

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК665.637.73

А. Р. Бикмухаметова, А. Р. Мунирова, Р. З. Фахрутдинов,
Т. Ф. Ганиева

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ДОРОЖНОГО БИТУМА α -ОЛЕФИНАМИ

Ключевые слова: битум, α -олефины, модификация, адгезия.

В данной работе изучен процесс химической модификации битума с целью улучшения его эксплуатационных свойств. В качестве модификаторов были испытаны α -олефины линейного строения различной молекулярной массы и серная кислота. В ходе исследований выяснилось, что лучшие эксплуатационные параметры, а именно адгезию и температуру хрупкости, показал битум, модифицированный 5% α -олефинов фракции C20-C26 и 1% серной кислоты.

Keywords: bitumen, α -olefins, modification, adhesion.

This work investigates the role of reagents which improve the characteristics of bitumen. Olefins with different molecular masses were used as modifiers. The catalyst for ionic polymerization was sulphuric acid. The best exploitation characteristics were obtained with bitumen modified with 5% α -olefins C20- C26 using a 1% solution of sulphuric acid.

Низкое качество дорожных битумов, неудовлетворительная и недостаточная для условий России трещиностойкость, эластичность и адгезия – это одни из главных причин преждевременного разрушения дорожных, мостовых и аэродромных асфальтобетонных покрытий.

Постоянно возрастает уровень требований потребителя к качеству дорожных кровельных и других битумных материалов. В частности, поэтому уже в течение нескольких лет для строительства автомобильных дорог федерального значения соответствующим нормативным актом разрешено использовать только битумы, модифицированные полимерами. Также экономическим стимулом для производства высококачественных битумов стала и появившаяся возможность их экспорта, не облагаемого налогом. Так, европейские цены на битум сегодня почти в 2 раза выше российских.

В рамках данной работы нами изучено влияние на эксплуатационные свойства окисленных битумов добавок α -олефинов и серной кислоты в условиях возможного их взаимодействия с компонентами битума.

В качестве объекта исследования был выбран битум Нижнекамского НПЗ ОАО «Таиф-НК», основные характеристики которого описаны в таблице 1. В качестве добавок использовались α -олефины фракции C8, C12-C14, C16-C18, C20-C26, а также промышленные образцы побочных продуктов олигомеризации пропилена.

Приготовление полимермодифицированных битумов осложнено из-за их трудной растворимости в битуме. Поэтому нами была предложена идея, в которой сам битум использовался в качестве среды для проведения сложных химических процессов.

Приготовление модифицированного битума происходило по следующей последовательности. Необходимое количество дорожного битума разогревали до 140-150 °С и при тщательном

перемешивании в битум вводили α -олефины. Далее в эту смесь при непрерывном перемешивании по каплям добавляли серную кислоту. Полученную смесь перемешивали в течение 60 минут постепенно понижая температуру до 100-120 °С.

Таблица 1 - Характеристика битума Нижнекамского НПЗ ОАО «Таиф-НК»

Наименование показателя	Значение
Глубина проникновения иглы при 25 °С, 0,1 мм	55
Глубина проникновения иглы при 0 °С, 0,1 мм	28
Индекс пенетрации	-1,0-+1,0
Растяжимость при 25 °С, см	100
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	56
Температура хрупкости, °С, не выше	минус 16,4
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	240

Известно применение продуктов взаимодействия серной кислоты с тяжелыми нефтепродуктами, а также продуктов превращения кислых гудронов для различных целей. Так, асфол (материал для защиты магистральных трубопроводов от почвенной и электрохимической коррозии) получают путем взаимодействия битума или асфальта деасфальтизации гудрона пропаном с абсорбентом, получаемым в производстве бутадиена, изопрена, изобутилена, в присутствии серной кислоты при их определенном соотношении. Другими словами, для создания эффективного защитного материала используют отходы нефтепереработки, решая при этом не только проблему защиты трубопроводов, но и

важнейший вопрос утилизации остатков и защиты окружающей среды [1].

На рисунках 1-3 графически изображены зависимости малакометрических характеристик битума от молекулярной массы α – олефина в смеси, состоящей из 5% соответствующего α - олефина и 1% серной кислоты.

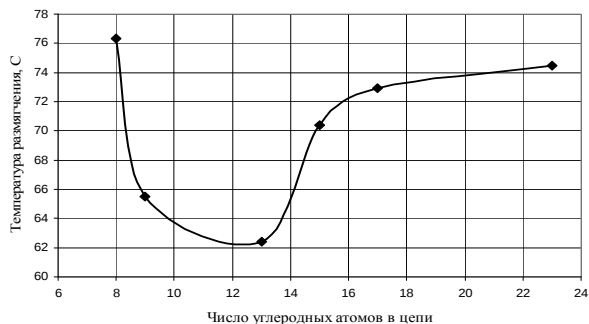


Рис. 1 – Изменение температуры размягчения битума в зависимости от числа углеродных атомов в цепи α -олефина

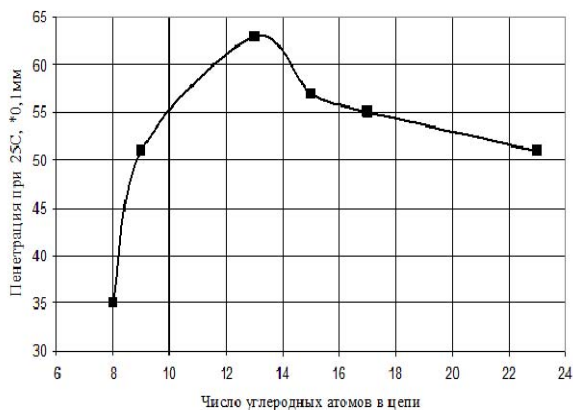


Рис. 2 – Изменение пенетрации битума при 25°C в зависимости от числа углеродных атомов в цепи α -олефина

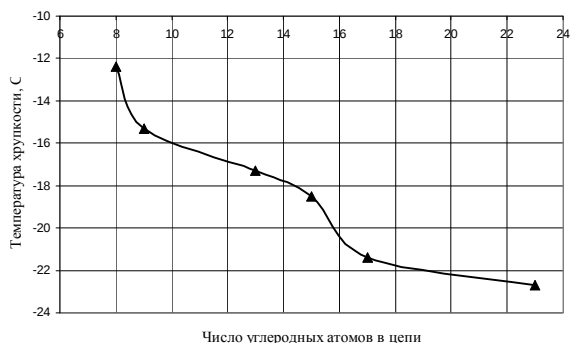


Рис. 3 – Изменение температуры хрупкости битума в зависимости от числа углеродных атомов в цепи α - олефина

Выяснилось, что при увеличении молекулярной массы α -олефина до C14 происходит уменьшение температуры размягчения и увеличение пенетрации, а при дальнейшем удлинении цепи ситуация меняется: температура размягчения повышается, а пенетрация уменьшается. С

увеличением молекулярной массы олефина температура хрупкости битумной композиции уменьшается.

Влияние количества добавок на свойства исследуемого образца исследовали на примере фракции α -олефинов C20-C26. Концентрация α -олефина варьировалась от 1% до 8%, а концентрация серной кислоты оставалась постоянной (1%).

При повышении количества C20-C26 от 1% до 5% температура размягчения битума повышалась по сравнению с исходным значением, а при дальнейшем увеличении - снижалась, то есть на кривой появлялся экстремум. На кривых зависимостей пенетрации и температуры хрупкости от количества добавки наблюдалась точка минимума при 5% добавки α -олефина. Дальнейшее увеличение количества α -олефина приводило к изменению свойств битума, характерное разжижению битума.

На наш взгляд такое поведение характеристик битума связано с образованием новых химических соединений вследствие полимеризации α -олефина, уплотнения компонентов сырья и, возможно, их алкилирования и сульфирования в присутствии серной кислоты.

Нами также было рассмотрено поведение битума при раздельном введении добавок α -олефина и серной кислоты.

Первоначально исследовались смеси битума с 1, 3 и 5 % α -олефинов фракции C20-C26 без введения серной кислоты. Данные по изменению малакометрических свойств по мере увеличения количества α -олефинов в битуме показали монотонный рост пенетрации, и снижение температур хрупкости и размягчения, что связано с разжижением исходного образца (распределением α -олефинов в масляной фазе).

Введение серной кислоты в исследуемый битум в количестве от 1 до 3 % показало, что по мере увеличения количества кислоты битум становится все более тугоплавким и хрупким (температура хрупкости повышается).

Было отмечено, что только при совместном введении α -олефина и серной кислоты в исходный немодифицированный битум происходит улучшение адгезионных свойств – изменение адгезии от 3 до 1 балла по трехбалльной шкале при одновременном снижении температуры хрупкости битума.

Этот факт интересен еще и тем, что улучшение адгезии происходит за счет добавок кислого характера, хотя известно, что все адгезионные добавки, как отечественные (БП-3, БП-КСП, СОНДОР), так и зарубежные (AKZONOBEL Wetfix BE) носят основной характер. Очевидно, что увеличение сцепляемости связано с появлением компонентов реакции в битуме, которые благоприятно повлияли на адгезионные и морозостойчивые свойства исследуемого образца.

В последние годы исследователи в области физики и химии высокомолекулярных соединений

все чаще используют различные методы радиоспектрометрии, к ним относится и импульсный метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), достоинством которого является высокая чувствительность к очень слабым взаимодействиям в веществе и к их изменению в широком диапазоне частот, сравнительная простота экспериментальной техники [6].

Тяжелые нефтяные остатки представляют собой совокупность масел, смол и асфальтенов [4]. ЯМР-релаксометр фиксирует изменения, происходящие в структуре нефтяного сырья по мере его нагревания благодаря изменению протонной населенности и времен релаксации фаз масел, смол и асфальтенов [10].

Как и ожидалось, по мере увеличения температуры происходило увеличение времён спин-спиновой релаксации T_2 трех фаз для всех образцов битумов, что свидетельствует об увеличении молекулярной подвижности. Однако темпы роста этих фаз различны: наиболее восприимчивы к температуре масла, менее - смолы, а асфальтены остаются практически без изменений. Из этих экспериментов можно заключить, что масла и смолы, связываясь с малоподвижными асфальтенами, образуют ассоциаты, а при нагреве эти межмолекулярные связи нарушаются, высвобождая масла более подвижные фазы.

Количественно в исходном битуме преобладают смолы 62%, тогда как масляная фаза составляет лишь 7 %. По мере нагревания переход смол в масла происходит интенсивнее, чем переход асфальтенов в смолы и в масла. Такой сравнительно легкий переход фаз друг в друга (т.е. образование и разрушение ассоциатов) свидетельствует о превалировании межмолекулярных связей между ними по сравнению с химическими (ковалентными) связями [10].

Введение 5% α -олефинов фракции C8 и 1% серной кислоты повлияло на свойства исходного битума двояко: до достижения примерно до 70°C времена релаксации всех трех фаз были ниже соответствующих показателей исходного немодифицированного образца, а после, наоборот, стали превышать первоначальные значения. То есть при относительно низких температурах каталитический комплекс «связывает» наиболее подвижные масляную и смоляную фазы, а при высоких температурах, наоборот, разжижает. Данный факт на малакометрических показателях выявлен наличием экстремума.

Введение модификаторов привело к изменению населенности фаз протонами, а именно: произошло снижение асфальтеновой фазы на 10% и увеличение масляной фазы на 20-30% по сравнению с исходным битумом и что α -олефин и возможные продукты его реакции концентрируются в диспергирующей среде. Другими словами, за счет деструкции ассоциатов смолы асфальтены переходят в масляную часть, а α -олефины и возможные продукты реакции накапливаются в масляной фазе.

Изменения свойств битума при модификации объясняются не только влиянием α -олефина, но и

серной кислоты, так как в присутствии кислоты помимо реакции полимеризации протекают еще и реакции сульфирования и алкилирования олефином ароматических фрагментов битума - образуются новые связи между ароматическими фрагментами образца. Другими словами кислота способна химически взаимодействовать в матрице битума.

ЯМР – релаксометр показал, что для образца, модифицированного только серной кислотой населенность протонами фазы масел 32%, что на 25 % больше, чем в исходном битуме, а асфальтеновой фазы 19% - это на 12% меньше по сравнению с исходным битумом.

Показания времен релаксации компонентов образца битума, модифицированного только серной кислотой, монотонно возрастают, однако имеют значения ниже соответствующих показателей для всех трех фаз по сравнению с исходным битумом, что говорит о структуризации, за счет чего каркас образца становится более жестким и хрупким.

Показания населенности протонами говорят о том, что при введении серной кислоты в исходный битум в образце образуются более крупные молекулы смол и масел из-за ассоциации, сульфирования и алкилирования, причем, чем больше молекулярная масса компонента, тем труднее серная кислота действует на него.

Из полученных вышеуказанных данных можно сделать вывод, что при низких температурах действие серной кислоты на исходный битум в каталитическом комплексе α -олефина и кислоты преобладает над влиянием α -олефина, а при высоких температурах наоборот, α -олефин активнее, чем кислота. Также оказалось, что серная кислота способствует реакциям сульфирования и алкилирования масляной фазы, а асфальтены и смолы подвергаются химическому воздействию: они разрушаются и уплотняются, а их количество становится меньше в пользу масел.

Сопоставление результатов ЯМР-исследований смесей битумов с добавлением α -олефинов различной молекулярной массы показало, что время релаксации компонентов битума с добавкой C20-C26 по сравнению с исходным битумом и битумом, модифицированным α -октеном возрастает интенсивнее и превышает показатели времени релаксации легких фаз.

При модификации битума добавками фракции олефинов C20-C26 актуально такое же поведение, что и для образца с α -олефином фракции C8, однако заметно более значительное повышение подвижности фаз битума из-за реструктуризации первоначальных ассоциатов исходных фаз следствием чего становится заметное увеличение температуры размягчения, уменьшение пенетрации и температуры хрупкости и адгезии битума.

В изученных нами условиях лучшие эксплуатационные параметры показал битум, модифицированный 5% α -олефинов фракции C20-C26 и 1% серной кислоты. При данной модификации произошло увеличение температуры

размягчения на 18°C, уменьшение пенетрации на 4 единицы и снижением температуры хрупкости на 6,3°C, кроме того отмечено улучшение адгезионных свойств и морозоустойчивости битума.

Такое явление, на наш взгляд, связано с протеканием в матрице битума сложных химических процессов и структурных изменений.

Литература

1. Патент РФ № 2349619. Способ получения асфола/Гладких И.Ф., Черкасов Н.М., // Изобретение, полезные модели. – 14.08.2007
2. Поконова Ю.В. Нефть и нефтепродукты-СПб.:АНО НПО «Мир и семья», 2003.-904 с.
3. Абдуллин А.И. Изучение влияния полимерной добавки на свойства битумно-полимерного вяжущего/А.М. Абдуллин, А.Е. Емельянычева, А.М. Прокопий//Вестник Казанского технологического университета -2010. - №9.- С.205-4. Поконова Ю. В. Химия высокомолекулярных соединений нефти.- Ленинград: Издательство Ленинградского Университета, 1980.-172с
4. Абдуллин А.И., Идрисов М.Р. Битумные эмульсии в дорожном строительстве /Вестник Казанского технологического университета: журнал – Т15.№3(2011),124с.;М-во образ. и науки России, Казан. нац.иссл.технол.ун-т.-Казань:КНИТУ, 2011, 350 с.
5. Газизов Э.Г. Установка и ЯМР методика контроля содержания асфальтенов, смол и парафинов в нефтях и битумах при одновременном оптическом облучении-Типография КГЭУ, Казань,2012
6. Абдуллин А.И. Полимер модифицированное битумное вяжущее с кремнийорганической добавкой/А.И.Абдуллин, Е.А. Емельянычева, И.Н. Дияров, А.М. Прокопий//Вестник Казанского технологического университета-2010.-№7.-С.209-211 .
7. Розенталь, Д.А. Битумы. Получение и способы модификации/Д.А. Розенталь, А.В. Березников.- Л.:ЛТИ, 1979.- 80с
8. Слоним И.Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах.—М., 1966.—339 с.
9. Минкин В.С., Прокопьев В.П. Исследование процессов синтеза, структуры и свойств высокомолекулярных соединений методом ЯМР.— Казань, 1979.—42 с.
10. Гун, Р.Б. Нефтяные битумы/Р.Б. Гун.- М.:Химия,1973.-432с
11. Сюняев Р.З., Сафиева Р.З., Пурэвсүрен С./Нефтепереработка и нефтехимия, 2004.
12. 13. 210Никишина, М.Ф.Дорожные эмульсии/М.Ф.Никишина, И.М.Эвентов, А.П.Архипова и др.-М.:Транспорт, 1964.-172с.

© **А. Р. Бикмухаметова** - магистр каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, brightly07@mail.ru; **А. Р. Мунирова** – студент той же кафедры, munirova-22@mail.ru, **Р. З. Фахрутдинов** - канд. хим.наук, проф. каф.той же кафедры, frz07@mail.ru, **Т. Ф. Ганиева** - канд.хим.наук, зав.лаб. той же кафедры.