

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ЛИГРОИНОВ НЕФТЕЙ СОВЕТСКОГО И СОБОЛИНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА, С. И. ХОРОШКО, В. М. НЕНАШЕВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Анализ индивидуального углеводородного состава лигроиновых фракций представляет очень сложную задачу, вследствие резкого возрастания числа возможных изомеров углеводородов, по сравнению с бензинами. Известные из литературных источников попытки исследовать указанную фракцию ограничивались расшифровкой ароматических углеводородов, в некоторых случаях и циклогексановых, и определением группового состава деароматизированной части. Это связано, в первую очередь, с отсутствием эталонных, хроматографически чистых углеводородов.

Для изучения индивидуального углеводородного состава лигроинов нами предлагается схема анализа, требующая минимальное количество эталонных веществ (рис. 1). С целью максимального облегчения расшиф-

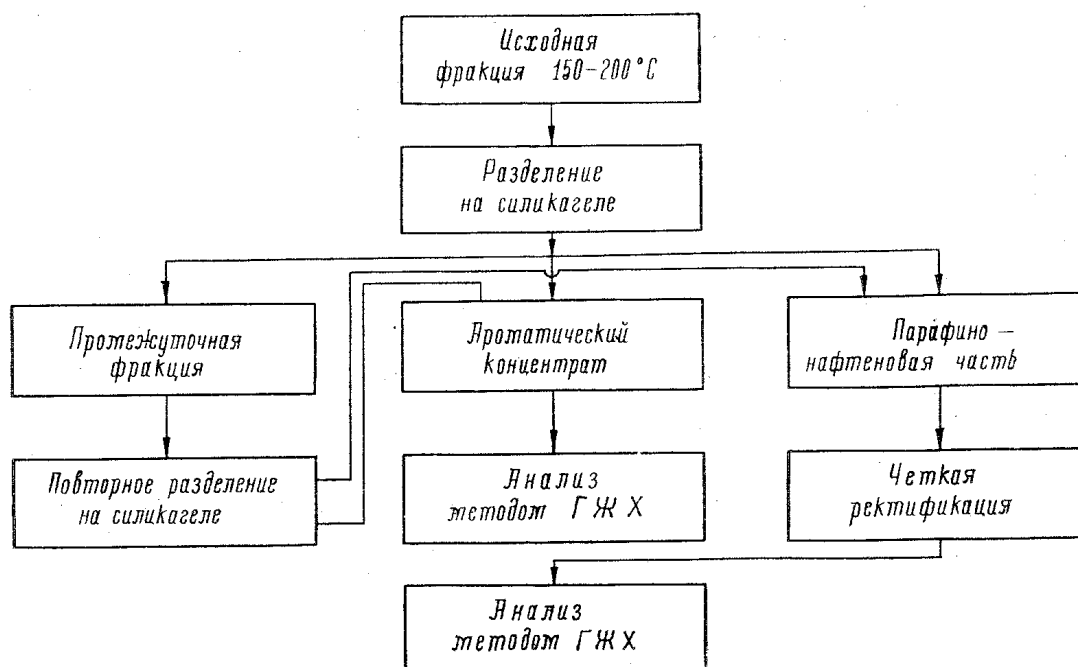


Рис. 1 Схема исследования индивидуального углеводородного состава лигроиновых фракций нефтей

ровки в схеме предусмотрен ряд упрощений состава исходной смеси, а именно: деароматизация и четкая ректификация парафино-нафтовой части на узкие фракции (порядка 1°C). Подобная схема предлагалась ранее¹ для изучения индивидуального состава бензинов с концом кипения 122°C.

Исходная лигроиновая фракция (150—200° С), получаемая путем перегонки нефти на стандартном аппарате АРН-2 с 20 теоретическими тарелками, подвергалась деароматизации на силикагеле. Ароматический концентрат, представляющий смесь углеводородов одного класса, исследовался методом ГЖХ непосредственно после отделения. Анализ выполнялся на хроматографе ХЛ-4 с детектором по теплопроводности. В качестве жидкой неподвижной фазы использовалось коровье масло, предварительно оттермостатированное при 250°C и нанесенное на подготовленный носитель ИНЗ-600 (0,25 — 0,5 мм) в количестве 12% по весу. Длина колонки составляла 3 м.

Хроматограммы ароматического концентрата снимались при двух температурах 413 и 563°К (140 и 190°C соответственно), которые были выбраны как оптимальные после ряда экспериментов.

Идентификация отдельных углеводородов проводилась при помощи анализа искусственных смесей и графическим путем. Результаты анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1

Индивидуальный углеводородный состав ароматического концентрата лигроиновых фракций нефтей Советского и Соболиного месторождений

№ п. п.	Углеводороды	Выход на фракцию, % вес	
		Советское м-е	Соболинское м-е
1.	о-Ксилол	0,06	0,05
2.	Изопропилбензол	0,21	0,21
3.	н-Пропилбензол + 1-Метил—3-Этилбензол + 1-Метил—4-Этилбензол	1,22	1,21
4.	1,3,5-Триметилбензол	1,19	1,10
5.	1,2,4-Триметилбензол	2,25	2,10
6.	1,2,3-Триметилбензол	2,75	2,00
7.	1-Метил—2-Изопропилбензол	1,63	1,39
8.	1-Метил—2-н-Пропилбензол	1,38	1,60
9.	1,4-Диметил—2-Этилбензол	1,03	1,38
10.	1,3-Диметил—2-Этилбензол	0,79	0,91
11.	1,3-Диметил—5-Изопропилбензол	0,93	1,10
12.	1,2,4,5-Тетраметилбензол	1,23	1,20
13.	1,2,3,5-Тетраметилбензол	1,16	1,03
14.	1,3-Диизопропилбензол	0,91	1,04
15.	Тетралин	0,75	0,72
16.	3-Фенилгексан	0,74	0,80
17.	Нафталин	0,28	0,53
	Не расшифровано	1,15	0,72
Итого		20,60	19,00

Следует отметить, что коровье масло, отлично зарекомендовавшее себя при разделении различных полярных веществ с низкой температурой кипения, оказалось лучшей фазой из всех испытанных (апиэзон, динонилфталат, полиэтиленгликоль 1000, ПЭГА, ТВИН-80), но все-таки в дан-

¹ Н. И. Лулова и др. Химия и технология топлив и масел, 9, 14, 1962.

ных условиях недостаточно эффективной. Объясняется это, на наш взгляд, низкой термостабильностью масла при повышенных температурах, а также невысокой разделяющей способностью насыпных колонок.

Парафино-нафтенная часть ректифицировалась под небольшим вакуумом (остаточное давление 100 мм рт. ст.), на узкие фракции (порядка 1°C) на лабораторной колонке эффективностью 40—50 теоретических тарелок. Узкие фракции парафино-нафтенной части состоят из нормальных и изоалканов и цикланов. Для более эффективного разделения этой смеси использовалась неполярная фаза — эписон L. Хроматограммы снимались на приборе ХЛ-4. Жидкая фаза наносилась на подготовленный носитель (ИНЗ-600) из расчета 15% по весу. Длина колонки составляла 7,2 м; колонка работала в изотермическом режиме при температуре 563°K (190°C). В качестве газа-носителя в обоих случаях служил гелий.

Данные, полученные в этих условиях, служили основой для идентификации.

При качественной расшифровке парафино-нафтенной части мы исходили из теоретически обоснованного предположения о сохранении прямой зависимости логарифма относительного времени удерживания от температуры кипения при переходе от углеводородов, составляющих бензиновую фракцию, к компонентам лигроиновой фракции.

Всего было обнаружено 23 индивидуальных углеводорода (табл. 2). Большей частью обе фракции представлены алканами, среди которых преобладают изопарафины. В числе нафтен, которые в основном состоят из производных циклогексана, встречаются высшие циклы.

Таблица 2

Индивидуальный углеводородный состав парафино-нафтенной части лигроинов нефтей Советского и Соболиного месторождений

№ п. п.	Компонент	Выход на фракцию, % вес	
		Советское м-е	Соболиное м-е
1.	Н-Нонан	1,75	2,38
2.	Изопропилциклогексан	0,93	0,80
3.	2,3,6-Триметилгептан+Н-Пропилциклогексан	1,95	2,36
4.	2, 2, 3, 3 - Тетраметилгексан + 2,7-Диметиллоктан	1,58	1,94
5.	4-Этилоктан	5,73	7,50
6.	2,3-Диметиллоктан+2-Метилнонан	4,20	4,66
7.	4-Метилнонан	0,44	0,33
8.	3-Метилнонан	4,32	5,20
9.	Н-Декан	10,76	6,60
10.	2-Циклопентилпентан	4,30	4,50
11.	2,2,3,3-Тетраметилгектан	5,44	5,00
12.	3,3-Диметилнонан	3,06	4,20
13.	2,2, 6,6-Тетраметилоктан	2,64	2,23
14.	1-Метил — 3 трест-Бутилциклогексан	3,40	3,90
15.	2,2 4,4,6-Пентаметилгексан	5,23	6,10
16.	Н-Удекан	9,90	10,10
17.	1-Метил — 4-Бутилциклогексан	1,62	2,61
18.	2-Метил — 2-Циклогексилбутан + 1,3,5 — Триметил — 5-Изопропилциклогексан	1,47	1,79
19.	Циклодекан	3,26	2,19
20.	Н-Гексилциклопентан	1,80	0,91
21.	1,1,3-Триметил — 3-Изопропилциклогексан	0,90	0,62
22.	Н-Бутилциклогептан	1,22	1,58
23.	Н-Додекан	1,44	1,10
	Не расшифровано	2,36	2,51
Итого:		77,04	81,00

Из табл. 1 и 2 видно, что оба лигроина подобны между собой как по качественному составу, так и по количественным соотношениям углеводородов, хотя исходные нефти относятся к разным отложениям.

Проведенные исследования показали, что по предложенной схеме можно удовлетворительно анализировать индивидуальный углеводородный состав лигроиновых фракций нефтей и газоконденсатов различных месторождений.

Выводы

1. Предложена схема анализа индивидуального углеводородного состава лигроиновых фракций нефтей.

2. Проведено исследование двух образцов лигроинов нефтей Советского и Соболиного месторождений Томской области. В каждой фракции обнаружено 17 ароматических и 23 нафтеновых и парафиновых углеводородов.