

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ВНУТРІШНІХ СПРАВ  
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

**Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки**

**ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ**

з навчальної дисципліни  
«Фізико-хімічні методи аналізу та технологія пально-мастильних матеріалів»  
вибіркових компонент  
освітньо-професійної програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

**272 Авіаційний транспорт**  
**(Технології робіт та технологічне обладнання аеропортів)**

**за темою № 9 - Методи дослідження залишкових фракцій**

**Кременчук 2023**

**ЗАТВЕРДЖЕНО**

Науково-методичною радою  
Харківського національного  
університету внутрішніх справ  
Протокол від 30.08.2023 № 7

**СХВАЛЕНО**

Методичною радою  
Кременчуцького льотного коледжу  
Харківського національного  
університету внутрішніх справ  
Протокол від 28.08.2023 № 1

**ПОГОДЖЕНО**

Секцією науково-методичної ради  
ХНУВС з технічних дисциплін  
Протокол від 29.08.2023 № 7

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 28.08.2023 № 1

**Розробник:**

*Викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, спеціаліст вищої категорії, викладач - методист Давітая О. В.*

**Рецензенти:**

- 1. Доцент кафедри автомобілів та тракторів Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського, к.т.н., доцент Павленко О. В.;*
- 2. Професор навчального відділу КЛК ХНУВС, к.х.н., доцент Козловська Т. Ф.*

### План лекції

1. Поняття про колоїдну структуру. Утворення складних структурних одиниць.
2. Виділення та дослідження смолисто-асфальтенових речовин.
3. Методи визначення хімічного складу та хімічної структури нафтових залишків.

### Рекомендована література:

#### Основна

1. Братичак М. М., Гунька В. М. Хімія нафти та газу : підручник. Львів : Львівська політехніка, 2020. 448 с. . URL : <https://odnb.odessa.ua/vnn/book/2491> (дата звернення: 19.07.2023).
2. Братичак М. М., Гринишин О. Б. Технологія нафти та газу. навчальний посібник. Львів: Львівська політехніка, 2013. 180 с.  
URL :<https://vlp.com.ua/node/10089> (дата звернення: 10.07.2023).

#### Додаткова

3. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу / Циганок Л. П., Бубель Т. О., Вишнікін А. Б., Вашкевич О. Ю. Дніпропетровськ : ДНУ ім. О.Гончара, 2014. 252 с. [URL:http://library.dnu.dp.ua/Methodichki/analit\\_chimija.pdf](http://library.dnu.dp.ua/Methodichki/analit_chimija.pdf) (дата звернення: 10.08.2023).
4. Аналітична хімія і методи аналізу / Масленко С. М., Величко В. В., Великонська Н. М., Перескока В.В. : навч. посіб. Дніпропетровськ : НМетАУ. 2011.162 с. URL: [https://nmetau.edu.ua/file/analithimiya\\_i\\_metodi\\_analizu.2011.pdf](https://nmetau.edu.ua/file/analithimiya_i_metodi_analizu.2011.pdf) (дата звернення: 10.08.2023).

### Текст лекції

#### **1. Поняття про колоїдну структуру. Утворення складних структурних одиниць.**

*Колоїдної структура.* За сучасними уявленнями нафта і нафтопродукти є складними розчинами високомолекулярних з'єднань, схильних в певних умовах до асоціації, в низькомолекулярних, не структурованих в даних умовах з'єднаннях. До складу важкої частини нафти крім вуглеводнів входять смоли і асфальтени, а продукти переробки нафти крім них містять карбони і карбоїди. Важкі нафти, різні нафтові залишки - гудрони, асфальти, крекінг-залишки, екстракти оливної очистки, важкі палива і бітуми є дисперсні системи, в яких роль дисперсної фази виконують асфальтени, карбони, карбоїди, а дисперсійним середовищем служать вуглеводні та смоли.

Під дією сил міжмолекулярної взаємодії в нафтових системах можлива асоціація складових її молекул, що приводить до утворення надмолекулярних структур. У складних по складу багатоконпонентних нафтових системах відбуваються колективні взаємодії молекул низько та високомолекулярних

з'єднань, що призводить до формування так званих складних структурних одиниць (ССО). утворення асоціатів з основному викликається силами Ван-дер-Ваальса, проте можливо і слабка хімічна взаємодія між молекулами за рахунок утворення водневих зв'язків. Збільшення схильності до асоціації смолистих речовин пов'язано зі зростанням кількості полярних груп і підвищенням сумарного вмісту в них гетероатомів (S, N, O).

ССО є дисперсною часткою системи. Вона представляє собою елемент структури переважно сферичної форми, здатний до самостійного існування в даних умовах.

У складі ССО розрізняють внутрішню область (ядро) і сольватну оболонку, що оточує ядро. Внутрішня область ССО представлена надмолекулярною структурою, що складається з молекул, найбільш схильних до асоціації. Це можуть бути асфальтени, асфальтено-карбоїдні асоціації. У нафтових залишках ядром дисперсної системи є асфальтени. У нафтових дисперсних системах не існує різкої границі між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем, так як між ними знаходиться сольватна оболонка ядра. Сольватна оболонка компенсує надмірну вільну поверхневу енергію ядра.

Розміри частинок нафтових дисперсних систем (НДС) різні, тобто системи є полідисперсними. Рентгенівськими дослідженнями встановлено, що в нафті присутні частки розмірами від 2,3 до 12 нм.

Найбільш схильні до формування асоціатів асфальтени і смоли. На їх схильність до асоціювання надає вагомий вплив утримання в них ароматизованих фрагментів. Найменш ароматизовані смоли переважно знаходяться в диспергованому стані у дисперсійному середовищі, а більш ароматизовані, мають і більш високі значення молекулярних мас, концентруються в сольватному шарі структурних одиниць з ядром, що складається з асоціатів асфальтенів. При надмірному вмісті асфальтенів і малій розчиняючій здатності дисперсійного середовища, вони складають дисперсну фазу, а при низькому вмісті асфальтенів нафтові залишки наближаються до дійсних розчинів (утримання асфальтенів 0,006-0,6%).

Найбільш ефективні методи дослідження дисперсних систем - оптичні і основані на дифракції та інтерференції пучка електронів, нейтронів і рентгенівських промінів. Для дослідження структури рідини найбільш підходить рентгенівське випромінювання. Використовують також електронні методи (зокрема кондуктометрію), методи фракціонування (дробове осадження, ступінчасту екстракцію, гельпроникаючу хроматографію). Поєднання методів фракціонування з методами фізико-хімічного аналізу дозволяє отримувати більш повні відомості про будову ССО.

Серед значної кількості електронних методів, основними перевагами яких є висока дія і велика точність, найбільшого поширення набув кондуктометричний метод дисперсійного аналізу, розроблений в 1953 р в США Коултером. Дослідження нафтових дисперсних систем (НДС) цим методом дозволяє визначити розміри дисперсних частинок і їх розподіл за

розмірами. Знання цих даних необхідно для прогнозування поведінки НДС при зберіганні, експлуатації та переробці.

Високий ступінь дисперсності асфальтенів в нафтових дисперсних системах (НДС) створює надлишок поверхневої енергії, внаслідок чого такі системи термодинамічно нестійкі і прагнуть до розшарування на дві фази.

Однак нафтові дисперсні системи можуть значною мірою відрізнятися колоїдною стійкістю, схильністю до коагуляції, розшарування, утворення опадів. Ці характеристики необхідно знати при підборі сировини для технологічних процесів, приготуванні товарних продуктів (компаундуванні).

Випадання смолисто-асфальтенових речовин в осад значно ускладнює застосування, перекачування і зберігання багатьох нафтопродуктів (мазуту, крекінг-залишків тощо), погіршує якість сировини. При звичайних умовах розшарування НДС відбувається повільно внаслідок значної в'язкості залишків. При нагріванні таких систем значно знижуються в'язкість і густина, незважаючи на поліпшення розчинності асфальтенів з підвищенням температури, створюються сприятливі умови для агрегування асфальтенів в більш-менш великі асоціати і їх випадання разом з карбенами і карбоїдами (якщо вони присутні) в осад. Значний вплив на колоїдну стійкість НДС надає хімічний склад дисперсійного середовища. Парафіно-нафтові вуглеводні, які мають низьку в'язкість і густину і не володіють здатністю диспергировать асфальтени, сприяють їх інтенсивній коагуляції. Таким чином, знання колоїдної стійкості НДС необхідно в кожному конкретному випадку в залежності від умови їх використання (застосування, переробки).

В СРСР розроблено декілька методів, що дозволяє оцінити порівняльну колоїдну стійкість НДС при нормальних і підвищених температурах.

Методи визначення агрегатної стійкості нафтових залишків при звичайних температурах зазвичай пов'язані з центрифугуванням зразків, розбавлених розчинниками (суміші гептану з толуолом).

## **2. Виділення та дослідження смолисто-асфальтенових речовин.**

Методи виділення смолисто-асфальтенових речовин (САР) діляться на сольвентні (тобто з використанням розчинників), адсорбційні, термокаталітичні, хімічні. Найбільш поширені з них сольвентні методи. Вони засновані на різній розчинності вуглеводнів і САР в деяких розчинниках. Зазвичай в якості розчинників використовують низькомолекулярні алкани - рідкий пропан, пентан, гексан, гептан, циклогексан, петролейний ефір, бензин та ін. В надлишку зазначених розчинників асфальтени коагулюють, при цьому вони захоплюють з собою і частину смол. Асфальтени зі смолами утворюють надмолекулярні структури, тому чіткого відділення їх досягти неможливо.

На чіткість поділу впливають природа та кількість розчинника, співвідношення смол і асфальтенів в аналізованому продукті, температура, агрегативна стійкість надмолекулярних утворень і інші фактори.

В промисловості широко використовується деасфальтизація гудрону рідким пропаном, що є однією з стадій виробництва залишкових олив. Вихід

деасфальтізата в цьому випадку зазвичай не перевищує 35% (по масі), обтяження розчинника шляхом змішування пропану з бутаном дозволяє збільшити відбір до 65-80%. Використовуються і більш важкі розчинники - пентан, гептан, бензин.

Реалізована в промисловому масштабі деасфальтизація бензином (Добен-процес, Демекс-процес), що здійснюється при 150-180 °С і трикратному надлишку розчинника, дозволяє отримувати до 80-85% деасфальтізату в розрахунку на масу гудрону при більшій селективності процесу і менших енергетичних витратах, ніж при використанні пропану.

Адсорбційні методи деасфальтизації пов'язані з використанням рухомого шару широкопористого адсорбенту. Процес здійснюється при помірній температурі (65°С), а для глибокої деасфальтизації рекомендується пропускати нафтову сировину через стаціонарний шар адсорбенту при високій температурі (200-800 °С) і тиску від 0,2 до 30 МПа.

Як адсорбенти можна використовувати гранульовану сажу, активоване вугілля, гранульований шлам від виробництва алюмінію. Адсорбційний спосіб пов'язаний з більшими втратами, так як на адсорбенті залишається до 30% нафтопродукту.

При термокatalітичній деасфальтизації здійснюється осадження смолисто-асфальтенових речовин під тиском водню в присутності каталізаторів. В якості каталізаторів використовують хлориди металів; процес відбувається при температурі 290-480°С і тиску 3,5-14 МПа. Концентрати асфальтенів відокремлюють фільтруванням, центрифугуванням або відстоюванням. Одночасно з деасфальтизацією на 80-100% (по масі) відбувається деметалізація.

Хімічні методи засновані на обробці нафтової сировини мінеральними кислотами (азотною, фосфорною, хлороводневою, хлорсульфоною), сірководнем, расплавами гідроксидів лужних металів, водним розчином аміаку і ін. Недолік цих методів - висока агресивність реагентів і неможливість їх повторного використання і як наслідок-велика кількість відходів н забруднення наколишнього середовища. Можливо виділення асфальтенів у вигляді комплексів з хлоридами металів. За ефективністю осадження асфальтенів з вуглеводневої середовища хлориди металів містять в наступний ряд:



При оптимальному підборі умов цим методом вдається повністю виділити асфальтени і 70% смол. Комплексоутворення протікає головним чином за рахунок основного азоту. За чистотою виділяємих продуктів значних переваг перед іншими цей метод не дає, а хлориди металів дорогі.

#### *Виділення смолисто-асфальтенових речовин*

Виділення смолисто-асфальтенових речовин (САР) від вуглеводневої частини є першим етапом їх виділення, за яким слідує поділ САР на вузькі фракції. Для цього використовують дробове осадження, дробову екстракцію, хроматографію, перегонку в глибокому вакуумі, термодиффузію і інші методи.

Найбільшого поширення для поділу САР отримали адсорбційні методи. З їх допомогою поділяють речовини в залежності від природи і кількості функціональних груп, а також від ступеня ароматичності. Для цих цілей широко застосовують силікагель і оксид алюмінію. Вони мають високу адсорбційну здатність, механічну міцність, легко регенеруються, доступні. Вперше запропонував адсорбційний спосіб поділу мальтенів Маркусон. З поверхні адсорбента адсорбовані речовини екстрагують розчинниками, в якості яких можуть бути використані пентан, хлороформ, діетиловий ефір, тетраглід вуглецю, спирто-бензольна суміш.

В СРСР найбільшого поширення набув метод, розроблений у ВНИИ НП. За цим методом масла від смол відділяють на хроматографічній колонці, заповненій силікагелем АСК, з послідовною екстракцією бензиновою фракцією, сумішами бензину і бензолу. Межі фракцій визначають за показником заломлення, при цьому досягається досить висока точність поділу. Тривалість поділу олив і смол 24-28 год.

Використання рідинної хроматографії для препаративного виділення різних груп компонентів залишків дозволяє виявити структуру і оцінити кількісно концентрацію однотипних компонентів і підготувати зразки для подальшого більш детального аналізу кожної виділеної фракції (елементний склад, фізико-хімічні властивості тощо). Для препаративного поділу на групи компонентів нафтові залишки піддають деасфальтизації з використанням в якості розчинника гептану. Деасфальтата (мальтени) розчиняють в ізооктані і піддають градієнтному елююванню в системі колонок з силікагелем. Поділ здійснюють зазвичай на 6 груп з використанням в якості елюента наступних розчинників: для виділення алканів, циклоалканів і легких аренів використовують суміш 97 % ізооктану і 3% дихлоретану, для виділення середніх і важких аренів і смол - суміш 59,0% ізооктану, 31,1% толуолу, 3,4% діетилового ефіру і 5,9% етилового спирту (співвідношення - за обсягом). Кожну фракцію відбирають окремо, відганяють розчинник на водяній бані в струмі азоту, виділені концентрати направляють на подальше дослідження.

В даний час з'явилася значна кількість робіт з розділення САР з використанням гелів-проникаючої хроматографії (ГПХ), яка принципово відрізняється від інших хроматографічних методів. Суть методу полягає в тому, що при проходженні розчину досліджуваної речовини через колонку, заповнену частинками твердого гелю, відбувається розподіл молекул цієї речовини за рахунок різної спроможності проникати в його пори. Пори частинок гелю і молекули речовин мають різні розміри. Найбільш великі молекули не можуть увійти навіть в найбільші пори, тому вони рухаються між частинками гелю і першими виходять з колонки, інші молекули настільки малі, що проникають в усі пори гелю, затримуються в ньому найдовше і з'являються на хроматограмі останніми. Молекули проміжних розмірів заходять тільки в пори певної величини і просуваються по колонці з середньою швидкістю. Для поділу суміші з широким діапазоном молекулярних мас використовують набір гелів з різними розмірами пор. Колонки, заповнені різними гелями, з'єднують послідовно.

Як розчинник найчастіше використовують бензол, в який при поділі високомолекулярних речовин, якими є асфальтени, додають невелику кількість метилового спирту для запобігання адсорбції розділяємих речовин на гелі. Результати ГПХ зазвичай представляють у вигляді елюентної кривої. Як адсорбенти для цих цілей використовують спеціально синтезовані орґанофільні матеріали,

ГПХ дозволяє отримувати дані по молекулярно-масовий розподіл смол, асфальтенів, розподіл по розмірам молекул і частинок, а також їх структури.

Для поділу САР застосовують також коагуляційні методи, які засновані на виборчому осадженні компонентів САР відповідними підібраними розчинниками. Ці методи трудомісткі і відрізняються малою продуктивністю. Обмежено використовується молекулярна перегонка в глибокому вакуумі через складність здійснення і побічних процесів деструкції н конденсації, які негативно впливають на точність визначення. Кращі результати виходять при азеотропній перегонці з низькомолекулярним розчинником. Як розчинники використовують діхлорфенантрен або галогенпохідні аліфатичні з'єднання з числом вуглецевих атомів більше трьох. При використанні азеотропної перегонки вдається відігнати до 80% (по масі) вихідного продукту.

Виділення важких олив, смол і асфальтенів може бути здійснено селективною екстракцією в апараті Сокслета з використанням підібраних розчинників. Як розчинники використовують гексан, спиртові розчини кислот і лугів, бензол, хлоровані ароматичні та аліфатичні вуглеводні і ін.

Поділ асфальтенів на фракції, що відрізняються за молекулярною масою, змісту гетероатомів і металів, завдання дуже важке і до теперішнього часу не вирішене.

Після виділення та поділу смолисто-асфальтенових речовин (САР) отримані фракції аналізують. Проводять загальний технічний аналіз, що включає елементний аналіз визначення густини, коксівності, молекулярної маси а для асфальтенів -ще й температури розм'якшення.

Вимірювання молекулярної маси для асфальтенів важке завдання, так як навіть в розведених розчинах вони утворюють асоціати. Для визначення молекулярної маси смолисто-асфальтенових речовин використовують кріоскопію, ебуліоскопію, осмометрію, віскозиметрію, а також методи ультрацентрифугування і молекулярної плівки.

Оскільки смоли і асфальтени - полідисперсні речовини, значення молекулярної маси є середньо-статистичними.

Для визначення молекулярної маси можна використовувати метод, що дозволяє розраховувати її на основі емпіричних залежностей за коефіцієнтом поглинання розчинів САР. Цей метод порівняно простий, але вимагає ретельної підготовки розчинів, очищення їх від пилу і зважених часток.

Для асфальтенів найбільш точні результати дають визначення молекулярної маси на основі структурних параметрів.

Порівняння значень молекулярної маси смол і асфальтенів, визначених зазначеними вище способами, зі знайденими на основі структурних параметрів



дозволило встановити, що для смол визначається молекулярна маса однієї молекули, а для асфальтенів - чотирьох і більше.

Для визначення структури асфальтенів використовують рентгенографію (електронографію), електронну мікроскопію, термічний аналіз.

### **3. Методи визначення хімічного складу та хімічної структури нафтових залишків.**

Як вже зазначалося вище, груповий хімічний склад нафтових залишків визначають з використанням рідинно-адсорбційної хроматографії в поєднанні з попереднім осадженням деяких компонентів (зазвичай асфальтенів) за допомогою розчинників. Однак такий аналіз не дає достатньо повного уявлення про хімічну природу важких нафтових фракцій. Для встановлення хімічної структури нафтових залишків і їх компонентів застосовують різні фізико-хімічні інструментальні методи дослідження: ІК- і УФ-спектроскопію, електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), ядерно-магнітний резонанс (ЯМР) рентгено-структурний аналіз. В даний час для дослідження смолисто-асфальтенових речовин досить широко використовують ІК-спектроскопію і ядерно-магнітний резонанс. З їх допомогою можна визначити розподіл вуглецю і водню в різних структурних фрагментах середньостатистичної молекули нафтового залишку, що не містить карбоїдів, без попереднього його поділу на групи, і фактор ароматичності (відношення числа атомів вуглецю в ароматичних фрагментах до загальної кількості атомів вуглецю в середньостатистичної молекулі). Фактор ароматичності - важлива характеристика сировини для процесів коксування, отримання технічного вуглецю (сажі). Для характеристики хімічної структури нафтових залишків може бути використаний денсиметричний метод Ван-Кревелена. Найбільш сучасним є метод інтегрального структурного аналізу (ІСА).

Відомий класичний метод структурного аналізу вуглеводневих фракцій  $p - r - M$ , проте він розроблений і викривується для газових і оливних фракцій, але непридатний для важких нафтових залишків. Для важких нафтових залишків використовують метод ІСА. При цьому необхідно знати молекулярну масу, елементний склад, зміст функціональних груп, розподіл атомів водню і вуглецю по структурним групам методами ЯМР та ІК-спектроскопії.

Кількісна оцінка знятих спектрів здійснюється за допомогою закону Ламберта - Бера. Розрахувавши максимальний або інтегральний коефіцієнт поглинання певної структурної групи, обчислюють вміст цього фрагмента в середньостатистичної молекулі. Таким чином визначають вміст наступних фрагментів:  $CH_3$ - і  $CH_2$ -груп в алканах (довжина ланцюга більше двох атомів вуглецю);  $CH_2$ -груп в п'яти- і шестичленних циклоалканах,  $CH_2$ -груп в аренах.

Метод протонного ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) дозволяє проводити пряме дослідження розподілу вуглецю в високомолекулярних фракціях нафтових залишків і паливних зразках шляхом розрахунку структурних параметрів. Таким чином, знаючи з аналізу елементного складу ставлення  $H / C$  в зразку, можна отримати детальну характеристику розподілу

вуглецю в дослідному зразку. Отримані за допомогою методу ЯМР результати найтіснішим чином пов'язані з класичними характеристиками. Так, виявлено, що структурні характеристики сировини коксування корелюють з його складом і властивостями.

Слід, однак, відзначити, що визначення структурних характеристик проводять з урахуванням деяких припущень (наприклад, ароматичні кільця не пов'язані зв'язками С-С, молекули складаються з С, Н, О і деяких інших елементів).

Як вже зазначалося, всі нафти містять крім вуглеводнів значні кількості вуглеводневих або гетероатомних сполук, до складу яких входять сірка, азот, кисень, метали. Зміст цих сполук залежить від давнини, походження, глибини залягання нафти і може коливатися в досить широких межах. Розподіл гетероатомів по фракціям нафти нерівномірний і основна їх кількість припадає на важкі, особливо залишкові фракції. Дослідження гетероорганічних з'єднань в смолисто-асфальтеновій частини нафти вельми складне з огляду на труднощі її фракціонування на вузькі фракції, що містять однотипні гетероатомні з'єднання, великої молекулярної маси і різноманітностями зв'язків С-гетероатом.

Ідентифікацію кисневмісних груп можна проводити фізико-хімічними методи аналізу.

Ідентифікацію кисневмісних груп можна проводити по ІК-спектрам.

Структуру азотовмісних фрагментів залишкових нафтопродуктів можна встановити за допомогою даних мас-спектрометрії. Для ідентифікації азотовмісних використовують ІК – спектроскопію.

Вміст сірки в залишкових нафтопродуктах може бути значним. У смолисто-асфальтенових з'єднаннях, виділених з різних родовищ, воно коливається від сотих часток до 9%.

Зазвичай для залишкових нафтопродуктів визначають вміст загальної сірки. Для більш поглибленого вивчення будови сірковмісних сполук використовують методи термічного впливу на них, гідрування. По складу отриманих при цьому продуктів судять про розподіл сірки в циклічних і аліфатичних фрагментах. Мабуть, атоми сірки в смолисто-асфальтенових речовинах знаходяться і в циклічних структурах і утворюють сульфідні і сульфоксидні містки.

Для отримання інформації про структуру сірковмісних сполук можна використовувати ІК-спектроскопію, мас-спектрометрію, за допомогою якої було виявлено наявність в залишкових фракціях нафти високо ароматизованих сірковмісних сполук, що мають гетероциклічну будова.

Глибока переробка нафти вимагає детального вивчення хімічного складу і будови всіх її компонентів, в тому числі не вуглеводневих. З огляду на збільшення частки високосмолистих нафт в світовому балансі видобування нафт, можна констатувати, що саме не вуглеводнева частина нафти стає основним резервом подальшого зростання ступеню використання нафти. Тому

проблема вивчення складу, властивостей не вуглеводневих компонентів нафти та залишкових продуктів має все більшу актуальність.