

Международная академия нефти и газа, International academy of oil and gas¹ (Россия, Russia)

Казанский научно – исследовательский технологический университет² (Россия, Russia),

Kazan Research Technological University²

Газпром нефть, ПАО Gazprom Neft, PJSC ³

Российская академия естествознания, Russian academy of natural science⁴ (Россия, Russia)

Изучение углеводородного состава тяжелых смол пиролиза

импульсной ядерно – магнитной спектроскопией

Study of the hydrocarbon composition of heavy pyrolysis resins

by pulsed nuclear magnetic spectroscopy

Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich^{1,2},

Чекашов Анатолий Аликович, Chekashov Anatoly Alikovich^{2,3}

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich ^{1,2,4}

доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник,

заслуженный деятель науки и образования РТ, академик РАЕН^{1,2}

кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник¹, профессор РАЕ ²

УДК 665.775.5. Шифр научной специальности ВАК «Нефтехимия» — 1.4.12.

E-mail: kemalov@mail.ru

Аннотация: Одним из направлений эффективного использования многотоннажного и вместе с тем дефицитного вяжущего материала как битум, является широкое внедрение в практику дорожного и гражданского строительства эмульсий битума в воде. Технология приготовления эмульгированных битумов, по сравнению с традиционными «горячими» технологиями и введением нефтяных растворителей имеет ряд существенных преимуществ. Прежде всего, это энергосберегающая технология, не требующая нагрева компонентов до высоких температур, что непосредственно связано с сокращением выбросов в атмосферу, как продуктов сгорания, так и паров растворителей. Битумные эмульсии (БЭ) по своему назначению могут использоваться с влажным минеральным материалом, при пониженной температуре, что снижает зависимость производства работ от погодных условий, тем самым, продлевая строительный сезон. Низкая вязкость БЭ позволяет более равномерно распределять вяжущее по всей поверхности минеральных материалов, что ведет к повышению точности дозирования и снижению его расхода. Высокая адгезионная способность БЭ, скорость формирования слоя и возможность максимально механизировать многие процессы делают водо-битумные эмульсии (ВБЭ) наиболее технологичным видом органического вяжущего материала. В решении задач по разработке технологии производства ВБЭ, удовлетворяющих современным требованиям, используются и продукты нефтехимии. В этом аспекте представляют интерес тяжелые смолы пиролиза углеводородного сырья, которые, в настоящее время, являются побочным продуктом и нуждаются в рациональном их использовании. Исследовались состав и физико-химические свойства тяжелых смол пиролиза бензина, этановых и пропан-бутановых фракций, образующихся в качестве многотоннажных отходов на ОАО «Казаньоргсинтез» (ОТПС) и АО «Нижнекамскнефтехим» (НТПС), характеристики и фракционный состав которых приведены в таблицах 1 и 2, соответственно. Предварительно атмосферной перегонкой исходной ТПС были получены образцы с различной глубиной отбора легких фракций и, соответственно, с различной температурой начала кипения. Групповой углеводородный состав образцов определяли методом импульсного ЯМР [1].

Abstract: One of the ways to effectively use a large-volume and yet scarce binding material such as bitumen is to widely introduce bitumen emulsions in water into road and civil construction practice. The technology for producing emulsified bitumens has a number of significant advantages compared to traditional “hot” technologies and the use of petroleum solvents. First of all, it is an energy-saving technology that does not require heating the components to high temperatures, which is directly related to reducing emissions into the atmosphere — both combustion products and solvent vapors. Bitumen emulsions (BE) can be used with moist mineral material at lower temperatures, which reduces the dependence of work on weather conditions, thereby extending the construction season. The low viscosity of BE allows the binder to be distributed more evenly across the entire surface of mineral materials, which leads to improved dosing accuracy and reduced consumption. The high adhesion capacity of BE, the speed of layer formation, and the possibility of maximally mechanizing many processes make water-bitumen emulsions (WBE) the most technologically advanced type

of organic binder material. In solving the problems related to the development of technology for the production of VBE that meets modern requirements, petrochemical products are also used. In this aspect, heavy resins from the pyrolysis of hydrocarbon raw materials are of interest; currently, they are a by-product and need to be used rationally. The composition and physicochemical properties of heavy resins from the pyrolysis of gasoline, ethane, and propane-butane fractions, which are generated as large-scale waste at JSC "Kazanorgsintez" (OTPS), were studied. and JSC "Nizhnekamskneftekhim" (NTPS), the characteristics and fractional composition of which are presented in table 1 and 2, respectively. Samples with different depths of light fraction extraction and, consequently, with different boiling point start temperatures were obtained by preliminary atmospheric distillation of the original TPS. The group hydrocarbon composition of the samples was determined using pulsed NMR [1].

Ключевые слова: Битумы, эмульсии, модификация, тяжелые пиролизные смолы, сложные структурные единицы, углеводородный состав, физико – химические свойства

Keywords: Bitumens, emulsions, modification, heavy pyrolysis resins, complex structural units, hydrocarbon composition, physicochemical properties

Материалы и методы

Тяжелые пиролизные смолы (ТПС), состав и физико-химические свойства тяжелых смол пиролиза бензина, этановых и пропан-бутановых фракций, атмосферно – вакуумная перегонка образцов ТПС, характеристики и фракционный состав, образцы с различной глубиной отбора легких фракций и, соответственно, с различной температурой начала кипения, параметры протонной магнитной спин-спиновой релаксации в интервале температур 20-100°C, времена спин-спиновой релаксации T_{2i} , использование методики Карра-Парселла-Мейбум-Гилла ($90^\circ\text{-}\tau\text{-(}180^\circ\text{-}2\tau\text{)}_n$, погрешность амплитудных измерений не превышала 2%

Materials and methods

Heavy pyrolysis resins (TPS), composition and physico-chemical properties of heavy pyrolysis resins of gasoline, ethane and propane-butane fractions, atmospheric and vacuum distillation of TPS samples, characteristics and fractional composition, samples with different depths of light fractions and, accordingly, with different boiling point, parameters of proton magnetic spin-spin relaxation in the temperature range of 20-100 °C, spin-spin relaxation times T_{2i} , using the Carr-Purcell-Mayboom-Gill technique ($90^\circ\text{-}\tau\text{-(}180^\circ\text{-}2\tau\text{)}_n$, the error of amplitude measurements did not exceed 2%

1. ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые пиролизные смолы (ТПС) состоят из циклических, полициклических, ароматических, акрилзамещенных ароматических и непредельных углеводородов [1,2,3]. Такие компоненты способны к сильным межмолекулярным взаимодействиям, что ведет к образованию сложных структурных единиц (ССЕ), к структурной неоднородности [3,4,5,6,7]. Подобная система чувствительна к внешним воздействиям. С учетом этих особенностей состава ТПС, представляют интерес исследования перестройки системы, ее динамика при изменении концентрационных и температурных условий. Чтобы выявить эти изменения, мы провели исследования образцов ТПС с применением метода импульсного ЯМР, как метода наиболее чувствительного к изменению молекулярной подвижности [7,8,9,10].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались состав и физико-химические свойства тяжелых смол пиролиза бензина, этановых и пропан-бутановых фракций, образующихся в качестве многотоннажных отходов на ПАО «Казаньоргсинтез» (ОТПС) и ПАО «Нижнекамскнефтехим» (НТПС), характеристики и фракционный состав которых приведены в таблицах 1 и 2, соответственно. Предварительно атмосферной перегонкой исходной ТПС были получены образцы с различной глубиной отбора легких фракций и, соответственно, с различной температурой начала кипения. Были определены параметры протонной магнитной спин-спиновой релаксации в интервале температур 20-100°C, которые позволили сделать выводы о молекулярной подвижности и структурных изменениях в полученных образцах ТПС. Измерения времен спин-спиновой релаксации T_{2i} производились с использованием методики Карра-Парселла-Мейбум-Гилла ($90^\circ\text{-}\tau\text{-(}180^\circ\text{-}2\tau\text{)}_n$. В процессе исследований образцы делились на условные фазы «а», «в» и «с» с временами спин-спиновой релаксации T_{2a} , T_{2b} и T_{2c} и населенностями фаз P_a , P_b и P_c , в зависимости от подвижностей в них протонов водорода, при этом погрешность амплитудных измерений не превышала 2%.

Таблица (1). Некоторые физико-химические показатели ТПС установок пиролиза ПАО «Казаньоргсинтез» (ПАО «КОС») и ПАО «Нижнекамскнефтехим» (ПАО «НКНХ»)

Показатели	ТПС ПАО «НКНХ»	ТПС ПАО «КОС»
Плотность, кг/м ³	1030-1040	1075,0
Коксуемость, % мас.	12-16	10,6
Содержание серы, % мас.	0,5	0,2
Вязкость условная при 80°С, с диаметром отверстия 5мм, с	0,92	1,12
Содержание углеводородов, % мас.:		
Парафино-нафтеных	2,1	4,2
Ароматических	57,2	55,8
Содержание, % мас.		
Смол	20,79	17,7
Асфальтенов	19,91	20,3
Начало кипения, °С	160	94
Температура вспышки, (открытый тигель) , °С	84	98
Содержание воды, % мас.	0,3-0,5	5-40

Таблица (2). Фракционный состав ТПС

Фракционный состав (на сухое вещество), % об.			
ТПС ПАО «НКНХ»		ТПС ПАО «КОС»	
НК-200°С	13	НК-100°С	11
200-220°С	23	100-200°С	9
220-240°С	11	200-300°С	19
240-260°С	13	300-350°С	21
Не разгоняемый остаток	40	Не разгоняемый остаток	40

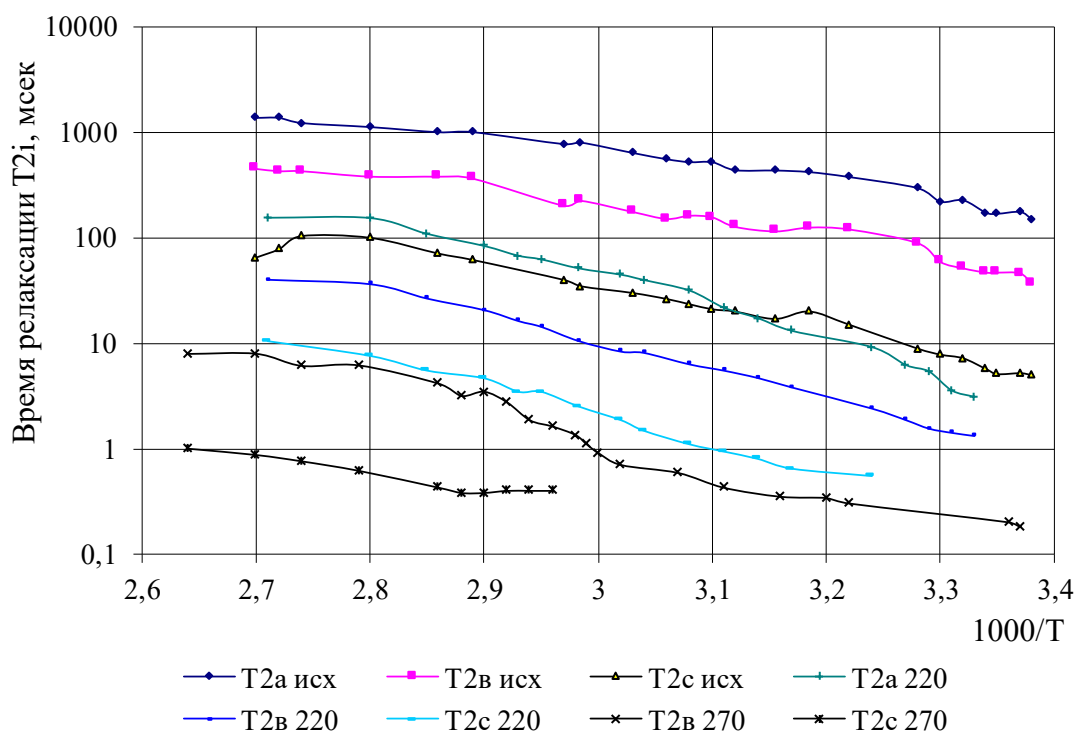


Рисунок 1 - Температурные зависимости времен релаксации ТПС ПАО "Нижнекамскнефтехим"

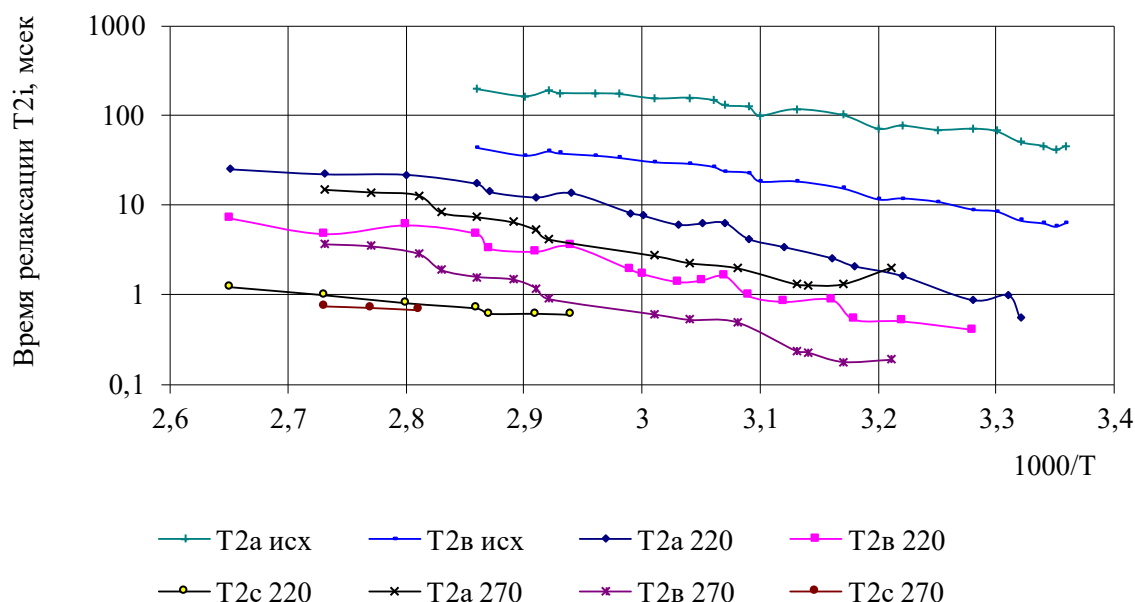


Рисунок 2 - Температурные зависимости времен релаксации ТПС

ПАО "Казаньоргсинтез"

Во всех образцах была обнаружена полиэкспоненциальность огибающих сигналов спин-эхо, разделяющаяся на два-три времени спин-спиновой релаксации. Температурные зависимости исходного образца ТПС ПАО «Нижнекамскнефтехим» свидетельствуют о наличии в образцах НТПС трех фаз «а», «в» и «с», соответствующих трем группам протонов с временами релаксации T2a, T2в, T2с, обладающих разной молекулярной подвижностью (Рисунок. 1), в то время, как для образца ТПС ПАО «Казаньоргсинтез» наблюдаются лишь два времени релаксации T2a и T2в (Рисунок.2).

При этом значения T2с НТПС и T2в ОТПС, примерно, совпадают по величине, но отличаются большей подверженностью структурным изменениям в НТПС. Полученные данные позволяют сделать вывод о наличии в НТПС высокоподвижной фазы «а», в которой предоставлена свобода молекулярной перестройки системы НТПС.

В ОТПС сигнал высокоподвижных легких углеводородов, составляющих дисперсионную среду, по-видимому, налагается на сигнал от протонов воды, а небольшое значение времен релаксации T2a и T2в свидетельствует о большей структурированности ОТПС. Такое поведение образца ОТПС объясняется высоким содержанием воды – 12%, в то время как в образце НТПС этот показатель регламентирован и составляет не более 0,3-0,5 % мас.

Температурные зависимости времен релаксации в НТПС (Рисунок. 1) демонстрируют изменение наклона при температуре 55°C, свидетельствующее о снижении значений энергий активации Eа выше данной температуры. Для фазы «с» имеются температурные интервалы, в которых происходит уменьшение времен T2с, что свидетельствует об отрицательных значениях Eа, характерных для процесса самопроизвольного структурного упорядочения. Для образцов ОТПС, приведенных на рисунке 2, таких структурных изменений не наблюдается, что может свидетельствовать о равновесном, метастабильном состоянии системы.

Температурная зависимость населенностей протонов Pс в НТПС (Рисунок. 3), отвечающих за группу с меньшей подвижностью протонов, демонстрирует снижение с 20 до 15% с ростом температуры, что может рассматриваться как нарастающий относительный вклад менее подвижной фракции «с» во фракцию «а» за счет подключения к молекулярному движению боковых цепей смол, либо из-за снижения межмолекулярного взаимодействия и, как следствие, высвобождения из структурного каркаса части высокоподвижных компонентов.

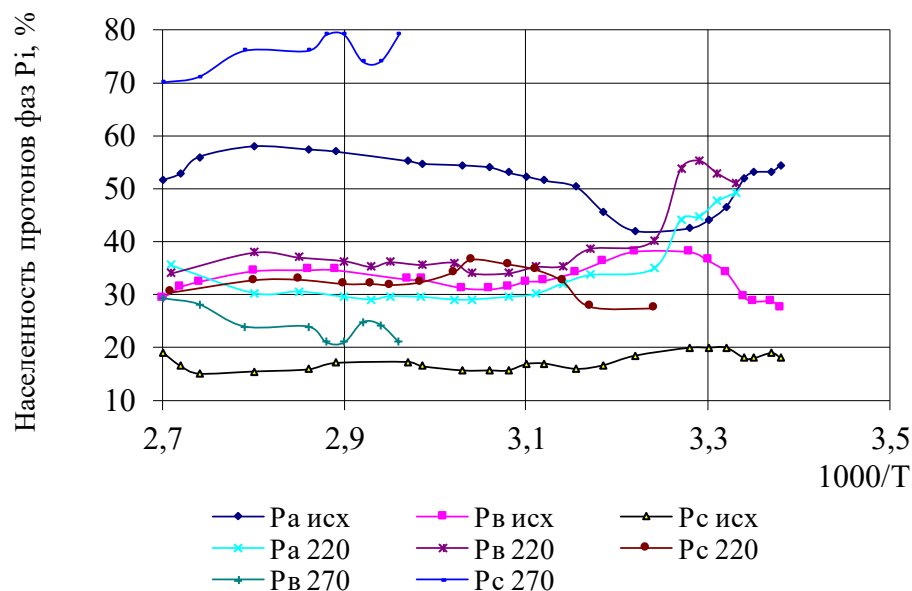


Рисунок (3). Зависимости населенности протонов фракций ТПС
ПАО "Нижнекамскнефтехим" от температуры

В ОТПС наблюдается обратная картина роста P_c с 60 до 75% (Рисунок. 4). Это изменение может быть связано с реакциями уплотнения компонентов ТПС при повышении температуры. Отгонка головных фракций ТПС приводит к резкому снижению времен релаксации по сравнению с исходной ТПС. Итак, различие исходных образцов, возможно, связано с различным содержанием воды и значительной разницей в количестве наименее подвижной фазы «с».

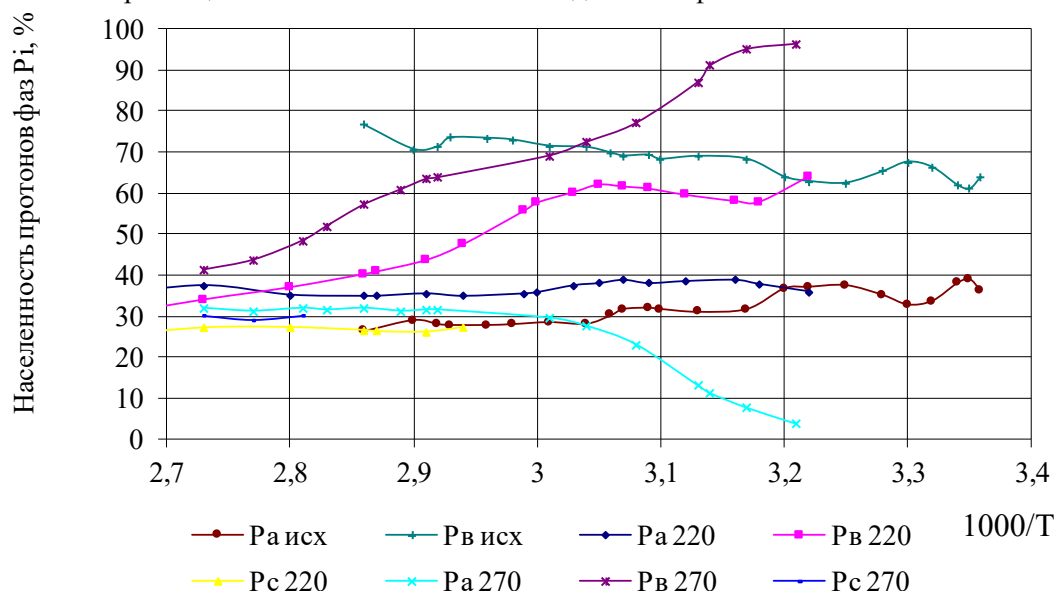


Рисунок (4). Зависимости населенностей протонов фракций ТПС
АО "Казаньоргсинтез" от температуры

Для образцов НТПС и ОТПС, подвергнутых атмосферной перегонке и имеющих температуру начала кипения 220°C, значения времен релаксации, представленные на Рисунок 2 и Рисунок 3, соответственно, на порядок короче по сравнению с исходной ТПС для всех фаз, при этом значения времен релаксации T_{2a} , T_{2b} и T_{2c} становятся близкими. Сами значения времен релаксации T_{2c} близки к наиболее коротким временам релаксации нефтяных остатков и по этому признаку могут принадлежать протонам на поверхности углеподобных частиц, таким, как асфальтены, карбены, карбоиды.

Значения населенностей протонов НТПС, приведенные на Рисунок 3, свидетельствует о том, что отбор происходит, как и следовало ожидать, за счет фракций «а» и «в», в то время, как значение P_c , при отгоне до 220°C на 4% больше ожидаемого от изменения концентрации и эта разница увеличивается по мере увеличения степени отгона – до 35% при отгоне до 270°C. Значения населенностей протонов ОТПС наименее подвижной фракции, также значительно превосходят ожидаемые значения от изменения концентрации, Рисунок 4.

3. ВЫВОДЫ

По мере увеличения степени отгона наблюдается концентрирование фаз с короткими значениями времен спин-спиновой релаксации. Характерно, что это обстоятельство связано не только с отбором легких фракций, и, как следствие, уменьшением количества дисперсионной среды, но и, по-видимому, с изменением качественного и количественного состояния сложных структурных единиц (ССЕ) с более короткими временами T_{2i} и, соответственно, меньшей молекулярной подвижностью.

Зависимости времен релаксации для образцов с началом кипения 270°C указывают на дальнейшее уменьшение времен релаксации T_{2a} и T_{2b} - на порядок для НТПС (Рисунок. 1), и в 2-3 раза для ОТПС (Рисунок. 2). При этом значения T_{2c} не изменились по сравнению со значениями образца с началом кипения 220°C, хотя наблюдаются они уже при более высоких температурах. Это свидетельствует о завершении процесса карбонизации для фазы «с» ОТПС.

По мере отгона легких фракций и соответственно степени нагрева ТПС наблюдается неуклонное увеличение R_s , концентрации фазы, состоящей в основном из асфальтенов и карбенов, с 15% до 75-80% для фазы «с» НТПС и до 100% для фазы «с» ОТПС, при отгоне светлых фракций до 60% об.

Образцы остаточной ТПС с началом кипения 220 и 270°C, выдержанные при комнатной температуре в течение 30 суток, были вновь проанализированы. У образца НТПС с началом кипения 220°C наблюдали небольшое увеличение R_a , примерно с 35 до 45%, уменьшение R_b и R_s , с 36 до 32% и с 32 до 27%, соответственно, что свидетельствует о реструктуризации системы, т.е. переходе легких компонентов из фазы «в» и «с» в фазу «а». Времена релаксации T_{2a} и T_{2b} уменьшились примерно в 1,5 раза, T_{2c} практически не изменилось. Анализируя этот эффект, можно сделать вывод о том, что на фоне укорочения времен релаксации, свидетельствующем о структурировании системы, происходит и высвобождение более подвижных фаз из структурной клетки ССЕ.

Образец НТПС с началом кипения 270 °C, выдержанный при комнатной температуре в течение 30 дней, характеризуется практически неизменным значением R_a , незначительным снижением R_b (на 2-3%) и таким же ростом R_s . Времена релаксации, T_{2a} уменьшились в 1,5-2 раза, T_{2b} уменьшились в 1,5-2,5 раза, а T_{2c} не изменились, что свидетельствует об окончании формирования компонентного состава наиболее тяжелой фракции. Уменьшение R_b и рост R_s свидетельствуют о продолжении процесса конденсации и структурирования легких компонентов фракции «в» и переход продуктов в фазу «с». Образцы ОТПС с началом кипения 220 и 270°C также были выдержаны при комнатной температуре в течение 30 суток. При этом время релаксации T_{2a} образца с н.к. 220°C практически не изменилось, T_{2b} и T_{2c} уменьшились в 1,5 раза.

Населенности протонов R_a практически не изменились, R_b уменьшились на 5-8%, а R_s увеличились на эту же величину. Увеличение населенности протонов R_s и укорочение времени релаксации T_{2c} , свидетельствуют о продолжающемся процессе структурирования наиболее тяжелой фракции, даже при комнатной температуре.

Для образца ОТПС с началом кипения 270 °C характерно снижение T_{2a} и T_{2b} в 1,2-1,5 раза и неизменность T_{2c} . R_a уменьшилась на 10-20%, R_b и R_s увеличились на 8-15% и 3-5%, соответственно, что так же свидетельствует о продолжении процесса уплотнения при комнатной температуре.

Значения времени релаксации T_{2c} проанализированных образцов соответствуют концентрации парамагнитных центров $N=10^{21}$ спин/см³, а для фазы «в» с T_{2b} – $N=10^{26}$ спин/см³, что соответствует карбенам и асфальтенам, соответственно. Таким образом, утяжеление фракционного состава ТПС ведет к самопроизвольным структурным изменениям, т.к. количество наименее подвижной фазы «с» превосходит ожидаемое от изменения концентрации, с одновременным перераспределением фаз, как с вовлечением их в структурообразование, так и высвобождением из процесса структурирования, как при нагреве до высоких температур, так и при выдержке при комнатной температуре.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ изменения времен релаксации и населенностей протонов указывает на то, что с увеличением степени отгона легких фракций ТПС, происходит изменение структуры остатка. Утяжеление ТПС, приводит к увеличению количества асфальтенов, и соответственно, к росту сложных-структурных единиц. Таким образом, структура исходной ТПС и ТПС после отгона части фракций и термообработки значительно отличаются.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы подтверждают, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

ССЫЛКИ

- [1] Чекашов А.А. Тяжелые смолы пиролиза углеводородного сырья в технологии производства катионных водо-битумных эмульсий: автореф. дис. ... канд.техн. Казан. гос. технол. университет, Казань, 2001.
- [2] Kemalov A.F. Intensification of production of the oxidized bitumen's and the modified bituminous materials on their basis –PhD thesis of Doctoral of Technical Sciences dissertation Kazan. : KGTU, 2005. 354с.
- [3] Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., и др. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: «Химия». 1985. – 213 с.
- [4] Meiboom S. Gill D.// Review of Scient. Instr. 1958., 29 p., 688.
- [5] Kemalov, R.A., 2003. The modified special bitumens and paintwork materials on their basis – Diss.Cand.Tekhn.science. Kazan State Technology University.
- [6] Kemalov, A.F. Assessment of influence of bifunctional catalytic system at promoter impact on physic mechanical properties and structure- dynamic nuclear magnetic resonances parameters of bituminous insulating materials / A.F. Kemalov, R.A. Kemalov The Recent Trends in Science and Technology Management. London. The collection includes The Recent Trends in Science and Technology Management. Held by SCIEURO in London 09-10 May 2013. p.231-246.
- [7] Kemalov A.F. Structural Dynamic Study of Roof Waterproofing Materials [Text] / Kemalov A.F. , Kemalov R.A., Valiev D.Z., Abdrafikova I.M. // Canadian Center of Science and Education. Modern Applied Science. Vol. 8. No. 5. – 2014.
- [8] Кемалов, А.Ф. Научно-практические основы физико- химической механики и статистического анализа дисперсных систем (учебное пособие)/ А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов. – Казань: КГТУ. 2008.-472 с/264с.
- [9] Кемалов, Р.А. Комплексные исследования высоковязкой нефти Аканского месторождения с целью определения геохимических факторов извлечения нефти при различных способах воздействия / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. // Нефтяное хозяйство. – 2012. - №10. – С.13.
- [10] Кемалов, Р.А. Научно-практические аспекты получения битумно-эмульсионных мастик / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. // Химия технология топлив и масел. – 2012. - №5. – С. 12.