

## Лабораторная работа. Определение содержания аренов состава C<sub>8</sub> в бензиновой фракции

Знание углеводородного (УВ) состава нефтей и конденсатов на молекулярном уровне имеет большое значение как для нефтехимии и нефтепереработки, так и для интерпретации возможных путей происхождения этих горючих ископаемых, а именно, произошли ли они из органического вещества (ОВ) морского или озерного типа или из наземного гумусового вещества. Значительный интерес в этом отношении представляют собой арены состава C<sub>8</sub>.

На основании систематического изучения распределения аренов состава C<sub>8</sub> в нефтях установлено, что высокая концентрация этилбензола (более 17÷18%) и повышенная концентрация *o*-ксилола свидетельствуют об исходном ОВ сапропелевого морского или озерного типа, в то время как более низкие концентрации этилбензола (меньше 13÷14%) и преобладание *m*-ксилола свидетельствуют о гумусовом исходном ОВ. Вместе с тем, необходимо отметить, что эта закономерность характерна лишь для ОВ низкой и средней стадии зрелости.

Для определения степени зрелости ОВ морского (сапропелевого) генезиса на основании распределения аренов состава C<sub>8</sub> необходимо пользоваться отношением (*мета*- + *пара*-)ксилолы / *орто*-ксилол, в то время как в случае континентального (гумусового) ОВ – отношением (*орто*- + *пара*-)ксилолы / *мета*-ксилол.

В случае сапропелевого ОВ первичными продуктами генезиса, скорее всего, являются этилбензол и *o*-ксилол (их концентрации значительно выше равновесных, табл. 1), в то время как *m*- и *n*-ксилолы (их концентрации ниже равновесных) образуются из *o*-ксилола в процессе катагенеза.

Чисто гумусовое ОВ продуцирует преимущественно этилбензол и *m*-ксилол, (их концентрации значительно выше равновесных). При этом в процессе катагенеза из *m*-ксилола, образуются *o*- и *n*-ксилолы (их концентрации ниже равновесных). Известно, что даже в присутствии катализатора алю-

мосиликата этилбензол не изомеризуется в ксилолы (образуется бензол и толуол), также как и ксилолы не образуют этилбензол (табл. 1). Следовательно, в процессе катагенеза этилбензол с одной стороны, и *о*-, *м*- и *п*-ксилолы, с другой, преобразуются независимо друг от друга (рис. 1).

Таблица 1 – Распределение аренов состава C<sub>8</sub> (%) в продуктах термокатализа над алюмосиликатом этилбензола и *орто*-ксилола

Исходное соединение	Бензол	Толуол	Этилбензол	Ксилолы		
				<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
Этилбензол	45.9	2.5	51.6	–	–	–
<i>Орто</i> -ксилол	1.2	14.7	–	47.9	28.0	8.2
В равновесии при температуре (К)						
500	–	–	3.6	20.4	52.8	23.2
600	–	–	5.9	21.6	50.1	22.4

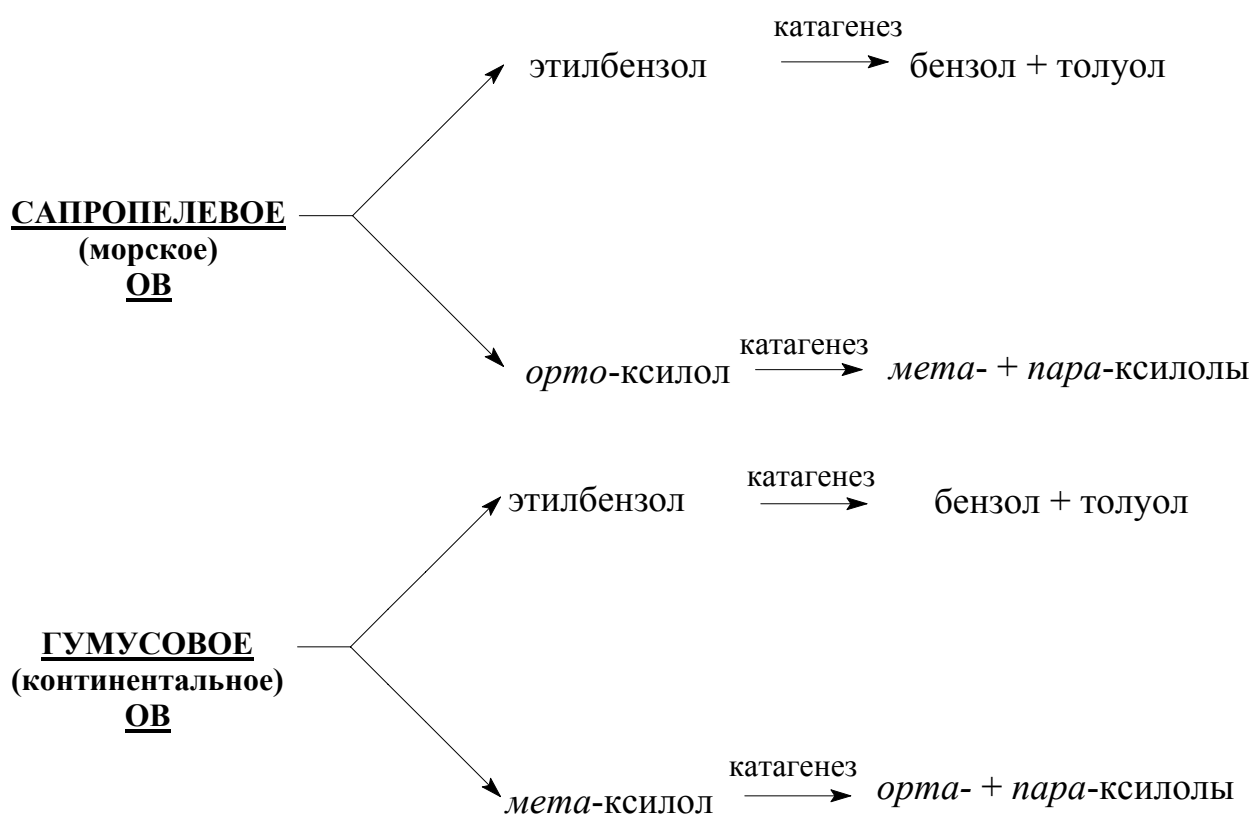
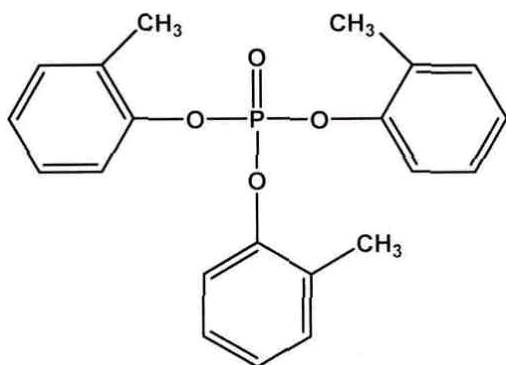


Рисунок 1 – Схема образования аренов состава C<sub>8</sub>

Для анализа полного УВ состава фракции до 180°С бензинов, ее разделяют на насыщенную – парафино-циклопарафиновую (ПЦП) – и ароматиче-

скую (арены) части. Затем для изучения индивидуального состава анализируют отдельно ПЦП фракцию и арены методом капиллярной газожидкостной хроматографии, используя в качестве неподвижной жидкой фазы сквалан. В данной работе в качестве неподвижной жидкой фазы используется трикрезилфосфат:



трикрезилфосфат

Поскольку трикрезилфосфат – полярная фаза, то самый низкокипящий изомер аренов состава  $C_8$  – этилбензол (температура кипения  $136.19^\circ C$ ) – элюируется значительно позже *n*-декана (температура кипения  $175^\circ C$ ) (рис. 2).

Преимуществом предлагаемой методики определения аренов состава  $C_8$  является то, что нет необходимости проведения дополнительной операции по выделению аренов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле марки «АСМ».

На рис. 2 представлена типичная хроматограмма фракции нефти *n.к.* ÷  $180^\circ C$ , на которой четко видны пики аренов состава  $C_8$ . В таблице 2 приведены данные по индексам удерживания аренов состава  $C_8$  на трикрезилфосфате.

Хроматографический индекс удерживания (Ковача) при анализе в изотермическом режиме, характеризующий удерживание вещества неподвижной фазой при температуре  $t$  ( $^\circ C$ ) в колонке относительно двух реперных *n*-алканов с числом атомов углерода  $n$  и  $n+1$ , между которыми элюирует исследуемое вещество, рассчитывается путем линейной интерполяции логарифмов времен удерживания:

$$I_{н.ф.}^{(t)}(i) = 100 \cdot [n + (lgt_i - lgt_n) / (lgt_{n+1} - lgt_n)],$$

где  $t_i$  – время удерживания вещества,  $t_n$ ,  $t_{n+1}$  – соответственно, времена удерживания *n*-алканов с числом атомов углерода  $n$  и  $n+1$ . На рис. 2 это *n*-декан ( $C_{10}H_{22}$ ) и *n*-ундекан ( $C_{11}H_{24}$ ). Относительные времена удерживания измеряются линейкой от момента ввода пробы до появления максимума пика. Если

рассчитанные индексы удерживания близки к табличным данным, значит, идентификация пиков проведена правильно.

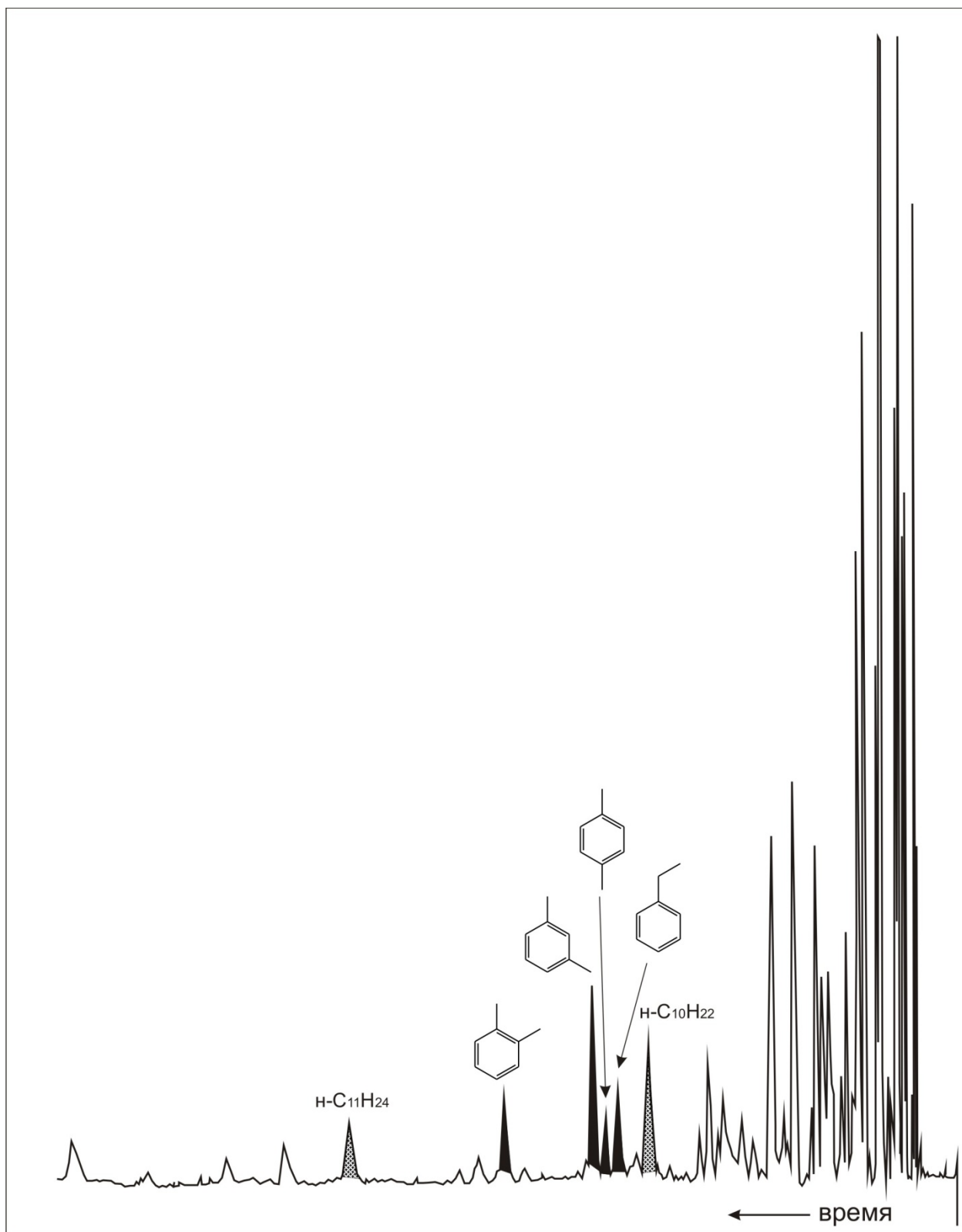


Рисунок 2 – Типичная хроматограмма фракции нефти н.к.÷180°C. Условия анализа: капиллярная колонка из нержавеющей стали длиной 50 м, диаметром 0.25 мм, неподвижная фаза – трикрезилфосфат, температура пламенно-ионизационного детектора 100°C, газ-носитель – водород.

Таблица 2 – Индексы удерживания Ковача ароматических углеводородов состава C<sub>8</sub> на трикрезилфосфате

Углеводород	Температура кипения, °С	I <sub>ГКФ</sub> <sup>80</sup>
Этилбензол	136.19	1035
<i>Пара</i> -ксилол	138.35	1044
<i>Мета</i> -ксилол	139.10	1055
<i>Орто</i> -ксилол	144.41	1085

### Экспериментальная часть

Цель данной работы состоит в определении относительного содержания ароматических углеводородов состава C<sub>8</sub> (этилбензола, *орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолов) во фракции *н.к.* ÷ 180°С, а также в определении исходного органического вещества при генезисе этих углеводородов и степени его преобразованности.

Для анализа используется капиллярная колонка из нержавеющей стали длиной 50 м, диаметром 0.25 мм, с неподвижной фазой – трикрезилфосфат. Анализ проводится в изотермическом режиме при температуре термостата равной 80°С. Температура испарителя не менее 300°С, температура пламенно-ионизационного детектора – не менее 100°С. Газ-носитель – водород (можно и гелий, или азот).

Расчет относительного содержания аренов состава C<sub>8</sub> проводится методом внутренней нормализации с измерением высоты пика и расстояния до максимума пика от момента ввода пробы. Относительная концентрация каждого компонента C<sub>8</sub> (в % масс.) рассчитывается по формуле:

$$P_i = \frac{\tau_i \cdot h_i}{\sum \tau_i \cdot h_i}$$

где  $P_i$  - относительная концентрация компонента (% масс.),

$\tau_i$  - время удерживания компонента,

$h_i$  - высота пика данного компонента на хроматограмме.

## План отчета

1. Цель работы.
2. Описание хода анализа.
3. Расчет по хроматограмме индексов удерживания.
4. Определение относительного содержания изомеров аренов состава  $C_8$ , полученных при анализе фракции.
5. Выводы о характере исходного органического вещества и степени его преобразованности.

## Контрольные вопросы

1. Какой вид хроматографии используется при анализе аренов состава  $C_8$ ?
2. Каковы условия хроматографического анализа (газ-носитель, неподвижная фаза)?
3. Почему для хроматографического анализа применяется полярная неподвижная жидкая фаза?
4. Каково преимущество предложенной методики определения аренов состава  $C_8$  по сравнению с ранее существующими методиками?
5. Какие выводы можно сделать на основании распределения изомеров аренов состава  $C_8$ ?

## Использованная литература

1. Г.Н. Гордадзе, Ал. А. Петров. Инструкция по определению ароматических углеводородов состава  $C_8$  в нефтях и конденсатах методом газожидкостной хроматографии. Руководящий документ 39.11.1206-84. – 1985.
2. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисходной геохимии. – М.: ИГиРГИ, 2002. – 336 с.