

Е. Онгарбаев
 Е. Иманбаев
 Е. Тилеуберди
 Е. Акказин
 А. Головко
 З. Мансуров

ОЗОНИРОВАНИЕ ПРИРОДНОГО БИТУМА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «МУНАЙЛЫ МОЛА»

зенының результаты исследования взаимодействия озона-кислородной смеси в реакторе барботажного типа с при-
 тумом месторождения «Мунайлы мола». Установлено, что предварительная обработка битума месторождения
 «Мола» озоном (6 г/кг битума) с последующим крекингом приводит к существенному уменьшению коксообразования,
 значительных количеств жидких продуктов крекинга (более 97 %) с меньшим содержанием смол (на 20,5 мас. %).

тект қоспасының барботажеды типті реакторда «Мунайлы мола» кен орнының табиги битумымен әрекеттесуін
 аттыжелері көлтірілген. Озондау онімдерінің физика-химиялық көрсеткіштерінің өзгерістері табылды. «Мунайлы
 мола» орнының битумын озонмен (6 г/кг битум) алдын-ала өндеп, сосын крекинг откізу кокс түзілуін айтартықтай азай-
 шыратады.

*Results of studies of the interaction of ozone-oxygen mixture in a bubbling type reactor with natural bitumen of the Munaily Mola
 deposit are presented. It is found that pretreatment Munaily Mola bitumen ozone (6 g/kg of bitumen), followed by cracking results in a
 reduction of coke formation, obtaining significant quantities of liquid cracking products (over 97 %) with a lower resin content
 (%).*

сящее время исследователями уделяется большое внимание процессам переработки нефтяных остатков, в частности окислению для получения дорожных битумов из перспективных путей совершенствования технологии тяжелых нефтяных остатков является использование окисляющего агента озона.

ование нефтяного сырья впервые предложено ученым Института химии нефти СО РАН в 1978 году и получило последующие годы [2]. Было установлено, что озон не реагирует с нефтяными алифатическими углеводородами, но чрезвычайно быстро взаимодействует с сернистыми соединениями [3]. Озонировать можно сырью тяжелую нефть, но и остаточные продукты нефти (мазут, гудрон, вакуумные нефтяные остат-

ки), тем самым последующим крекингом повышая удельный выход целевых продуктов из нефти [4].

В настоящее время применение озоновых технологий широко используется в процессах очистки питьевой и сточных воды. В процессах нефтепереработки озон до сих пор не применяется. В связи с созданием компактных и экономичных промышленных генераторов озона нового поколения, позволяющих в 4-5 раз снизить удельные энергозатраты [5], возможность практического использования озона в процессах каталитического окисления тяжелых нефтяных остатков не представляется проблематичной.

Целью данной работы являлось изучение воздействия озона-кислородной смеси на природный битум месторождения «Мунайлы мола» Республики Казахстан.

Наработка необходимого количества битума проводилась методом экстракции. В аппарат Сокслета загружалась навеска нефтебитуминозной породы, экстракцию проводили с использованием хлороформа – для обеспечения полноты выделения компонентов природных битумов. Далее хлороформ отгоняли, полученный битум сушили в вакуумном сушильном шкафу до постоянного веса выделенной массы органического вещества. Полноту удаления растворителя дополнительно подтверждали методом ИК-спектроскопии по отсутствию полосы при 1200 см^{-1} . Средний выход битума месторождения «Мунайлы мола» составил 13,5 мас. %.

Для проведения процесса озонирования была спроектирована и изготовлена установка для окисления углеводородного сырья озона-кислородной смесью. Обработка озона-кислородной смесью исходного сырья на лабораторной установке, оснащенной реактором барботажного типа, осуществлялась при объемной скорости подачи газовой смеси $31,15 \text{ дм}^3/\text{ч}$. Сжатый кислород из баллона через редуктор давления и игольчатый вентиль подавался в систему осушки и очистки газа, включавшую поглотители с серной кислотой и активированным силикагелем, и затем через ротаметр в генератор озона, представляющий собой батарею из 12 трубок Бертло, питающихся параллельно переменным напряжением 14 кВ от повышающего трансформатора. Полученную озона-кислородную смесь, содержащую 3,66 г/л O_3 , подавали в реактор, где барботировали сквозь слой сырья. Высота реактора – 350 миллиметров, внутренний диаметр – 20 миллиметров. Внизу реактора встроен фильтр Шотта, который создавал поток мелких пузырьков для увеличения контакта газовой фазы с жидкостью и способствовал интенсивному их барботажу через слой жидкости. Таким образом, несмотря на то, что реакция гетерофазная (газ–жидкость), геометрия реактора позволяла добиться очень развитой поверхности разделения фаз, что приводит к полному поглощению озона в эксперименте.

Отработанный газ поступал в анализатор озона. Масса сырья, загружавшегося в реактор, составляла 20 граммов, время проскачивания пузырьков газа сквозь слой (время контакта фаз) – около 1 секунды. Для достижения требуемого количества поглощенного озона (1-15 г/кг образца) варьировалось время окисления озона-кислородной смесью.

Контроль количества поглощенного озона осуществлялся на приборе «Циклон 5.11». Суть метода заключается в избирательном поглощении озоном УФ-излучения с длиной волнами 254 нм. Вследствие высокой вязкости исходных образцов озонирование битума проводили при температуре 90 °C.

Элементный анализ объектов исследования устанавливали на CHNS анализаторе Vario EL Cube.

Для оценки фракционного состава образцов нефти и природных битумов использовали термогравиметрический метод анализа (ТГА), который проводили на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия), позволяющем фиксировать изменения массы образца аналитической пробы с повышением температуры в процессе нагрева до 350 °C со скоростью 10 °C/мин. При температурах до 350 °C погрешность метода для подобных объектов составляет не более 2 %, что позволяет применять этот способ для оценки фракционного состава продуктов крекинга.

Асфальтены получали осаждением н-гексана 40-кратного объема. Деасфальтенизованные образцы наносили на силикагель АСК, после чего последовательно экстрагировали в аппарате Сокслета на углеводородные компоненты (масла) н-гексаном и смолы, выделяемые смесью бензол : этанол (1 : 1 по объему).

ИК-спектры исходного сырья и продуктов озонирования снимали на спектрометре InfraLum FT-801. Интенсивность полос поглощения в спектрах оценивали по максимумам пиков,

при определении положения фоновых линий учтывая наложение соседних полос.

Для оценки влияния озонирования на физико-химические характеристики битума месторождения «Мунайлы мола» определены следующие показатели: плотность, температура размягчения по КИШ, содержание смолисто-асфальтеновых компонентов и серы. Был проанализирован исходный продукт обработки максимально возможным количеством озона (35 г/кг битума), жидкий продукт крекинга (450 °C, 60 мин) и озонированного битума. Результаты представлены в таблице 2.

Озонирование битума приводит к незначительному снижению плотности, термообработка продуктов озона не позволяет существенно снизить плотность жидкого продукта крекинга. Температура размягчения продуктов озона снижается по сравнению с исходным битумом, продукты крекинга представляют собой жидкость при стандартных температурах. Содержание серы в озонированном битуме снижается с 20 мас. %, крекинга продуктов озонации приводит к снижению содержания серы более чем в два раза по сравнению с исходным значением. Существенно меняется в озонированной групповой состав битума: увеличивается содержание асфальтенов и уменьшается содержание силикагеля. Это объясняется глубоким окислением компонентов битума (преимущественно смол), соосажджающихся с силикагелем под действием неполярных растворителей (н-гексаном).

Предварительные эксперименты по оценке озона-кислородной смесью битума месторождения «Мунайлы мола» на физико-химические показатели продуктов озонации были выполнены при расходе озона-кислородной смесью 35 г/кг битума. Состав продуктов крекинга озонации (450 °C, 60 мин, табл. 2) существенно отличается от исходного битума и продуктов термокрекинга. При этом количество масел в жидких продуктах (на 14 % больше, чем в исходном битуме), содержание серы уменьшается на 20 %, асфальтенов – увеличивается на 10 %, суммарное количество газа и кокса не превышает 10 %.

Анализ фракционного состава продуктов крекинга (табл. 3) показал, что во всех экспериментах при достижении температуры начала кипения по сравнению с исходным битумом. Максимальный прирост содержания фракций установлен в продуктах термокрекинга и продуктов озонации битума: содержание фракций 200-360 – на 10 %, следует отметить, что жидкие продукты крекинга озонации битума содержат значительно больше газоэлевеновых дистиллятов, чем продукты термокрекинга.

Для выявления зависимости состава продуктов озонации и последующего крекинга битума от количества поглощенного озона были наработаны образцы с различной степенью окисления (6,1-35 г озона/кг битума). Установлено, что с увеличением глубины озонирования незначительно возрастает содержание масел, количество серы в маслах уменьшается вчетверть, вероятно вследствие больших скоростей окисления серосодержащих соединений по сравнению с природными аналогами и попаданию высокополярных соединений в состав смол. На 40 % уменьшается содержание смол, продукты глубокого окисления которых, находящиеся в гексане, увеличиваются в 6,5 раза по сравнению с продуктами озонации.

В составе продуктов крекинга с увеличением количества озона растут выходы газа (до 10 %) и кокса (до 10 %). Количество масел проходит через экстремум (при 10-15 г озона/кг битума), содержание серы в маслах в этих условиях уменьшается, что свидетельствует о термодеструкции продуктов озонации серосодержащих компонентов масел и о снижении их количества.

Таблица 1

Технические характеристики исследуемых образцов

Показатели	Исходный битум	Озонированный битум	Продукт крекинга озонированного битума
при 20 °C, кг/м³	1018,7	1017,5	951,4
а размягчения, °C	46	35	жидкий
асфальтенов, мас. %	6,05	26,39	7
смол силикагелевых, мас. %	46,37	27,81	10,68
общей серы, мас. %	1,018	0,8015	0,44

Таблица 2

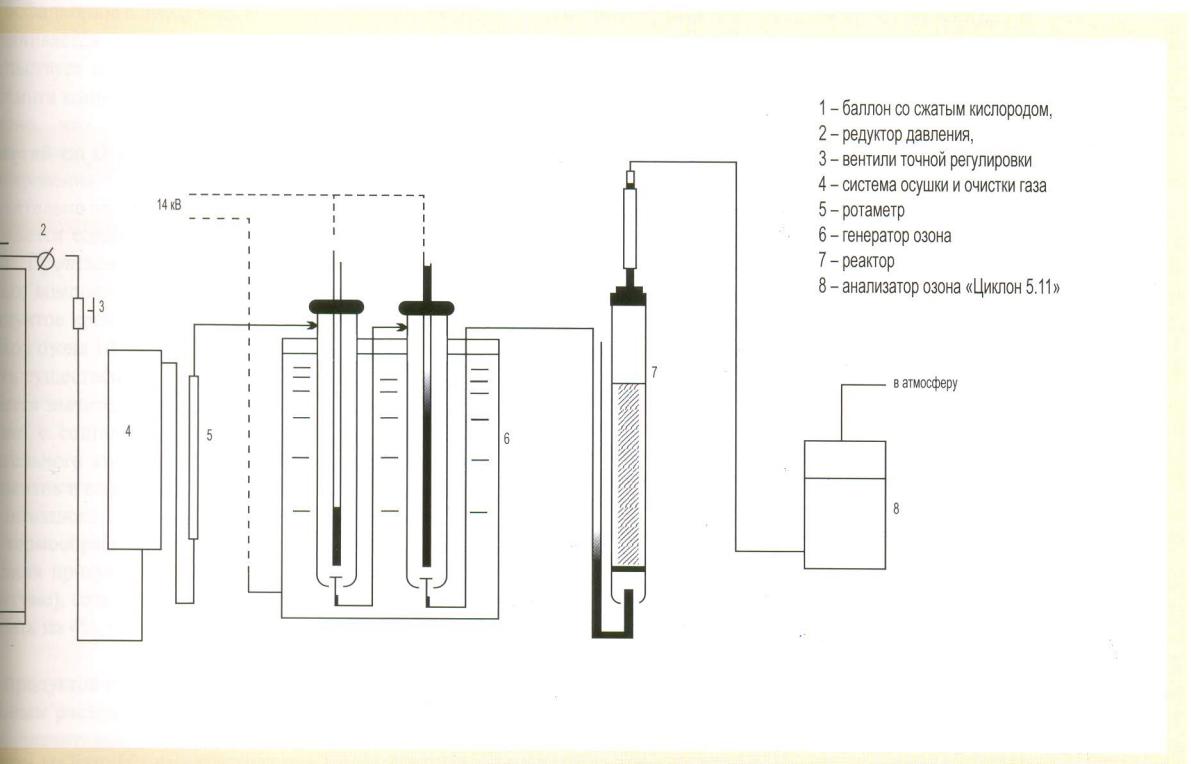
Новый баланс и вещественный состав продуктов крекинга битума

Образец	S _{общ} в маслах, мас. %	Выход, % мас.			Состав жидких продуктов, мас. %		
		газ	жидкие	кокс	масла	смолы	асфальтены
битум	0,7	0	100	0	47,58	46,37	6,05
крекинга битума	0,57	0,2	73,6	26,2	61,54	9,85	2,21
крекинга озонированного	0,78	0,1	97,65	2,25	61,49	25,84	10,32

Таблица 3

Вещественный состав продуктов крекинга озонированного битума

Образец	Тн.к., °C	Содержание фракций, мас. %		
		Н.К. – 200°C	200-360 °C	> 360 °C
битум	96,5	2,2	15,6	82,2
крекинга битума	92	6,8	25,2	41,6
крекинга озонированного битума	90,1	6,7	24,7	66,2



- 1 – баллон со сжатым кислородом,
- 2 – редуктор давления,
- 3 – вентили точной регулировки
- 4 – система осушки и очистки газа
- 5 – ротаметр
- 6 – генератор озона
- 7 – реактор
- 8 – анализатор озона «Циклон 5.11»

1 – Принципиальная схема установки озонирования углеводородного сырья в барботажном реакторе

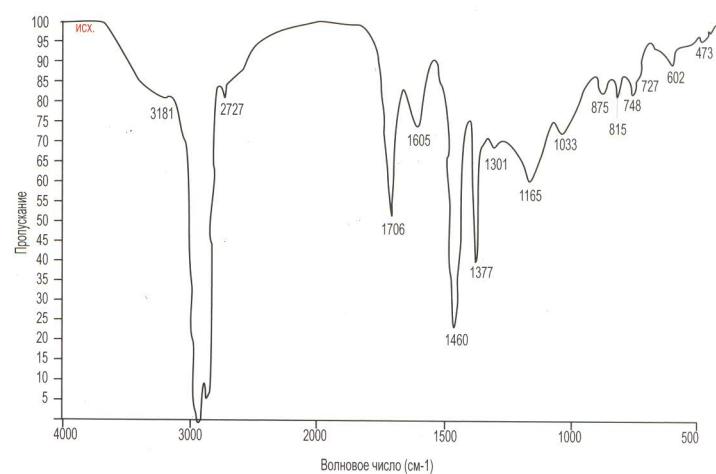


Рис. 2 – ИК-спектр исходного битума месторождения «Мунайлы мола»

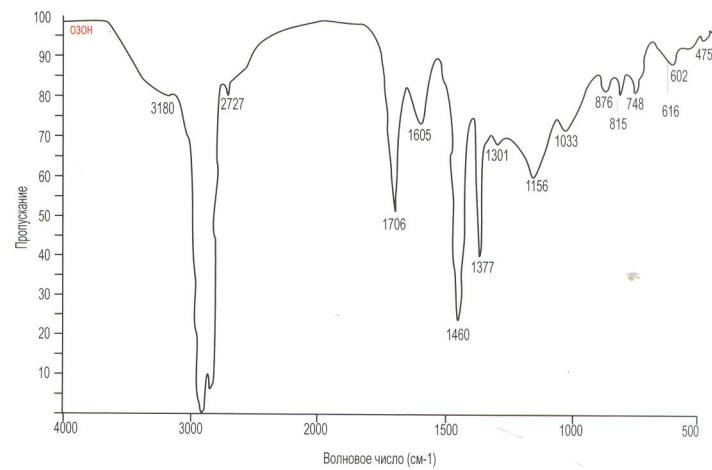


Рис. 3 – ИК-спектр продукта озонирования битума месторождения «Мунайлы мола» (35 г О₃/кг битум)

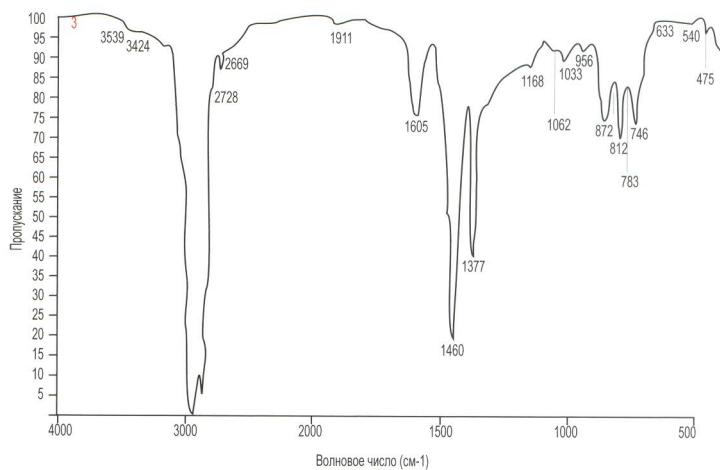


Рис. 4 – ИК-спектр жидкого продукта крекинга озонированного битума месторождения «Мунайлы мола» (35 г О₃/кг битума)

Таблица 4

ный баланс и вещественный состав (в пересчете на выход жидких продуктов крекинга) продуктов крекинга

Образец	$S_{\text{общ}}$ в маслах, % мас.	Выход, % мас.			Состав жидких продуктов, мас. %		
		газ	жидкие	кокс	масла	смолы	асфальтены
битум	0,7	0	100	0	47,58	46,37	6,05
крекинга	0,57	0,2	73,6	26,2	61,54	9,85	2,21
норования (6,1 г/кг)	0,69	0	100	0	47,59	43,12	9,29
норования (10,9 г/кг)	0,67	0	100	0	47,56	40,01	12,43
норования (17,9 г/кг)	0,64	0	100	0	47,01	37,15	15,84
норования (25,2 г/кг)	0,6	0	100	0	46,43	33,82	19,75
норования (35 г/кг)	0,53	0	100	0	45,8	27,81	26,39
инга озонированного битума	0,71	0,1	97,69	2,21	58,77	31,33	7,55
инга озонированного битума	0,78	0,1	97,65	2,25	61,49	25,84	10,32
инга озонированного битума	0,65	3,82	88,03	8,15	58,4	19,62	10,01
инга озонированного битума	0,61	7,23	76,85	15,92	55,37	13,2	8,28
инга озонированного битума	0,59	9,7	66,1	24,2	54,4	7,06	4,6

паданием низкомолекулярных сернистых соединений в масел. Содержание смол в продуктах крекинга снижается вследствие частичной деструкции с тем низкомолекулярных компонентов и, в большей степени за протекания реакций конденсации по маршруту асфальтены → кокс. Количество асфальтены в промежуточном крекинге не превышает 10 мас. %, уменьшаясь с увеличением глубины предварительного озонирования, количество асфальтены уменьшается. Стоит отметить, что суммарное количество асфальтены в продуктах крекинга озонированного битума отличается с увеличением глубины озонирования, что свидетельствует о значительном облегчении протекания процесса крекинга компонентов озинированного битума.

Установлено, что максимальное количество поглощенного озона составляет 35 г/кг битума. Состав промежуточного озонирования битума (максимальный расход озона, 35 г/кг битума) значительно отличается от состава исходного битума – это является содержание масел, на 18,5 мас. % – количеством. Происходит значительное увеличение асфальтенных компонентов (более чем в 4 раза). Сравнение выхода продуктов крекинга (450 °C, 60 мин) озинированного битума (расход озона 10,9 г/кг битума) и термокрекинга позволяет выделить существенные отличия.

При значительном снижение выхода кокса (в 12 раз) и с составом продуктов термокрекинга, вследствие замедления реакций конденсации смолистных компонентов в асфальтены и далее в кокс. По сравнению с исходным битумом умеренное озонирование с последующей термообработкой позволяет увеличить количество жидких продуктов крекинга (на 14 % больше, чем в исходном битуме), содержание смол снизить на 20 %, асфальтены – на 4%, при суммарном количестве газа и кокса

продуктов озонирования битума «Мунайлы мола» (расход озона 35 г/кг битума) приводит к снижению значительного количества газа (до 10 %) и кокса на уровне продуктов термокрекинга битума). Содержание масел меньше, чем в продуктах крекинга озинированного битума (расход озона 10,9 г/кг битума) приводит к снижению количества газа (до 10 %) и кокса на уровне продуктов термокрекинга битума).

При озинировании битума (10,9 г/кг), вероятно вследствие деструкции масел с образованием газа. Содержание смол и асфальтены минимально, что объясняется значительным облегчением протекания реакций конденсации смол в асфальтены и далее в кокс под действием значительных количеств озона. Оптимальными условиями для получения наибольшего количества дистиллятных фракций при переработке битума месторождения «Мунайлы мола» является предварительная обработка озиново-кислородной смесью (расход 11 г озона/кг битума) с последующей термообработкой (450 °C, 60 мин).

Таким образом, на примере битума месторождения «Мунайлы мола» показано, что при озинировании плотность и температура размягчения продуктов незначительно снижается, значительно увеличивается содержание смол. Установлены оптимальные условия получения наибольших количеств дистиллятных фракций при переработке битума: предварительная обработка озиново-кислородной смесью (расход 11 г озона/кг битума) с последующей термообработкой (450 °C, 60 мин). Установлено, что с увеличением глубины озинирования в продуктах крекинга битума незначительно снижается содержание масел, на 40 % отн. уменьшается количество смол, увеличивается в 6,5 раза количество асфальтены.

Литература

- 1 Онгарбаев Е. К., Досжанов Е. О., Мансуров З. А. Переработка тяжелых нефтяных, нефтяных остатков и отходов. – Алматы: Қазақ университеті, 2011. – 254 с.
- 2 Камъянов В. Ф., Елисеев В. С., Кряжев Ю. Г. и др. // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18. – № 1. – С. 138-144
- 3 Разумовский С. Д., Зайков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука, 1974. – 322 с.
- 4 Камъянов В. Ф., Лебедев А. К., Сивирилов П. П. Озонолиз нефтяного сырья. – Томск: МГП «Раско», 1997. – 271 с.
- 5 Пискарев И. М. и др. // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 9. – С. 1754-1758
- 6 Накасини К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
- 7 Кривцов Е. Б., Свириденко Н. Н., Головко А. К. Инициированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 37-42