

С. М. Петров, Д. А. Ибрагимова, Р. Р. Закиева, И. И. Гуссамов, Р. М. Гадельшин

ОКИСЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ СОВМЕСТНО С СОПОЛИМЕРОМ ЭТИЛЕНА С ВИНИАЦЕТАТОМ

Ключевые слова: дорожный битум, сополимер, этилен, винилацетат, состав.

Показана возможность и эффективность использования сополимеров этилена с винилацетатом в качестве полимерной добавки при совместном окислении с остаточным нефтяным сырьём. Приведены данные методов инфракрасной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, определены зависимости в физико-химических, эксплуатационных свойствах окисленных битумов.

Keywords: road bitumen, copolymer, ethylene, vinyl-acetic ester, structure.

The possibility and efficiency of using the ethylene-vinyl acetate polymer as an additive in the co-oxidation with the residual oil stock. Presents data by infrared spectroscopy, electron paramagnetic resonance, defined according to the physical and chemical properties of oxidized bitumen performance.

В настоящее время наиболее актуальными в мировой и отечественной нефтеперерабатывающей промышленности остаются наряду с проблемами углубления переработки нефти проблемы, связанные с повышением качества ее продуктов, к которым относятся и дорожные битумы. Одним из главных сдерживающих факторов в широком использовании нефтяных остатков для производства качественного битума является непостоянство их состава, часто выраженное в большом содержании твердых парафинов. В свою очередь, в зарубежной и отечественной практике для улучшения упруго-деформационных, прочностных свойств битумов используются широкий спектр полимерных добавок [1, 2]. В этом случае представляется весьма интересным подходом использование в процессе окисления полимерных добавок, способных распределяться в дисперсионной среде нефтяного остатка, изменяя при этом его физико-химические свойства [3, 4].

Экспериментальная часть

В качестве полимерной добавки в работе был выбран сополимер этилена с содержанием винилацетатных групп от 12 до 28%мас. Выбор обоснован способностью сополимера иммобилизовывать максимально большой объем дисперсионной среды нефтяного остатка без самодеструкции и при этом образовывать в битуме полимерную структуру [3], способную не только сохранять прочность и эластичность при высоких температурах, но и обеспечивать адгезионные свойства [4]. Общая формула сополимера имеет вид $[-CH_2-CH_2-C(CH_3)(COO)N-CH_2-]_n$. В качестве сырья процесса окисления в работе использовались тяжелые нефтяные остатки с температурой кипения выше 500°C, обладающие плотностью при 20°C 987,8 кг/м³, условной вязкостью при 80°C 27,1 ВУ и содержанием общей серы 0,887%мас. Модификация тяжелых остатков, заключающаяся в смешении их с сополимером, проводилась при температуре 120°C, при интенсивном перемешивании (4000 об/мин.) до образования однородной композиции. Однородность

оценивалось по значениям пенетрации при 25°C в 4 срезах образца (рис. 1) [5]. С увеличением содержания сополимера в нефтяном сырье выше 20%мас., происходит инверсия фаз с последующим расслоением системы, разница в значениях пенетрации (Π_{25}) для срезов в одном образце достигает 18×0,1мм. С увеличением концентрации полимера в массе нефтяного остатка возрастает вероятность коалесценции молекул сополимера, приводящий к обращению фаз нефтяной дисперсной системы. Оптимальной концентрацией сополимера в гудроне, с точки зрения однородности, является концентрация 8-20 %мас.

Обращает на себя внимание тот факт, что модифицированный гудрон обладает улучшенными адгезионными и низкотемпературными свойствами (рис. 3). Адгезия значительно улучшается с ростом содержания сополимера в гудроне и винилацетатных звеньев в сополимере. Необходимо отметить высокий температурный интервал работоспособности модифицированного гудрона, особенно сополимерами с низкими содержаниями винилацетатных групп (12 и 19%мас.), что свидетельствует об эффективной работе полимерной структуры при температурах ниже нуля. В тоже время низкие значения температуры хрупкости ($T_{хр}$), до -30°C, характерные для образцов с малым содержанием сополимера, в первую очередь обусловлены наличием большого количества дисперсионной среды в гудроне.

Вместе с этим, образцы модифицированного гудрона не проходят испытания на термостабильность: резко изменяются значения показателей потери массы и температуры размягчения после прогрева, что свидетельствует о низкой устойчивости к старению при высоких температурах, образцы показывают низкий показатель температуры вспышки 207°C, что приводит к выводу о недопустимости применения такого рода композиций в качестве органических вяжущих в асфальтобетонных смесях дорожного назначения.

Получение дорожных битумов окислением гудрона совместно с сополимером этилена с

винилацетатом осуществлялось на лабораторной установке периодического действия, при температуре процесса 250⁰С и расходе воздуха 1,7±0,1 л/мин на кг сырья, содержание сополимера в гудроне составляло 2%мас. на сырьё. Физико-химический анализ образцов модифицированных битумов осуществляли периодическим отбором проб с окислительной установки в ходе всего окислительного процесса. В свою очередь, увеличение содержания сополимера в гудроне свыше 2%мас. приводило к получению неоднородного битума, что связано с увеличением концентрации асфальтенов в ходе окисления и со снижением дисперсионной среды, растворяющей в себе сополимер. Рост концентрации полимера в гудроне также ведёт к повышению его вязкости и увеличению времени окисления, увеличение же сложнотерпеновых групп в сополимере приводит к увеличению времени окисления гудрона в среднем на 20%.

Анализ представленных данных, показывает заметное уменьшение P_{25} для окисленных гудронов с содержанием винилацетатных групп в сополимере 23 и 28%мас. до 35×0,1мм при одновременном увеличении $T_{разм}$ с 25 до 50⁰С. Таким образом, можно идентифицировать дисперсную структуру окисленных битумов: чем больше развит коагуляционный каркас и выше степень его структурированности, тем больше градиент в показателях $T_{разм}$ и P_{25} . Отметим, что с увеличением степени структурированности резко повышается и температура хрупкости полученного битума до 5⁰С (рис. 1).

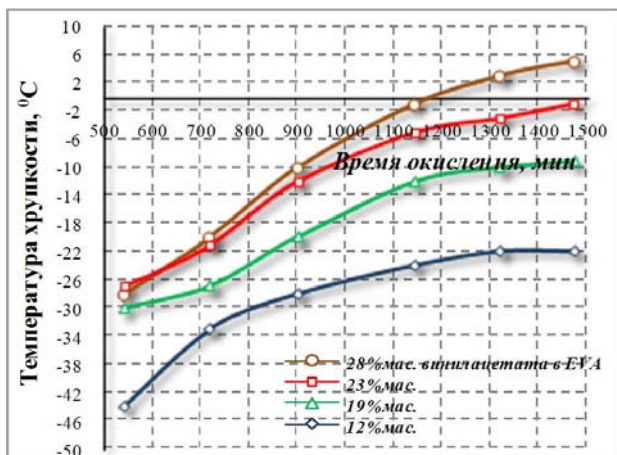


Рис. 1 – Зависимость температуры хрупкости модифицированного гудрона от времени окисления

Напротив, при уменьшении концентрации сложнотерпеновых звеньев в сополимере до 19%мас., наблюдается снижение значений $T_{хр}$ до -26⁰С и увеличение P_{25} битума до 80×0,1мм. Полученные образцы обладают высоким рабочим интервалом пластичности ($IR = T_{разм} - T_{хр}$), незначительными изменениями показателей устойчивости битума к старению, так изменение $T_{разм}$ после прогрева у полученных образцов составляет менее чем 1⁰С.

Поскольку сополимер имеет достаточно высокую молекулярную массу (500000-700000 а.е.) и значительное количество ацетатных групп (28%мас.), можно предположить, что окисление модифицированного гудрона приведет к получению битумов, представляющих собой связнодисперсные системы. Частицы сополимера в такой системе, связанные друг с другом силами межмолекулярных взаимодействий, образуют своеобразные пространственные структуры, передавая битуму свои прочностные и адгезионные свойства.

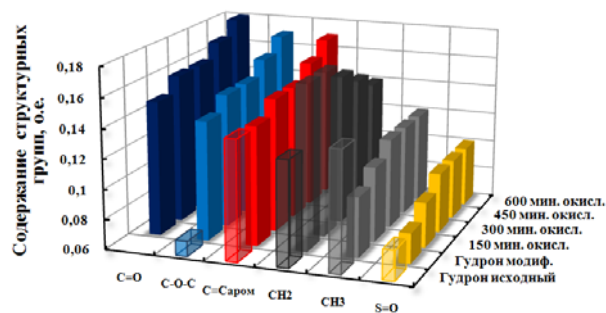


Рис. 2 – структурно-групповой состав в ходе окисления модифицированного нефтяного сырья

Для количественной оценки содержания структурных групп были рассчитаны также спектральные коэффициенты, определенные отношением плотностей полос поглощения различных частот, с использованием базовой линии 1600 см⁻¹ спектра (рис. 2) [7]. В полученных образцах повышается содержание карбонильных структур до 0,18 о.е., снижается длина цепи метиленовых углеводородов CH_2 с 0,18 до 0,14 о.е., незначительно растет доля сульфоксидных групп SO. Уменьшение длины цепи метиленовых углеводородов до 0,14 о.е. с повышением содержания карбонильных структур связано с окислительной деструкцией сополимера. В свою очередь, увеличение степени замещенности ароматических колец при одновременном снижении алифатических фрагментов и ростом кислородсодержащих соединений (рис. 3) приводят к увеличению вязкости системы и к росту адгезионных свойств.

Известно [7, 9, 10], что окисление полимеров проходит по радикально-цепному механизму, также рядом ученых установлена роль свободных радикалов в долговечности окисленных битумов [2, 10, 11]. С этих позиций представлялось крайне интересным исследование концентрации свободных радикалов в ходе окисления модифицированного гудрона с помощью электронного парамагнитного резонанса. Оценку содержания стабильных свободных радикалов (IR) оценивали по амплитуде одиночной линии в центре спектра ЭПР, скорректированной по ширине линии. Спектры ЭПР снимали на стандартном радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона РЭ-1301.

Были получены спектры, состоящие из двух групп линий: центральной, обусловленной неспаренным электроном углеводородного радикала, и наиболее интенсивной линии, находящейся рядом с одиночной линией свободного радикала (СР), соответствующей ванадилным комплексам (VO^{2+}) асфальтовых молекул. Полученные значения интенсивностей свободных радикалов и ванадил-комплексов приводились к массе исследуемых образцов (рис. 3). Спектры ЭПР исходного гудрона и окисленных продуктов отличаются соотношением интенсивности сигналов: в исходном гудроне отношение интенсивностей свободнорадикальной линии и центральной линии ванадия ($IR/I_{VO^{2+}}$) составили 2,25, в окисленных образцах их соотношение стало 2,8-2,6. Так образцы битумов содержат в два раза больше парамагнитных центров, чем в гудроне, можно предположить, что у битума более высокая активность взаимодействия асфальтенов со смолами. Введение в окисляемое сырье сополимера практически не влияет на характер изменения концентрации парамагнитных центров от продолжительности процесса, хотя количество этих частиц в полученных битумах значительно ниже, снижается интенсивность свободнорадикальной линии.

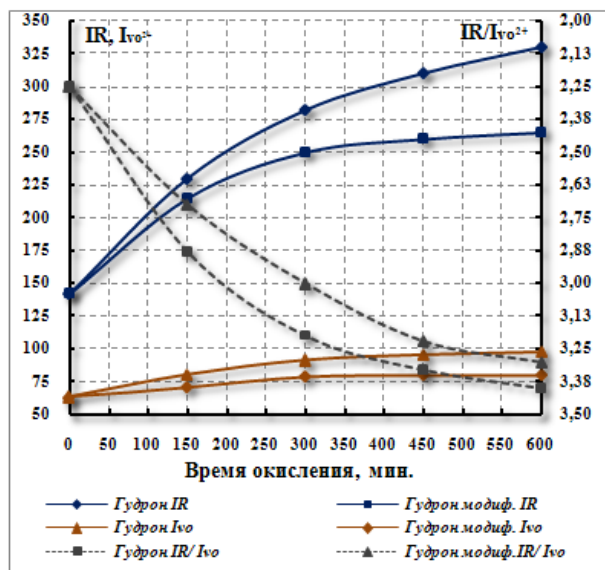


Рис. 3 – Изменение концентрации парамагнитных центров, о.е.

Необходимо отметить, что в спектрах сополимера подобных сигналов СР не наблюдается. С увеличением времени окисления модифицированного гудрона (до 600 мин.), содержание парамагнитных центров повышается до 250 о.е. в первые 300 мин., достигая предельного значения 260 о.е. практически не меняется (рис. 3). Схожая зависимость наблюдается при изучении окисления гудрона с сополимером по карбонилсодержащим соединениям (ИК-спектроскопия) рис. 2, где их накопление происходит так же в первые 300 мин. окисления. Факт согласованного изменения в ходе окисления

модифицированного гудрона содержания парамагнитных центров и карбонилсодержащих соединений, а также характерное изменение алифатичности объясняется наличием способных к радикальному окислению винилацетатных групп сополимера.

Таблица 1 – Технические требования к вяжущим материалам

Наименование показателей	Битум		ГОСТ 22245-90	EN 12591	Требования Росавтодора
	1	2	БНД 90/130	Марка 70/100	БНД 90/130
Пенетрация, 0,1 мм, не менее					
при 25 ⁰ С	120	105	91-130	70-100	91-130
при 0 ⁰ С	20	28	28	-	28
Растяжимость, см, не менее					
при 25 ⁰ С	100	90	65	-	65
при 0 ⁰ С	4,5	16	4,0	0	4,0
Температура размягчения по КиШ, ⁰ С, не ниже	45	52	43	43-51	45
Температура хрупкости, ⁰ С, не выше	-14	-28	-17	-10	-20
Температура вспышки, ⁰ С, не ниже	230	255	230	230	230
Изменение температуры размягчения после прогрева, ⁰ С, не более	5	0,5	5	8	5
Индекс пенетрации	-0,2	1,3	от -1 до +1	-	
Сцепление с мрамором или песком	3	1	не норм.	-	2

Битум 1 – битум полученный окислением тяжелых нефтяных остатков;

Битум 2 – битум полученный окислением тяжелых нефтяных остатков совместно с сополимером этилена с винилацетатом.

Процесс окисления основан на цепных радикальных реакциях [8, 9], следовательно, можно заключить, что введение сополимера в гудрон приводит к уменьшению и прекращению генерации свободных радикалов. В определенной степени это объясняет снижение скорости окисления гудрона с сополимером этилена с винилацетатом, однако с другой стороны указывает на долговечность битума.

Таким образом, резюмируя вышеизложенное, можно заключить, что при окислении гудрона создаются условия для деструкции сополимера с последующими реакциями радикальной полимеризации с образованием пространственных полимерных структур. Появление в структуре окисленных образцов битума избыточного количества функциональных кислородосодержащих групп создает поле дополнительных ассоциативных сил, обеспечивающих повышенную адгезию и стабильность гетерогенной системы битума. Физико-химические свойства, полученных образцов битумов приведены в табл. 1, там же представлены современные стандарты качества ГОСТ 22245-90, EN 12591, и требования Росавтодора.

В качестве заключения отметим, определены закономерности получения битума путем совместного окисления гудрона с сополимером этилена с винилацетатом, по данным ИК-спектроскопии, ЭПР получены зависимости изменения структурного состава, содержания свободных радикалов и ванадилных комплексов в гудроне в ходе окисления. Представлены зависимости физико-химических и эксплуатационных свойств окисленных гудронов от количества винилацетатных групп в сополимере.

Литература

1. Печеный Б.Г. В кн. *Битумы и битумные-композиции*. М.: Химия. 1990 С.256
2. Поконова Ю.В. *Нефтяные битумы*. Скт.Пет.: Санкт-Петербургская издательская компания «Синтез», 2005 С.154.
3. Гохман Л.М. *Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства*. М.: Информавтодор, 2002. С. 111.
4. Кемалов Р.А. *Технологии нефти и газа*, 5, 11. (2007).
5. Порадек С.В. Наука и техника в дорожной отрасли, 3, 30. (1999).
6. Ремизов А. Б. В кн. *Аналитические приложения колебательной спектроскопии*. Институт химико-технологический им. С. М. Кирова, Казань, 1985, С.20.
7. Петров С.М. *НПНХ*, 7, 21 (2008).
8. Байбазаров А.А. *ХТТМ*, 6, 58 (1978).
9. Платонов А.П. *Автомобильные дороги*, 4, 10 (1992).
10. Унгер Ф.Г. и др. В кн. *Методы исследования состава органических соединений нефти и битуминоидов*, Наука, М, 1985, С. 197.
11. Печеный Б.Г. *Долговечность битумных материалов и битумоминеральных покрытий*, Стройиздат, М, 1981, С.123.

© **С. М. Петров** – канд. техн. наук, доцент каф. ХТПНГ, КНИТУ, psergeim@rambler.ru; **Д. А. Ибрагимова** – канд. хим. наук, доцент каф. ХТПНГ КНИТУ, khalidina@mail.ru; **Р. Р. Закиева** – бакалавр 4 года обучения каф. ХТПНГ КНИТУ, Zakieva.raikhan@rambler.ru; **Р. М. Гадельшин** – бакалавр 4 года обучения, каф. ХТПНГ КНИТУ, gadelshin.ruslan1@yandex.ru; **И. И. Гуссамов** – бакалавр 3 года обучения каф. ХТПНГ КНИТУ, ildarspost94@mail.ru

© **S. M. Petrov** – associate professor of Chemical Technology of Petroleum and Gas Processing Department KNRTU, Ph.D. in petroleum chemistry, psergeim@rambler.ru; **D. A. Ibragimova** – associate professor of Chemical Technology of Petroleum and Gas Processing Department KNRTU, Ph.D. in petroleum chemistry, khalidina@mail.ru; **R. R. Zakieva** – student, the department CTPGPD Faculty of Petroleum and Petrochemistry KNRTU; Zakieva.raikhan@rambler.ru; **R. M. Gadelshin** – student, the department CTPGPD Faculty of Petroleum and Petrochemistry KNRTU, gadelshin.ruslan1@yandex.ru; **I. I. Gussamov** – student, the department CTPGPD Faculty of Petroleum and Petrochemistry KNRTU, ildarspost94@mail.ru.