

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

С. И. ХОРОШКО, Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Широкое развитие и разнообразие синтезов на основе нефтяного сырья, главным образом на базе индивидуальных углеводородов, содержащихся в нефти или полученных из нее, сделало вопрос об изучении индивидуального углеводородного состава нефти и продуктов ее переработки одним из актуальных вопросов современной науки и техники. Из всех методов, применяемых для решения этой задачи, наиболее прогрессивным является, на наш взгляд, газожидкостная хроматография, позволяющая быстро и точно проанализировать углеводородную смесь.

Известно большое количество работ, посвященных изучению индивидуального состава бензинов различных нефтей, с применением простых насыпных колонок. Используя различные жидкие фазы и подбирая оптимальные условия опыта, можно успешно разделить и идентифицировать большинство углеводородов, входящих в состав бензиновых фракций.

Однако указанные колонки обладают сравнительно невысокой эффективностью и поэтому не могут обеспечить полного разделения всех компонентов легких нефтяных погонов. В связи с этим представление об индивидуальном составе бензинов, получаемое при анализе их на насыпных колонках, не является полным.

В последнее время начали использовать в хроматографическом анализе капиллярные колонки, которые имеют очень высокую эффективность (свыше 100 000 теоретических тарелок) и поэтому позволяют получать гораздо более точные результаты.

Учитывая вышеизложенное, нами были исследованы бензины (н. к.— 122°С) нефтей Советского, Соболиного, Средне-Нюрольского, Полуденного, Оленьего месторождений Томской области. Работа проводилась с фракциями н. к.— 60°С, 60—95°С и 95—122°С, полученными путем ректификации нефти на стандартном аппарате АРН-2, разделяющая способность которого составляла 15—20 теоретических тарелок.

Фракции исследовали на модифицированном хроматографе «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором. В качестве колонки использовался медный капилляр длиной 100—200 м и внутренним диаметром 0,5 мм. Неподвижная жидкая фаза (вакуумное масло — ВМ-4), растворенная в бензоле, наносилась продавливанием раствора через капилляр. Газом-носителем служил азот.

Колонка прибора работала в изотермическом режиме, причем каждая фракция анализировалась при нескольких температурах. Это обус-

Таблица 1

Индивидуальный углеводородный состав бензиновых фракций
от н. к. до 122°С исследованных нефтей

№ п/п	Компонент	Содержание углеводородов на фракцию н. к. — 122°С, % вес									
		3	4	5	6	7	8	9	10		
1		Советское Месторож- дене	Советское Месторож- дене	Советское Месторож- дене	Советское Месторож- дене	Советское Месторож- дене	Средне- Нюроль- ское Месторож- дене	Олень- е Месторож- дене	Полуден- ное Месторож- дене		
1.	Н-Бутан	0,17	0,67	1,17	0,22	0,16	0,71	0,66	0,06		
2.	Н-Пентан	5,08	8,04	5,89	10,03	5,80	5,60	4,64	4,81		
3.	Н-Гексан	12,75	11,30	11,68	13,20	9,75	7,25	7,25	8,95		
4.	Н-Гептан	14,70	10,98	11,05	10,62	9,22	8,80	8,27	14,88		
5.	Н-Октан	3,10	5,10	4,46	2,74	4,77	5,08	7,36	2,25		
	Сумма нормальных парафинов	35,80	36,09	34,25	36,81	29,70	27,44	28,18	30,95		
6.	Изопентан	2,00	3,25	4,08	0,75	2,33	3,50	2,04	1,68		
7.	2,2-ДМБ	0,05	—	—	0,02	—	—	—	0,05		
8.	2,3-ДМБ	0,40	0,60	0,43	0,21	0,28	0,37	0,66	0,25		
9.	2-МП	5,57	2,43	5,50	7,02	4,17	4,40	3,32	4,09		
10.	3-МП	3,35	2,68	2,97	5,26	2,82	2,73	2,15	2,31		
11.	2,2-ДМП	—	0,02	0,04	0,04	0,05	—	0,02	0,04		
12.	2,4-ДМП	0,41	0,49	0,38	0,41	0,36	0,24	0,25	0,41		
13.	2,3-ДМП	0,97	1,02	0,95	0,67	0,95	1,12	1,20	1,22		
14.	2,2,4-ТМП	0,08	0,03	0,03	0,29	—	—	—	0,08		
15.	2-МГ	4,55	3,28	2,56	4,32	3,00	2,61	3,03	4,66		
16.	3-МГ	5,55	3,78	3,77	4,85	4,14	4,12	4,35	6,89		
17.	2,2-ДМГ	0,04	0,02	0,16	0,08	—	—	—	0,08		
18.	2,5-ДМГ	0,48	0,44	0,38	0,35	0,79	0,35	0,11	0,47		
19.	2,4-ДМГ	0,49	0,30	0,33	0,32	0,97	0,76	0,87	0,98		
20.	3,3-ДМГ	0,09	0,04	0,17	0,03	0,18	0,08	0,25	0,05		
21.	2,3,4-ТМП	0,13	0,20	0,19	0,13	0,16	0,40	0,52	0,15		
22.	2,3-ДМГ+2-М—3-ЭП	0,31	0,49	0,29	0,29	0,36	0,47	0,35	0,26		
23.	2-МГп	2,87	3,46	2,85	1,72	3,03	4,30	3,82	1,86		
24.	4-МГп	0,86	1,31	1,62	0,69	1,67	1,52	1,11	0,60		
25.	3,4-ДМГ	0,18	0,27	0,30	0,19	0,19	0,36	0,35	0,17		

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
26.	3-МГп	0,92	1,96	1,76	0,76	2,18	2,30	2,19	0,74
27.	Изопарафины состава С ₈ *	0,53	1,97	2,45	0,65	1,11	2,02	2,14	0,63
	Сумма изопарафинов	29,83	28,04	31,21	29,05	28,74	31,65	28,73	27,67
28.	Цп	1,27	1,84	1,26	1,54	1,46	1,26	1,01	0,72
29.	МЦп	5,90	4,97	6,88	7,38	6,47	6,13	5,61	7,06
30.	1,3-ДМЦп, цис	2,10	1,22	1,25	1,52	1,84	1,82	1,92	2,49
31.	1,3-ДМЦп, транс	1,81	1,09	1,06	1,22	1,63	1,62	1,66	2,12
32.	1,2-ДМЦп, транс	3,45	2,62	2,42	2,35	3,25	4,09	3,61	4,44
33.	1,2-ДМЦп, цис	0,74	0,52	0,47	0,61	0,76	0,72	0,69	0,73
34.	1,1,3-ТМЦп	0,26	0,26	0,18	0,17	0,19	0,18	0,20	0,27
35.	ЭЦп	2,14	2,26	2,02	2,47	1,57	2,28	2,25	2,31
36.	1,2,4-ТМЦп, цис, транс, цис	0,78	0,81	0,66	0,67	0,76	1,45	1,06	0,85
37.	1,2,3-ТМЦп, цис, транс, цис	0,91	0,93	0,82	0,61	1,06	2,08	1,23	0,86
38.	1,2,4-ТМЦп, цис, транс	0,10	0,11	0,12	0,10	0,21	0,14	0,21	0,11
39.	1,2,3-ТМЦп, цис, транс	0,08	0,11	0,07	0,08	0,12	0,11	0,15	0,07
40.	1,2,4-ТМЦп, цис, цис, цис	0,12	0,18	0,15	0,12	0,23	0,39	0,35	0,12
41.	1,2,3-ТМЦп, цис, цис, цис	0,04	0,22	0,11	0,05	0,28	0,54	0,52	0,06
42.	1-М-2-ЭЦп, транс+1,1-ДМЦп	0,67	1,06	1,45	1,09	0,66	2,20	2,15	0,89
43.	1-М-1-ЭЦп	0,27	0,40	0,10	0,03	0,06	0,18	0,17	0,17
44.	Циклопентаны состава С ₈ *	0,27	1,66	0,93	0,38	1,94	1,69	1,61	0,34
	Сумма циклопента-нов	20,91	20,26	19,95	20,39	22,49	26,98	24,40	23,61
45.	Цп	2,55	2,94	3,14	2,76	4,40	1,90	2,81	4,20
46.	МЦп	8,24	6,83	6,51	7,50	9,18	6,21	9,72	9,38
47.	1,4-ДМЦп, транс	0,35	0,57	0,81	0,58	0,34	0,69	0,42	0,48

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
48.	1,3-ДМЦГ, цис	0,39	1,53	0,82	0,92	1,36	0,55	0,57	0,82
49.	1,2-ДМЦГ, транс	0,23	0,88	0,50	0,26	0,27	0,70	0,57	0,25
50.	1,3-ДМЦГ, транс + 1,4-ДМЦГ, цис	0,14	0,57	0,31	0,25	0,22	0,40	0,32	0,19
51.	ЭЦГ	0,24	0,75	0,75	0,31	1,04	0,72	0,74	0,29
52.	Циклогексаны состава С ₈ и С ₉ *	0,17	0,37	0,48	0,28	0,21	0,94	0,75	0,26
Сумма циклогексановых углеводородов									
		12,31	14,44	13,32	12,86	17,02	12,11	15,90	15,87
53.	Бензол	0,36	0,10	—	—	0,12	0,28	0,76	0,29
54.	Толуол	0,61	0,54	0,74	0,61	1,18	1,08	1,76	1,34
55.	Ароматические углеводороды состава С ₈ *	0,18	0,53	0,53	0,28	0,75	0,46	0,27	0,27
Сумма ароматических углеводородов									
		1,15	1,17	1,27	0,89	2,05	1,82	2,79	1,90
ИТОГО									
		100	100	100	100	100	100	100	100

Условные обозначения: Б — бутан, Г — гексан, Гд — гелтан, Д — ди, М — метил, П — пентан, Т — три, Ц — цикло, Э — этил.

* Углеводороды, относящиеся к более высококипящим погонам и обнаруженные в данной фракции вследствие нечеткости предварительной ректификации. Абсолютные количества их невелики, поэтому они даны в сумме.

ловлено тем, что изменение температуры меняет порядок выхода отдельных углеводородов и некоторые компоненты, выходящие одним пиком при данной температуре, можно было разделить при другой.

Оптимальной температурой разделения фракций н. к. — 60°C и $60\text{—}95^{\circ}\text{C}$ является 35°C . Не разделившиеся при этой температуре 2-метилпентан с циклопентаном и 2,4-диметилпентан с циклогексаном были разделены при 95°C . Фракция $95\text{—}122^{\circ}\text{C}$ анализировалась при температурах 35, 50, 95°C . Время анализа каждой фракции в среднем составляет 30—45 минут.

Качественная идентификация проводилась по индексам удерживания Ковача, определенным для данных температур.

Количественно хроматограммы рассчитывались по методу внутренней нормализации: « $h \tau$ » (h — высота пика данного компонента, τ — время его удерживания) с использованием поправочных коэффициентов.

Результаты анализа представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, все исследованные бензины почти не отличаются друг от друга по качественному составу и различаются, иногда значительно, между собой по количественному содержанию некоторых углеводородов. Связано это, по-видимому, и с тем, что в процессе нефтеобразования углеводороды проходили одинаковые или близкие стадии процессов превращения, которые отличались интенсивностью протекания реакций.

Выводы

1. Проведено исследование индивидуального углеводородного состава восьми образцов бензинов прямой гонки (н. к.— 122°C), полученных из нефтей Советского, Соболиного, Средне-Нюрольского, Оленьего и Полуденного месторождений Томской области.

2. В бензинах обнаружено большое разнообразие углеводородов всех классов, среди которых значительно преобладают парафиновые.

3. В исследованных бензиновых фракциях найдено от 74 до 77 индивидуальных углеводородов.