

На правах рукописи

**ХУЛАН БАЯСГАЛАН**

**ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОСТАТКОВ  
ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ В СЫРЬЕ  
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМОВ  
(на примере нефтей Монголии)**

**02.00.13 - Нефтехимия**

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

**Томск - 2008**

Работа выполнена в Институте химии нефти Сибирского отделения  
Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Головко Анатолий Кузьмич

Научный консультант: доктор химических наук, профессор  
Ширчин Баточир

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
Мин Раиса Сергеевна,  
Институт химии нефти СО РАН

доктор химических наук, профессор  
Грудников Игорь Борисович,  
Уфимский государственный  
нефтяной технический университет

Ведущая организация: Тюменский государственный  
нефтегазовый университет

Защита состоится «14» мая 2008г. в 10.00 часов на заседании диссертационного  
совета Д 003.043.01. при Институте химии нефти СО РАН по адресу: 634021,  
Томск, пр. Академический, 3, ИХН СОРАН, конференц – зал.  
Факс: (3822) 491-457. E – mail: dissovet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
Института химии нефти СО РАН.

Автореферат разослан «10» апреля 2008г.

Ученый секретарь  
диссертационного

Сагаченко Т.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** В последние годы растёт добыча высокопарафинистых, высоковязких, тяжёлых нефтей. Переработка такого нефтяного сырья сопряжена со значительными затратами, обусловленными увеличением доли вторичных процессов для получения качественных нефтепродуктов. Ежегодно существенно увеличивается доля автомобильного транспорта в общем объеме грузоперевозок, в связи с чем возросла актуальность строительства новых и ремонта существующих дорожных покрытий, для производства которых необходимы качественные связующие. Совершенствование процесса получения дорожных битумов из высоковязких и тяжелых нефтей является на сегодняшний день важной задачей.

Известно, что большое содержание парафиновых углеводородов отрицательно влияет на качество битумов. Получаемый битум характеризуется, в частности, пониженной растяжимостью и неудовлетворительными низкотемпературными свойствами. Поэтому остатки атмосферно-вакуумной перегонки высокопарафинистых нефтей практически не пригодны для получения качественных дорожных битумов по традиционной технологии, основанной на окислении нефтяных остатков.

Необходимость разработки технологии получения дорожных битумов из высокопарафинистого сырья требует поиска новых, нетрадиционных условий и способов подготовки сырья.

Монголия обладает сравнительно небольшими запасами нефти. Монгольские нефти - малосернистые и весьма высокопарафинистые и состоят почти на 50 % мас. из тяжелых фракций, выкипающих выше 450 °С. Вследствие низкого качества не определены рациональные направления их переработки. Разработка способов более эффективного использования этих нефтей является для Монголии важной задачей.

В связи с этим высоко актуальна разработка способов получения битумов из остатков монгольских высокопарафинистых нефтей, позволяющих вовлекать в переработку парафиновые углеводороды остатков, т.е. превращать их в реакционно-способные соединения. Выполненная нами работа посвящена решению этой проблемы.

**Цель работы.** Разработка способов снижения содержания н-алканов в нефтяных остатках путем их химической модификации в соединения, пригодные для производства дорожных битумов.

**Для достижения цели были определены следующие задачи:**

- определение физико-химических характеристик нефтяных остатков, выкипающих выше 450 °С;
- исследование возможности химической модификации алканов с целью уменьшения их содержания в нефтяных остатках;
- изучение влияния серы на процесс окисления компонентов нефтяных остатков;
- выявление влияния добавок азотсодержащих соединений на качество битумов из высокопарафинистых нефтей.

**Научная новизна диссертационной работы** заключается в следующем:

Впервые на примере технического парафина показана возможность химической модификации н-алканов в углеводородных средах в присутствии азотнокислой ртути ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ), персульфата калия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) и уксуснокислого марганца ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), элементной серы и азотистых соединений.

Впервые исследованы превращения н-алканов и предложены новые способы снижения их количества и повышения концентрации смолисто-асфальтеновых веществ в высокопарафинистых нефтяных остатках, включающие:

- модификацию в мягких условиях алканов нефтяных остатков серой и азотсодержащими органическими соединениями в присутствии разных солей;
- снижение парафиновых углеводородов в остатках путем деструкции в присутствии различных инициаторов (серы, солей металлов).

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- Комплекс новых сведений о составе тяжелых остатков высокопарафинистых нефтей Монголии.
- Способы осернения и окислительной модификации н-алканов без их извлечения из углеводородных сред.
- Способы получения качественных дорожных битумов из тяжелых остатков высокопарафинистых нефтей посредством их химической модификации и деструкции.

### **Практическая ценность работы и реализация ее результатов:**

Перед нефтеперерабатывающей промышленностью стоит задача создания новых совершенных технологий, направленных на повышение степени полезного использования нефтяного сырья.

На сегодняшний день Монголия испытывает острую потребность в дорожных битумах, которые завозятся из других стран. В работе предложено решение важной проблемы использования нефтяных остатков высокопарафинистых нефтей в производстве высококачественных битумов.

Предложенные способы интенсификации процесса окисления нефтяных остатков путем введения серы и азотсодержащих соединений, снижения содержания н-алканов окислением солями металлов и деструкцией н-алканов с последующим вакуумным отгоном образовавшихся легких продуктов могут быть использованы для получения дорожных битумов из остатков высокопарафинистых нефтей.

Эти способы позволяют снижать в 1,5 – 2 раза содержание парафинов в высокопарафинистых остатках и могут быть использованы для промышленной реализации. Полученные результаты могут быть положены в основу новой технологии получения битумов из высокопарафинистых нефтей.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на III международных научных Надировских чтениях «Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса» (Алматы-Шымкент, 2005), VI международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск 2006), 233 rd ACS National Meeting (Chicago, 2007), IV Всероссийской научной молодежной конференции «Под знаком  $\Sigma$ », посвященной 50-летию Сибирского отделения РАН (Омск, 2007).

Работа выполнялась в рамках Соглашения о научно-техническом сотрудничестве между Академиями наук России и Монголии от 11.04.2001 г., договора о научном сотрудничестве между Институтом химии нефти СО РАН и Институтом химии и химической технологии Монгольской Академии наук от 16.05.2003г., в соответствии с планом научно-исследовательских работ по комплексному интеграционному проекту СО РАН № 4.11 на 2006-2008 г.г.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 10 работ, в том числе 5 статей (2 из них в журнале из списка ВАК), 3 доклада в материалах

международных и российских конференций, тезисы 1 доклада на Всероссийской конференции, получен патент на изобретение №2313519 «Способ модификации парафинов».

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 3–х глав основного текста, приложения и списка использованных литературных источников из 105 наименований. Диссертация изложена на 105 стр., содержит 13 рисунков и 29 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, указаны научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

**В первой главе** представлен литературный обзор, описывающий известные методы получения битумов из нефтяных остатков.

Особое внимание уделено углубленной переработке остатков высокопарафинистых нефтей с применением различных модифицирующих добавок, действующих в первую очередь на алканы. Представлены химические свойства, способы активации парафиновых углеводородов, возможность их модификации и удаления с целью уменьшения их содержания в остатках для получения битумов из парафинистого сырья.

**Во второй главе** приведены характеристика объектов и методы исследования.

Объектами исследования выбраны остатки, выкипающие выше 450 °С, нефтей месторождений Тамсагбулаг и Зуунбаян (Монголия). В таблице 1 приведены физико-химические характеристики нефтяных остатков.

Из приведенных данных видно, что нефтяные остатки являются высокопарафинистыми, с малым содержанием гетероатомных соединений. Из-за большого количества смолистых веществ остаток зуунбаянской нефти обладает большей средней молекулярной массой и должен иметь большую плотность и вязкость, чем остаток тамсагбулагской нефти. Асфальтенов в остатках обеих нефтей очень мало. В зуунбаянском остатке содержится 26.8 % мас. смолистых веществ, в то время как в тамсагбулагском их количество намного меньше (14 % мас).

Остатки тамсагбулагской и зуунбаянской нефтей характеризуются температурами размягчения 41 - 42 °С и пенетрацией более 220 .

Таблица 1 – Физико-химические характеристики нефтяных остатков, выкипающих при температуре выше 450 °С

| Показатели                                | Тамсагбулагская нефть | Зуунбаянская нефть |
|---|-----------------------|--------------------|
| Выход остатка, % мас.                     | 33,78                 | 49,89              |
| Содержание, % мас.:                       |                       |                    |
| асфальтенов                               | 2.20                  | 0.76               |
| смола                                     | 14.0                  | 26.80              |
| масел (углеводородов)                     | 84.0                  | 72.44              |
| твёрдых парафинов (вымораживанием)        | 21.29                 | 21.82              |
| н-алканов (по ГЖХ)                        | 6.42                  | 5.64               |
| Элементный состав, % мас.:                |                       |                    |
| С   | 86.49                 | 87.02              |
| Н   | 12.0                  | 12.51              |
| N   | 0.39                  | 0.36               |
| S   | 0.28                  | 0.16               |
| O   | 0.84                  | 0.13               |
| Молекулярная масса, а.е.м.                | 646                   | 956                |
| Технические свойства:                     |                       |                    |
| температура размягчения по методу КиШ, °С | 41                    | 42                 |
| глубина проникания иглы при 25 °С         | > 220                 | > 220              |
| дуктильность при 25°С                     | 0                     | 0                  |

Возможности химической модификации н-алканов изучались на примере твердого парафина для лабораторных целей (ТУ 6.09.3537.74), содержащего 57 % мас. н-алканов. В качестве инициаторов-активаторов окислительных реакций были выбраны нитрат ртути ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ), персульфат калия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) и ацетат марганца ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), использовался также озон, инициирующий радикальные реакции окисления кислородом.

Эти соединения расходуются в ходе процесса. Нитрат ртути является сильным окислителем, ионы  $\text{Hg}^{2+}$ , которые в нитрате  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  находятся в виде аква-иона  $[\text{H}_2\text{O} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{OH}_2]^2$  и переходят в закисную форму при реакции, присоединяясь к подходящим радикалам.

Персульфат калия при нагревании разлагается с образованием радикалов, способных к обмену с углеводородами. В результате обмена в системе образуется серная кислота, ускоряющая реакцию образования радикалов. Персульфат калия является сильным двухэлектронным окислителем, еще более активный окислительный реагент – сульфатный анион-радикал, образующийся при

термическом разложении персульфатов и служащий одноэлектронным окислителем.

Уксуснокислый марганец – катализатор окисления парафинов, является не окислителем, а мощным комплексообразователем. Оттягивая электроны молекулы парафина, он тоже способствует образованию органических радикалов.

Озон – мощный инициатор радикально-цепных реакций окисления, способен вступать в электрофильные реакции со многими нефтяными смоло-асфальтенообразующими соединениями (полициклоароматическими, сернистыми, в том числе с сульфидами и др.). Окисление алканов озono-воздушной смесью протекает путем первоначального отрыва H- атома. После образования радикала алкан может окисляться до различной степени, соединяться с другими углеводородами и перегруппировываться, кислород расходуется на окисление и частично удаляется из зоны реакции.

Эксперименты по модификации нефтяных остатков, выкипающих выше 450 °С, проводили в мягких условиях. Нефтяные остатки после модификации окисляли кислородом воздуха в режиме постоянного перемешивания в лабораторном реакторе при температурах 190 – 220 °С и расходе воздуха 3 л/мин на 1 кг сырья. Эксперименты проводили по схеме, приведенной на рис.1.

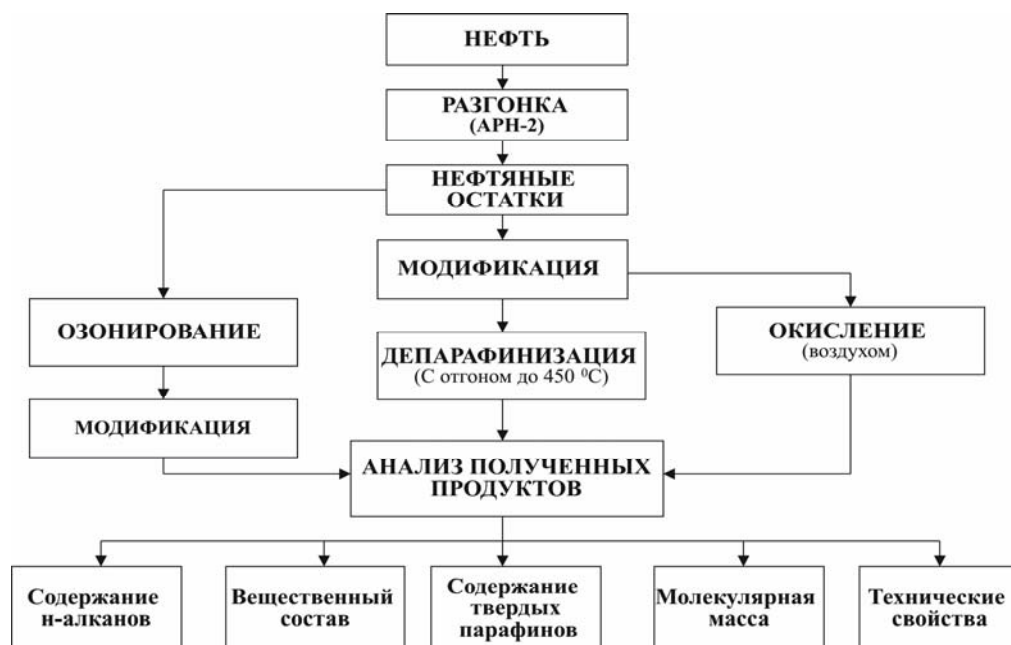


Рисунок 1 - Схема экспериментов по превращению высокопарафинистых нефтяных остатках в битумное сырье



**В третьей главе** обсуждены результаты исследований.

В первую очередь представлялось целесообразным расширить возможности получения битума из парафинистого сырья, вовлекая в процесс сам парафин, то есть, превращая алканы в более реакционно-способные соединения. Возможности такой модификации алканов были изучены на модельном парафине.

Реакции проводили в смеси парафина и активаторов с добавлением серы и азотистых соединений – мочевины и неозона-Д (фенил-β-нафтиламина).

В таблице 2 представлены изменения концентрации н-алканов в модельном парафине в зависимости от условий окисления.

Таблица 2 - Условия модификации, состав модельного парафина и продуктов его превращения

| Опыт | Инициатор-активатор                          | Окислитель     | Количество, % мас. |            | Условия реакции |          | Снижение количества н-алканов, % | Содержание смол, % мас. | Молекулярная масса |
|------|--|----------------|--------------------|------------|-----------------|----------|----------------------------------|-------------------------|--------------------|
|      |  |                | инициатора         | окислителя | Т, °С           | Время, ч |                                  |                         |                    |
| 1    | Без инициатора                               | -              | -                  | -          | 200             | 6.0      | 0.0                              | Отс.                    | 500                |
| 2    | Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>            | S              | 1.0                | 1.0        | 200             | 13.0     | 20.4                             | 2.6                     | -                  |
| 3    | Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>         | S              | 1.0                | 1.0        | 200             | 15.0     | 46.0                             | 8.4                     | -                  |
| 4    | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | -              | 3.5                | -          | 200             | 14.0     | 45.9                             | 2.5                     | 420                |
| 5    | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | S              | 1.0                | 3.0        | 170             | 10.5     | 49.2                             | 8.0                     | 330                |
| 6    | Без инициатора                               | S              | -                  | 3.0        | 170             | 8.0      | 0                                | Отс.                    | 500                |
| 7    | Без инициатора                               | O <sub>2</sub> | -                  | 3 л/мин    | 170             | 6.0      | 3.7                              | 4.5                     | -                  |
| 8    | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | O <sub>2</sub> | 1.0                | 3 л/мин    | 250             | 6.0      | 63.2                             | 15.0                    | -                  |

Как видно из приведенных данных, при окислении модельного парафина в отсутствие инициатора-активатора (холостой опыт 1) содержание в нем н-алканов не изменяется. С наиболее селективным инициатором - азотнокислой ртутью - в присутствии серы реагирует всего лишь - 20.4 % н-алканов, при этом смолисто-асфальтеновых веществ образуется в 3 раза меньше, чем при добавке менее селективного персульфата калия.

В отсутствие инициатора реакция парафинов с серой не протекает (опыт 6). Проведение процесса при добавлении инициатора (опыты 3-5) приводит к снижению содержания н-алканов практически вдвое, к уменьшению молекулярной массы продукта, и образованию смолистых веществ. Уменьшение молекулярной массы

продукта реакции происходит за счет образования радикалов преимущественно по третичным и вторичным атомам углерода, что приводит к разрыву длинных углеводородных цепей.

Как видно из опыта 5, содержание н-алканов после модификации серой в присутствии инициатора-активатора уменьшается на 49,8 мас. % и образуется значительное количество (8 %) смолистых веществ. Средняя молекулярная масса остатка при этом уменьшается до 330 а.е.м.

Уксуснокислый марганец (опыт 3) и персульфат калия (опыт 5)- почти одинаково взаимодействуют с алканами, в результате реакции в обоих случаях образуются практически одинаковые количества (8 % масс.) смолистых веществ.

Таким образом, в углеводородных средах с испытанными инициаторами - активаторами проходят реакции превращения н-алканов и присоединения образующих радикалов, соли инициируют и ускоряют протекание реакции.

Это позволяет утверждать, что в углеводородной среде алканы можно вовлечь в реакции модификации и окисления в присутствии инициаторов-активаторов по радикальному механизму.

Полученный продукт модификации в присутствии персульфата-калия с серой характеризуется общей формулой  $C_{33}H_{63}SO_{1,5}$ . Наличие полос поглощения 1300, 1050  $cm^{-1}$  в ИК спектрах этой фракции указало на наличие сульфонов, сульфонатов и сульфоксидов.

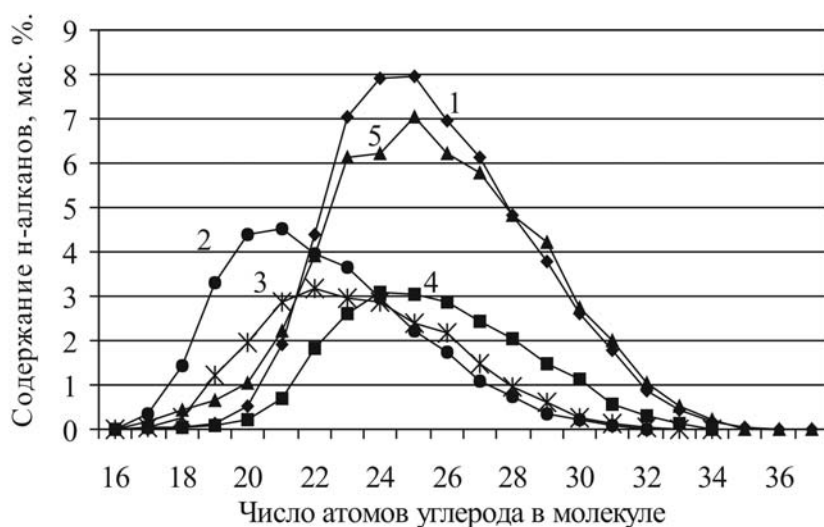
Кроме того, присутствуют карбонильные соединения (полосы поглощения 1790, 1780  $cm^{-1}$ ) типа кетонов и кислот. Изменения соотношений интенсивностей полос поглощения 1380  $cm^{-1}$  и 1470  $cm^{-1}$ , соответствующих колебаниям  $CH_2$ - и  $CH_3$ - групп соответственно, указывают, что в результате реакции сокращается средняя длина неразветвленных участков алкановых цепей. По данным ПМР спектроскопии исходный парафин содержит 88,2 % протонов в группах  $CH_2$  и 11,8 % - в группах  $CH_3$ . После реакции и отделения не прореагировавших компонентов парафина содержание протонов в  $CH_3$ -группах составило 18,2,  $CH_2$  – 49,2,  $CH$  – 21,4 и связанных с другими атомами – 11,2 %.

Таким образом, в углеводородной среде в присутствии активаторов н-алканы окисляются.

Как видно из молекулярно-массового распределения н-алканов (рис. 2) в

исходном парафине и продуктах его модификации, содержание н-алканов уменьшается после окисления с активатором (кривая 4). Реакция модификации с активатором и серой значительно уменьшает количество н-алканов и приводит к образованию соединений с меньшей массой, особенно в присутствии серы (низкотемпературный крекинг) (кривая 3). При проведении модификации в присутствии персульфата калия ( $K_2S_2O_8$ ) количество н-алканов уменьшается наиболее существенно (кривая 2).

Известно, что азотистые соединения улучшают адгезионные свойства битумов, они являются реакционно-способными соединениями, могущими



1 - исходный парафин, 2 - после модификации (3 %  $K_2S_2O_8$ , 200 °C, 12ч), 3 - после модификации (1%  $K_2S_2O_8$ , 3 % S, 170 °C, 10,5ч), 4 - после окисления (1%  $K_2S_2O_8$ , 1 % S, 250 °C, 6ч), 5 - после окисления (без катализатора и серы).

Рисунок 2 – Молекулярно-массовое распределение н-алканов в модельном парафине и продуктах его модификации

участвовать в реакциях с углеводородами.

Модификацию алканов проводили в присутствии активатора с добавлением азотистых соединений в условиях, приведенных в табл. 2. В качестве азотистых соединений были выбраны неозон-Д и карбамид, в которых азот имеет аминный или амидный характер соответственно.

После термообработки парафина в присутствии неозона-Д и карбамида, содержание н-алканов удаётся уменьшить лишь на 14 и 3 % мас. соответственно. Очевидно, что степень превращения н-алканов в присутствии азотистых соединений значительно ниже, чем в присутствии серы.

Полосы поглощения при 3600, 1600, 1300, 1120, 1080, 1020  $m^{-1}$  в ИК спектрах продуктов реакции указывают на присутствие азотистых соединений в конечном продукте.

Таким образом, н-алканы, содержащиеся в образце технического твердого парафина, в углеводородных средах присутствии активаторов расщепляются, на

что указывает уменьшение молекулярной массы, образующиеся низкомолекулярные продукты вступают в реакции присоединения, вследствие чего сокращается длина неразветвленных участков алкановых цепей, синтезируются новые азот-, серу- и кислород содержащие соединения. Полученные результаты позволили предположить, что в таких же условиях n-алканы высококипящих остатков парафинистых нефтей будут вступать в реакции подобно n-алканам технического парафина.

Нефтяные остатки модифицировали в тех же условиях, что и модельный парафин. В таблице 3 приведены условия реакций и вещественный состав исходных и модифицированных остатков монгольских нефтей.

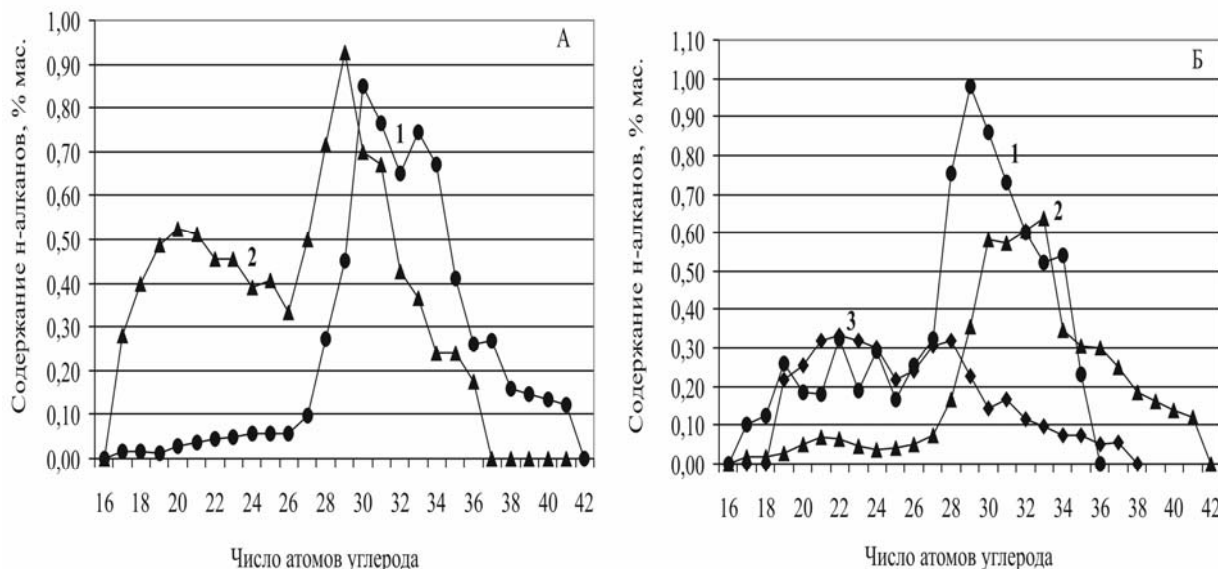
Таблица 3 - Условия реакций и групповой состав исходных и модифицированных остатков монгольских нефтей

| Остатки нефти | Инициатор-активатор                          | Условия реакции |          | Содержание, % мас. |      |             |                   |           |                              |
|---------------|--|-----------------|----------|--------------------|------|-------------|-------------------|-----------|------------------------------|
|               |  | T, °C           | время, ч | масел              | смол | асфальтенов | твердых парафинов | n-алканов | фракций до 450 °C в продукте |
| Тамсагбулаг   | Исходный                                     |                 | -        | 83.8               | 14.0 | 2.2         | 21.5              | 6.42      | -                            |
|               | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 250             | 15       | 80.9               | 12.8 | 4.3         | 15.0              | Отс.      | 50.4                         |
|               | Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>         | 250             | 17       | 79.8               | 13.3 | 6.9         | 14.2              | Отс.      | 12.2                         |
| Зуунбаян      | Исходный                                     |                 | -        | 72.5               | 26.8 | 0.8         | 25.1              | 5.64      | -                            |
|               | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 250             | 16       | 68.5               | 21.8 | 2.0         | 19.3              | 2.17      | 16.6                         |
|               | Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>         | 250             | 14       | 68.8               | 22.7 | 8.5         | 19.4              | 2.15      | 47.7                         |

В полученных продуктах модификации остатков нефтей, выкипающих выше 450 °C, появляются низкокипящие фракции с началом кипения 90 °C. Прямой перегонкой были отобраны фракции, выкипающие до 200 °C, и перегонкой под вакуумом – фракции выкипающие от 200 °C до 450 °C. В результате деструкции нефтяных остатков образуется до 50 % мас. фракций 90 - 450 °C. В более тяжелой фракции тамсагбулагской нефти n-алканы отсутствуют, а в случае зуунбаянской нефти их количество снижается на 60 % мас. Количество твердых парафинов, вымораживаемых из обеих остаточных фракций, уменьшается на 25-30 % мас. В ходе реакции претерпевают изменения и соединения, входящие в состав смол – их

количество снижается. Смолы, содержащиеся в остатках, конденсируются, и увеличивается содержание нерастворимых в гексане высокополярных веществ.

На рис. 3 показаны молекулярно-массовые распределения n-алканов в исходных нефтяных остатках, и полученных из них продуктах.



*A – Тамсагбулаг, Б – Зуунбаян : 1 – исходные нефтяные остатки, 2 – остатки после модификации в присутствии 1 %  $Mn(CH_3COO)_2$ , 3 – остатки после отгона фракций до  $450\text{ }^{\circ}C$*

Рисунок 3 - Молекулярно-массовое распределение n-алканов в нефтяных остатках и полученных продуктах

В исходных нефтяных остатках содержатся n-алканы (кривые 1) с числом атомов углерода с 16 по 42. После модификации нефтяных остатков тамсагбулагской и зуунбаянской нефтей суммарное содержание n-алканов повышается на 16 % и 3 % соответственно за счет образования низкомолекулярных углеводородов.

Проведенные исследования показали, что в условиях реакции алканы состава  $C_{25}$ -  $C_{42}$  распадаются с образованием соединений с меньшим числом атомов углерода -  $C_{16}$ – 28.

Содержание n-алканов в остатке  $>450\text{ }^{\circ}C$  продуктов модификации уменьшается в 2 раза. Содержание твердых парафинов в тамсагбулагском и зуунбаянском остатках уменьшилось с 21,5 % до 14,5 % и с 25,1 % до 19,3 % соответственно. Деструкция n-алканов тамсагбулагского остатка происходит в большей мере, чем алканов зуунбаянского остатка. Это связано с тем, что в зуунбаянском остатке больше смол, чем в тамсагбулагском остатке, вязкость среды соответственно больше, и реакция в более вязкой среде идет медленнее.

Следует отметить, что различия во взаимодействии использованных в настоящей работе различных активаторов с одним и тем же остатком практически нет, т.е. механизмы действия обоих активаторов одинаковы, но результаты взаимодействия с разными остатками различаются существенно.

Таким образом, описанный способ позволяет снижать содержание твердых углеводородов в тяжелых нефтяных фракциях,  $>450\text{ }^{\circ}\text{C}$  в мягких условиях при атмосферном давлении и температурах не выше  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при этом н-алканы превращаются в более низкомолекулярные соединения, выкипающие в пределах от  $90$  до  $450^{\circ}\text{C}$ .

Тяжелые н-алканы нефтяных остатков в присутствии активаторов подвергаются деструкции, и их можно полностью удалить вакуумной отгонкой, при этом увеличивается содержание смолисто-асфальтовых веществ

В таблице 4 приведены результаты озонирования Тамсагбулагского нефтяного остатка.

Таблица 4 - Условие реакции и групповой состав продукта после озонирования остатка и его последующей модификации в присутствии ацетата марганца

| Эксперименты                        | Условие реакции       |          |  | Содержание, % мас. |      |             |           |  |
|-------------------------------------|-----------------------|----------|--|--------------------|------|-------------|-----------|--|
|                                     | Т, $^{\circ}\text{C}$ | Время, ч | Расход реагента                                  | масел              | смол | асфальтенов | н-алканов | фракций до $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| Исходный остаток                    | -                     | -        | -  | 84.0               | 14.0 | 2.2         | 6.4       | -  |
| Озонирование                        | 80                    | 0.5      | 20 г/кг  | 73.9               | 20.3 | 4.4         | 2.6       | 9.7                                      |
| Модификация озонированного продукта | 220                   | 12       | 1 % мас.<br>$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | 75.5               | 18.1 | 6.8         | 2.6       | -  |

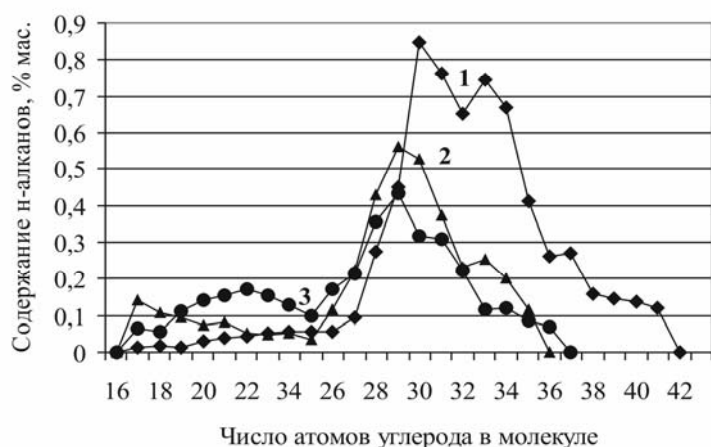
Как видно из приведенных данных содержание н-алканов (6.4 мас. %) после отгона образовавшихся фракций до  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  уменьшилось до 2,6 % мас. т.е. в 2,5 раза. После озонирования количество высокополярных нерастворимых в гексане веществ увеличивается в 2 раза, но содержание смол несколько уменьшается.

При озонировании парафинистого нефтяного остатка, наряду с электрофильным связыванием озона наиболее реакционноспособными соединениями, идут медленные побочные радикально-цепные окислительные реакции. Происходит отрыв атомов водорода и образование пероксидных радикалов, которые подвергаются дальнейшему распаду с генерацией новых радикалов и разнообразных молекулярных продуктов.

На рис. 4 представлены молекулярно-массовые распределения n-алканов после озонлиза и отгона легких фракций, видно, что средняя молекулярная масса парафинов уменьшается, а после модификации с уксуснокислым марганцем появляются более низкокипящие алканы.

После озонирования и термообработки нефтяного остатка уменьшается количество высокомолекулярных n-алканов с числом атомов углерода  $C_{32-42}$ . После модификации озонированного продукта в присутствии солей металлов происходит деструкция n-алканов, в результате образуются низкомолекулярные алканы  $C_{19-C_{35}}$ .

После модификации озонированного продукта содержание нерастворимых в гексане веществ увеличивается почти в 3 раза, но уменьшается содержание



1 – исходный остаток тамсагбулагской нефти, 2 – после озонирования, 3 – после модификации озонированного продукта

Рисунок 4 - Молекулярно-массовое распределение n-алканов исходного нефтяного остатка и после озонлиза и модификации озонированного продукта

изучено влияние добавления серы и повышения температуры на процесс окисления нефтяных остатков (таблица 5).

При получении битумов нефтяные остатки окисляли продувкой воздуха (расход - 3 л/мин в течение 4 час) в присутствии 1 %  $K_2S_2O_8$  с добавлением 3 % серы и без серы при температурах 190 и 250 °С.

Как видно из приведенных данных, повышение температуры при окислении нефтяных остатков в присутствии активатора ( $K_2S_2O_8$ ) без серы уменьшает содержание n-алканов вдвое больше. При добавлении серы в нефтяные остатки содержание n-алканов в полученных продуктах уменьшается на величину, втрое

растворимых в нем смол.

Это подтверждает, что из молекул смол образуются асфальтено-подобные полярные соединения.

Полученные результаты озонирования нефтяных остатков свидетельствуют о том, что этим способом

можно увеличить суммарное содержание смолистых веществ, и уменьшить содержание n-алканов.

Было

изучено влияние добавления серы и повышения температуры на процесс окисления нефтяных остатков (таблица 5).

При получении битумов нефтяные остатки окисляли продувкой воздуха (расход - 3 л/мин в течение 4 час) в присутствии 1 %  $K_2S_2O_8$  с добавлением 3 % серы и без серы при температурах 190 и 250 °С.

Как видно из приведенных данных, повышение температуры при окислении нефтяных остатков в присутствии активатора ( $K_2S_2O_8$ ) без серы уменьшает содержание n-алканов вдвое больше. При добавлении серы в нефтяные остатки содержание n-алканов в полученных продуктах уменьшается на величину, втрое

большую, чем при окислении без серы. После окисления остатков тамсагбулагской и зуунбаянской нефтей в присутствии инициатора с добавлением серы при 190 °С содержание н-алканов уменьшается на 33 и 20,2 % мас., а при 250 °С на 56,3 и 39,7 % мас. соответственно.

Таблица 5 – Изменение группового состава и физико-химических характеристик нефтяных остатков после окисления при разных температурах и добавлении серы

| Наименование показателей                 | Значения для   |         |          |         |   |         |          |         |
|--|--|---------|----------|---------|---|---------|----------|---------|
|  | остатка тамсагбулагской нефти после окисления при T °С |         |          |         | остатка зуунбаянской нефти после окисления при T °С |         |          |         |
|  | 190 °С   |         | 250 °С   |         | 190 °С  |         | 250 °С   |         |
|  | без серы   | с серой | без серы | с серой | без серы  | с серой | без серы | с серой |
| Содержание, % мас.:                      |  |         |          |         |   |         |          |         |
| масел                                    | 81.3   | 75.7    | 75.4     | 60.1    | 70.5  | 65.1    | 68.5     | 62.3    |
| смола                                    | 14.5   | 15.9    | 15.5     | 24.7    | 28.3  | 32.7    | 29.5     | 35.3    |
| асфальтенов                              | 4.5  | 8.4     | 7.6      | 14.4    | 1.5   | 2.2     | 1.9      | 2.6     |
| н-алканов                                | 5.8  | 4.3     | 5.2      | 2.8     | 4.9   | 4.5     | 4.8      | 3.4     |
| Технические свойства:                    |  |         |          |         |   |         |          |         |
| температура размягчения (КиШ), °С        | 44   | 47      | 44       | 50      | 47  | 50.1    | 47       | 52.5    |
| глубина проникновения иглы при 25 °С, мм | 220  | 200     | 220      | 174     | 180   | 170     | 180      | 75      |
| дуктильность, при 25 °С, см              | -  | 0       | -        | 5       | -   | 5       | -        | 7       |
| индекс пенетрации                        | -  | 1.2     | -        | 1.4     | -   | 1.4     | -        | 0.2     |

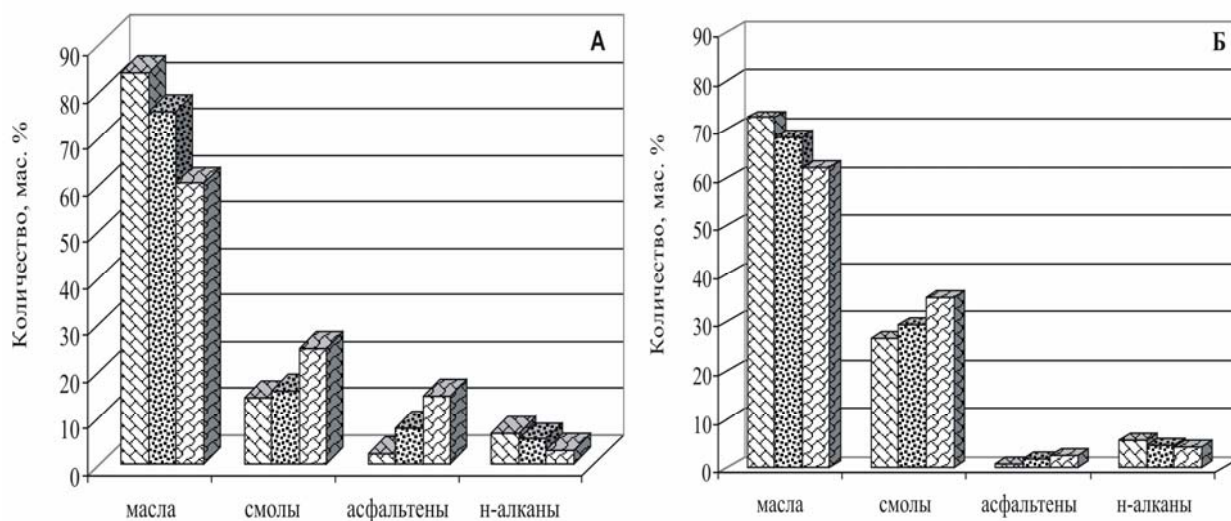
Видно, что при 190 °С процесс модификации проходит менее эффективно. При модификации при 250 °С значительно меняется состав остатков, интенсивнее идут процессы превращения парафиновых углеводородов и образования смолистых веществ.

На рис. 5 представлено изменение вещественного состава нефтяных остатков после окисления. После окисления остатков тамсагбулагской и зуунбаянской нефтей в присутствии серы при 250 °С содержание смолистых веществ увеличивается в 2,5 и 1,5 раза соответственно по сравнению с исходными остатками.

Из рисунка 5 видно, что доли углеводородов (масел, н-алканов) снижается, а содержание смолистых веществ в продуктах, полученных из тамсагбулагского остатка, растет более существенно, чем в случае зуунбаянского остатка. Это связано с большей вязкостью последнего из-за большего содержания в нем смол. Наиболее важными показателями качества нефтяных дорожных битумов являются пенетрация



и температура размягчения, определяющие консистенцию битума и области его применения. При увеличении доли смолисто-асфальтеновых веществ растет температура размягчения и уменьшается глубина проникновения иглы.

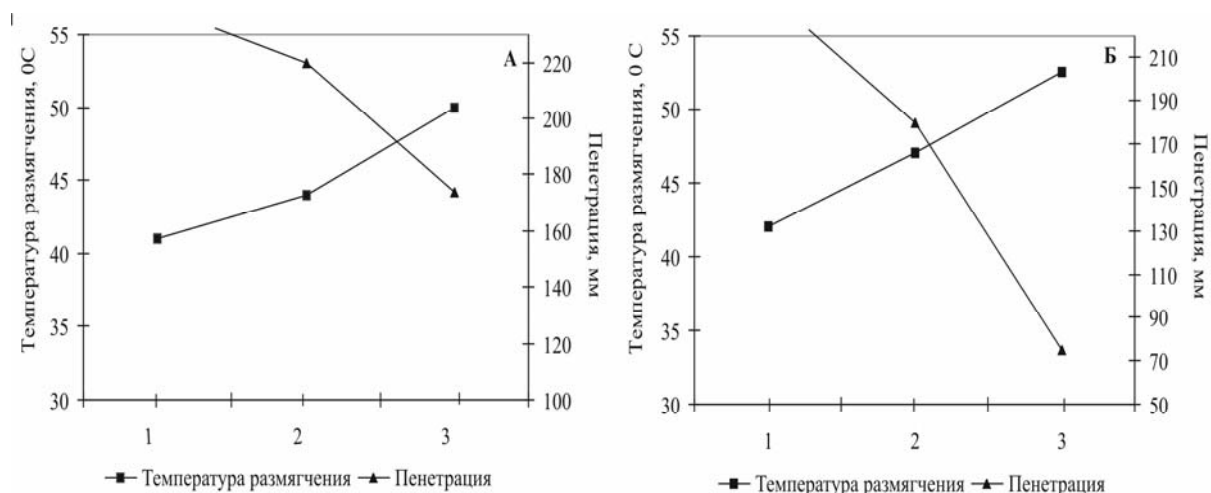


А - Тамсагбулаг, Б – Зуунбаян; - исходный остаток, - после окисления без добавления серы, - после окисления с добавлением серы

Условия: 250 °С, 4 часа, 1 % K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Рисунок 5 - Изменение вещественного состава нефтяных остатков после окисления с серой и без нее

Технические показатели продуктов, полученных окислением при 190 °С изменяются меньше из-за меньшей скорости их окисления по сравнению с реакцией при 250 °С (рис.6).



Остатки нефтей; А – Тамсагбулаг, Б – Зуунбаян, 1 исходный остаток, 2 – после окисления без серы, 3 – после окисления с серой

Рисунок 6 - Зависимость изменения технических свойств полученных продуктов от модификации и окисления при 250 °С

Видно, что после окисления нефтяных остатков с добавлением серы при 250

$^{\circ}\text{C}$ , температура размягчения тамсагбулагского остатка увеличивается с 41 до 50  $^{\circ}\text{C}$ , зуунбаянского с 42 до 52,5  $^{\circ}\text{C}$ , глубина проникновения иглы уменьшается с > 220 до 175, и 75 мм соответственно.

Эти изменения обусловлены уменьшением содержания масел и увеличением концентрации смолисто-асфальтовых веществ. Вводимая сера, распределяясь в смолистой части битума, которая играет роль пластификатора, увеличивая растяжимость от 0 до 7 см при 25  $^{\circ}\text{C}$ . После окисления зуунбаянского остатка показатель пенетрации уменьшается до 75 мм и резко повышается температура размягчения, т.е. структурно-механические свойства битумов улучшаются благодаря увеличению содержания смолистых веществ.

Таким образом, взаимодействие с элементной серой приводит к изменению качественных характеристик как дисперсионной среды, так и дисперсной фазы нефтяных остатков, что отражает пластифицирующее действие сернистых соединений на остатки.

Для получения кровельных битумов необходимо использовать сырье, содержащее достаточное количество парафино-нафтовых (масляных) углеводородов и меньше смол и асфальтенов. Поэтому в технологии получения кровельных битумов проводится специальная подготовка сырья с вовлечением масляных компонентов, например вакуумного газойля, который является ценным сырьем установок каталитического крекинга.

Высокое содержание парафино-нафтовых углеводородов в составе нефтяного остатка тамсагбулагской нефти позволило получить при их окислении кровельный битум.

При окислении осерненного тамсагбулагского остатка было получено вязущее, по характеристикам соответствующее требованиям ГОСТ 9548-74 на кровельный битум марки БНК-45/190. Для интенсификации процесса окисления в остатки добавляли элементную серу и торф, богатый азоторганическими соединениями.

Азот и кислородсодержащие компоненты торфа, как добавки, улучшающие адгезионные свойства битумов и ускоряющие окисление, известны в литературе. Важными для производства битумов являются азотсодержащие вещества, склонные к образованию ионных, донорно-акцепторных и водородных связей и входящие в

состав смолистых компонентов битумов и торфа. При увеличении количества гетероатомных соединений, в частности азотистых, битум становится более пластичным, повышается его растяжимость.

Модификацию нефтяных остатков проводили в присутствии  $K_2S_2O_8$ , кроме того, в реакционную смесь добавляли элементную серу и торф Орловского месторождения Томской области. Содержание азота в торфе составляет 0,65 % мас. причем азотистые компоненты имеют в основном аминный характер. Процесс модификации проводили в условиях ступенчатого повышения температуры реакции. На первой стадии модификацию остатков серой вели в присутствии 1 %  $K_2S_2O_8$  при 170 °С в течение 4 час. На второй стадии к сырью добавляли 2 % мас. торфа и нагревали смесь при 200 °С в течение 2-х часов. На последней стадии проводили окисление кислородом воздуха при 220°С в течение 1,5 час.

Как видно из полученных данных (табл. 6) при 170 °С углеводороды в остаточной фракции практически не осерняются, и содержание масел в продукте почти не изменяется.

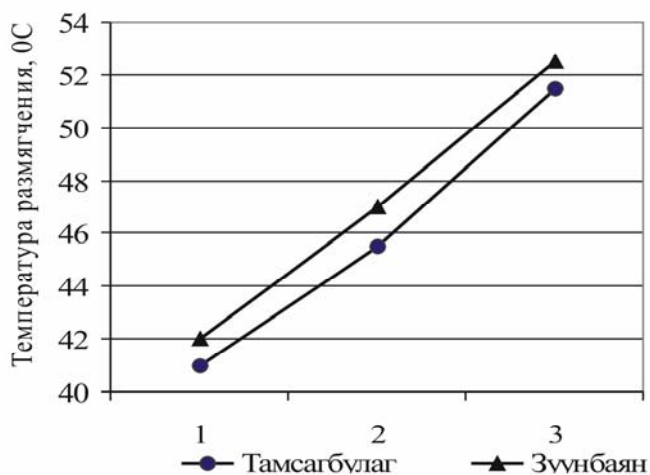
Таблица 6 – Физико-химические характеристики полученных продуктов после модификации в присутствии азотистых соединений

| Показатель                                   | Остаток нефти        |                 |                      |                 |
|--|----------------------|-----------------|----------------------|-----------------|
|  | Тамсагбулаг          |                 | Зуунбаян             |                 |
|  | после термообработки | после окисления | после термообработки | после окисления |
| Содержание, % мас.:                          |                      |                 |                      |                 |
| асфальтенов                                  | 6.5                  | 15.19           | 1.57                 | 9.92            |
| смола  | 16.2                 | 17.44           | 26.4                 | 29.59           |
| масел (углеводородов)                        | 78.0                 | 67.5            | 72.0                 | 60.53           |
| твердых парафинов                            | -                    | 18.22           | -                    | 16.9            |
| н-алканов                                    | 2.5                  | отс.            | 2.3                  | отс.            |
| Технические свойства:                        |                      |                 |                      |                 |
| -температура размягчения по методу К и Ш, °С | 45.5                 | 51.5            | 47.0                 | 52.5            |
| -глубина проникновения иглы при 25 °С, мм    | >220                 | 140             | >220                 | 75              |
| -растяжимость, при 25 °С см                  | 0                    | 5               | 0                    | 7               |
| -индекс пенетрации                           | -                    | 1.6             | -                    | 0.2             |

В процессе модификации при 220 °С в присутствии торфа насыщенные углеводороды, и в том числе твердые парафины превращаются в кислород-, серу- и азотсодержащие соединения, которые переходят в состав смолистых веществ.

После окисления остатков тамсагбулагской и зуунбаянской нефтей содержа-

ние в них смолистых соединений повышается соответственно в 2 и 1,5 раза, а количество твердого парафина уменьшается на 14,5 и 28,7 % соответственно. n-Алканы в обоих остатках, окисленных в присутствии активатора, серы и азотистых соединений отсутствуют. Это подтверждает, что торф как поставщик азотистых соединений способствует интенсификации процесса окисления остатков.



*1 – исходный остаток, 2 – после осернения и термолиза после добавления торфа, 3 – после окисления продукта после введения торфа*

Рисунок 7 - Зависимость изменения температуры размягчения полученных продуктов от условий модификации

На рисунке 7 показана зависимость изменения температуры размягчения полученных продуктов от условий модификации.

С ростом температуры окисления температура размягчения остатков повышается, причем зависимость температуры размягчения от температуры окисления носит линейный характер, наблюдается тенденция к резкому снижению показателя пенетрации, т.е.

структурно-механические свойства битумов улучшаются благодаря увеличению содержания в нем смолистых веществ.

После первой стадии модификации нефтяных остатков температура проникновения иглы не изменяется, это связано с тем, что практически не меняется содержание масел в продуктах.

Выполненные исследования показали принципиальную возможность перевода компонентов нефтяных остатков, в том числе парафинов, в серу - и кислородсодержащие соединения, т.е. увеличения количества смолистых веществ в битумах.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что в углеводородной среде при температурах 170-200 °С и атмосферном давлении n-алканы в присутствии активаторов способны вступать в реакцию с серой.

2. Подобраны реагенты –  $K_2S_2O_8$ ,  $Mn(CH_3COO)_2$  и условия термического воздействия, при которых происходит модификация компонентов нефтяных остатков и количество n-алканов в них снижается в 1.5-2 раза.
3. Установлено, что природа используемого при модификации активатора практически не влияет на общую направленность реакции преобразования n-алканов.
4. Показано, что при модификации n-алканов предложенными активаторами происходит деструкция присутствующих в нефтяных остатках n-алканов с образованием более низкомолекулярных углеводородов. После отгона фракций, выкипающих до  $450\text{ }^{\circ}C$ , получается продукт, содержащий вдвое меньше твердых парафинов, чем исходный остаток.
5. Описанный способ позволяет полностью удалить n-алканы из нефтяных остатков, получая дополнительно до 50 % дистиллятных фракций  $90-450\text{ }^{\circ}C$ .
6. Установлено, что при  $190-250\text{ }^{\circ}C$  в присутствии элементной серы и компонентов торфа идут превращения углеводородов нефтяных остатков, в результате увеличивается в них количество смол и асфальтеноподобных веществ и уменьшается содержание масел.

**Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Ширчин Б., Хонгорзул Б., Хулан Б., Бембель В.М., Головки А.К. Способ модификации парафинов. // Патент РФ №2313519, приоритет 22.08.2005, ФГУ 2007.12.27.
2. Хулан Б., Бембель В.М., Головки А.К., Ширчин Б. О возможности модификации n-алканов тяжелых остатков парафинистых нефтей // Нефтепереработка и нефтехимия, 2007. - №1, - с. 23-27.
3. Хулан Б., Бембель В.М., Головки А.К., Ширчин Б. Депарафинизация тяжелых фракций высокопарафинистых нефтей // Нефтепереработка и нефтехимия, 2007. - №7.
4. Хулан Б., Бембель В.М., Головки А.К., Ширчин Б. Studies on the possibility of producing road bitumen from high paraffin crude oil by modification of n-alkanes // Annual Scientific Reports, ICST (Монголия), 2007. - № 7(33), - с. 57-61.
5. Хулан Б., Бембель В.М., Головки А.К., Ширчин Б. Изучение возможности

- получения дорожных битумов из высокопарафинистых монгольских нефтей // Scientific reports of MAN, Улан-Батор, 2006. - №4 (182), - с. 69-78.
6. Хулан Б., Бембель В.М., Головки А.К., Ширчин Б. Подготовка остатков монгольских нефтей для получения битумов // Сборник научных трудов «Нетрадиционные способы переработки органического сырья», Монголия, Улан-Батор, 2007. - с. 45-54.
  7. Хулан Б., Бембель В.М., Головки А.К., Ширчин Б. Модификация n-алканов остатков высокопарафинистых нефтей для получения битумов // Материалы III международных научных Надировских чтений «Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса», Алматы-Шымкент, 2005. - с. 226-231.
  8. Khulan B., Bembel V.M., Golovko A.K., Shirchin B. Reaction of n-alkanes in the presence of activation – catalysts // Abstract of “233 nd ACS National Meeting”, Chicago, IL, USA. March 26-30, 2007. - №52 (1), - p.111-114.
  9. Хулан Б., Бембель В.М., Головки А.К., Ширчин Б. Химическая модификация n-алканов в углеводородных средах // VI Международная конференция, «Химия нефти и газа», Томск. 5-9 сентября 2006. – Томск, - с. 153-156.
  10. Хулан Б., Бембель В.М., Головки А.К., Ширчин Б. IV Всероссийская научная молодежная конференция «Под знаком Σ», посвященная 50-летию Сибирского отделения РАН, Омск, 29-31 мая 2007. – Омск, - с. 82-83.

*Автор искренне благодарит сотрудников лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений Института химии нефти СО РАН за помощь при выполнении исследований.*

*Выражаю большую благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору А.К. Головки за постоянную поддержку и ценные советы и В.М. Бембель за неоценимую помощь в проведении экспериментальной работы.*