

УДК 665.642.2:665.637.8

О СТАРЕНИИ ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ ИЗ СЫРЬЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ОСТАТКИ ВИСБРЕКИНГА

Н.Ю. Белоконь, К.А. Иноземцев, В.В. Кирсанов
(ООО «ХимКомпозит ВНИИ НП»)

В статьях [1, 2] подробно рассмотрены особенности висбрекинг-битумов (битумов, включающих в качестве компонента сырья висбрекинг-остатки), и влияние этих особенностей на эксплуатационные свойства. Вариант использования висбрекинг-остатка в качестве компонента битумов может быть реализован на НПЗ при работе установки висбрекинга в летнее время, когда потребность в котельном топливе низкая, а в моторных топливах — наоборот, высокая. Такая схема переработки определяется возможностью извлечения из продукта висбрекинга средних дистиллатов (фр. 180–360°C), после гидроочистки представляющих собой существенный дополнительный ресурс дизельного топлива. Целесообразность схемы дополнительно обусловлена резким ростом потребности в дорожном битуме в летний строительный сезон. При этом технологически производство битума не усложняется, поскольку трудно регулируемые варианты с переокислением-разбавлением, смешением окисленного битума с остаточным и т.п. не применяются.

Как установлено, висбрекинг-битумы обладают несколько лучшими вязкостными свойствами по сравнению с окисленными битумами из гудрона (относительно более выраженной зависимостью вязкости от напряжения сдвига) и высокой растяжимостью. Вместе с тем, в конечном продукте проявляется негативное свойство крекинг-остатков — низкая термоокислительная стабильность, определяемая значительной степенью неопределенности их ВМС. В эксплуатации асфальтобетона это вы-

ражается в значительном ухудшении его свойств с течением времени, в частности, в результате старения вяжущего повышается прочность асфальтобетона при 0°C из-за снижения пластичности вяжущего, что приводит к неспособности покрытия к релаксации после ударных нагрузок и любым обратимым деформациям при низких температурах. Этот факт, однако, не делает применение висбрекинг-битумов невозможным, поскольку окисление сырья, содержащего до 50% висбрекинг-остатка в смеси с гудроном, приводит к получению битума БНД, удовлетворяющего ГОСТ 22245 по показателю изменения температуры размягчения после прогрева [2], а кроме того, дополнительная стабилизация битумов против старения сегодня уже не является проблемой.

В настоящей статье авторы ставят задачу кратко представить результаты изучения вязкого течения висбрекинг-битумов после прогрева по ГОСТ 18180 и в динамическом режиме — по ASTM D 1754, и сделать вывод о пределах применимости данных битумов с точки зрения соответствия стандарту и уровня эксплуатационных показателей.

Объектом исследования были битумы дорожные, полученные в результате окисления воздухом на пилотной установке проточного окисления нефтяных остатков производительностью до 5 кг/ч по сырью [3]. Сырьём окисления были смеси соотношения 1:1 гудрона Западносибирских нефтей с содержанием фракций до 500°C 15% с висбрекинг-остатком >360°C того же гудрона (табл. 1).

Таблица 1

Показатели качества сырья окисления

Наименование	Плотность	КиШ, °C	Вязкость усл. при 80°C	Содерж. серы, %мас.	Фракц. состав, %об.		Групповой углеводородный состав, %мас.					
					Н.к.	До 500°C	Параф.- нафт.	Моно- аром.	Би- аром.	Поли- аром.	Смолы	Асф.
Гудрон	0,9966	31	50	2,30	392	17	11,5	9,6	8,4	50,9	7,6	12,0
Висбрекинг- остаток >360°C	1,0064	27	31	2,22	383	26	20,3	11,3	11,0	33,2	11,7	12,5
Смесь 50:50	0,9986	28	43	2,26	387	24	15,4	10,8	10,1	41,4	10,1	12,2

Окисление проводилось расходом сырья 1,5 л/ч, при объёмной скорости 0,075 ч⁻¹ и расходе воздуха 430 л/ч (объёмном соотношении воздух:сырьё 144), подача рециркулята со вто-

рой ступени сепарации битума в колонну окисления производилась в количестве, равном количеству свежего сырья. Такие параметры установлены с целью наиболее корректного мо-

делирования процесса окисления битума в вертикальных колоннах сплошного заполнения с выносной секцией сепарации, применяемых на многих НПЗ. С этой же целью применено устройство совмещения сырья и воздуха оригинальной конфигурации [3]. Температура окисления $(230 \pm 2)^\circ\text{C}$, давление атмосферное. Нагрузка окислительной колонны по воздуху в этих условиях равна $0,36 \text{ м}^3/(\text{мин} \cdot \text{м}^2)$. Процесс вели при таком соотношении сырья и воздуха, при котором достигалась температура размягчения 48°C , что в случае выполнения стандартных показателей позволило бы получить наиболее востребованный битум БНД 60/90. На пилотной установке применена двухстадийная

сепарация готового битума, что сделано для более полного отделения чёрного соляра и газов окисления.

В результате ряда опытных пробегов отобрано четыре образца битумов одной температуры размягчения, полученных окислением смеси 50:50 гудрона с висбрекинг-остатком, а также взяты четыре образца битумов, полученных окислением гудрона. Все образцы подвергались анализам по ГОСТ 22245 на марку БНД 60/90 до и после прогрева по ГОСТ и в более жёстких условиях — по ASTM. По всем показателям сделано арифметическое усреднение среди отобранных образцов (табл.2).

Таблица 2

Основные показатели качества полученных образцов окисленных битумов (средние значения)

Образец	КиШ	П 25/0°	Д 25/0°	Хр	ИП	КиШ (изм., °)	П 25/0° (изм.%)	Д 25° (изм.%)	Хр	ИП	КиШ (изм., °)	П 25/0° (изм.%)	Д 25° (изм.%)	Хр	ИП
	До прогрева					После прогрева по ГОСТ 18180					После прогрева по ASTM D 1754				
Из гудрона	48	85/25	>100/ 7,1	-21	-0,3	52 (4)	60 (29)/ 17 (32)	51 (49)	-20	-0,3	53 (5)	60 (29)/ 15 (40)	48 (52)	-18	0,0
Из смеси гудрон/ВО 50:50	48	81/20	>100/ 5,0	-18	-0,5	53 (5)	50 (38)/ 11 (45)	23 (77)	-13	-0,5	53 (5)	41 (49)/ 13 (32)	30 (69)	-13	-0,9

Примечание: Величины индекса пенетрации ИП определены по эмпирической формуле:

$$\text{ИП} = 10 \cdot (\lg \text{П} - \lg 800 + 0,04 T_p - 1) / (\lg 800 - \lg \text{П} + 0,02 T_p - 0,5)$$

Образцы до и после прогрева далее подвергали ротационной вискозиметрии в диапазоне доступных температур и напряжений, снимали только прямой ход по возрастанию.

В ходе измерений динамической вязкости полученных образцов обнаружено, что как для битума, полученного из гудрона, так и для битума из смеси гудрона с висбрекинг-остатком, как до прогрева, так и после, характерно вязкое течение со слабой зависимостью вязкости от приложенного механического поля, т.е. близкое к ньютоновскому в измеряемом диапазоне. Признаки дилатантного и тиксотропного течения в обоих случаях не обнаружены. Температурная чувствительность битумов из разного сырья до прогрева также мало отличается, но после прогрева (рис. 1) первая производная вязкости по температуре у битума из смеси имеет большее абсолютное значение в интервале температур 60-140°C, при этом вторая производная сохраняет положительные значения. Это указывает на формирование более развитых надмолекулярных структур при состаривании смесового битума по сравнению с битумом из вакуумного остатка. Эти термопластичные ассоциаты ВМС плавятся при нагреве в этом интервале, что увеличивает наклон температурной кривой, а это нежелательно с точки зрения эксплуатационных свойств. После 140°C наклон вязкостно-температурной кривой у обычного битума и у полученного из смеси с висбрекинг-остатком стано-

вится одинаковым, что не имеет принципиального значения для работы вяжущего в составе асфальтобетонного покрытия, но говорит о возможности обработки и транспортировки обоих битумов в совершенно одинаковых условиях.

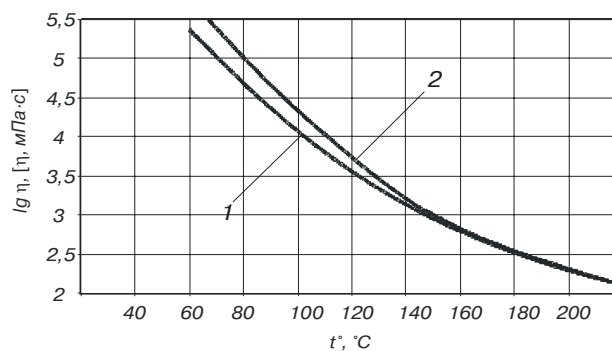


Рис.1. Зависимость динамической вязкости от температуры после прогрева:
1 - битум из гудрона; 2 - висбрекинг-битум

Таким образом, результаты подтверждают, что получение самого востребованного дорожного битума из смеси равных долей вакуумного остатка $>500^\circ\text{C}$ и висбрекинг-остатка $>360^\circ\text{C}$ оправдано, но в этом случае следует иметь в виду худшую устойчивость такого битума к термоокислительной деградации, и подавлять этот процесс на стадии готовности добавкой соответствующих ингибиторов реакций развития цепи.

Литература:

1. Андреев А.В., Белоконь Н.Ю., Бурлаков С.Н., Иноземцев К.А. Реокинетика окисления висбрекинг-остатка до битума. // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2002. — № 9.
2. Белоконь Н.Ю., Компанец В.Г., Степанова Т.М., Шабалина Л.Н. Применение промышленных висбрекинг-остатков как компонентов сырья дорожных битумов. // ХТТМ, 2001. — № 6.
3. Белоконь Н.Ю., Бурлаков С.Н., Булгаков В.А., Сюткин С.Н. Пилотная установка проточного окисления тяжёлых нефтяных остатков. // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. — № 12.