

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НЕКОТОРЫХ НЕФТЕЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

С. И. ХОРОШКО, В. А. КУЗНЕЦОВА, Н. М. СМОЛЪЯНИНОВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

За последние 10—15 лет проблема исследования физико-химических свойств и вещественного состава нефтей и газовых конденсатов, представляющих собой ценное сырье для нефтехимии, приобрела большое народнохозяйственное и научное значение. Этому в сильной степени способствовало быстрое развитие химии высокомолекулярных соединений, а также промышленности синтетических материалов, требующей миллионы тонн органического сырья.

Целью настоящего исследования явилось изучение индивидуального углеводородного состава бензинов (н. к. — 150°C) нефтей Полуденного, Лугинецкого и Самотлорского месторождений. Работа проводилась с фракциями н. к. — 60°C , $60—95^{\circ}\text{C}$, $95—122^{\circ}\text{C}$ и $122—150^{\circ}\text{C}$, полученными путем ректификации нефти на стандартном аппарате с 20 теоретическими тарелками.

Газохроматографический анализ выполнялся на хроматографе «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором по методике, разработанной Р. И. Сидоровым и М. П. Ивановой [1, 2, 3]. В качестве колонок использовались медные капилляры 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 служит азот.

Колонка прибора работала при изотермическом режиме, причем каждая фракция анализировалась при нескольких температурах, что давало возможность полнее расшифровать состав исследуемых фракций. Время анализа каждой фракции в среднем составляло 30—45 мин.

Качественная идентификация хроматограмм проводилась по индексам удерживания Ковача, определенных для данных температур. Количественно хроматограммы рассчитывались по методу внутренней нормализации с учетом поправочных коэффициентов. Средняя ошибка составляла 5—8% относительных.

Результаты исследования индивидуального углеводородного состава бензинов представлены в табл. 1.

Всего в каждой широкой бензиновой фракции обнаружено от 93 до 95 углеводородов, в их числе 5 пар неподелившихся. Сравнительно большой процент нерасшифрованной части объясняется присутствием углеводородов, кипящих выше 150°C и находящихся во фракции $122—150^{\circ}\text{C}$, вследствие недостаточной эффективности ректификационного аппарата.

Результаты изучения индивидуального углеводородного состава бензинов показывают высокое содержание парафиновых углеводородов

Таблица 1

Индивидуальный состав бензинов (н. к. —150°)* нефтей

№ п.п.	Месторождение, скважина, интервал, перфорации	Полуденное, № 221, 2236—2266 м		Лугинецкое, № 155, 2340—2354 м		Самотлорское, № 14, 1694—1701 м	
		содержание отдельных углеводородов, % вес					
		углеводороды					
		на бензин	на нефть	на бензин	на нефть	на бензин	на нефть
1	2	3	4	5	6	7	8
Н-парафины							
1.	Этан	—	—	—	—	0,09	0,013
2.	Пропан	—	—	—	—	2,97	0,437
3.	Бутан	0,04	0,08	0,55	0,140	8,84	1,300
4.	Пентан	3,34	0,637	6,34	1,623	12,23	1,800
5.	Гексан	6,21	1,185	7,90	2,028	10,33	1,520
6.	Гептан	10,35	1,975	6,54	1,679	5,85	0,861
7.	Октан	3,37	0,644	4,85	1,245	2,98	0,438
8.	Нонан	3,33	0,635	2,23	0,571	—	—
Итого:		26,64	5,084	28,41	7,286	43,29	6,369
Изопарафины							
9.	2-Метилпропан	—	—	—	—	2,38	0,350
10.	2-Метилбутан	1,17	0,233	2,59	0,665	7,00	1,030
11.	2,2-Диметилбутан	0,03	0,06	0,03	0,008	0,10	0,015
12.	2,3-Диметилбутан	0,17	0,033	0,22	0,057	0,24	0,036
13.	2-Метилпентан	2,84	0,541	4,67	1,198	6,33	0,932
14.	3-Метилпентан	1,60	0,306	2,39	0,614	3,30	0,486
15.	2,2-Диметилпентан	0,03	0,005	0,04	0,010	—	—
16.	2,4-Диметилпентан	0,29	0,055	0,33	0,084	0,55	0,081
17.	2,3-Диметилпентан	0,85	0,162	0,58	0,150	0,56	0,082
18.	2,2,4-Триметилпентан	0,06	0,011	0,03	0,007	0,03	0,005
19.	2,3,4-Триметилпентан	3,24	0,618	0,16	0,042	0,13	0,019
20.	2-Метилгексан	3,24	0,618	1,87	0,481	1,09	0,160
21.	3-Метилгексан	4,79	0,914	2,48	0,638	3,18	0,498
22.	2,2-Диметилгексан	0,06	0,011	0,03	0,008	—	—
23.	3,3-Диметилгексан	0,03	0,006	0,05	0,014	0,17	0,025
24.	2,5-Диметилгексан	0,32	0,062	0,29	0,074	0,27	0,040
25.	2,4-Диметилгексан	0,68	0,129	0,26	0,068	0,41	0,060
26.	2,3-Диметилгексан + 2- Метил-3-Этилпентан	0,21	0,041	0,26	0,066	0,20	0,030
27.	3,4-Диметилгексан	0,17	0,032	0,13	0,034	—	—
28.	2-Метилгептан	1,51	0,288	2,51	0,645	2,53	0,372
29.	3-Метилгептан	0,64	0,122	1,48	0,380	0,81	0,119
30.	4-Метилгептан	0,52	0,100	0,81	0,208	0,33	0,048
31.	2,4,4-Триметилгексан	0,04	0,008	0,09	0,024	—	—
32.	2,3,5-Триметилгексан	0,02	0,004	0,15	0,038	—	—
33.	2,2-Диметилгептан	0,07	0,014	0,11	0,027	—	—
34.	3,3-Диметилгептан	0,05	0,009	0,05	0,014	0,07	0,010
35.	4,4-Диметилгептан	0,12	0,023	0,03	0,008	—	—
36.	2,4-Диметилгептан	0,25	0,047	0,38	0,097	0,01	0,001
37.	2,5-Диметилгептан	0,14	0,027	0,13	0,033	—	—
38.	3,5-Диметилгептан	0,11	0,021	0,11	0,029	—	—
39.	2,6-Диметилгептан	0,33	0,063	0,55	0,099	0,05	0,007
40.	2,3-Диметилгептан	0,52	0,100	0,52	0,134	0,03	0,004
41.	3,4-Диметилгептан	0,16	0,030	0,30	0,078	0,57	0,084
42.	2-Метилоктан	1,65	0,314	1,27	0,327	—	—
43.	3-Метилоктан	1,67	0,319	1,29	0,330	—	—
44.	4-Метилоктан	1,24	0,237	0,97	0,248	—	—
45.	3-Этилгептан	0,13	0,024	0,20	0,052	—	—
Итого:		25,82	4,926	27,36	6,989	30,54	4,494
Циклопентановые							
46.	Циклопентан	0,99	0,095	0,77	0,198	1,96	0,288
47.	Метилциклопентан	4,90	0,935	5,44	1,394	5,89	0,866
48.	1,3-Диметилциклопентан, цис	1,73	0,330	0,86	0,220	0,99	0,146
49.	1,3-Диметилциклопентан, транс	1,47	0,281	0,66	0,170	1,06	0,156
50.	1,2-Диметилциклопентан, транс	3,08	0,589	1,79	0,461	2,23	0,328

1	2	3	4	5	6	7	8
51.	1, 2-Диметилциклопентан, цис	0,51	0,097	0,61	0,156	0,18	0,026
52.	1, 1, 3-Триметилциклопентан	0,19	0,036	0,33	0,085		
53.	Этилциклопентан	1,61	0,308	1,34	0,344	1,23	0,181
54.	1, 2, 4-Триметилциклопентан, цис, транс, цис	0,60	0,114	0,62	0,159	0,24	0,036
55.	1, 2, 3-Триметилциклопентан, цис, транс, цис	0,62	0,119	0,70	0,179	0,53	0,078
56.	1, 2, 4-Триметилциклопентан, цис, цис, транс	0,09	0,017	0,08	0,021	0,31	0,046
57.	1, 2, 3-Триметилциклопентан, цис, цис, транс	0,07	0,013	0,07	0,017	0,27	0,040
58.	1, 2, 4-Триметилциклопентан, цис	0,12	0,022	0,15	0,039	0,14	0,021
59.	1, 2, 3-Триметилциклопентан, цис	0,19	0,036	0,26	0,066	0,37	0,055
60.	1-Метил-2-этилциклопентан, транс + 1, 1-Диметилциклогексан	0,95	0,182	1,06	0,272	1,12	0,165
61.	1-Метил-1-этилциклопентан	0,19	0,036	0,17	0,043	0,10	0,014
62.	1-Метил-2-этилциклопентан, цис	0,38	0,073	0,37	0,095	0,01	0,002
63.	Изопропилциклопентан	0,13	0,024	0,17	0,044	0,07	0,010
64.	Н-пропилциклопентан	0,51	0,098	0,63	0,162	0,05	0,007
65.	1, 4-Диметил-2-Этилциклопентан, цис, транс, цис + 1, 4-Диметил-2-Этилциклопентан, цис, транс, транс	0,63	0,120	0,41	0,105	—	—
Итого:		18,47	3,524	16,49	4,230	15,07	3,679
Циклогексановые							
66.	Циклогексан	2,92	0,556	1,95	0,500	2,75	0,405
67.	Метилциклогексан	6,53	1,247	5,85	1,500	3,74	0,550
68.	1, 4-Диметилциклогексан, транс	0,47	0,090	0,42	0,108	0,80	0,118
69.	1, 3-Диметилциклогексан, цис	0,82	0,156	0,98	0,251	0,49	0,072
70.	1, 2-Диметилциклогексан, транс	0,58	0,110	0,99	0,255	0,24	0,035
71.	1, 3-Диметилциклогексан, транс + 1, 4-Диметилциклогексан, цис	0,31	0,059	0,39	0,101	0,04	0,006
72.	1, 2-Диметилциклогексан, цис	0,24	0,046	0,25	0,064	0,01	0,002
73.	Этилциклогексан	1,48	0,283	1,56	0,402	0,07	0,010
74.	1, 1, 4-Триметилциклогексан + 1, 1, 3-Триметилциклогексан	1,13	0,216	0,95	0,243	—	—
75.	1, 3, 5-Триметилциклогексан, цис	0,56	0,107	0,28	0,073	—	—
76.	1, 3, 5-Триметилциклогексан, транс	0,30	0,057	0,21	0,055	—	—
77.	1, 2, 4-Триметилциклогексан, цис, транс, транс	0,35	0,066	0,26	0,067	—	—
78.	1, 2, 4-Триметилциклогексан, цис, транс, цис	0,41	0,078	0,20	0,052	—	—
79.	1, 2, 4-Триметилциклогексан, цис, цис, транс + 1, 2, 4-Триметилциклогексан, цис	0,60	0,114	0,44	0,113	—	—
80.	1, 2, 3-Триметилциклогексан, цис, транс, цис	0,58	0,110	0,32	0,081	—	—
81.	1, 1, 2-Триметилциклогексан	0,20	0,039	0,16	0,042	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8
82.	1-Метил-3-этилциклогексан, цис	0,80	0,153	0,60	0,153	—	—
83.	1-Метил-4-этилциклогексан, транс	0,72	0,137	0,53	0,136	—	—
84.	1-Метил-3-этилциклогексан, транс	0,14	0,026	0,07	0,019	—	—
85.	1-Метил-2-этилциклогексан, транс	0,35	0,067	0,35	0,090	—	—
86.	1, 2, 3-Триметилциклогексан, цис+1-Метил-4-Этилциклогексан, цис	0,26	0,050	0,33	0,085	—	—
87.	Изопропилциклогексан	0,56	0,116	0,40	0,102	—	—
88.	Н-пропилциклогексан	0,30	0,057	0,45	0,116	—	—
89.	1-Метил-2-этилциклогексан, цис	0,08	0,015	0,09	0,023	—	—
Итого:		20,69	3,955	18,03	4,631	9,93	1,462
Ароматические							
90.	Бензол	0,20	0,038	0,62	0,159	0,17	0,025
91.	Толуол	0,96	0,183	2,02	0,519	0,94	0,139
92.	Этилбензол	0,76	0,145	1,01	0,260	0,06	0,008
93.	П-ксилол	0,15	0,029	0,44	0,113	—	—
94.	М-ксилол	1,74	0,333	1,38	0,354	—	—
95.	О-ксилол	1,17	0,224	0,80	0,204	—	—
96.	Изопропилбензол	0,32	0,062	0,49	0,125	—	—
Итого:		5,30	1,014	6,76	1,743	1,17	0,172
Не идентифицировано		3,08	0,587	2,95	0,757	—	—
Всего:		100,0	19,090	100,0	25,630	100,0	14,714

*) Индивидуальный состав фракций самотлорской нефти изучался для бензина с концом кипения 122°C.

в исследованных фракциях (более 50 % на бензин), среди которых нормальные и изоалканы находятся примерно в равных количествах. Изопарафины представлены в основном малоразветвленными структурами, содержащими одну или две (редко три) метильные группы. В незначительных количествах присутствуют изоалканы с четвертичным атомом углерода.

Среди цикланов в большинстве случаев преобладают гексаметилены; общее количество нафтеновых углеводородов в бензинах в среднем составляет 35 %. Циклопентановые и циклогексановые углеводороды представлены производными с метильными, этильными и пропильными радикалами, причем в наибольших концентрациях обнаружены монометилзамещенные цикланов. С увеличением длины алкильного радикала в циклических углеводородах наблюдается уменьшение их содержания в бензинах.

Бензины полуденной и лугинецкой нефтей характеризуются довольно высоким содержанием ароматических углеводородов, среди которых преобладает м-ксилол. В бензине Лугинецкой нефти отмечено повышенное содержание бензола.

Выводы

1. Изучен индивидуальный углеводородный состав бензиновых фракций нефтей Полуденного, Лугинецкого и Самотлорского месторождений.

2. В каждом бензине обнаружено по 92—95 углеводородов, принадлежащих к различным классам.

3. Во всех бензинах преобладают парафиновые углеводороды (более 50 % на бензин), содержание цикланов в среднем составляет 35 %, в незначительных количествах присутствуют ароматические углеводороды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. И. Сидоров, М. П. Иванова. Журнал аналитической химии, 21, 4, 479, 1966.
 2. М. П. Иванова, Р. И. Сидоров, В. И. Петрова. В сб.: «Газовая хроматография»: НИИТЭХИМ, вып. 8, 1968.
 3. Р. И. Сидоров, М. П. Иванова. Нефтехимия, 7, 4, 640, 1967.
-