

## РОЗПОДІЛ РОЗЧИННИХ І НЕРОЗЧИННИХ В Н-ГЕПТАНІ КОМПОНЕНТІВ СМОЛ І АСФАЛЬТЕНІВ

© Катренко Л.А., Квітковський Л.М., 2005

**Проведено фракціонування смолисто-асфальтенових речовин гудрона анастасієвської нафти, смоли і асфальтенив виділених з цього гудрона адсорбційно-ситовим методом за критичними розмірами частин і молекулярною масою. Визначена розчинність кожної фракції в н-гептані**

**It is carried out the fractioning of resini-asphalteneferous substances of tar anastasian oil, resini and asphalteneferous extracted from this tar by means of adsorption-sieve method considering critical size of the particles and molecular weight. Solubility of each fraction in n-heptanes is calculated.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** У сучасній поточній схемі виробництва базових олив одним із перших технологічних процесів для виділення залишкових оливних фракцій із гудронів використовують процес деасфальтизації в зрідженому пропані або легкими бензиновими фракціями. Технологічною основою цього процесу є розчинна здатність компонентів гудрону в низькомолекулярних парафінових вуглеводнях, а також здатність утворювати колоїдні системи високомолекулярних компонентів. Основною проблемою сучасних технологічних процесів деасфальтизації є те, що в деасфальтизат потрапляє значна частина високомолекулярних компонентів, тоді як у відходах виробництва – асфальтах, залишаються оливні фракції, що зменшує глибину переробки нафти. Часткове вирішення цієї проблеми є розробка двоступеневого процесу деасфальтизації. Тому особливе значення має визначення групового компонентного складу смолисто-асфальтенових компонентів і їх розчинної здатності у низькомолекулярних вуглеводнях на прикладі н-гептану.

**Аналіз досліджень та публікацій.** Основним методом, який використовується як в науково-дослідній практиці, так і під час промислового оцінювання нафти для характеристики її високомолекулярної частини, є метод, який був розроблений ще в 30-их роках і оснований на розчинній здатності компонентів в н-гептані і бензолі [1]. Невелика різниця в природі розчинників дає змогу розділити високомолекулярні сполуки на смоли і асфальтени, які досить чітко відрізняються за своїми фізико-хімічними характеристиками. Але така характеристика високомолекулярних сполук недостатня для раціональної переробки. Пізніше був розроблений метод, в основі якого лежала залежність коефіцієнта дифузії від величини молекулярної маси і який дозволяє розділити смолисто-асфальтенові речовини (САР) за величиною молекулярної маси – метод гель-хроматографії [2] та адсорбційно-ситовий аналіз, який дозволяє розділити смолисто-асфальтенові речовини (САР) за величиною молекулярної маси та критичними розмірами частин [3].

**Мета роботи.** Визначення розчинності окремих груп високомолекулярних компонентів гудрону залежно від молекулярної маси.

**Обговорення результатів.** Як об'єкт дослідження був вибраний гудрон, одержаний з нафти нафтової основи – анастасієвської нафти, оскільки найкращою сировиною для виготовлення базових олив є нафти нафтової основи (табл. 1).

Дослідження складу САР проводили за схемою: з гудрону за допомогою н-гептану осаджені асфальтени, потім виділені смоли хроматографічним способом. Одержані фракції смоли і асфаль-

тенів за допомогою адсорбційно-ситового аналізу [3] розділені відповідно на шість і сім фракцій, використовуючи силікагелі з розміром пор 2,2–30 нм.

Таблиця 1

**Фізико-хімічна характеристика об'єктів дослідження**

Індекс зразка	Молекулярна маса	Елементний склад, мас. %		С/Н	Компонентний склад, мас. %		
		С	Н		олива	смоли	асфальтени
Гудрон анастасієвської нафти	610	88,18	10,94	8,06	63	34,5	2,5
Смола анастасієвського гудрону	780	84,48	9,71	8,7	–	–	–
Асфальтени анастасієвського гудрону	2000	83,59	8,62	9,7	–	–	–

Одержані хроматографічні фракції обробляли 20-кратним об'ємом н-гептана за температури 273–393 К. Одержаний осад, нерозчинні в н-гептані компоненти відділяли, а потім промивали н-гептаном і висушували у вакуумній шафі при 353 К.

Другу серію дослідів починали з адсорбційно-ситового розділення САР безпосередньо з гудрону, а потім одержані фракції розчиняли в н-гептані, як описано вище. Одержані дані наведено в табл. 2.

Таблиця 1

**Дисперсно-груповий склад смолисто-асфальтенових речовин гудрона анастасієвської нафти**

Критичний розмір частин фракції, нм	Вихід фракції на гудрон, мас. %	Молекулярна маса	Вихід компонентів на хроматографічну фракцію, мас. %	
			розчинні в н-гептані	нерозчинні в н-гептані
Гудрон анастасієвської нафти				
2,2	2,29	580	39,0	61,0
3,5	7,90	700	66,5	33,5
5,9	5,84	920	64,0	36,0
8,6	4,43	1380	33,5	66,5
12,1	3,26	1670	42,5	57,5
17,0	0,70	–	55,0	35,0
25,0	0,19	–	57,5	42,5
Смола				
2,2	2,10	540	88,0	12,0
3,5	7,63	890	86,0	14,0
5,9	6,10	1270	82,0	18,0
8,6	4,73	1330	43,0	57,0
12,1	3,08	1600	28,0	72,0
17,0	0,24	–	67,0	33,0
Асфальтени				
2,2	0,14	870	29,0	71,0
3,5	0,47	910	24,0	76,0
5,9	0,30	1700	15,0	85,0
8,6	0,36	2500	36,0	64,0
12,1	0,26	3520	8,0	92,0
17,0	0,36	–	11,0	89,0
25,0	0,13	–	30,0	70,0

Як бачимо з таблиці, фракції смоли, розділені адсорбційно-ситовим методом, містять частинки з розмірами від 2,2 нм до 17,0 нм, а асфальтени – від 2,2 до 25,0 нм. Найбільший вихід фракції смоли в перерахунку на гудрон становить 7,63 мас. % з критичними розмірами частин 3,5 нм.

Вихід фракцій асфальтенів з різними критичними розмірами частин від 2,2 нм до 25,0 нм, в перерахунку на гудрон приблизно однаковий і знаходиться в межах 0,13–0,47 мас. %.

Фракції смоли мають молекулярні маси від 540 до 1600, фракції асфальтенів – від 870 до 3520.

Всі одержані фракції смоли і асфальтенів обробляли н-гептаном. При цьому відбувалося осадження компонентів нерозчинних в н-гептані. Як бачимо з табл. 2, всі фракції містять компоненти, нерозчинні в н-гептані, а всі фракції асфальтенів – компоненти, розчинні в н-гептані. Максимальна кількість нерозчинних в н-гептані компонентів у фракціях смол міститься у високомолекулярних фракціях з критичними розмірами частин 8,6 нм і 12,1 нм і становить, відповідно, 57,0 і 72,0 мас. % на одержані фракції. Кількість нерозчинних в н-гептані компонентів у фракціях асфальтенів становить основну масу фракцій і знаходиться в межах 70–92,0 мас. %

Другим етапом даного дослідження було розділення САР безпосередньо з гудрона з наступною обробкою фракцій САР н-гептаном.

Одержані адсорбційно-ситовим методом фракції САР гудрона мають критичні розміри частин від 2,2 нм до 25,0 нм (табл. 2). Максимальний вміст фракцій САР гудрона становить 7,9 мас. % з критичними розмірами частин 3,5 нм.

Фракції САР гудрона анастасієвської нафти мають молекулярні маси від 580 до 1670.

Як бачимо з табл. 2, всі фракції САР гудрона містять компоненти, які розчинні в н-гептані. Максимальна кількість компонентів нерозчинних в н-гептані у фракціях САР гудрона становить 66,5 мас. % з критичним розміром частин 8,6 нм.

Наявність нерозчинних в н-гептані компонентів у фракціях смоли можна пояснити тим, що очевидно у смолах знаходяться компоненти такої структури, які погано розчиняються в н-гептані. Але при широкому фракційному складі відбувається їх пептизація за рахунок компонентів інших структур. Тому при осадженні їх за загальнопринятою методикою вони переходять у розчин, але коли ці структури розділити за величиною молекулярної маси, вони стають розчинні. Наявність розчинних в н-гептані компонентів у фракціях очевидно пояснюється їх адсорбцією.

**Висновки.** Встановлено, що фракції САР важких залишків нафти нафтенової основи містять частинки з критичними розмірами від 2,2 нм до 25,0 нм з максимумом в області 3,5 нм і мають молекулярні маси від 580 до 1670. Фракції смоли важких залишків мають молекулярні маси від 540 до 1600, а фракції асфальтенів – від 870 до 3520. Показано, що в смолах і асфальтенах присутні компоненти, які розчинні і нерозчинні в н-гептані (низькомолекулярних парафінових вуглеводнях). У смолах, виділених осадженням в н-гептані присутні нерозчинні в н-гептані компоненти до 60 мас. %, а у фракціях асфальтенів кількість нерозчинних компонентів становить 70–90 мас. %. В смолах з молекулярною масою до 1300 переважають компоненти розчинні в н-гептані, а в асфальтенах з молекулярною масою до 900 міститься до 25 мас. % розчинних в н-гептані компонентів. Одержані дані показують, що для зменшення потрапляння оливних фракцій в асфальт при проведенні двоступеневої деасфальтизації необхідно спочатку частково відділити високомолекулярні смолисто-асфальтенові компоненти, а на другому ступені одержувати оливні фракції.

1. Рыбак Б.М. *Анализ нефти и нефтепродуктов.* – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 889 с.  
2. Snyder L.R. *Determination of asphalt molecular weigh distributions by gel permeation chromatography // Anal. Chem.* – 1969. – 41, № 10. – P. 1223–1227.  
3. Глушик Л.А., Катренко Л.А., Бодан А.Н. *Фракционное распределение по молекулярной массе асфальтено-смолистых веществ нефтей разной природы // Нефтехимия.* –1980. – Т. 20, № 5.