

Исследование фазовых превращений во фракциях нефтяного пека методом обращенной газовой хроматографии

Э. Р. Валинурова*, Ф. Х. Кудашева

Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32.

**Email: valinurova_elvira@mail.ru*

Методом обращенной газовой хроматографии исследованы фазовые переходы в асфальтенах нефтяных волокнообразующих пеков и их узких фракциях. Рассчитаны термодинамические параметры взаимодействия органических веществ с узкими фракциями нефтяного пека.

Ключевые слова: нефтяной пек, газовая хроматография, фазовый переход, узкие фракции.

Метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) имеет несомненные преимущества перед другими методами исследования тяжелых нефтяных остатков. Он отличается экономичностью, простотой выполнения эксперимента, экспрессностью и возможностью получения большого объема информации при обработке полученных данных [1].

Метод ОГХ применяли в ранних работах для исследования тяжелых продуктов переработки нефти, крекинг-остатков, смолисто-асфальтеновых продуктов. Возможности метода позволяют определять степень превращенности сырых нефтей [2], изучения реологических свойств каменноугольных пеков [3], определить температуры размягчения нефтяных остатков [4].

В данной работе методом ОГХ исследованы узкие фракции нефтяного волокнообразующего пека: асфальтены и карбены. Асфальтены были выделены горячим методом по общепринятой методике Гольде, разделены кипячением в циклогексане на растворимую и нерастворимую части и подвергнуты далее фракционированию на широкопористом силикагеле – силохроме С-120 с использованием элюентов различной полярности по приведенной ниже схеме [5]. Из карбенов для исследования была взята растворимая в хлороформе часть.

Выделенные узкие фракции асфальтенов и карбенов как неподвижные жидкие фазы наносили в количестве 20% мас. от массы твердого носителя на динохром – Н. Исследования проводили на газовом хроматографе Хром-5 с хроматографической колонкой 1м*0.03 м при скорости потока газа носителя – азота 40 мл/мин с использованием детектора по теплопроводности. Заполненные колонки предварительно подвергали кондиционированию в течение 8 часов при температурах 40–80°С. В качестве тест-сорбатов, моделирующих различные виды межмолекулярных взаимодействий,

были использованы предельные, ароматические углеводороды, спирты, простые и сложные эфиры, тиофен. Удерживание эталонных веществ определяли в интервале температур 80–230 °С. Так как времена удерживания сорбатов зависят от количества вводимой пробы, истинные времена удерживания определяли экстраполяцией к нулевой пробе, которые далее использовали для расчета удельных удерживаемых объемов [6].

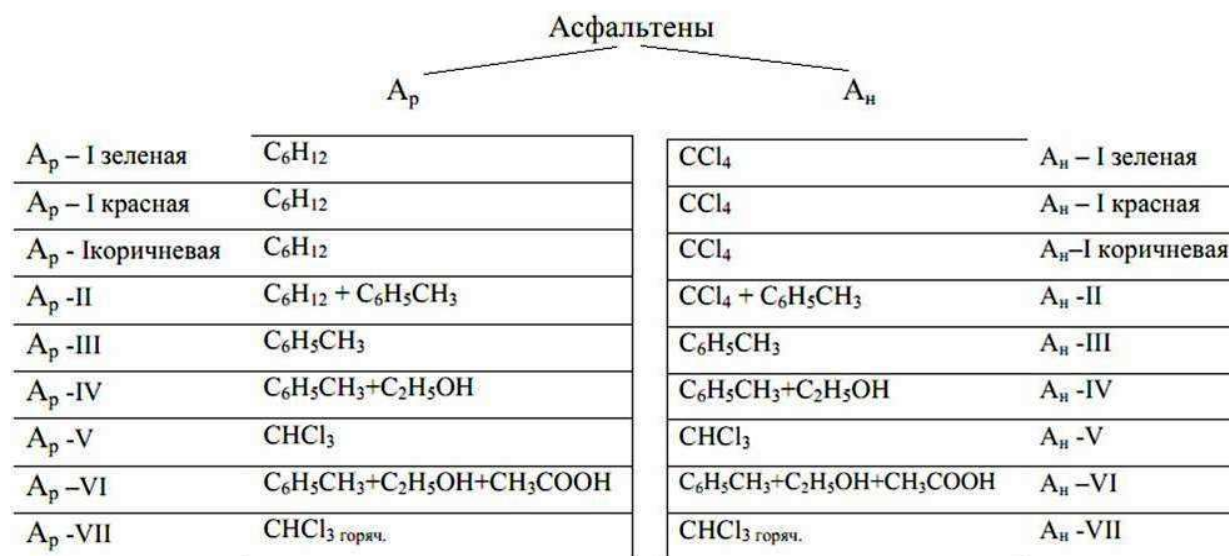


Рис. 2. Схема экстракционно-хроматографического разделения асфальтенов методом адсорбционной жидкостной хроматографии.

На рис. 1–3 приведены зависимости логарифмов удельных удерживаемых объемов сорбатов от обратной температуры на исследованных фракциях пека. Зависимости имеют изломы, что присуще для твердых тел мезоморфного строения.

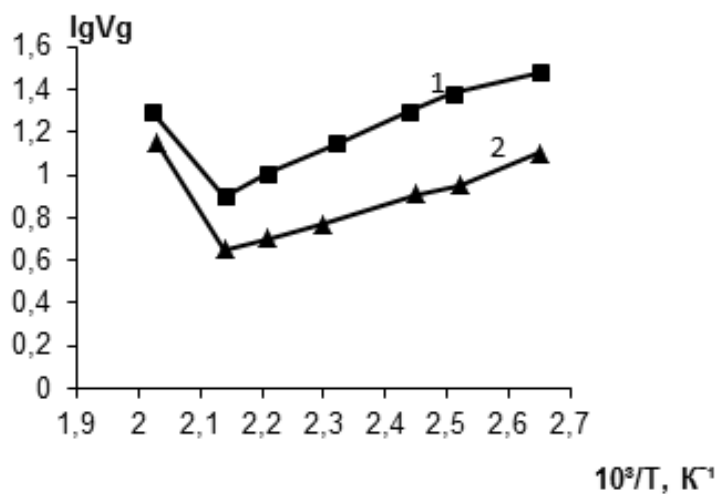


Рис. 1. Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема толуола (1), этилацетата (2) от обратной температуры для нефтяного пека.

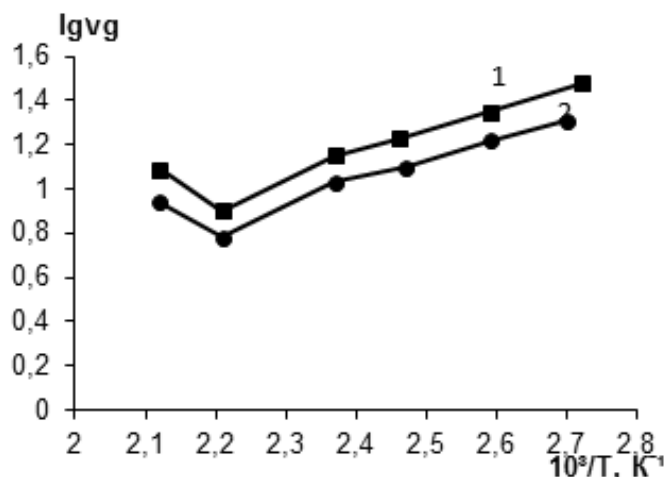


Рис. 2. Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема тиюфена (1), бензола (2) от обратной температуры для асфальтенов нефтяного пека.

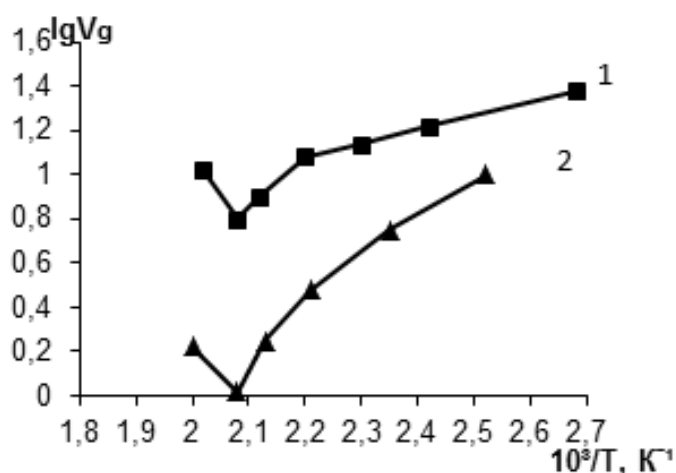


Рис. 3. Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема бензола (1), ацетонитрила (2) от обратной температуры для карбенов нефтяного пека.

Ранее было обнаружено, что взятые образцы характеризуются высокими значениями фактора ароматичности (0.66–0.78), значительной долей конденсированных атомов углерода (до 53%) [5]. Наличие в образцах организованных ароматических сеток, подобных сеткам кристаллита графита, подтверждается тем, что при повышении температуры сорбции наблюдается инверсия хроматографических пиков бензола и тиюфена. Данный факт объясняют изменением агрегатного состояния фракций и проявлением в их структуре «плавающих» кристаллитов.

Для асфальтенов нефтяного пека и его узких фракций при низких температурах характерно взаимодействие сорбатов с поверхностью сорбентов, которое возрастает

пропорционально их дипольным моментам и температурам кипения. Времена удерживания и коэффициенты взаимодействия гетероатомных сорбатов значительны, а иногда и больше, (например, для тиофена), чем для ароматических углеводородов. Можно предположить, что в структурных блоках асфальтенов гетероатомы находятся преимущественно в периферийных частях асфальтеновых молекул. При нагревании большинство фракций асфальтенов приобретают свойства неподвижной жидкой фазы с отрицательной полярностью. По – видимому, молекулы сорбатов проникают в глубину пленки нанесенных узких фракций нефтяного пека и сорбируются на поверхности «плавающих» кристаллитов, происходит контактная адсорбция по всем атомам на плоскости упорядоченных структур [7]. В случае тиофена, гетероатом серы отодвигает плоскость молекулы от контактной грани углеродной структуры адсорбента, что объясняет меньшие значения теплоты сорбции по сравнению с бензолом (табл. 1).

Таблица 1. Термодинамические параметры сорбции бензола и тиофена на фракциях нефтяного волокнообразующего пека при различных температурах

Термодинамический параметр сорбции	Аи*		Ар		Ан	
	94–114 °С	166–181 °С	123–140 °С	161–178 °С	105–123 °С	192–207 °С
Для бензола						
-ΔН, кДж/моль	26	33	15	52	94	41
-ΔG, кДж/моль	0.9	0.1	9	8	4	4
-ΔS, Дж/мольК	70	73	59	135	250	95
Для тиофена						
-ΔН, кДж/моль	29	11	23	47	126	18
-ΔG, кДж/моль	11	9	10	9	4	5
-ΔS, Дж/мольК	106	84	81	125	335	47
Для бензола						
	Ан-1		Ан-2		Кр	
Для бензола						
-ΔН, кДж/моль	50	62	42	45	34	48
-ΔG, кДж/моль	11	8	13	6	5	6
-ΔS, Дж/мольК	153	163	135	110	115	110
Для тиофена						
-ΔН, кДж/моль	43	31	79	15	30	44
-ΔG, кДж/моль	14	11	13	13	10	7
-ΔS, Дж/мольК	144	96	230	62	103	109

*Примечание. Здесь и в табл.2: Аи, Ар, Ан-асфальтены исходные, растворимые и нерастворимые в циклогексане; Ан-1, Ан-2 – узкие фракции асфальтенов, элюируемые, соответственно, четыреххлористым углеродом, смесью толуола-четырёххлористый углерод; Кр-карбены, растворимые в хлороформе.

Высокие значения коэффициентов взаимодействия (индексы Ковача), рассчитанные по [1] гетероатомных сорбатов, свидетельствуют о том, что в состав асфальтенов и карбенов входят полярные соединения (табл. 2). Максимальные значения индексов Ковача характерны для асфальтенов, нерастворимых в горячем циклогексане. Ан и узкой фракции асфальтенов Ан-1.

Таблица 2. Коэффициенты взаимодействия тест-сорбатов с узкими фракциями нефтяного волокнообразующего пека

Неподвижная жидкая фаза-узкая фракция пека	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$	$CH_3COOC_2H_5$	C_4H_4S
Аи	55	82	28	63
Кр	26	85	49	37
Ар	47	59	23	53
Ан	11	100	44	110
Ан-1	165	103	45	197
Ан-2	65	110	50	49

На основании изложенного можно сделать вывод о том, что асфальтены и карбены нефтяного волокнообразующего пека из смолы пиролиза бензина представляют собой высокоароматические, конденсированные структуры и проявляют свойства мезоморфных полимеров.

Литература

1. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа. 1986. 360 с.
2. Курбский Г. П., Усачева Г. М., Хасанов В. Г. Определение степени превращенности нефти методом обращенной газовой хроматографии // Нефтехимия. 1975. Т.15. №4. С. 615–620.
3. Ефименко В. М., Гольдова Ж. Л., Вайль Е. И. Применение метода обращенной газовой хроматографии для исследования каменноугольного пека // Химия твердого топлива. 1983. №2. С. 5–8.
4. Валинурова Э. Р., Кудашева Ф. Х. Патент РФ №2855324. Способ определения температуры размягчения нефтяного пека и его фракций. // Опубл. 27.05.2016г.
5. Валинурова Э. Р., Ф. Х. Кудашева Структурно-групповой состав волокнообразующих нефтяных пеков. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т.58. №7 С. 62–65.
6. Яшин Я. И., Яшин Е. Я., Яшин А. Я. Газовая хроматография. М.: Транслит. 2009. 528 с.

7. Мариич Л. И., Жаботинская С. М.// Химия твердого топлива.1985. №5. С.121–129.

Статья рекомендована к печати руководителем – экспертом, деканом химического факультета,
проф.,д.х.н. Ахметхановым Р. М.

Investigation of phase transformations in petroleum pitch fractions by inverse gas chromatography

E. R. Valinurova*, F. Kh. Kudasheva

Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450074 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

**Email: valinurova_elvira@mail.ru*

The phase transitions in asphaltenes of petroleum fiber-forming pitches and their narrow fractions have been investigated by using of the inverse gas chromatography. The thermodynamic parameters of the organic substances interaction with narrow fractions of petroleum pitch have been calculated.

Keywords: petroleum pitch, gas chromatography, phase transition, narrow fractions.