

альдегід можна окиснити до пропіонової кислоти, яка використовується для консервування кормів у сільському виробництві.

1. Жизневский В.М. Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов // Автореф. дисс. ... д-ра хим. наук. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982. – 33 с. 2. Кожарский В.А. Каталитическое окисление низкомолекулярных спиртов C_1-C_4 // Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – Львов: ЛПИ, 1985. – 21 с. 3. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толопо Д.К. Окисление изобутилена на железо-телур-молибденовом и железо-сурьмяно-молибденовом катализаторах // Ж. прикл. химии. – 1971. – № 4. – С. 846–852. 4. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В. Повышение эффективности Sb-Mo-O системы. Промотирование в процессе получения метакролеина, окисление изобутилена / Ж.Ф.Х. – 1999. – № 8. – С. 1366–1370.

УДК 665.7.033.28

Л.А. Катренко*, О.Т. Астахова**, Л.М. Квітковський**

Національний університет “Львівська політехніка”,

* кафедра охорони праці,

** кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ПЕРЕТВОРЕННЯ ОКРЕМИХ ГРУП КОМПОНЕНТІВ У ПРОЦЕСАХ ОКИСНЕННЯ ГУДРОНІВ ДО БІТУМІВ

© Катренко Л.А., Астахова О.Т., Квітковський Л.М., 2010

Досліджено склад гудронів і продуктів їхнього окиснення. Встановлено, що температура розм'якшення бітумів визначається кількістю асфальтенів, а дуктильність – їхньою молекулярною масою.

The composition of tars and their oxidation products has been investigated. It has been established that bitumen softening temperature is determined by asphaltenes amount, as well as bitumen ductility – by molecular mass.

Постановка проблеми. Під час виробництва бітумів основною сировиною є гудрон – залишок від перегонки нафти, від якої відібрані фракції до температури 500 °С. Гудрон – це багатокомпонентна суміш високомолекулярних органічних речовин різної будови: оливи, смоли, асфальтени. Склад кожної окремої групи гудрону за кількістю і будовою компонентів моделює аналогічний груповий склад нафти, з якої одержаний гудрон. Природа нафти визначає кількісний і якісний склад окремих груп компонентів гудронів. Встановлення взаємозв'язку між складом окремих груп компонентів і характеристикою одержаних бітумів є значною науковою та народногосподарською проблемою.

Аналіз попередніх досліджень і публікацій. Бітуми різного призначення характеризуються відповідними показниками якості, які, своєю чергою, залежать від кількісного складу названих компонентів і від будови молекул у кожній групі компонентів. Тому не з кожної нафти можна одержати гудрон, а з гудрону – бітум необхідного призначення. Бітум будь-якої марки містить три групи компонентів, такі самі, на які розділяють нафту, а саме: оливи, смоли і асфальтени. Основною групою компонентів є смоли, вони виконують зв'язуючу функцію. Асфальтени виступають як наповнювачі, а оливи – пластифікатори, насамперед асфальтени, перетворюючи їх у пластично плинний стан. Гудрони, одержані під час перегонки нафти в промислових умовах, не відповідають вимогам фактично жодній марці бітуму. Вони містять надлишок компонентів оливної групи. За таких умов для одержання товарних бітумів є два шляхи. Перший – відібрати від гудрону частину оливних фракцій; другий – частину оливних фракцій перевести в смоли і асфальтени. Перший

напрямок може бути доцільним під час виробництва бітумів із гудронів, одержаних із важких високосмолистих нафт.

Другий спосіб, який використовують вже більше як сто років, це окиснення оливних фракцій до смол киснем повітря. Однак неможливо селективно окиснити оливні фракції, а саме – вуглеводні і гетеро-органічні сполуки до смол. Окиснення відбувається далі, тобто смоли окиснюються до асфальтенів, а асфальтени ущільнюються (збільшується їхня молекулярна маса) і частково утворюються карбени і карбоїди та інші продукти окиснювальної конденсації. В такий спосіб можна досягти потрібного групового складу смол і групи асфальтенів, що залежить від будови молекул оливної фракції, яка є початком послідовного окиснення у кожній групі. Крім того, враховуючи те, що вуглецевий скелет смол і асфальтенів певною мірою повторює вуглецевий скелет оливної фракції, напрямок окиснення компонентів усіх груп буде подібний.

Ще на початку ХХ ст. було зауважено, що окисненням гудронів парафінистих малосірчистих малосмолистих нафт одержати дорожні бітуми не вдається. Тому на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Львівського політехнічного інституту була проведена велика робота з вивчення впливу парафінових вуглеводнів і асфальтенів на якісні показники бітумів. Встановлено, що наявність до 8% парафіну не призводить до істотного збільшення вмісту асфальтенів і не впливає на якість бітуму. Особливий вплив на дуктильність як головний показник якості дорожніх бітумів має вміст і природу асфальтенів, карденів і карбоїдів [1]. Тому являє інтерес вивчення впливу будови молекул оливних фракцій на процес окиснення гудрону і змін, що відбуваються у складі асфальтенів під час виробництва бітумів [2].

Мета роботи – вивчити зміну групового складу олив у процесі окиснення гудронів і його впливу на фізичні властивості бітумів.

Експериментальна частина і обговорення результатів. Об'єктом дослідження були дві нафти: долинська (парафіниста, малосірчиста) і анастасівська (безпарафіниста, малосірчиста, малосмолиста нафтової основи з великим вмістом конденсованих нафтових і ароматичних структур), а також одержані з них промисловим способом за вакуумної перегонки гудрони. Гудрони окиснювали до різної глибини на лабораторній установці.

Загальну характеристику нафт, гудронів і окиснених бітумів визначали за стандартними методиками. Хімічний склад визначали за методиками, які використовують під час аналізу нафти і окремих нафтопродуктів. Структурно-груповий склад оливних фракцій визначали за методом *n-d-M*, а смол і асфальтенів – за методом Корбетт. Молекулярну масу визначали криоскопічним методом: для оливних фракцій – у бензолі, для смолисто-асфальтових речовин (САР) – у нафталіні. Вміст сірки визначали спалюванням, а кисню й азоту – за різницею.

Загальну характеристику досліджуваних нафт наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Загальна характеристика нафт

Нафта	Густина, кг/м ³	Вміст, % мас. на нафту					
		Сірка	Парафін	Смоли		Асфальтени	Нативні полярні смоли і асфальтени
				сілікаге- леві	сульфатно- кислотні		
Долинська	844,0	0,20	10,0	5,9	17,0	0,3	4,85
Анастасівська	906,7	0,22	1,0	7,2	18,0	0,2	5,92

Вміст сірки, смол і асфальтенів у досліджуваних нафтах майже однаковий. Істотно відрізняються нафти за вмістом парафіну і густиною. Отже, маємо дві нафти, які різко відрізняються за будовою вуглецевого скелета молекул гетеро-органічних сполук смол і асфальтенів.

Основний напрямок одержання бітумів із гудронів спрямований на одержання смол із оливних фракцій. Проте у процесі окиснення гудронів окиснюються не тільки оливні фракції, а й смоли і асфальтени. Внаслідок такого окиснення відбувається збільшення молекулярної маси. Смоли і асфальтени складаються із багатьох компонентів різної молекулярної маси і будови, тому дуже важливо прослідкувати за зміною молекулярної маси окремих фракцій. Для цього використовували молекулярно-ситовий метод розділення багатокомпонентної суміші за критичним розміром молекул компонента [3].

Від нафти під вакуумом під час нагрівання до температури 200 °С відділяли світлі фракції, що википають до 350 °С, і одержували мазут. Мазут розчиняли у бензолі і пропускали крізь силікагель з середнім радіусом пор від 2,2 до 17,0 нм. На силікагелях затримувалися лише полярні компоненти (смоли і асфальтени) з критичним розміром молекул, менших від діаметра пор. Після їх десорбції спирто-бензолом одержували сім фракцій, характеристику яких наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Молекулярно-ситове фракціонування САР

Номер фракції	Середній критичний розмір молекули, нм	Долинська нафта		Анастасівська нафта	
		вихід	молекулярна маса	вихід	молекулярна маса
1	2,2	0,48	530	0,37	500
2	3,5	1,32	760	2,50	560
3	5,9	0,96	980	1,08	860
4	8,6	0,97	1250	0,99	1190
5	12,1	0,49	1460	0,43	1400
6	17,0	0,13	–	0,11	–
7	більше 17,0	0,50	780	0,44	640

Аналізуючи дані, наведені у табл. 2, бачимо, що фракції з одним критичним розміром молекул САР анастасівської нафти мають менші значення молекулярних мас. Це вказує на те, що структурна формула молекули САР анастасівської нафти має кулеподібну форму, а долинської – еліпсоподібну.

Отже, під час окиснення гудронів, одержаних із цих нафт, утворюватимуться високомолекулярні сполуки, подібні до тих, що є в нафтах, проте відмінні за структурою молекул.

Наступним напрямком дослідження було хімічне перетворення гудронів долинської і анастасівської нафти (ГД і ГА) і аналіз бітумів різного ступеня окиснення (ГДО-1, 2 і ГАО-1, 2) (табл. 3).

Таблиця 3

Фізико-хімічна характеристика гудронів і бітумів

Номер зразка	Зразок	Молекулярна маса	Температура розм'якшення, К	Дуктильність за 25 °С, м·10 ⁻²	Груповий склад, % мас.		
					оливи	смоли	асфальтени
1	ГД	640	327	–	74,2	16,5	9,3
2	ГДО-1	920	340	26	60,4	19,8	19,8
3	ГДО-2	1130	369	14	57,3	20,2	22,5
4	ГА	610	311	–	68,7	22,7	8,6
5	ГАО-1	960	340	38	57,5	18,6	23,9
6	ГАО-2	1100	354	30	51,2	18,8	30,0

Одержані дані показують, що температура розм'якшення гудрону долиньської нафти, який містить 74,2 % мас. оливи, становить 327 К, а гудрону анастасівської нафти, який містить 68,7 % мас. оливи, – 311 К. Отже, кількісний вміст оливи у гудронах не визначає температуру розм'якшення. Кількість смол у продуктах окиснення фактично не змінюється. У продуктах окиснення гудрону долиньської нафти вміст смол збільшується усього на 22 %, анастасівської нафти – на 17 % зменшується. Істотно збільшується вміст асфальтенів: від 9,3 до 22,5 і від 8,6 до 30,0 % відповідно до зразків гудронів під час їх окиснення.

Позаяк вихідною сировиною для одержання смол є олівні фракції, важливо прослідкувати за зміною їхніх фізичних показників і групового складу (табл. 4).

Таблиця 4

Характеристика олив, які містяться в гудронах і бітумах

Номер зразка	Зразок	Молекулярна маса	Густина, кг/м ³	n_D^{20}	С/Н	Вміст вуглецю у структурних елементах, % мас.		
						C _A	C _H	C _P
1	ГД	650	964,1	1,533	7,04	19	32	49
2	ГДО-1	630	931,4	1,524	6,99	22	17	61
3	ГДО-2	610	926,3	1,519	6,78	20	18	62
4	ГА	600	991,6	1,564	6,97	33	24	43
5	ГАО-1	640	967,2	1,538	6,89	20	32	48

Аналізуючи дані, наведені у табл. 4, бачимо, що у процесі окиснення гудрону долиньської нафти в олівній фракції збільшується вміст парафінових структурних елементів від 49 до 62 %, а анастасівської нафти – збільшується незначно: всього від 43 до 48 %. При цьому вміст ароматичних структурних елементів в олівних фракціях під час окиснення гудрону долиньської нафти фактично не змінюється (19–22 %), анастасівської нафти – значно зменшується (з 33 до 20 %). Зате нафтові структурні елементи найактивніші. Утворення смол під час окиснення гудрону долиньської нафти відбувається за рахунок нафтових структурних елементів, а гудрону анастасівської нафти – за рахунок ароматичних структурних елементів.

Переважно смоли і асфальтени також активно вступають у реакції окиснення з подальшою конденсацією, яка веде до збільшення молекулярної маси. Це наочно ілюструють дані молекулярно-ситового фракціонування гудронів і продуктів їхнього окиснення (табл. 5).

Таблиця 5

Молекулярно-ситове фракціонування гудронів і продуктів їхнього окиснення

Критичний розмір молекул	ГД		ГДО-1		ГДО-2		ГА		ГАО-1		ГАО-2	
	Вихід, % мас.	Молекулярна маса	Вихід, % мас.	Молекулярна маса	Вихід, % мас.	Молекулярна маса	Вихід, % мас.	Молекулярна маса	Вихід, % мас.	Молекулярна маса	Вихід, % мас.	Молекулярна маса
2,2	2,18	510	2,93	750	2,80	850	2,29	580	1,93	560	1,84	–
3,5	7,04	660	7,16	1240	7,84	1200	7,90	700	6,60	760	6,27	770
5,9	4,87	1170	6,08	1720	5,87	1580	5,84	920	5,92	1370	6,66	1550
8,6	4,07	1350	6,33	2290	6,57	3160	4,43	1380	4,89	1950	5,04	1980
12,1	2,70	1680	4,05	2950	5,17	3440	3,26	1670	3,83	2690	3,35	2560
17,0	0,81	1930	8,01	4350	9,98	4710	0,70	–	10,73	4630	10,09	4610
25,0	0,31	–	0,49	–	0,85	–	0,19	–	1,56	–	1,92	–
>25,0	2,36	820	3,55	960	3,64	1230	6,58	860	4,13	850	3,82	920

Перший ступінь окиснення дає збільшення величини молекулярної маси для фракції з критичним розміром молекули в межах 3,5–5,9 нм. Можливо, це відбувається за рахунок відриву окремих радикалів і конденсації залишків. Подальше окиснення гудронів приводить до збільшення молекулярної маси компонентів з критичним розміром молекул 12,2–17,0 нм.

У процесі окиснення гудронів до бітумів активну участь беруть такі гетероатоми, як сірка і кисень. Вони сприяють утворенню радикалів і можуть бути зв'язуючим елементом під час конденсації, яка приводить до збільшення молекулярної маси одержаних продуктів. Тому проведено визначення елементного складу окремих фракцій молекулярно-ситового розділення гудрону і продуктів його окиснення (табл. 6).

Таблиця 6

Елементний склад гудронів і продуктів їхнього окиснення за гетероатомами для окремих фракцій

Критичний розмір молекул	ГД		ГДО-1		ГДО-2		ГА		ГАО-1		ГАО-2	
	S	N+O	S	N+O	S	N+O	S	N+O	S	N+O	S	N+O
2,2	1,86	2,43	1,70	6,74	1,26	7,42	1,12	5,70	0,99	12,14	0,93	10,6
3,5	1,72	3,27	0,84	0,25	0,72	6,70	0,73	5,93	0,96	6,42	0,95	7,95
5,9	1,03	3,79	1,30	2,60	1,00	1,50	0,80	5,01	0,95	6,43	0,96	6,63
8,6	1,20	4,40	0,80	4,73	0,93	3,74	0,59	9,03	0,95	8,52	0,89	8,27
12,1	1,33	4,54	1,09	6,99	1,00	3,14	1,77	6,02	1,02	7,98	0,94	7,80
17,0	1,18	5,88	1,55	5,50	1,49	–	0,56	5,73	1,04	9,08	0,99	8,81
25,0	1,90	4,94	–	–	2,54	3,96	–	–	1,00	9,90	–	–
>25,0	2,10	3,33	2,03	–	1,93	3,76	0,63	4,08	–	–	–	–

З наведених у табл. 6 даних зрозуміло, що вміст кисню в усіх фракціях молекулярно-ситового розділення збільшується, тоді як вміст сірки фактично не змінюється. При цьому немає чітко вираженої закономірності. Є фракції, в яких вміст кисню під час окиснення значно збільшується, і є фракції, в яких вміст кисню фактично не змінюється, або навіть дещо зменшується.

Висновки: 1. Головний вплив на показники якості бітумів має будова асфальтенів, які утворюються у процесі окиснення олів, смол і самих нативних асфальтенів.

2. У бітумі, одержаному в процесі окиснення гудрону, збільшується вміст асфальтенів, що приводить до збільшення температури розм'якшення, проте й до зменшення дуктильності.

3. Природа присутніх в бітумах олівних фракцій повинна впливати на здатність до пластифікації асфальтенів, що збільшуватиме дуктильність.

4. Сірка фактично не впливає на процес конденсації, а кисень сприяє цьому процесу.

1. Müller J., Wandycz O. Z badań nad wpływem parafiny na jakość asfaltów drogowych // *Przemysł Naftowy*. – 1933. – № 13. 2. Müller J. Sposób wytwarzania asfaltu nadającego się do budowy nawierzchni drogowyc / *Pat. Pol.* 20811, 21.01.1935. 3. Глушик Л.А., Бодан А.Н. Фракционное распределение по молекулярной массе асфальтено-смолистых веществ нефтей разной природы // *Нефтехимия*. – 1980. – Т. 20, № 5. – С. 768–773.