумов с применением электромагнитной обработки сырья. В том числе:

- впервые, с целью снижения содержания парафино-нафтенных углеводородов в высокопарафинистом сырье и повышения концентрации смолисто-асфальтовых веществ, необходимых для формирования структуры битумов, проведена электромагнитная обработка при оптимальных параметрах;
- разработан новый способ получения битумов дорожных марок из высокопарафинистого сырья (мазута астраханского газоконденсата) включающий следующие стадии:
  - физико-химическое активирование высокопарафинистого мазута;
  - двухстадийное окисление активированного сырья: 1) при низких температурах (95 – 115 °С) и 2) при высоких температурах (250- 275 °С);
  - вакуумную перегонку окисленного продукта.

### **Основные положения, выносятся на защиту:**

- технология получения дорожных битумов из высокопарафинистых остатков астраханского газоконденсата;
- влияние эффективности электромагнитной обработки сырья и механико-химических воздействий на качество астраханского мазута;
- физико-химическое активирование мазута в АВС в присутствии серы, с целью производства дорожных битумов.

### **Практическая ценность работы:**

Предложенная углубленная переработка мазута астраханского газоконденсата позволяет получать качественные дорожные битумы, производство которых, необходимо для решения социально – экономических проблем Астраханского региона.

Получены и выданы исходные данные для технологического регламента по проектированию опытно – промышленной установки для производства битумов производительностью 50,0 тыс. т/год из газоконденсатного мазута АГПЗ.

Разработанную технологию целесообразно внедрить, в регионах испытывающих дефицит дорожных битумов и на всех предприятиях перерабатывающих высокопарафинистое сырье.

### **Апробация работы:**

Основные положения и результаты работы докладывались на научно-технической конференции Астраханского государственного технического

университета, секции "Переработка углеводородного сырья" (апрель 2000 г); Международной научной конференции «Проблемы добычи и переработки нефти и газа в перспективе международного сотрудничества ученых Каспийского региона" (г. Астрахань, 2000 г); Международном симпозиуме "Наука и технология углеводородных дисперсных систем" (г. Уфа, октябрь 2000 г); II Международной научно-технической конференции "Проблемы и перспективы развития нефтегазовой отрасли Казахстана в XXI в.(г.Актау, октябрь 2001г)

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ.

### **Объем и структура работы.**

Диссертационная работа изложена на 138 страницах машинописного текста и включает: введение, 4 главы, выводы, список литературы из 119 наименований, 27 рисунков, 25 таблиц и 2 приложения.

### **Основное содержание работы**

#### **Во введении**

Обоснована актуальность решаемой проблемы и практическая ценность работы.

#### **В первой главе**

Приведен литературный обзор, посвященный современному состоянию вопросов, связанных с изучением состава, свойств и структуры нефтяных остатков. Дан обзор современных процессов получения битумов. Особое внимание уделено углубленной переработке остатков с применением методов физико-химического активирования, существенно изменяющих свойства исходного сырья и продуктов получаемых из них. Отмечено, что для практической реализации указанных методов недостаточно полно раскрыта сущность процессов, протекающих в нефтяных дисперсных системах под действием волновых технологий.

На основе анализа и обобщения литературных источников определены цель работы и направления исследования.

#### **Во второй главе**

Дана характеристика Астраханского газоконденсатного месторождения (АГКМ), рассмотрены физико-химические свойства газоконденсатных мазутов, отобранных в течение последних лет и приведены методы их исследования.

Объектом исследования служили пробы мазутов, отобранные с атмосферной установки АГПЗ в течение 1998-2001 гг., характеристика которых приведена в табл.1

Как видно из приведенных данных, показатели качества образцов мазутов, отобранных в разное время, отличаются. Так, значения плотности образцов находятся в интервале от 928,0 до 939,5 кг/м<sup>3</sup>, зольности от 0,09 до 0,11 %, условной вязкости при 80<sup>0</sup>С от 3,5-7,0. Мазут является сернистым с содержанием серы до 3 масс. %, парафинистым с содержанием твердых парафинов до 18,4 масс. %.

Компонентный состав образцов также изменяется, можно отметить увеличение содержания парафино-нафтеновых углеводородов от 37,8 до

**Физико-химическая характеристика мазутов Астраханского ГПЗ**

Показатели	Образцы*		
	1	2	3
Вязкость условная, <sup>0</sup> ВУ, при 80 <sup>0</sup> С	7,0	5,7	3,5
Зольность, масс. %	0,10	0,09	0,11
Массовая доля, % :			
механических примесей	0,20	0,15	0,15
воды	0,5	0,5	следы
серы	3,2	3,0	2,9
водорастворимых кислот и щелочей	отс	отс.	отс.
сероводорода	отс.	отс.	отс.
Коксуемость, масс. %	1,05	1,01	1,01
Плотность при 20 <sup>0</sup> С, кг/м <sup>3</sup>	939,5	938,0	928,0
Температура, <sup>0</sup> С:			
вспышки в закрытом тигле	95,0	95,3	89,0
вспышки в открытом тигле	157,0	155,0	145,0
застывания	34,0	35,0	24,0
Компонентный состав: масс. %			
- углеводороды			
парафино – нафтеновые	37,8	46,5	57,9
ароматические	32,0	31,8	30,1
- смолы	27,8	20,3	11,8
- асфальтены	2,4	1,4	0,2

\*Пробы отобраны: 1 проба - 17.09.98; 2 – 17.11.99; 3 - 14.11.00.

57,9 масс. %, уменьшение ароматических углеводородов от 32,0 – 30,1 масс. %. Кроме этого наблюдается уменьшение содержания смол от 27,8 до 11,8 масс. % и асфальтенов от 2,4 до 0,2 масс. %, в образцах отобранных в разное время.

По данным фракционного состава, пробы характеризуются высоким содержанием светлых дистиллятов (в среднем до 21,0-24,0 масс. %), при этом

потенциальное содержание остатков стабильного конденсата  $>500^{\circ}\text{C}$  являющихся сырьем для получения битумов составляет 8,0 масс. %.

Таким образом, анализ физико-химических данных показал, что мазут характеризуется высоким содержанием парафиновых углеводородов, серы и светлых дистиллятов, низким содержанием смол и асфальтенов. В связи с этим остаток астраханского газоконденсата с точки зрения классической нефтепереработки может быть признан непригодным для производства дорожных битумов традиционными методами.

Однако для изменения химического состава и перестройки структуры высокопарафинистого мазута возможно использование электромагнитной обработки, основанной на процессе деструкции и создания новой ориентированной дисперсной структуры.

### **В третьей главе**

Изучено влияние механохимических воздействий на структуру и свойства высокопарафинистого мазута как сырья для процесса получения битумов.

В качестве аппарата для создания электромагнитного поля был использован аппарат с вихревым слоем типа В-150К-04.

Как показали исследования, структура и свойства нефтяных остатков, прошедших электромагнитную обработку в АВС зависят от температуры, продолжительности обработки, массы и длины ферромагнитных элементов и др.

Влияние температуры на процесс активирования мазутов в АВС под воздействием электромагнитного поля и вихревого слоя ферромагнитных частиц, определялось в интервале от 30 до  $330^{\circ}\text{C}$ . В случае активирования мазута с серой, процесс проводили при  $120-180^{\circ}\text{C}$ .

Изменения в химическом составе мазутов обработанных при различных температурах в АВС, приведены в табл.2.

Как видно из данных, с повышением температуры электромагнитной обработки, наблюдаются существенные изменения в химическом составе мазутов; наряду с уменьшением парафино-нафтеновых углеводородов происходит увеличение концентрации смолисто – асфальтеновых веществ.

Столь существенные изменения в групповом химическом составе мазутов нельзя объяснить лишь структурными преобразованиями, вероятно, вышеназванные углеводороды претерпевают и химические превращения под воздействием вихревого слоя ферромагнитных элементов, образованного переменным электромагнитным полем.

Подтверждением вышесказанного могут служить данные ИК – спектроскопии и ЯМР - спектры.

Как показали исследования, при  $280^{\circ}\text{C}$  протекают реакции крекинга парафиновых углеводородов, доказательством чего служит появление в спектре полосы валентных колебаний двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  -  $640\text{ см}^{-1}$ , при

этом ослабевают сигналы полос поглощения характеристических колебаний  $\text{CH}_2$ - групп в свободных парафиновых цепях –  $720 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{CH}$ - в  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ - группах -  $2956, 2930, 2870, 2869, 1460, 1380 \text{ см}^{-1}$ , усиливается характеристический триплет  $875, 815, 760 \text{ см}^{-1}$  и полоса  $1610 \text{ см}^{-1}$ , что в свою

Таблица 2

Групповой состав мазутов астраханского конденсата, прошедших обработку в АВС

Наименование	Исходный мазут	Температура обработки, °С					
		34	90	140	180	220	300
Углеводороды, мас.%							
Парафино-нафтеновые	39,1	38,9	37,1	35,8	31,7	29,2	25,3
Моноциклоароматические	21,5	20,3	19,9	19,6	18,4	17,6	21,4
Бициклоароматические	21,0	21,4	19,1	19,2	19,1	16,7	15,9
Полициклоароматические	2,9	2,1	5,1	5,4	6,4	7,8	6,8
сумма масел	85,6	82,7	81,2	80,0	75,6	71,3	67,5
Смолы толуольные	1,7	4,3	5,4	4,3	5,6	4,2	7,0
Смолы спиртолуольные	10,6	10,2	10,3	12,2	13,7	11,8	12,5
сумма смол	12,3	14,5	15,7	16,5	19,3	16,0	19,5
Асфальтены	2,1	2,8	3,1	3,5	5,1	9,7	13,0
САВ (смолы +асфальтены)	14,4	17,3	18,8	20,0	24,4	25,7	32,5

очередь свидетельствует об увеличении концентрации ароматических структур.

Полученные спектры  $^1\text{H}$  ЯМР мазутов исходного и активированного в АВС при  $330^\circ\text{C}$  свидетельствуют об уменьшении сигналов в области  $\beta$ -метиленовых и метильных протонов, удаленных от ароматических ядер, а также групп  $\text{CH}_3$  в  $\beta$ -положении к ароматическим ядрам и протонов метильных групп, более удаленных от ароматических ядер ( $\gamma$ -область).

Площадь сигналов, пропорциональная количеству протонов, в  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -области для исходного мазута составила 2.244, 10.107 и 4.2153 ppm, для активированного мазута соответственно 1.7801, 8.5171 и 3.5529 ppm. Уменьшение сигналов протонов в указанных областях свидетельствует о снижении общей доли парафино-нафтеновых структур в активированном мазуте.

Фактор ароматичности мазута, рассчитанный по  $\text{C}^{13}$  ЯМР – спектрам составил для активированного мазута 0,3135, для исходного - 0,2454, что также свидетельствует об увеличении доли углерода в ароматических структурах активированного продукта.



О возможности протекания деструктивных процессов при высоких температурах также свидетельствует увеличение йодных чисел активированных образцов. Наиболее высокое значение йодного числа наблюдается для образца, обработанного при 330°C в течение 60с которое составило 3,5 г J<sub>2</sub>/100 г, в то же время как у исходного мазута - 0,64 г J<sub>2</sub>/100г.

Изучение влияния продолжительности обработки в АВС на свойства образцов проводилось в течении 5-90 с.

ИК- спектры активированных мазутов показали, что увеличение времени обработки приводит к снижению интенсивности полос парафиновых структур в мазутах.

Влияние продолжительности обработки при 180, 220 и 330 °С на товарные характеристики мазута показано на рис. 1, 2 и 3.

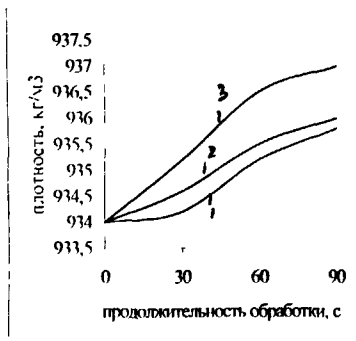


Рис.1 Зависимость плотности от продолжительности обработки мазута в АВС при температурах: 1 -180°, 2 -220° и 3 -330°С

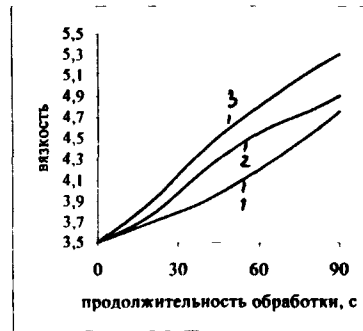


Рис.2. Зависимость вязкости образцов от продолжительности обработки в АВС при температурах 1-180°, 2- 220°, 3-330° С.

Как видно из рис.1 и 2 , увеличение времени и температуры электромагнитной обработки мазута АВС приводит к повышению значений плотности при 20 °С и условной вязкости образцов, что, видимо, связано как с упорядочением структуры под действием электромагнитного поля, так и с увеличением доли ароматических углеводородов (табл.2).

Увеличение продолжительности обработки при различных температурах приводит к снижению температур вспышки образцов (рис.3). При этом наблюдается следующая закономерность : чем выше температура обработки при равной продолжительности пребывания образцов в аппарате, тем ниже значение температуры вспышки, что свидетельствует о накоплении доли низкомолекулярных соединений, образовавшихся при деструкции углеводородных компонентов мазута.

Таким образом, увеличение продолжительности высокотемпературной обработки образцов в АВС приводит к получению продуктов с низкой

характеристикой пожароопасных свойств.

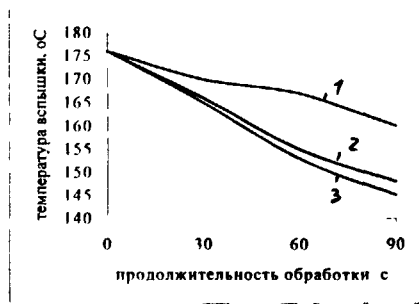


Рис. 3. Зависимость температуры вспышки от продолжительности обработки мазута в АВС при температурах 1-180°C, 2-220°C, 3-330°C

Проведенные исследования показали, что эффективность взаимодействия ферромагнитных элементов с обрабатываемым мазутом зависит от отношения их масс. Было установлено, что наиболее высокая скорость образования асфальтенов в модифицированных образцах достигается при соотношении массы нефтепродукта к массе ферромагнитных элементов (при всех прочих равных условиях обработки) равным 1,9:1.

Исходя из полученных экспериментальных данных были определены оптимальные параметры электромагнитной обработки мазутов в АВС: температура 180 °С ; продолжительность 20 - 25 с; соотношение массы нефтепродукта к массе ферромагнитных элементов 1,9:1; длина ферромагнитных элементов 16 - 20 мм; величина магнитной индукции 0,06 - 0,12 Тл.

Изучено влияние серы на качество газоконденсатного мазута при их совместной обработке в аппарате с вихревым слоем.

На рис.4 показано влияние серы на товарные характеристики активированных в АВС мазутов. Видно, что плотность образцов закономерно возрастает с увеличением массовой доли добавляемой серы. Характер ее повышения неравномерный: вначале наблюдается медленный рост значений плотности до концентрации серы равной 2 %, затем по мере ее накопления в объеме мазута - плотность резко возрастает, и при концентрации 5% ее прирост по сравнению со значением исходного мазута составил 9 кг/м<sup>3</sup>.

Зависимость изменения температуры вспышки модифицированных серой образцов от концентрации серы носит экстремальный характер, и минимальное ее значение наблюдается при содержании серы равной 2% по массе. Наблюдаемую закономерность можно объяснить следующим образом. С повышением концентрации серы растет и количество растворенных газов и сероводорода в образцах, образование которого можно объяснить

дегидрирующим действием серы. По мере дальнейшего увеличения концентрации добавляемой серы температура вспышки увеличивается, так как растет содержание химически несвязанной и нерастворимой серы.

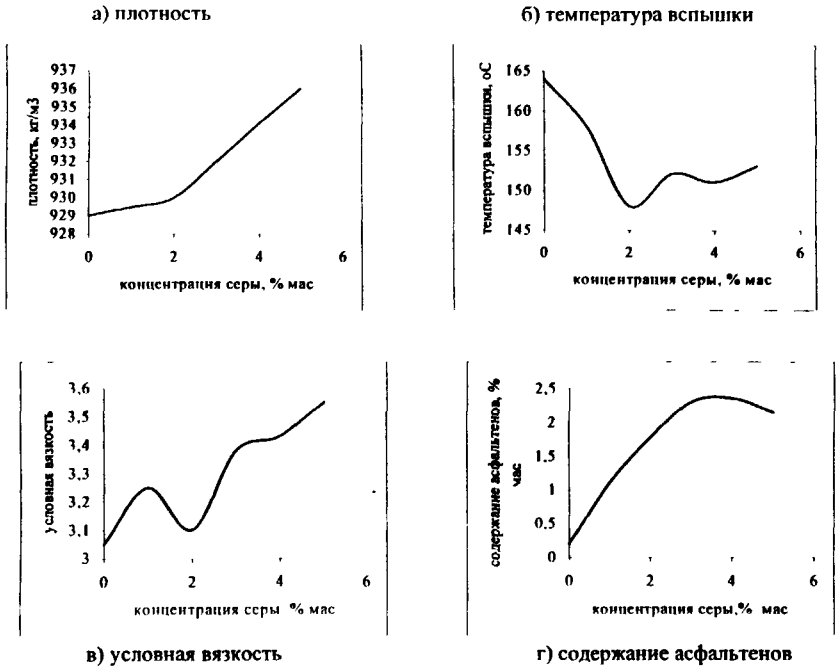


Рис. 4. Зависимость показателей качества мазута от концентрации серы.

Условная вязкость ( $VU_{80}$ ) активированных образцов также изменяется по экстремальному закону, достигая при добавлении 1% серы значения равного 3,25, затем резко снижаясь при 2% добавки серы почти до вязкости исходного мазута, а затем резко возрастает при содержании добавки равной 5% по массе. Видимо, при невысоких концентрациях серы образование смолистых веществ, повышающих структурно-механическую прочность дисперсной системы, превалирует над процессом образования газов, растворение которых в мазуте приводит к ее ослаблению.

Зависимость концентрации образующихся асфальтенов при добавлении серы до 3% почти линейная. Дальнейшее увеличение добавляемой серы практически не сказывается на образовании асфальтенов. Известно, что реакции образования смолисто-асфальтеновых веществ замедляются по

мере накопления в объеме нефтепродукта сернистых соединений, смолистых веществ и др. являющихся ингибиторами реакций окисления.

### В четвертой главе

Рассмотрена возможность получения битумов окислением мазутов, прошедших электромагнитную обработку в АВС с добавками серы и без нее, а также их остатков (фр. > 500° С). Битумы получали на лабораторной установке периодического действия, окислением кислородом воздуха при 275° С и расходе воздуха 2,5 л/мин на кг сырья.

На рис. 5 и 6 приведено изменение температуры размягчения образцов, обработанных в АВС при 180° С в течение 20 с добавками серы в количестве 1, 2 и 3 % по массе и их кубовых остатков.

Видно, что электромагнитная обработка газоконденсатного мазута в присутствии серы оказывает существенное влияние на скорость процесса окисления. Так, мазуты с почти одинаковой начальной температурой размягчения (16 - 19° С) достигают структуры битума с  $T_{\text{разм}} = 40^\circ \text{С}$  за время, отличающееся на несколько часов.

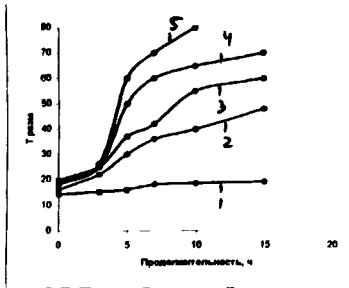


Рис 5 Зависимость температуры размягчения битумов ( $T_{\text{разм}}$ ) от времени окисления 1-исходный мазут, 2-модифицированный мазут АВС без серы, 3, 4, 5 — то же с добавкой 1, 2, 3 масс. % серы.

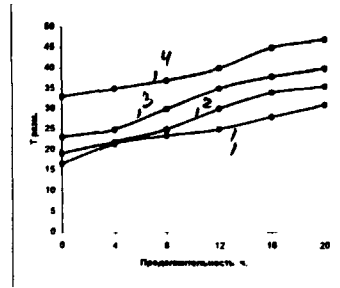


Рис 6 Зависимость температуры размягчения от времени окисления, кубовых остатков > 500°С 1- исходный мазут; 2- модифицированный мазут в с 1 % серы, 3- то же с 2% серы, 4- то же с 3% серы

Если исходный мазут (необработанный в АВС) практически не изменяет температуру размягчения в течение 5 часов, то обработанный без добавки серы к этому времени повышает ее на 16° С, а с добавками серы более, чем на 40° С.

Наблюдаемая картина окисления исходного мазута объясняется высоким содержанием твердых парафиновых углеводородов в сырье и трудностью их окисления при данных условиях. Предварительная подготовка сырья путем его обработки в АВС позволяет увеличить скорость окисления в 3-4 раза, что можно объяснить увеличением концентрации свободных ра-

дикалов и высоким содержанием ароматических масел – активных компонентов, участвующих в создании дисперсной фазы нефтяной системы.

Эффект от введения серы при окислении мазутов можно объяснить ее дегидрирующим действием, которое уже проявилось при совместной обработке с мазутом в АВС, и проявлением окисляющих (наравне с кислородом воздуха) свойств тонко диспергированной в объеме мазута коллоидной серы. Свободная (химически несвязанная) сера в массе битума служит наполнителем, повышая его температуру размягчения.

Из рис 6 видно, что гудроны как исходного, так и активированных в АВС мазутов с добавками серы достигают структуры битума с равной температурой размягчения за большие отрезки времени, чем соответствующие модифицированные серой образцы. Так за 20 часов окисления изменение температуры размягчения гудрона исходного мазута составило 14°C, для гудронов из мазутов с 1,2 и 3 % соответственно 15,16 и 13°C. Это объясняется следующим:- истощением углеводородных компонентов участвующих в образовании дисперсной фазы; - высокой концентрацией сероорганических соединений ингибирующих процесс окисления; - высоким содержанием парафиновых углеводородов.

Характеристики окисленных битумов на основе исходного и активированных серой мазутов, приведены в табл.3 .

Как видно из приведенных данных, полученные битумы отличаются хорошими низкотемпературными свойствами и высокой пластичностью, и по основным показателям качества соответствуют товарным маркам битума БНД 130/200, БНД 90/130, БНД 60/90 по ГОСТ 22245-90 .

Способ получения битумов из тяжелых кубовых остатков активированных мазутов характеризуется высокими энергетическими затратами и выход битумов (на мазут активированный) в среднем составляет 17,8 % мас., тогда как из активированного мазута он равен 51 % масс.

Таким образом, выход битумов из гудронов почти в 4 раза меньше выхода битумов тех же марок из активированных мазутов. Поэтому получение битумов из гудронов газоконденсатного мазута экономически не целесообразно.

Анализ газов отдува показал, что содержание сероводорода зависит от концентрации серы в мазуте, температуры и продолжительности окисления. Так, при окислении активированного мазута с 3 % серы концентрация сероводорода после 1 часа окисления составила 1,91 мг/м<sup>3</sup>, 3-х часов – 0,375 мг/м<sup>3</sup> и 5-ти часов 0,31 мг/м<sup>3</sup>.

Как видно из приведенных данных, максимальное выделение сероводорода наблюдается в первой половине процесса, затем его концентрация уменьшается, что очевидно, связано с участием свободной и (или) растворимой в компонентах мазута серы в термоокислительном процессе и по мере ее расходования концентрация сероводорода падает.

Таблица 3

Характеристика окисленных битумов на основе исходного и активированных серой мазутов

Показатели	Битум из исходного мазута	Битум из активированного мазута с добавкой серы, % мас.		
		1	2	3
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, не менее				
при температуре: 25 °С	330,0	160	120	88
при температуре 0 °С	28,0	38	31	25
Температура размягчения по кольцу и шар, °С:	35,5	48,0	56	68,0
Температура хрупкости, °С, не выше	-25,0	-17,5	-16	-14,0
Температура вспышки, °С, не ниже	210	225,0	235	238
Массовая доля водорастворимых соединений, %, не более	-	0,18	0,27	0,29
Испытание на сцепление с мрамором		Выдерживает		
Растяжимость, см, не менее.				
при температуре 25 °С	-	75,0	70,0	65,0
при температуре 0 °С	-	7,0	6,8	6,0
Изменение температуры размягчения после прогрева при 160°, не более° С	5,0	4,0	5,0	5,0

Выход отдува при окислении осерненных мазутов значителен и составляет до 40 % масс. Для повышения эффективности процесса окисления активированного газокоденсатного мазута, уменьшения выхода побочных продуктов реакции и улучшения экологических показателей процесса получения битумов было принято решение о проведении окисления при низких температурах 95-115° С.

Зависимость температуры размягчения активированного мазута от продолжительности окисления при 100°С приведена на рис.7.

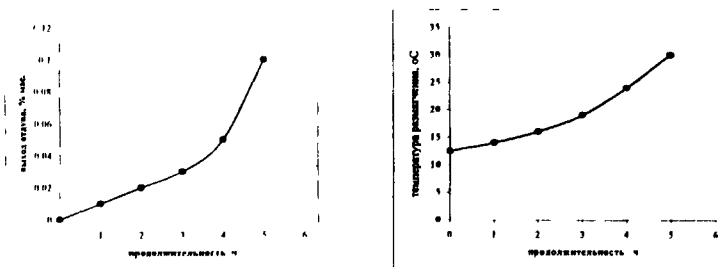


Рис 7 Зависимость температуры размягчения и выхода отдува активированного мазута при температуре окисления 100 °С:

1- выход отдува, % мас., 2- температура размягчения °С.

Как видно из рисунка, повышение температуры размягчения идет ступенчато, и наибольшее ускорение процесса окисления наблюдается после 3 часов окисления. После 5 часов окисления прирост температуры размягчения составил 12-13°C, при этом выход отдува незначителен и составил менее 1 % масс.

В табл.4 приведено изменение компонентного состава при окислении активированного мазута при 100°C. Как видно из приведенных данных по мере окисления происходят существенные изменения в химическом составе продукта. Так, наблюдается уменьшение содержания парафино-нафтеновых углеводородов и увеличение содержания смол, наибольший прирост составили спиртотолуольные смолы. Их содержание увеличилось почти в 3 раза. Очевидно, окисленные парафино-нафтеновые углеводороды при хроматографическом разделении определялись как спиртотолуольные смолы.

Для усиления роли реакций легидротации, декарбокислирования и дегидрирования, дальнейшее окисление полученного продукта осуществляли при высоких температурах 275°C.

Данные по изменению состава окисленного продукта при температуре 275°C приведены в табл 5

Таблица 4

**Изменение компонентного состава при окислении активированного мазута при 100°C**

Компоненты, % мас	Исходный мазут	Время окисления при 100°C, ч		
		1	3	5
Углеводороды, в т.ч. парафино-нафтеновые	48,9	35,6	23,4	11,1
моноклоароматические	28,5	20,7	18,3	14,7
бициклоароматические	9,3	8,8	5,7	4,9
полициклоароматические	-	10,1	16,8	28,8
Смолы толуольные	10,0	11,5	14,7	16,5
Смолы спирто-толуольные	3,1	11,8	18,4	21,1
Асфальтены	0,2	1,5	2,7	2,9

Таблица 5

**Изменение компонентного состава при окислении активированного мазута при 275°C**

Компоненты, % мас	Окисленный мазут при 100°C	Время окисления при 275°C, ч		
		1	2	4
Углеводороды, в т.ч. парафино-нафтеновые	11,1	18,5	20,0	29,0
моноклоароматические	14,7	13,5	18,4	15,0
бициклоароматические	4,9	12,0	18,6	19,4
полициклоароматические	28,8	20,5	12,0	8,0
Смолы толуольные	16,5	13,0	10,7	11,7
Смолы спиртотолуольные	21,1	14,3	9,5	4,5
Асфальтены	2,9	8,2	10,8	12,4

Как видно из приведенных данных, при окислении наблюдается увеличение парафино-нафтенных углеводородов, что, очевидно, связано со структурной перестройкой САВ и уменьшением полярности компонентов, входящих в состав спиртотолуольных смол (уменьшается их содержание).

Наряду со смолами существенным превращением подверглись и полициклоароматические соединения, очевидно, за счет этих компонентов наблюдается рост концентрации асфальтенов.

Дальнейшее окисление продукта приводит к образованию битума со свойствами, характерными для битумов, полученных из легкого сырья, которые наряду с высокой температурой размягчения обладают и высокой пластичностью (строительные битумы).

С целью получения битумов дорожных марок, окисленные продукты подвергались вакуумной перегонке. Как показали исследования, регулируя глубину отбора дистиллятных фракций окисленного мазута, можно получить различные по пластичности и теплостойкости битумы. Так при глубине отбора дистиллятных фракций от окисленного продукта в количестве 25 % об. полученный остаток по основным показателям можно отнести к битумам дорожных марок БНД 130/200, при отборе 30 % об. – БНД 90/130 и при отборе 35 % об. – БНД 60/90.

Таким образом, проведенные исследования по двухступенчатому окислению активированных мазутов при температурах 100 и 275°C с последующей вакуумной перегонкой показали, что разработанная технология обеспечивает получение дорожных битумов высокого качества.

Общий материальный баланс процесса получения битумов из высокопарафинистого мазута показал, что выход дорожного битума из высокопарафинистого мазута по разработанной технологии составит 54,6 % по массе. При этом в качестве побочного продукта получен вакуумный газойль, который по качеству выше качества газойля, получаемого из исходного мазута.

Проведенный предварительный расчет экономической эффективности производства дорожных битумов на Астраханском газоперерабатывающем заводе по разработанной технологии показал, что чистая ежегодная прибыль составляет около 30 млн.руб (в ценах ноября 2001 г.) со сроком окупаемости кап. вложений 3,7 года.

### **Выводы:**

- 1 Разработана технология производства дорожных битумов из высокопарафинистого сырья двухступенчатым окислением: при низких температурах в интервале 95-115°C и высоких температурах – 250-275°C с последующей вакуумной перегонкой окисленного продукта.



2. Интенсификация процесса окисления битумного сырья достигается методом предварительной электромагнитной обработки высокопарафинистого мазута в аппарате вихревого слоя (АВС).
3. Установлено, что с увеличением температуры и продолжительности обработки в АВС в такой малоструктурированной углеводородной системе как астраханский мазут, содержание смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) возрастает в 2,3 раза, а доля парафино-нафтеновых соединений уменьшается на 13,8 %, что позволяет использовать активированный мазут в качестве битумного сырья.
4. Установлены оптимальные параметры обработки мазута в АВС: температура 180 °С, продолжительность 25 с., оптимальное соотношение массы нефтепродукта к массе ферромагнитных элементов 1,9:1, при которых происходят необратимые изменения химического состава и дисперсной структуры высокопарафинистого мазута.
5. Добавка газовой серы в количестве 0,5-3,0 % по массе позволила значительно интенсифицировать процесс окисления битумов и улучшить их качество. Так, скорость окисления битумов при добавлении 0,5 % серы увеличивается более чем в 5 раз.
6. Полученные осерненные битумы дорожных марок полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 22245-60, однако при их производстве выход черного соляра (высокосернистого конденсата) составляет до 40 % масс. и представляет собой трудно утилизируемый продукт.
7. Материальный баланс процесса получения битума по новой технологии из высокопарафинистого мазута астраханского газоконденсата показал, что выход дорожных битумов зависит от глубины отбора дистиллятных фракций и составляет в среднем 50-65 % по массе.
8. Получены и выданы исходные данные для разработки технологического регламента для проектирования опытно-промышленной установки по производству битумов производительностью 50,0 тыс. т./год из мазута АГПЗ.

**Основное содержание диссертации опубликовано  
в следующих публикациях:**

1. Павлюковская О.Ю., Страхова Н.А. Новое в технологии переработки остаточных компонентов нефти и газоконденсата. //Материалы международной научной конференции, посвященной 70-летию АГТУ: В 3 т. Астрахан. гос. техн. ун-т. - Астрахань. 2000. - т. 2. - С.95 - 97.
2. Павлюковская О.Ю., Страхова Н.А., Белинский Б.И. Влияние механохимических воздействий на состав и структуру остаточных компонентов астраханского конденсата.//Там же. - С.114 - 115.

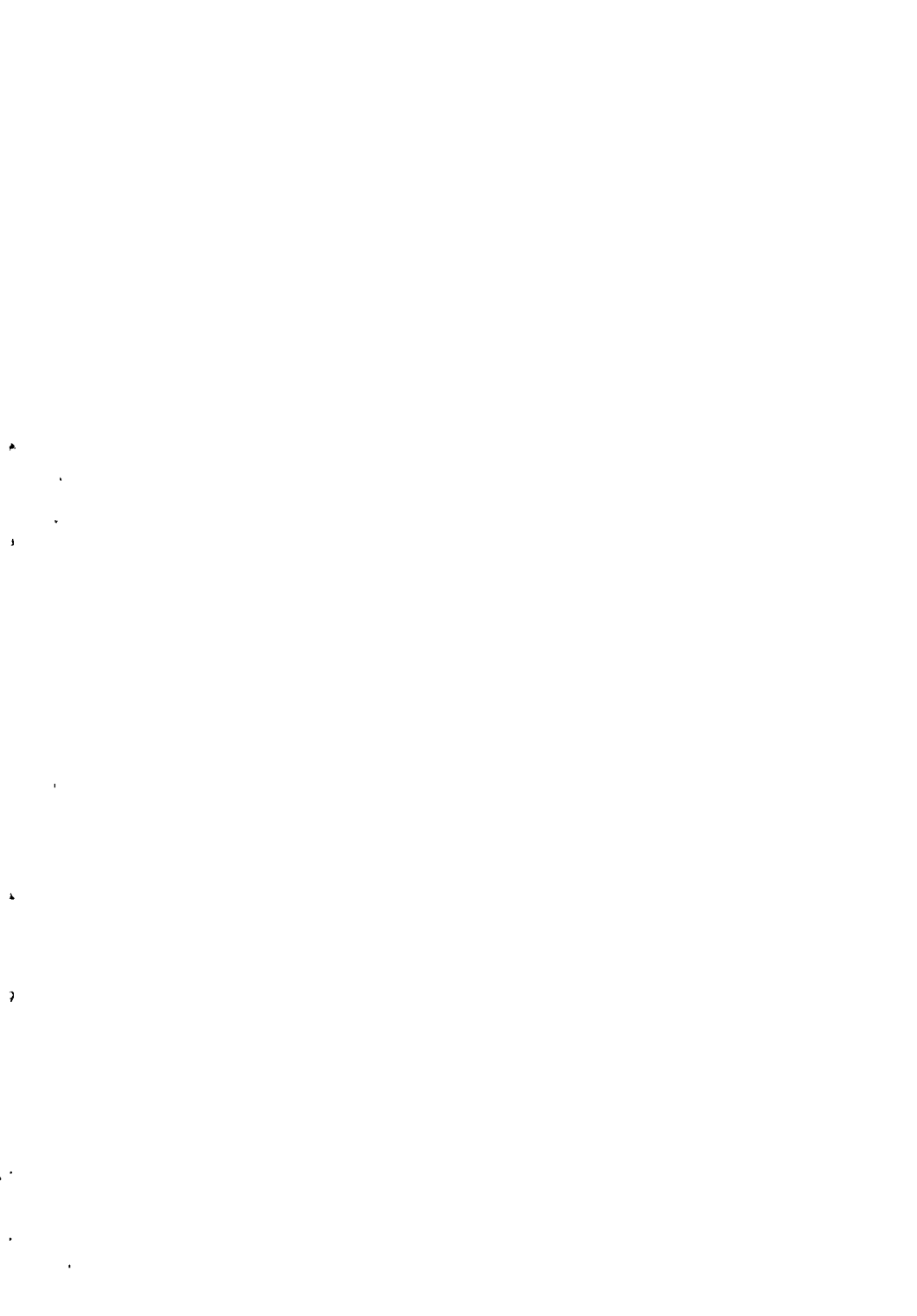
3. Павлюковская О.Ю., Кортovenко Л.П., Страхова Н.А. Влияние серы на товарные характеристики битумов.//Наука и технология углеводородных дисперсных систем Материалы второго международного симпозиума Научные труды. Том 2. Уфа. 2000. - С. 106.
4. Страхова Н.А., Гераськин В.И., Кортovenко Л.П., Павлюковская О.Ю. К углубленной переработке высокосернистых мазутов Астраханского газоперерабатывающего завода //Проблемы экологической безопасности Нижнего Поволжья в связи с разработкой и эксплуатацией нефтегазовых месторождений с высоким содержанием сероводорода. Материалы научно-технического семинара. Астрахань. 2000. - С.153 - 156.
5. Страхова Н.А., Павлюковская О.Ю., Бердников В.К. Модификация свойств битумов различными добавками. //Проблемы добычи и переработки нефти и газа в перспективе международного сотрудничества ученых Каспийского региона. Международная научная конференция. Тезисы докладов. Астрахань. АГТУ 2000 - С. 103 - 105.
6. Страхова Н.А., Кортovenко Л.П., Павлюковская О.Ю., Хаметова Л.Р.,Бахарева Т.Н. Серный асфальтобетон. //Там же. - С.106 - 107.
7. Страхова Н.А., Белинский Б.И., Кортovenко Л.П., Павлюковская О.Ю. Серо-битумное вяжущее. //Там же. - С.119 - 120.
8. Страхова Н.А., Зубихина В.А., Бахарева Т.Н., Кортovenко Л.П., Павлюковская О.Ю. Серо-битумное вяжущее. //Автомобильные дороги. 2000. - № 9 - С. 35.
9. Страхова Н.А., Гераськин В.И., Кортovenко Л.П., Павлюковская О.Ю., Белинский Б.И. Серо-битумные компаунды. //Газовая промышленность. 2000 - № 11. -С. 68.
- 10.Шугорев В.Д., Страхова Н.А., Кортovenко Л.П., Павлюковская О.Ю. Интенсификация процессов в нефтегазопереработке. //Газовая промышленность.2001. - № 2 - С 31.
- 11.Шугорев В.Д., Гераськин В.И., Страхова Н.А., Белинский Б.И., Кортovenко Л.П., Павлюковская О.Ю. Получение дорожных битумов из газоконденсатных мазутов // Химия и технология топлив и масел. 2001. - № 3 - С 15
- 12.Страхова Н.А., Розенталь Д.А., Шугорев В.Д., Кортovenко Л.П., Павлюковская О.Ю. Новое в технологии битумов. // Журнал прикладной химии. 2001. - Т. 74.- Вып. 2 - С. 343 - 344.
- 13.Страхова Н.А., Розенталь Д.А., Белинский Б.И., Кортovenко Л.П., Павлюковская О.Ю. Использование газовой серы астраханского газоперерабатывающего завода как добавки к битумам. // Журнал прикладной химии. 2001. - Т 74 - Вып 3 - С. 514 - 515.
- 14.Шугорев В.Д., Павлюковская О.Ю., Страхова Н.А. Влияние электромагнитной обработки на качество битумного сырья. //Наука и технология углеводородов. 2001, № 4(17) - С.86-89.

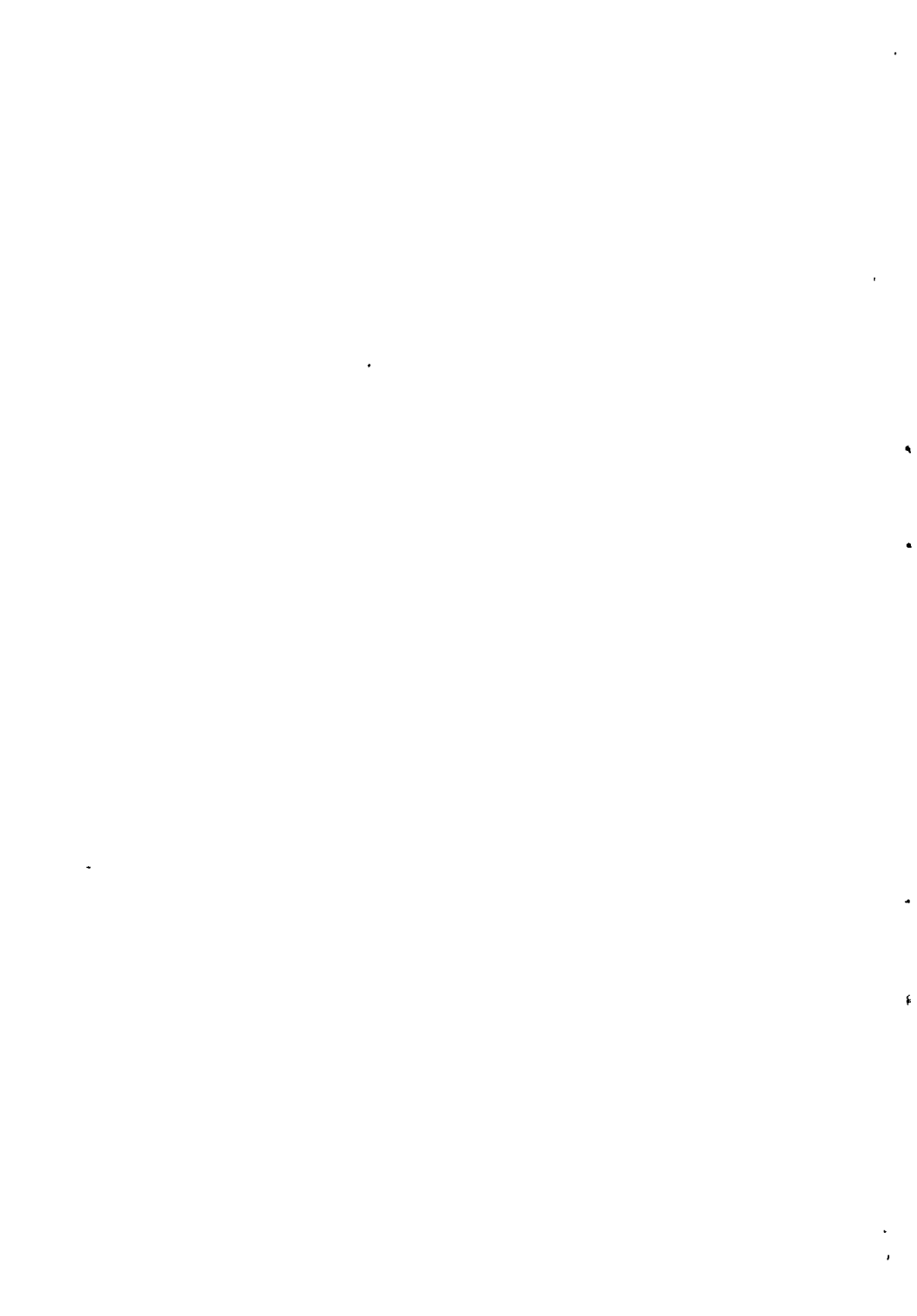
15. Страхова Н.А., Павлюковская О.Ю. Термостабильность дорожных битумов из астраханского газоконденсата //Материалы II международной научно-технической конференции по проблемам и перспективам развития нефтегазовой отрасли Казахстана в XXI веке. Актау.2001.-С.129-130
- 16.Страхова Н.А., Гераськин В.И., Литов И.Т., Павлюковская О.Ю., Хадыкин В.Г., Журавлев А.П. Получение дорожных битумов из высокопарафинистого сырья.// Там же - С.130-131.

Подписано в печать  
Заказ № 193 Тираж 80

---

Типография издательства «Нефть и газ»





7

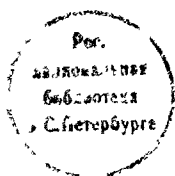
7

7

РНБ Русский фонд

2003-4

24202



6 ДЕК 2001