

УДК665.637.88

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА СВОЙСТВА ОСТАТКА ВИСБРЕКИНГА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ

*И.В. КОВАЛЁВА; канд. техн. наук, доц. Ю.А. БУЛАВКА; А.С. МОСКАЛЕНКО
(Полоцкий государственный университет)*

Изучено влияние низкомолекулярного полиэтилена, произведенного на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан», на свойства остатка висбрекинга производства ОАО «Нафтан» в процессе его окисления. Подтверждена эффективность использования для регулирования группового состава и дисперсной структуры окисленного остатка висбрекинга побочного продукта производства полиэтилена высокого давления – низкомолекулярного полиэтилена, который распределяется в масляной части дисперсионной среды, изменяет состав и физико-химические свойства остатка висбрекинга, оказывает значительное влияние на свойства полученного окисленного продукта. Установлена концентрация низкомолекулярного полиэтилена, способствующая интенсификации процесса окисления остатка висбрекинга. Определено возможное направление рационального использования продукта окисления остатка висбрекинга, модифицированного низкомолекулярным полиэтиленом.

Ключевые слова: *остаток висбрекинга, низкомолекулярный полиэтилен, окисление, битум.*

Введение. Углубление переработки нефти и, как следствие, снижение выпуска котельного топлива – одна из главных задач, стоящих перед белорусскими нефтеперерабатывающими заводами. Основной целью процесса висбрекинга является снижение вязкости гудрона и применение полученного атмосферного остатка в качестве компонента котельного топлива, однако возможны и другие более эффективные направления использования остатка висбрекинга, в частности для получения нефтяных битумов [1].

Общеизвестно, что введение в битум полимерных добавок позволяет направленно регулировать структурно-механические свойства материала [2]. Актуальным направлением развития нефтехимии сегодня остается использование отходов и подобных продуктов полимерных производств. Одним из таких продуктов является низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) – побочный продукт производства полиэтилена высокого давления, состоящий из смеси насыщенных углеводородов, преимущественно нормального строения с 10...20 атомами углерода, с общим содержанием CH_3 4...8 единиц на 100 атомов углерода, имеющий высокую температуру вспышки и низкую зольность [3–7].

Цель данного исследования – изучить влияние низкомолекулярного полиэтилена (побочного продукта двухзонного процесса получения полиэтилена высокого давления в реакторе автоклавного типа цеха № 102 завода «Полимир» ОАО «Нафтан») на свойства остатка висбрекинга производства ОАО «Нафтан» в процессе его окисления и проанализировать показатели качества полученных битумных материалов.

Методы исследований. В качестве объекта исследования для проведения процесса окисления использовали атмосферный висбрекинг – остаток с установки «Висбрекинг-Термокрекинг» ОАО «Нафтан» со следующими характеристиками: плотность при 20 °С – 992 кг/м³; кинематическая вязкость при 80 °С – 178 мм²/с; коксуемость – 13,8% масс.; содержание серы – 2,24% масс.; температура вспышки – 176 °С; групповой состав, % масс.: масла – 57,6; смолы – 32,3; асфальтены – 10,1.

Для регулирования дисперсной структуры и группового состава в процессе окисления остатка висбрекинга применяли добавку низкомолекулярного полиэтилена – побочного продукта двухзонного процесса получения полиэтилена высокого давления в реакторе автоклавного типа цеха № 102 завода «Полимир» ОАО «Нафтан» с температурой каплепадения 38 °С в концентрациях 2, 4, 6 и 8% масс. на остаток висбрекинга.

Окисление осуществляли на лабораторной установке в реакторе периодического действия с рабочим объемом 400 мл при температуре 240±5 °С в течение 12 часов с расходом воздуха 1,5 л/мин для полного перемешивания реакционной смеси и моделирования работы промышленного реактора.

Через каждые 4 часа процесса окисления осуществляли отбор пробы для анализа группового состава по методу Маркуссона с выделением асфальтенов, нейтральных смол и масел [8].

Для окисленного в течение 12 часов остатка висбрекинга определены основные эксплуатационные показатели качества для битумов: температура размягчения по кольцу и шару по ГОСТ 11506-73; растяжимость при 25 °С по ГОСТ 11505-75; глубина проникания иглы при 25 °С по ГОСТ 11501-78; температура хрупкости по Фраасу по ГОСТ 11507-78; рассчитан индекс пенетрации по ГОСТ 22245 и определен интервал пластичности.

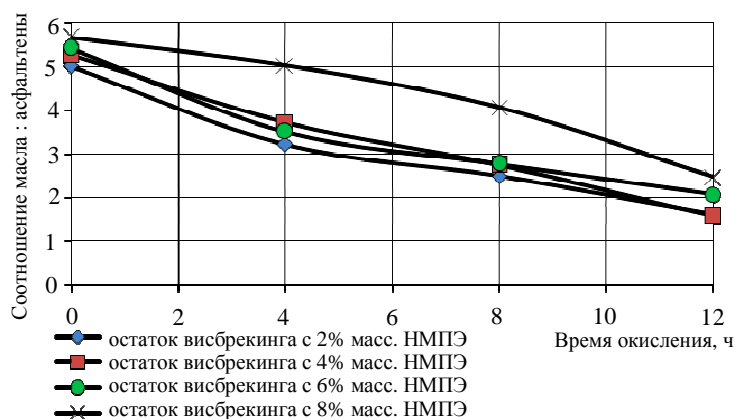
Результаты и их обсуждение. Результаты определения группового состава по методу Маркуссона исходных и окисленных образцов остатка висбрекинга с различными концентрациями низкомолекулярного полиэтилена представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Результаты анализа группового состава исходных и окисленных образцов по Маркуссону

Группа углеводородных компонентов	Исходный образец без окисления	Время окисления, ч		
		4	8	12
<i>Остаток висбрекинга с 2% масс. НМПЭ</i>				
Асфальтены	13,746	19,349	24,198	30,231
Масла	68,946	62,315	60,461	48,571
Смоли	17,308	18,336	15,341	21,198
<i>Остаток висбрекинга с 4% масс. НМПЭ</i>				
Асфальтены	13,145	16,617	21,451	28,994
Масла	69,295	61,818	59,048	45,535
Смоли	17,560	21,565	19,501	25,471
<i>Остаток висбрекинга с 6% масс. НМПЭ</i>				
Асфальтены	13,113	18,180	22,358	25,559
Масла	71,161	63,865	62,106	53,053
Смоли	15,726	17,955	15,537	21,388
<i>Остаток висбрекинга с 8% масс. НМПЭ</i>				
Асфальтены	12,552	13,743	16,642	23,106
Масла	71,205	69,114	67,642	57,157
Смоли	16,243	17,143	15,716	19,736

По истечении 12 часов окисления остатка висбрекинга содержание масел благодаря процессам окислительной поликонденсации, радикальной циклизации и окислительному дегидрированию уменьшается на 19,73...34,29%, что приводит к увеличению содержания смол в 1,21...1,45 раза и асфальтенов в 1,84...2,21 раза. При этом максимальные значения по превращению групп углеводородов установлены при окислении остатка висбрекинга с концентрацией 4% масс. НМПЭ, а минимальные – с 8% масс. Данная закономерность свидетельствует о том, что НМПЭ в концентрациях до 4% масс. способствует интенсификации процесса окисления остатка висбрекинга, а при более высоких концентрациях «затормаживает» процесс окисления.

Изучение кинетики процесса окисления остатка висбрекинга показало, что в первые четыре часа быстрее протекают реакции окисления молекул НМПЭ и углеводородов, принадлежащих к группе масел (парафиновые, нафтеновые и ароматические фрагменты, сочетающиеся в различных соотношениях), с образованием значительного количества радикалов, способных к сильным межмолекулярным взаимодействиям. После восьми часов окисления интенсивно идут реакции образования асфальтенов из конденсированных циклических систем смол, содержащих ароматические, циклопарафиновые, гетероциклические кольца, соединенные между собой сравнительно короткими алифатическими мостиками. По истечении двенадцати часов окисления остатка висбрекинга содержание асфальтенов, состоящих преимущественно из шестичленных ароматических и нафтеновых колец, шестичленных гетероциклов с парафиновыми цепями различной степени разветвленности, может достигать до 30% масс. Влияние НМПЭ на процесс окисления остатка висбрекинга, вероятно, обусловлено образованием укрупненных конгломератов молекул олигомера в объеме остатка висбрекинга в первые часы окисления, дальнейшей термоокислительной деструкцией самого НМПЭ и растворением в дисперсионной среде. Зависимость изменения соотношения масла : асфальтены в процессе окисления остатка висбрекинга с различными концентрациями низкомолекулярного полиэтилена приведена на рисунке 1.



Изменения соотношения масла : асфальтены в процессе окисления остатка висбрекинга с различными концентрациями низкомолекулярного полиэтилена

Как известно, низкомолекулярный полиэтилен вещество неполярное и растворяется преимущественно в масляных компонентах остатка висбрекинга [6], увеличивая тем самым долю масляной части, что приводит к росту соотношения масла : асфальтены, определяя при этом растворяющую способность дисперсионной среды. Низкомолекулярный полиэтилен, адсорбируя масла остатка висбрекинга, образует отдельную дисперсную фазу из высокомолекулярных молекул олигомера, что видно из рисунка 1, при концентрациях более 8% масс. НМПЭ замедляет темпы окисления остатка висбрекинга. Вероятно, увеличивающиеся размеры конгломератов НМПЭ снижают силы межмолекулярного взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой, и для остатка висбрекинга концентрация 6% масс. НМПЭ является критической и исчерпывает резервы окисления остатка.

В таблице 2 приведены основные показатели качества битумов, полученных на основе окисления остатка висбрекинга, модифицированного различными концентрациями низкомолекулярного полиэтилена.

Таблица 2. – Основные показатели качества битумов, полученных на основе окисления остатка висбрекинга, модифицированного различными концентрациями низкомолекулярного полиэтилена

Показатели	Окисленный в течение 12 часов остаток висбрекинга, содержащий НМПЭ				Норма для битума нефтяного строительного БН 70/30 (ГОСТ 6617-76)	Нормативный документ
	2% масс.	4% масс.	6% масс.	8% масс.		
Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	20,8	14,7	33,5	113	21...40	ГОСТ 11501-78
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	63,5	73,0	72,3	46,3	70...80	ГОСТ 11506-73
Растяжимость при 25 °С, см	8,4	4,4	6,4	10,2	не менее 3	ГОСТ 11505-75
Температура хрупкости по Фраасу, °С	-16	-9	-12	-18	не нормируется	ГОСТ 11507-78
Индекс пенетрации	-0,19	0,68	2,20	0,02	не нормируется	ГОСТ22245-90
Интервал пластичности, Δt °С	79,5	82,0	84,3	64,3	не нормируется	–

Данные таблицы 2 подтверждают вывод об интенсификации низкомолекулярным полиэтиленом процесса окисления остатка висбрекинга, при этом образец с 4% масс. НМПЭ находится в активированном состоянии, вероятно, обусловленном межструктурной пластификацией, сформировалась прочная структура битума, образец имеет минимальное соотношение масла : асфальтены (см. рисунок 1) и, как следствие, наиболее высокую температуру размягчения по кольцу и шару, температуру хрупкости по Фраасу, минимальную глубину проникания иглы и растяжимость при 25 °С.

С ростом соотношения масла : асфальтены, что видно на образцах окисленного в течение 12 часов остатка висбрекинга, содержащего 6 и 8% масс. НМПЭ, наблюдается: рост показателя пенетрации, определяющей степень твердости битума; увеличение дуктильности, характеризующей пластичность материала; снижение тепловых свойств, а именно уменьшение температуры размягчения (показателя высокотемпературных свойств) и температуры хрупкости (показателя низкотемпературных свойств).

Сопоставление показателей качества битумов, полученных на основе окисления остатка висбрекинга, модифицированного различными концентрациями НМПЭ, с нормативными требованиями на битумы, позволило определить возможную область применения продукта, полученного окислением в течение 12 часов остатка висбрекинга, содержащего 6% масс. НМПЭ. Это нефтяные строительные битумы, в частности марки БН 70/30, требования к которым приведены в таблице 2. Данный образец имеет наиболее широкий интервал пластичности – 84,3°С, оцениваемый по разнице между температурами размягчения и температурой хрупкости. Так как значение индекса пенетрации более 2, то битум проявляет выраженные коллоидные свойства «гелей», представляет собой связнодисперсную систему, частицы которой взаимодействуют между собой за счет межмолекулярных сил, образуя в дисперсионной среде пространственные сетки. Модифицирование низкомолекулярным полиэтиленом позволяет повысить гидрофобные и герметизирующие свойства материалов, что ценно для их использования в качестве битумной гидроизоляции.

Для более широкого использования продукта окисления остатка висбрекинга, модифицированного НМПЭ, необходимо дополнительное изучение изменений его свойств с течением времени, обусловленных «старением» материалов. Общеизвестно, сырье со значительной степенью неопределенности проявляет низкую термоокислительную стабильность, что свидетельствует о возможном введении стабилизирующих добавок.

Заключение. Изучение влияния низкомолекулярного полиэтилена на свойства остатка висбрекинга в процессе его окисления позволило установить следующее:

- эффективно использование для регулирования группового состава и дисперсной структуры окисленного остатка висбрекинга низкомолекулярного полиэтилена – побочного продукта получения полиэтилена высокого давления, который распределяется в масляной части дисперсионной среды, изменяет

состав и физико-химические свойства остатка висбрекинга, оказывает значительное влияние на свойства полученного окисленного продукта;

- низкомолекулярный полиэтилен в концентрациях до 4% масс. способствует интенсификации процесса окисления остатка висбрекинга, а при более высоких концентрациях «затормаживает» процесс окисления;

- окисленный остаток висбрекинга, модифицированный 6% масс. НМПЭ, может использоваться для получения нефтяных строительных битумов, применяемых в качестве гидроизоляции после подтверждения дополнительными испытаниями на термоокислительную стабильность к процессам старения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комплексная переработка остаточных продуктов процессов вторичной переработки нефти : курс лекций для студентов специальности 1-48 01 03 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» и магистрантов специальности 1-48 80 05 «Химическая технология топлив и высокоэнергетических веществ» / А.А. Ермак [и др.]. – Новополоцк : ПГУ, 2017. – 35 с.
2. Булавка, Ю.А. Современные альтернативные направления промышленного использования низкомолекулярного полиэтилена / Ю.А. Булавка, Ю.С. Петровская, В.С. Ширабордина // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В, Промышленность. Прикладные науки. – 2017. – № 11. – С. 103–110.
3. Павлов, А.В. Основные направления использования низкомолекулярного полиэтилена и его влияние на свойства нефтепродуктов / А.В. Павлов, А.А. Ермак // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В, Прикладные науки. – 2008. – № 2. – С. 123–127.
4. Получение композиционных материалов на основе отходов нефтехимии и нефтепереработки / Ю.А. Булавка [и др.] // Нефтехимический комплекс : науч.-техн. бюл. Приложение к журналу «Вестник Белнефтехима». – 2017. – № 1 (16). – С. 10–12.
5. Нефтяные композиции на основе низкомолекулярного полиэтилена / Ю.А. Булавка [и др.] // Наука инновации. – 2017. – Т. 6, № 172. – С. 31–33.
6. Евдокимова, Н.Г. Разработка научно-технологических основ производства современных битумных материалов как нефтяных дисперсных систем : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.07 / Н.Е. Евдокимова ; Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. – М., 2015. – 53 с.
7. Modifying additive of based on petrochemical waste for to produce road bitumen of meets the requirements of GOST 33133-2014 / Yu. Bulauka [et al.] // Oil and Gas Horizons : Abstract book of 9th International Youth Scientific and Practical Congress, Moscow, November 28–30, 2017 ; Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University). – Moscow, 2017. – P. 67.
8. Дяров, И.Н. Химия нефти : рук. к практическим и лабораторным занятиям / И.Н. Дяров, Р.Ф. Хамидуллин, Н.Л. Солодова. – Л. : Химия, 1990. – 240 с.

Поступила 18.01.2018

THE INVESTIGATION OF THE LOW MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE ON THE VISBREAKING RESIDUE PROPERTIES DURING OXIDATION

I. KOVALYOVA, Y. BULAUKA, H. MASKALENKA

The low molecular weight polyethylene, manufactured on Polymir influence on visbreaking residue, produced on Naftan during its oxidation is investigated. The by-product of high pressure polyethylene production effectiveness in the group composition and disperse structure regulation of the oxidized visbreaking residue is improved. The by-product – low molecular weight polyethylene, which distributes in the dispersion medium oil part, transforms the visbreaking residue composition and both physical and chemical properties, impacts greatly on the oxidized product properties. The low molecular weight polyethylene concentration, which intensifies visbreaking residue oxidation process, was determined. The rational usage of the visbreaking residue oxidation process product modified by the low molecular weight polyethylene was indentified.

Keywords: visbreaking residue, low molecular weight polyethylene, oxidation, bitumen.