

E.K. ОНГАРБАЕВ

ОКИСЛЕНИЕ КАРАЖАНБАССКОЙ НЕФТИ И ЕЕ МАЗУТА С ДОБАВКОЙ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (III)

Проведено окисление нефти месторождения Каражанбас и ее мазута в присутствии хлорида железа (III) для получения битумов. Показано, что добавка катализатора позволяет получить битумы с высокой температурой размягчения, низкой температурой хрупкости и проводить процесс окисления при низких температурах за короткое время.

Эксплуатационные свойства битумов определяются природой используемого сырья и технологии. Одним из путей совершенствования процесса получения битумов является применение катализаторов окисления.

В данной работе исследовалось влияние хлорида железа (III) на процесс получения битумов окислением каражанбасской нефти и ее мазута. При этом была сделана попытка оценить потенциальные возможности сырья для получения битумов с большими интервалами пластичности. Это возможно с использованием катализатора окисления, в качестве которого на основе литературных данных [1-3] было выбрано шестиводное хлорное железо.

В реакторе с электрическим подогревом каражанбасская нефть или ее мазут подверга-

ется окислению воздухом в присутствии хлорида железа (III) при температурах 190-250 °C до 20 часов. Расход воздуха поддерживался на уровне 1 л/мин. на 1 кг сырья.

Физико-механические характеристики сырья и продуктов были определены по методикам в соответствии с ГОСТ.

На рисунке 1 показана зависимость температуры размягчения продуктов окисления нефти от времени процесса для различных концентраций хлорида железа (III). При содержании катализатора, равном 0,2 мас. %, эта зависимость имеет практически линейный характер. При повышении количества катализатора выше 0,5 мас. % уже через 3-4 часа достигаются максимальные значения температуры размягчения продуктов окисления.

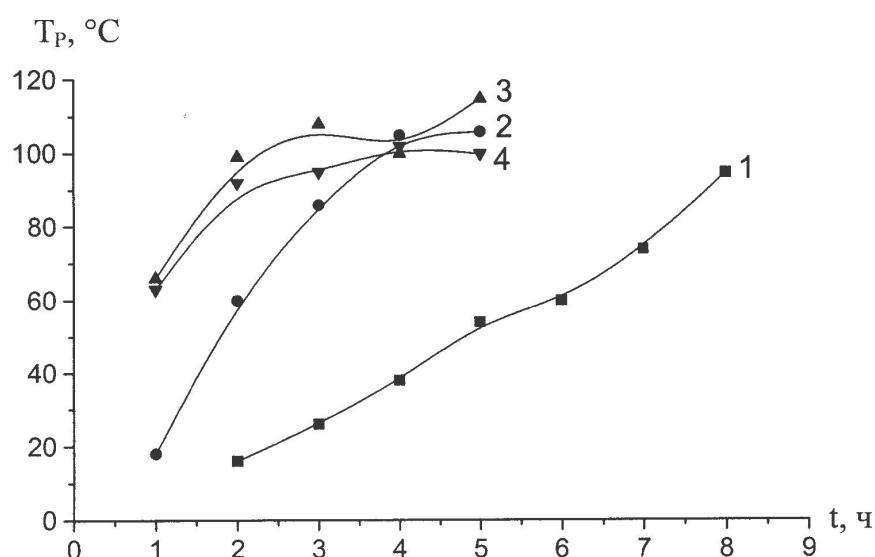


Рис. 1. Зависимость температуры размягчения продуктов окисления каражанбасской нефти при 230 °C от времени.

Концентрация $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мас. %: 1 – 0,2; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0

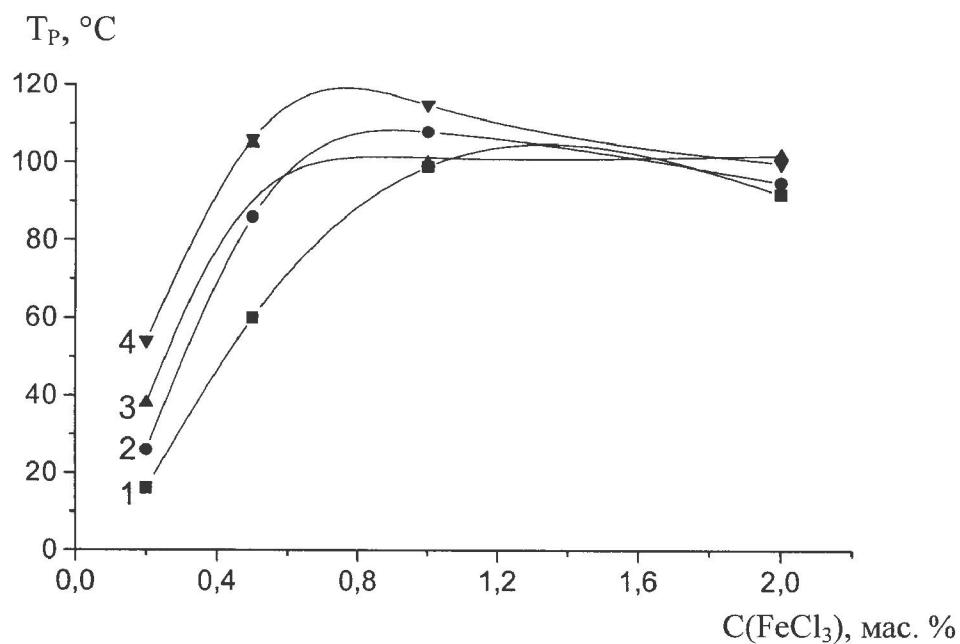


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения продуктов окисления каражанбасской нефти при 230 °C от концентрации хлорида железа (III). Время окисления: 1 – 2 ч; 2 – 3 ч; 3 – 4 ч; 4 – 5 ч

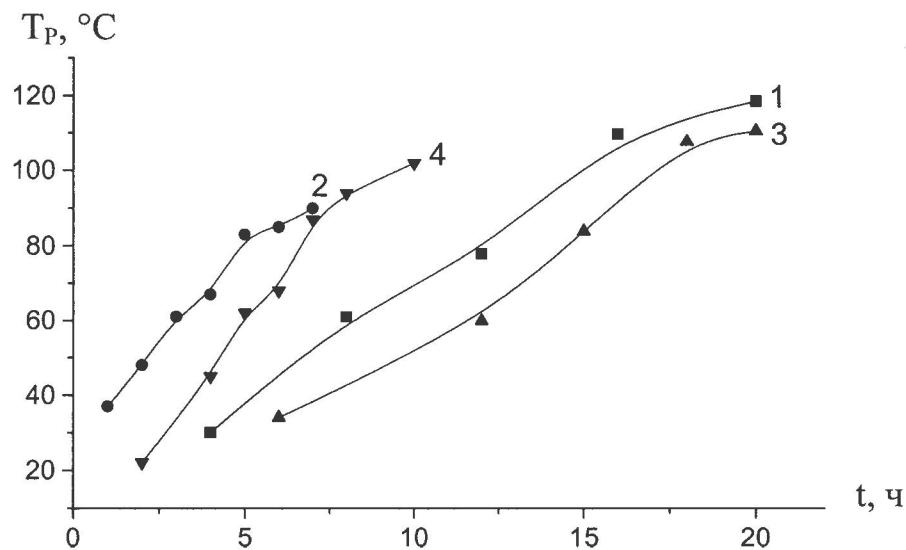


Рис. 3. Зависимость температуры размягчения продуктов окисления каражанбасской нефти и ее мазута от времени. 1 – нефть, 230 °C; 2 – нефть с 1 мас. % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 190 °C; 3 – мазут, 230 °C; 4 – мазут с 1 мас. % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 190 °C

При получении окисленных битумов практический интерес представляет определение необходимого минимального количества применяемого катализатора. Данные, приведенные на рисунке 2, свидетельствуют о том, что наиболее оптимальной является концентрация катализатора в пределах 0,5-1 мас. %. Дальнейшее увеличение его количества приводит к снижению термостойкости продуктов.

На рисунке 3 приведены зависимости температуры размягчения продуктов окисления нефти и ее мазута от времени. Видно, что по сравнению с мазутом окисление нефти протекает более интенсивно при одинаковых температурах процесса. Добавка хлорида железа (III) позволила получать продукты с высокой температурой размягчения в течение 7-8 часов, тогда как при окислении нефти и мазута без катализатора та-

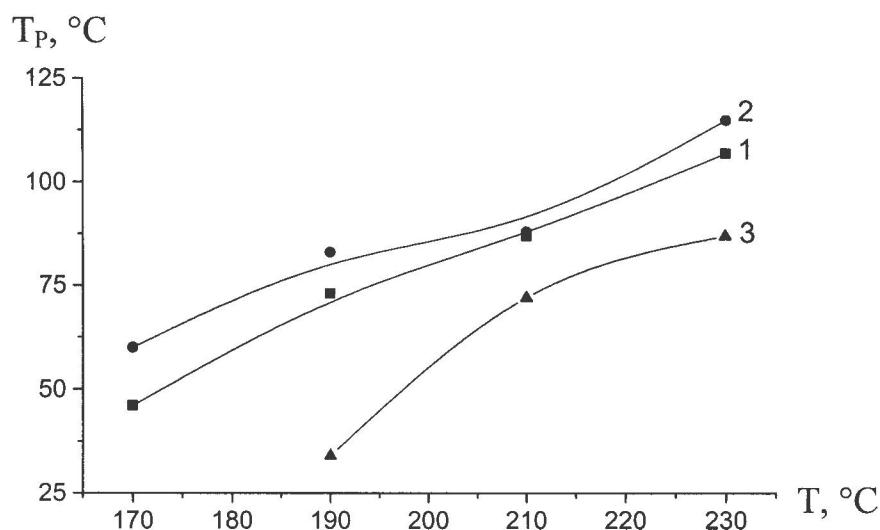


Рис. 4. Зависимость температуры размягчения продуктов окисления каражанбасской нефти и ее мазута от температуры процесса. 1 – нефть, 4 ч; 2 – нефть, 5 ч; 3 – мазут, 5 ч. Концентрация $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 1 мас. %

Таблица 3. Характеристики продуктов окисления каражанбасской нефти при различных температурах в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Температура окисления, °C	190	210	230				250
Время окисления, ч	7	5	8	5	5	5	4
Концентрация $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мас. %	1,0	1,0	0,2	0,5	1,0	2,0	1,0
Глубина проникания иглы при 25 °C, 0,1 мм	79	61	15	26	46	24	
Температура размягчения, °C	90	88	95	106	109	100	120
Температура хрупкости, °C	-40	-41	-21	-30	-22	-27	-38
Интервал пластичности, °C	130	129	116	136	131	127	158

Таблица 4. Характеристики продуктов окисления мазута каражанбасской нефти при различных температурах в присутствии 1 % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Температура окисления, °C	190	210				230	250	
Время окисления, ч	10	4	8	12	8	4	4	15
Глубина проникания иглы при 25 °C, 0,1 мм	18	-	11	18	12	13	3,2	
Температура размягчения, °C	102	60	107	103	112	110	118	
Температура хрупкости, °C	-21	-37	-21	-14	-19	-25	-13	
Интервал пластичности, °C	123	97	128	117	131	135	131	

кие же значения температуры размягчения достигаются в течение 14-16 часов.

Аналогичная тенденция видна также из рисунка 4, где показаны зависимости температуры размягчения продуктов окисления нефти и мазута от температуры процесса. Из этих рисунков можно сделать заключение о том, что наиболее подходящим сырьем является нефть.

Физико-механические характеристики продуктов окисления каражанбасской нефти и ее мазута без добавки и с добавкой хлорида железа (III) суммированы в таблицах 3 и 4, соответственно.

Как видно из данных таблиц 3 и 4, использование $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора снижает температуру и продолжительность процес-

са, приводит к существенному снижению температуры хрупкости и повышению температуры размягчения получаемых битумов. Продукты окисления по эксплуатационным параметрам соответствуют марке дорожных битумов БНД 60/90 и строительных битумов БН 90/10.

Были сняты ПМР-спектры образцов нефти, мазута и продуктов их окисления. По спектрам в области 0-2 м.д. резонируют протоны метильных и метленовых групп ароматических структур. В области 2-3 м.д. наблюдаются сигналы от протонов с CH_3 , CH_2 и CH -группах заместителей при ароматическом кольце. В области 6,5-9,0 м.д. резонируют протоны ароматических структур. На спектрах ПМР наряду с сигналами от различных типов протонов фиксируется интегральная кривая, по которой можно определить содержание протонов в ароматических структурах от общего содержания протонов в анализируемом образце. По отношению интенсивности метильных и метленовых групп алифатических структур можно судить о составе предельных углеводородов.

Данные ПМР свидетельствуют, что в мазуте содержание ароматических протонов (6,3 %) почти такое же, как в нефти (6,2 %). Отношение $I_{\text{CH}_2}/I_{\text{CH}_3}$ изменяется от 2,0 в нефти до 2,2 в мазуте. Таким образом, при переходе от нефти к мазуту изменения в спектре происходят за счет испарения легколетучих как предельных, так и ароматических углеводородов, что подтверждается спектрами ПМР отгона (при окислении), в которых наблюдаются сигналы, соответствующие этим классам соединений. В спектрах ПМР

продуктов окисления содержание ароматических протонов увеличивается с 6,0 до 9,0 %, а отношения $I_{\text{CH}_2}/I_{\text{CH}_3}$ увеличиваются до 2,5-2,7 % в зависимости от условий их получения.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о потенциальных возможностях катализитического окисления нефтяного сырья месторождения Каражанбас для получения битумов с широким диапазоном интервала пластичности. Оптимальные режимы процесса окисления: количество хлорида железа (III) 1 мас. %, температура 190-210 °C, время 5-7 часов.

ЛИТЕРАТУРА

- Гун Р.Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1989. – 149 с.
- Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. – М: Химия, 1983. – 192 с.
- Розенталь Д.А. Нефтяные окисленные битумы. – Л.: Изд-во ЛГИ, 1973. – 47 с.

Резюме

Битумдар алу үшін Қаражанбас мұнайы мен оның мазутын темір (ІІІ) хлориді қатысында тотықтыру жүргізілді. Катализатор косу жұмсару температурасы жогары, морттылық температурасы төмен битумдар алуға және тотығу процесін төмен температурада аз уақытта жүзеге асыруға мүмкіндік береді.

Summary

Oxidation of the Karazhanbas crude oil and its black oil with addition of ferrous chloride for bitumen production is carried out. The addition of catalyst allows to produce bitumen with high softening temperature, low fragility temperature and carrying out of the oxidation process at low temperature for short time.

РГП «Институт проблем горения»

г. Алматы

Поступила 02.02.10 г.