

Залежність мінімальних концентрацій 95 % етилового спирту для утворення гомогенних розчинів з бензином від вмісту в ньому ароматичних вуглеводнів має практично лінійний характер незалежно від температури (рис. 2).

Отже, для утворення бензино-спиртових композицій будь-якого складу немає потреби осушувати етиловий спирт до вмісту води не більше 0,2 % мас. [4]. Повне взаємне розчинення бензину і етилового спирту до температури -20°C настає при вмісті води не більше 3,5 % мас. замість 5 % мас., як і є в етиловому спирті-ректифікаті, що значно простіше і дешевше досягти потрібної величини.

1. Włostowska E. *Jakość benzyn samochodowych. Paliwa, oleje i smary*, 1995, N 21, s. 14. 2. Прокофьев К.В., Котов С.В., Федотов Ю.И. *Экологически безопасные высокооктановые компоненты автомобильных бензинов. // Химия и технология топлив и масел*, 1998, № 1. 3. Череди́ченко Г., Маскаєв А. *Стан нафтопереробної і нафтохімічної промисловості України. // Вісник ДУ "Львівська політехніка"*, 1998. № 342. С. 7. 4. *Високооктанова кисневмісна добавка до бензинів. Технічні умови ТУУ* 18.475–98.

УДК 666.521.7

ВИВЧЕННЯ ТВЕРДИХ НАФТОВИХ ВІДКЛАДІВ МЕТОДОМ ДИФЕРЕНЦІЙНО-ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ

© Юрій Хлібшин, **Василь Антонішин**, 2000

Державний університет "Львівська політехніка", кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

Методом диференційно-термічного аналізу досліджено та порівняно тверді вуглеводні, які містяться в твердих нафтових відкладах та озокериті. Встановлено подібність температурних властивостей порівнюваних зразків. Також вивчено вплив хімічного складу твердих вуглеводнів на їх термічні властивості.

The comparative characteristics of hard hydrocarbons, which are contained in solid oil residues and ozoceryte have been investigated by method of the differential-thermal analysis. The likeness of thermal properties for compared samples was determined. Influence the chemical composition of hard hydrocarbons upon their thermal properties has been studied.

Під час видобутку парафінових нафт, їх транспортування по трубопроводах та зберігання в резервуарах на стінках труб і ємностей відкладаються тверді компоненти нафти, які спричиняють труднощі в експлуатації обладнання. Тому ліфтові труби свердловин, обладнання і резервуари періодично очищають від твердих нафтових відкладів (ТНВ). Такі ТНВ поки що не знайшли практичного застосування, а тому вважаються відходами виробництва, їх зберігають в ямах або спалюють. Це значно

погіршує екологічну ситуацію навколо нафтових свердловин, перекачувальних станцій і резервуарних парків.

Відомо [1], що до складу ТНВ входять тверді вуглеводні з високою температурою топлення [2], а тому їх можна використовувати як сировину для виробництва церезинів, церезинових композицій, воскових матеріалів, як добавки для загущення олив та присадку проти старіння гуми.

Нами проводяться систематичні дослідження твердих нафтових відкладів (ТНВ) бориславського, долиньського та сургутського нафтових родовищ, а також бродівської перекачувальної станції. Метою цих досліджень є одержання із ТНВ замітника озокериту та якісного воскового матеріалу. У попередніх роботах [3, 4] описані результати вивчення фізико-хімічних показників, фракційного та групового вуглеводневого складу зразків ТНВ та бориславського озокериту. Після відгону під вакуумом від ТНВ та озокериту дистильованих фракцій одержували залишкові фракції, які википають при температурах вище 500°C. У цих залишках основним компонентом є тверді кристалічні вуглеводні з температурами плавлення від 50 до 100°C. Від співвідношення твердих вуглеводнів, що плавляться при різних температурах, залежать важливі експлуатаційні характеристики восків і їх композицій та можливість застосування в широкому чи вузькому діапазоні температур. Тому дослідження одержаних залишкових фракцій ТНВ та озокериту методом диференційно-термічного аналізу має особливе значення для даної роботи. На рис. 1 показано термограми залишків зразків ТНВ та озокериту.

Початок плавлення зразків ТНВ коливається в межах від 37 до 50 °С. У всіх зразків ТНВ спостерігається один ендотермічний ефект, пік якого для різних зразків припадає на температури від 78 до 86 °С. Він відповідає температурі плавлення основної групи твердих вуглеводнів. Форма термографічних кривих залишків ТНВ свідчить про те, що в залишках концентрується група вуглеводнів з подібною кількістю вуглецевих атомів у молекулі.

Початок плавлення залишку озокериту відповідає температурі 42 °С. На термограмі залишку озокериту спостерігається два ендотермічні ефекти, піки яких припадають на температури 70 та 80 °С. Це вказує на присутність двох груп компонентів, які різняться середньою температурою плавлення. Проте інтенсивність першого піку на термограмі є незначною. Термограми залишків зразків ТНВ та озокериту подібні за формою та температурою основного ендотермічного ефекту. Тільки наявність піку другого ендотермічного ефекту відрізняє залишок озокериту від залишків ТНВ.

Досліджувані залишки зразків ТНВ та озокериту розділяли рідинною хроматографією на двошаровому адсорбенті (верхній шар з силікагелю, нижній з оксиду алюмінію) одержували 17 вуглеводневих фракцій та 3 фракції смол. На підставі досліджень структурно-групового складу хроматографічних фракцій залишку, їх умовно поділено на такі групи: тверді кристалічні вуглеводні (фракції від 1-ї по 12-у, до складу яких входять в переважно алкано-цикланові вуглеводні з зростаючою кількістю цикланових кілець $K_n=0,5 \div 1,25$); тверді мазеподібні вуглеводні (фракції від 13-ї по 17-у, які складаються з цикланових та аренових вуглеводнів, в яких зростає вміст

циклових та аренових кілець відповідно $K_n=3,5\div 6$ та $K_a=0,3\div 1,3$); фракції від 18-ї по 20-у це смолисті сполуки.

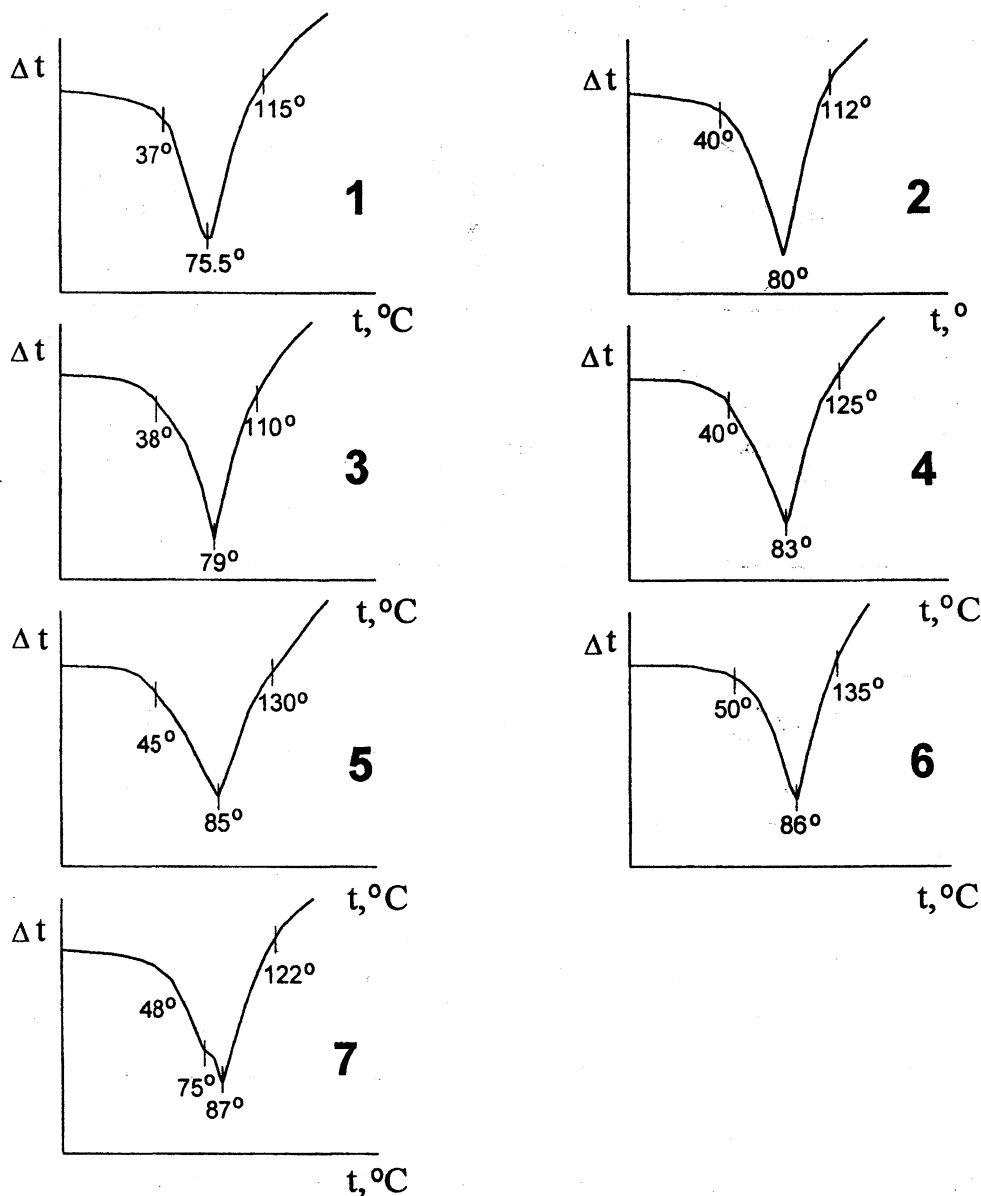


Рис. 1. Термограми зразків ТНВ та озокериту: 1-6 - термограми залишків ТНВ; 7 - термограма залишку бориславського озокериту.

Оскільки хімічний склад вуглеводневих фракцій змінюється, то важливим є дослідити як будуть змінюватись їх термічні властивості. Для дослідження взято хроматографічні фракції, що одержані при хроматографічному розділенні залишку ТНВ-6. Початок плавлення для

фракцій твердих кристалічних вуглеводнів коливається в межах від 32 до 48 °С. На термограмах фракцій від 2-ї до 11-ї виявлено два ендотермічні ефекти (рис. 2.), що свідчить про присутність двох основних груп компонентів, які різняться середньою температурою плавлення, а відповідно і складом.

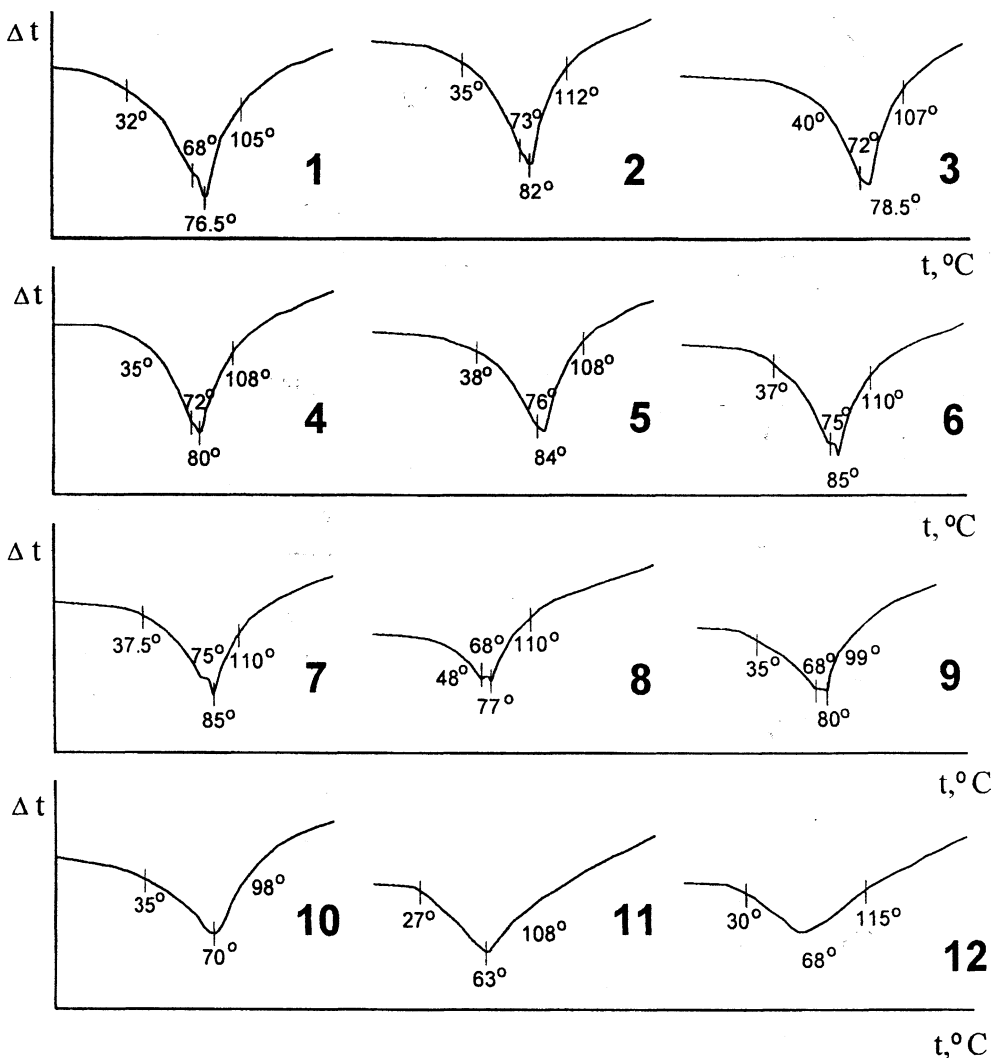


Рис. 2. Термограми фракцій, одержаних хроматографічним розділенням залишку ТНВ. Позначення: 1-10 – фракції твердих кристалічних вуглеводнів від № 3 по № 12; 11 та 12 - фракції твердих мазеподібних вуглеводнів № 13 та № 17.

Це можна пояснити тим, що під час хроматографічного розділення залишку відбувається розділення як за хімічними складом, так і за молекулярною масою. У кожній фракції твердих кристалічних вуглеводнів від 2-ї до 9-ї присутні алканові і нафтеніві вуглеводні із подібною молекулярною масою. Але нафтеніві вуглеводні мають температуру плавлення на 8...10 °С нижчу, ніж алканові вуглеводні з такою ж молекулярною масою. За рахунок

цих двох груп вуглеводнів на термограмах фракцій від 2-ї до 8-ї присутні два ендотермічні ефекти. Із зростанням молекулярної маси фракцій зростають температури, на які припадають ці ендотермічні ефекти. Так значення температури, на яку припадає пік першого ендотермічного ефекту, зростає від 68 °С до 75 °С, а для другого піку значення температури зростають від 76,5 до 85 °С. Одночасно як було виявлено структурно-груповим аналізом фракції від 8-ї по 12-ї є перехідними від групи твердих кристалічних до групи твердих мазеподібних вуглеводнів. У фракціях зменшується вміст алканових та циклоалканових вуглеводнів із високою температурою плавлення та зростає вміст бі- і поліциклічних цикланових та заміщених аренових вуглеводнів, що мають низьку температуру плавлення. Із збільшенням вмісту у фракціях бі- і поліциклічних циклоалканових та заміщених ароматичних вуглеводнів зменшується молекулярна маса фракції і одночасно знижується температура, на яку припадають піки ендотермічних ефектів. Для першого піку значення температури знижується від 75 до 68 °С, а для другого – від 85 до 80 °С. На такий перерозподіл вмісту груп вуглеводнів у фракціях вказує те, що у 8-ї та 9-ї фракцій ендотермічний ефект високо плавких компонентів відрізняється тільки незначно вищою інтенсивністю. А у 10-ї та 11-ї фракцій присутні дві рівноцінні за інтенсивністю ендотермічні ефекти. У 12-й фракції відсутній другий ендотермічний ефект, а сам пік є розмитим, що свідчить про низький вміст або відсутність у цій фракції вуглеводнів із високою температурою плавлення.

13-та фракція за формою ендотермічного ефекту подібна на 12-ту фракцію. Але значно вищий вміст у цій фракції поліциклічних нафтенів та заміщених аренових вуглеводнів порівняно із 12-ю, сприяє зниженню температури, на яку припадає пік до 63 °С, а також значно нижчій інтенсивності самого ендотермічного ефекту. Як було виявлено дослідженнями структурно-групового складу фракцій від 13-ї по 17-у, у них зростає вміст поліциклічних структур. Тому на термограмі 17-ї фракції інтенсивність ендотермічного ефекту є нижчою, але пік припадає на температуру 68 °С, що є на 5 °С вище ніж у 13-ої фракції. Зростання температури, на яку припадає пік ендотермічного ефекту у 17-ої фракції пояснюється значним зростанням молекулярної маси фракції.

1. Сергиенко С.Р. *Высокомолекулярные соединения нефти*. М., 1965.
2. Барановский Н.Ф., Сухарев М.Ф. *Озокерит*. М., 1959.
3. Хлібишин Ю.Я., Антонишин В.І. Тверді нафтові відклади – сировина для одержання воскових матеріалів // *Вісник ДУ "Львівська політехніка"*. 1995. № 285. С. 82-84.
4. Хлібишин Ю.Я., Антонишин В.І. Дослідження твердих нафтових відкладів, виділених із нафти в процесі нафтовидобутку // *Наук.-практ. конф. "Стан і перспектива розвитку нафтопереробки і нафтохімії в Україні"*. Тези доп. Львів. 1994. С. 96.