

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КИСЛЫХ  
ГУДРОНОВ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ СТАРЕНИЯ

В процессе сернокислотной очистки минеральных масел образуются кислые гудроны (КГ). Разработка технологических процессов переработки этих веществ затруднена из-за отсутствия исследований по влиянию продолжительности хранения на их состав и свойства.

Цель данной работы - изучение состава и физико-химической характеристики КГ конденсаторного масла различной степени старения.

Таблица 1. Физико-химическая характеристика КГ конденсаторного масла

Показатели	Продолжительность хранения КГ, мес.			
	0	1	12	24
Плотность при 20°С, г/см <sup>3</sup>	1,4635	1,4631	1,4581	1,4413
Вязкость при 80°С по вискозиметру с отверстием 5мм, с	127	131	159	205
Химический состав, мас. % :				
серная кислота	58,1	57,8	56,4	55,0
вода	2,7	2,8	3,5	4,1
органическая масса	39,2	39,4	40,1	40,9

Продолжение табл. 1.

Показатели	Продолжительность хранения КГ, мес.			
	0	1	12	24
в том числе:				
СМВ	24,5	24,3	23,2	22,0
смолисто-асфальтенов. вещества	3,1	3,2	4,5	5,6
карбоновые кислоты	1,4	1,4	1,2	0,9
сложные кислые эфиры	0,4	0,3	0,6	0,5
сульфоокислоты	9,8	10,2	10,6	11,3

Таблица 2. Физико-химическая характеристика СМВ, выделенных из КГ конденсаторного масла

Показатели	Продолжительность хранения КГ, мес.			
	0	1	12	24
Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	0,8992	0,8997	0,9075	0,8091
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,4996	1,4998	1,5091	1,5175
Кинематическая вязкость при 100°C, сст	4,9	5,7	18,9	25,6
Молекулярная масса	321	329	364	393
Элементный состав, мас. %:				
углерод	87,54	87,52	87,43	87,48
водород	11,31	11,30	11,19	10,98

Показатели	Продолжительность хранения КГ, мес.				
	0	1	12	24	
сера	0,58	0,59	0,63	0,69	
кислород	0,30	0,31	0,44	0,52	
азот	0,27	0,28	0,31	0,33	
Отношение Н:С	1,550	1,549	1,536	1,506	
Эмпирическая формула	C <sub>23,42</sub>	C <sub>23,99</sub>	C <sub>26,52</sub>	C <sub>28,65</sub>	
	H <sub>36,31</sub>	H <sub>37,18</sub>	H <sub>40,73</sub>	H <sub>43,15</sub>	
	S <sub>0,06</sub>	S <sub>0,06</sub>	S <sub>0,07</sub>	S <sub>0,08</sub>	
	O <sub>0,06</sub>	O <sub>0,06</sub>	O <sub>0,10</sub>	O <sub>0,12</sub>	
	N <sub>0,05</sub>	N <sub>0,07</sub>	N <sub>0,08</sub>	N <sub>0,09</sub>	
Количество кислородсодержащих функциональных групп, мг КОН/г					
	карбоксильных (-COOH)	0,06	0,06	0,04	0,03
	сложноэфирных (-COOR)	2,51	2,49	2,37	2,25
	гидроксильных (-OH)	0,35	0,37	0,35	0,31
карбонильных (=C=O)	0,76	0,75	0,74	0,69	

Методика исследования учитывала ранее выполненные работы [1 - 4] и заключалась в отборе образца кислого гудрона и выдерживании его при температуре  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ . Для исключения каталитического действия металлических стенок КГ хранения каталитического действия металлических стенок КГ хранения каталитического действия металлических стенок КГ хранения проводился в полиэтиленовой емкости. Отбор проб и анализ проводился через 0, 1, 12 и 24 мес. Таким образом, различная степень старения КГ достигалась заданной продолжительностью

хранения их. Физико-химические показатели КГ, смолисто-масляных веществ (СМВ) и групп углеводородов, выделенных из них, определены по методикам, приведенным в [5, 6]. Химический состав углеводородов определялся адсорбционно-люминесцентным методом [7] путем разделения на силикагеле и воздействия ультрафиолетового излучения, а функциональный анализ кислородсодержащих соединений осуществлялся потенциометрическим способом [7].

Результаты исследований отражены в табл. 1, 2 и на рис. 1.

Данные, представленные в табл. 1, 2, показывают закономерное увеличение вязкости, показателя преломления КГ и СМВ, выделенных из них, уменьшение плотности, содержания серной кислоты. Однако существенное изменение этих показателей имеет место только при продолжительном хранении КГ: год и более. Наблюдается карбонизация СМВ при незначительном увеличении количества кислородсодержащих групп (см. табл. 2). По всей вероятности, происходит конденсация СМВ с участием серной кислоты и ее производных и образованием более высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых ве-

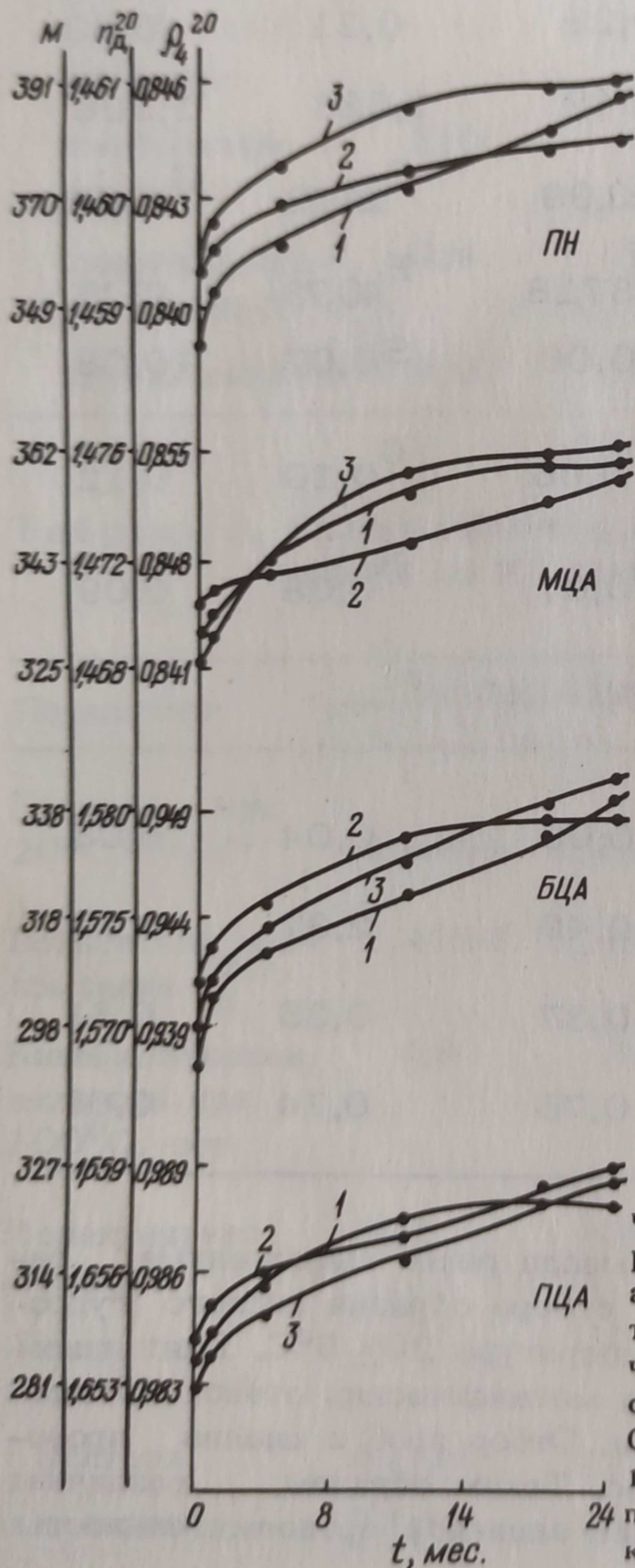


Рис. 1. Зависимость физико-химических показателей углеводородов: парафино-нафтеновых (ПН), моноциклоароматических (МЦА), бициклоароматических (БЦА), полициклоароматических (ПЦА), выделенных адсорбционно-люминесцентным методом из СМВ, от времени старения КГ: 1 - плотность при 20°C, г/см<sup>3</sup> ( $\rho_4^{20}$ ); 2 - показатель преломления ( $n_d^{20}$ ); 3 - молекулярная масса (M).

шесть. Количество последних увеличивается от 3,1 до 5,6 мас. %. Отсутствие карбенов и карбоидов в КГ различной степени старения говорит о протекании неглубоких поликонденсационных процессов.

Основные физико-химические показатели ПН, МЦА, БЦА, ПЦА углеводородов, выделенных адсорбционно-люминесцентным методом из СМВ, например, плотность, показатель преломления, молекулярная масса, изменяются с увеличением степени старения КГ (см. рис. 1). Такое небольшое, но закономерное изменение указанных параметров можно объяснить относительной стабильностью ПН, МЦА, БЦА, ПЦА углеводородов в присутствии более реакционных смолистых веществ, а также низкой температурой проведения опытов:  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Анализ экспериментальных данных показывает возможность переработки кислых гудронов конденсаторного масла известными способами для получения пластификаторов, битумов, ионитов, сернистого газа.

Таким образом, на основании выполненных исследований заключаем, что КГ разной степени старения можно перерабатывать современными способами с получением пластификаторов, битумов, ионитов, сернистого газа и др.

#### Л и т е р а т у р а

1. Способ получения дорожных и строительных битумов / Г.Д.Ляхевич. А.с. 165975 (СССР). - Бюл. изобрет., 1964, №20.
2. Ляхевич Г.Д., Антонишин В.И., Гонопольский Л.Е. Использование масляных кислых гудронов для производства битумов. - Нефть и газ, 1969, №12, с.57.
3. Производство битумов из кислого и прямогонного гудронов на опытно-промышленной установке / Г.Д.Ляхевич, Л.Е.Гонопольский, В.П.Рожин, В.И.Антонишин. - Нефтяная и газовая промышленность, 1969, №2, с.45.
4. Ляхевич Г.Д., Белькевич П.И. Окисление органических соединений серной кислотой в динамическом режиме. - ДАН БССР, 1976, №4, с.624.
5. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. - М., 1962, с.791.
6. Губен-Вейль. Методы органической химии. - М., 1963, с.86.
7. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. - М., 1973, с. 26.