

УДК 542.06

ИЗМЕНЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА КИСЛОГО ГУДРОНА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ В БИТУМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОГО КРЕКИНГА

© 2013 г.

Т.В. Кузнецова, В.Ф. Занозина, М.В. Хмелева

НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

hmelevmar@mail.ru

Поступила в редакцию 02.05.2012

Разработана методика группового систематического анализа тяжелых нефтепродуктов, в основу которой положен относительно простой гравиметрический метод и легко доступное экстракционное оборудование. С использованием разработанной методики определен групповой состав проб кислого гудрона и полученных на его основе вязущих битумных материалов. Предложенная методика позволит оптимизировать технологический процесс крекинга кислого гудрона.

Ключевые слова: кислые гудроны, тонкослойный крекинг, групповой состав, битумные материалы.

Введение

Утилизация отходов нефтехимического производства является одной из актуальных задач нефтехимии, так как позволяет эффективно решать экологические проблемы, связанные с нефтепереработкой, а также использовать отходы в качестве сырья для производства товарных продуктов.

Цель настоящей работы – разработка методики группового систематического анализа, позволяющей исследовать состав кислых гудронов и вязущих битумных материалов, полученных на их основе.

Экспериментальная часть

В работе использованы представительные пробы кислого гудрона длительного срока хранения одного из прудов-накопителей Нижегородской области, отмытые водой от серной кислоты и сульфокислот и высушенные, и пробы вязущих битумных материалов, полученные из этих проб на установке тонкослойного крекинга.

Анализ исследуемых образцов осуществлялся в аппарате Сокслета (рис. 1) [1].

Суть метода заключается в последовательной экстракции углеводородов, смол, асфальтенов, карбенов, карбоидов и механических (минеральных) примесей соответствующими растворителями. Из литературных данных [2–4] известно, что при этом формируются следующие группы компонентов тяжелых нефтепродуктов:

а) парафино-нафтенновые, моно- и бициклические соединения, представляющие собой вязкие жидкости темно-коричневого цвета;

б) смолы – вязкие малоподвижные жидкости темно-коричневого цвета, основными структур-

ными элементами молекул которых являются конденсированные циклические системы преимущественно с нафталиновым ядром, соединенные углеродными мостиками с циклопарафиновыми и гетероциклическими кольцами;

в) асфальтены – аморфные твердые вещества темно-бурого или черного цвета, макромолекулы которых представляют собой полиядерные структуры, связанные мостиковыми связями с нафтеновыми группировками;

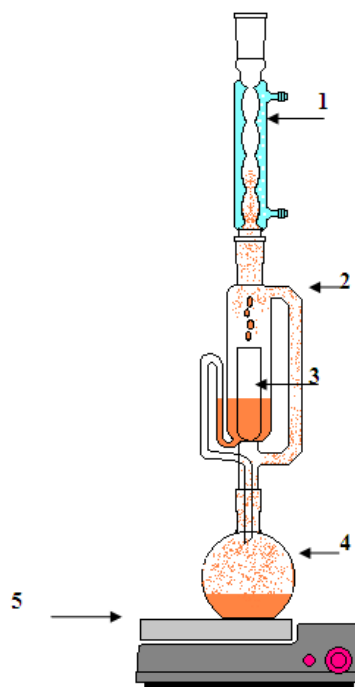


Рис. 1. Аппарат Сокслета. 1 – холодильник, 2 – экстрактор Сокслета, 3 – патрон с образцом нефтепродукта, 4 – колба с растворителем, 5 – нагреватель

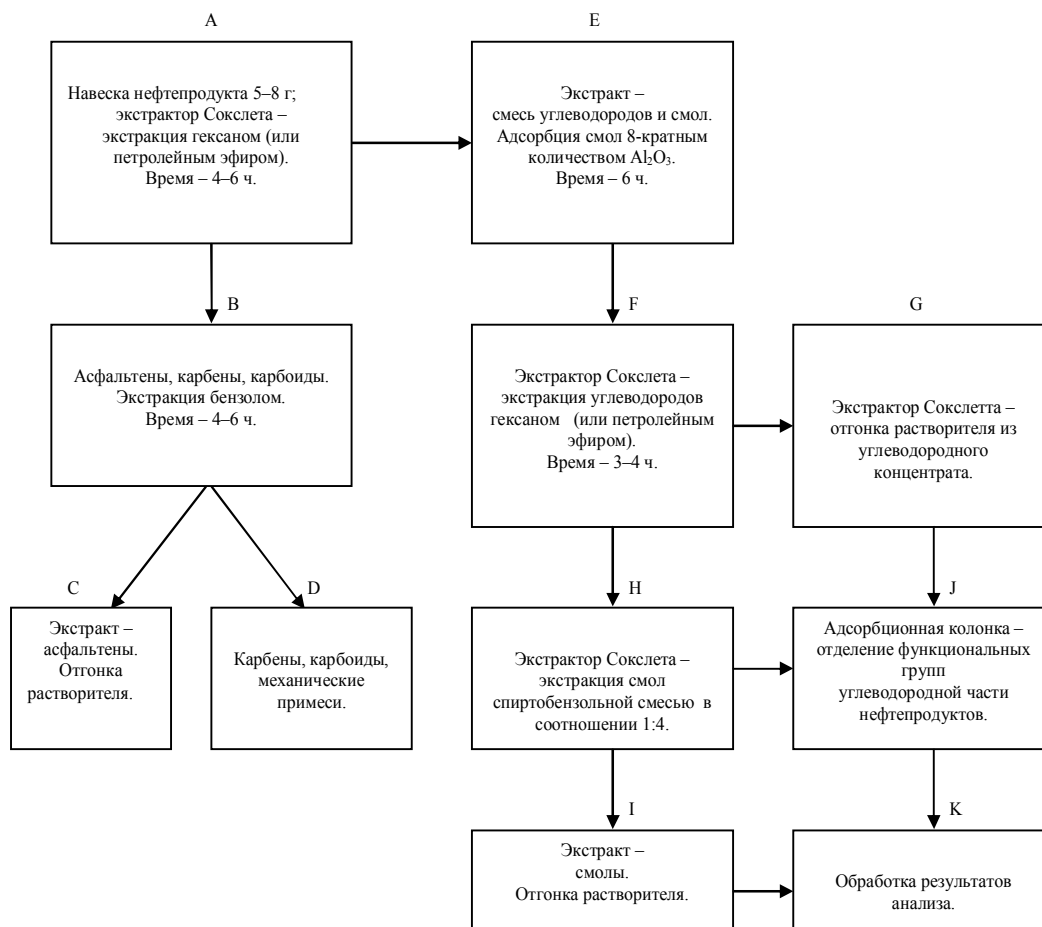


Рис. 2. Схема группового анализа кислых гудронов и материалов на их основе. А, В, С, D, Е, F, G, H, J, I, К – последовательность стадий группового анализа

г) карбены и карбоиды, представляющие собой высокоуглеродистые коксообразные частицы, нерастворимые в органических растворителях.

Разделение тяжелых нефтепродуктов на вышеперечисленные группы осуществлялось последовательной экстракцией соответствующими растворителями по схеме, приведенной на рис. 2.

Кроме углеводородной составляющей кислого гудрона в образцах, было определено кислотное число, которое установили титриметрическим методом путем титрования пробы раствором гидроксида калия в неводной среде.

Обсуждение результатов

Результаты анализа представлены в таблице.

Из таблицы следует, что в результате переработки кислого гудрона на установке тонкослойного крекинга уменьшаются кислотность и содержание асфальтенов, увеличивается содержание смол и углеводородов масляной фракции, что благоприятно влияет на свойства битума.

Однако вязущий битумный материал тем не менее обладает остаточной кислотностью. Чтобы установить, какая группа соединений ответственна за кислотность битума, кислотное число определено отдельно для каждой группы органических продуктов, получающихся в ходе систематического анализа.

Установлено, что углеводороды и смолы являются нейтральными продуктами, а асфальтены обладают кислыми свойствами. По видимому кислотность асфальтенов обусловлена высокомолекулярными асфальтевыми кислотами, нерастворимыми в воде.

Таким образом, разработанная методика группового анализа тяжелых нефтепродуктов позволяет установить состав исходных кислых гудронов, а также состав продуктов, полученных методом тонкослойного крекинга.

Из таблицы видно, что в процессе крекинга образцов кислого гудрона происходит деструкция асфальтенов, в результате чего увеличивается содержание углеводородов и смол, умень-

Таблица

Результаты анализов кислых гудронов различного исходного состава и битумных образцов, полученных в процессе тонкослойного крекинга

№ п/п	Наименование пробы	Содержание углеводов и смол, масс.%	Содержание асфальтенов, масс.%	Содержание карбенов, карбоидов и механических примесей, масс.%	Кислотное число, мг КОН/г
1	Кислый гудрон (образец № 1)	13.1	78.9	2.8	35.4
2	Битумный материал (образец № 1)	41.3	55.9	2.8	21.7
3	Кислый гудрон (образец № 2)	30.6	65.7	3.7	25.1
4	Битумный материал (образец № 2)	44.0	55.4	0.6	23.4
5	Кислый гудрон (образец № 3)	25.2	73.8	1.0	40.0
6	Битумный материал (образец № 3)	43.6	54.8	1.6	25.1
7	Битум нефтяной (БНД 60/90)	87.7	11.4	0.9	1.2

шается кислотное число, что подтверждает результаты, полученные в работе [5].

Анализ группового состава необходим для дальнейшей оптимизации технологического процесса крекинга кислых гудронов различного исходного состава с целью получения товарного продукта.

Работа выполнена в рамках постановления Правительства РФ № 218 от 9 апреля 2010 года «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотех-

нологического производства» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

Список литературы

1. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1962. 888 с.
2. Эрих В.Н. Химия нефти и газа. Л.: Химия, 1969. С. 59–63.
3. Кунаев А.М. Металлы в нефтях. Алма-Ата: Наука, 1984. С. 110.
4. Пархоменко В.Е. Кислый гудрон как технологическое сырье. М.: Гостоптехиздат, 1948. С. 93.
5. Колмаков Г.А., Занозина В.Ф., Хмелева М.В. и др. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 1. С. 19–24.

CHANGING THE GROUP COMPOSITION IN RECYCLING ACID TAR INTO BITUMINOUS MATERIALS BY THIN-FILM CRACKING

T.V. Kuznetsova, V.F. Zanozina, M.V. Khmeleva

A technique has been developed for group-type systematic analysis of heavy oils based on the gravimetric method and easily available extraction equipment. The technique is used to determine the group compositions of the acid tar samples and of the obtained bituminous binding materials. The proposed technique allows one to optimize the acid tar cracking process.

Keywords: acid tars, thin-film cracking, group composition, bituminous materials.