

УДК 661.6: 543544

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВАХ МЕТОДАМИ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ И ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С.В. Егазьянц, Н.К. Караханова

(кафедра химии нефти и органического катализа, кафедра органической химии; e-mail: egaz@petrol.chem.msu.ru)

Методами капиллярной газовой хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии среди компонентов нефтяных реактивных топлив идентифицированы порядка ста ароматических соединений. В газохроматографических исследованиях использованы стеклянные капиллярные колонки длиной более 100 м с полисилоксаном OV-101 в качестве неподвижной фазы. В жидкостной хроматографии колонки дл. 150 мм с разделяющей способностью около 60 000 теоретических тарелок на 1 м длины были использованы для выделения разделенных фракций ароматических углеводородов из нефтяных реактивных топлив различного происхождения.

**Ключевые слова:** хроматография, разделение, нефтепродукты, адсорбенты.

Ароматические углеводороды (АУ) оказывают наиболее сильное влияние на химическую и термическую стабильность нефтяных реактивных топлив, представляющих собой сложные многокомпонентные смеси соединений разной структуры. Такие смеси кипят в широких температурных пределах ( $T_{\text{кип}} = 150\text{--}230^\circ\text{C}$ ), и прямое определение ароматических соединений без их предварительного выделения является крайне затруднительным.

Работы по анализу реактивных топлив (РТ) нефти были начаты в 70-х годах. Авторами [1] были разделены керосиновые фракции, выделенные из продуктов гидрокрекинга сернистых нефтей. В работе [2] методом капиллярной газовой хроматографии (КГХ) проанализированы алкилбензолы, содержащиеся в РТ нефти. Показано, что удерживаемые объемы алкилбензолов сильно зависят от температуры кипения. В работе [3] проведено газохроматографическое исследование тетралина и его гомологов в РТ. Наиболее серьезные исследования по качеству РТ, полученных из месторождений Западной Сибири и Коми, проведены в работе [4]. Получены результаты по анализу и разделению методом КГХ различных марок РТ нефти.

Наиболее фундаментальное исследование по разделению и анализу РТ нефти проведено в работе [5]. Автор разработал методики качественного и количественного анализа РТ нефти методами КГХ и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ),

дано также и теоретическое обоснование этих разделений.

В настоящее время в России и за рубежом предъявляют особые требования к качеству РТ. Жестко контролируются такие показатели, как содержание АУ и олефинов, содержание серы и др. В связи с этим возникла необходимость в разработке современных методик разделения и анализа РТ нефти различными физико-химическими методами.

Нами разработан комплексный подход для получения этой ценной информации, который включает использование методов КГХ и ВЭЖХ с применением высокоселективных катионированных силикагелей. Метод ВЭЖХ использовали для группового разделения топлив с целью выделения узких фракций моно-, би- и трициклических ароматических углеводородов (последние фракции были обнаружены в минимальных количествах). Полученные узкие фракции были далее проанализированы методом капиллярной хроматографии с применением высокоэффективных капиллярных колонок с полисилоксаном OV-101 в качестве стационарной фазы (табл. 1).

Для группового разделения нефтяных РТ использовали метод ВЭЖХ, колонки заполняли силикагелем КСК (удельная поверхность  $350\text{ м}^2/\text{г}$ ; размер пор  $100\text{ \AA}$ ), модифицированным катионами алюминия и кальция. Селективность этих адсорбентов по отношению к ароматическим соединениям была очень высокой. Сведения о селективности этих адсорбентов при-

Таблица 1

## Условия разделения ароматических соединений нефтяных реактивных топлив методом капиллярной хроматографии

Длина колонки	100 м
Диаметр колонки	0,25 мм
Неподвижная фаза	Полисилоксан OV-17
Скорость газа-носителя	2,0 мл/мин
Начальная температура колонки	105°C
Конечная температура колонки	200°C
Скорость программирования температуры	1°C/мин
Температура дозатора-испарителя	370°C
Объем пробы	0,2–0,3 мкл

ведены в табл. 2. В качестве элюента использовали “абсолютный” гексан при скорости подачи 1 мл/мин. Эффективность стальных колонок длиной 150 мм и диаметром 4 мм достигала 60 000 теоретических тарелок (по бензолу). Таким путем были выделены узкие фракции насыщенных углеводородов, а также моно- и бициклических ароматических углеводородов. Исследования проводили с помощью жидкостного хроматографа “Жильсон” с ультрафиолетовым детектором.

Хорошо известно, что коэффициенты экстинкции углеводородов различных гомологических рядов различаются весьма существенно. Именно поэтому мы проводили градуировку использованного в данной работе ультрафиолетового детектора с использованием групп углеводородов, выделенных препаративно из сходных нефтяных реактивных топлив. Препаративное разделение проводили на колонках длиной 50 см с внутренним диаметром 1 см, заполненных силикагелем, модифицированным катионами алюминия. Далее строили градуировочные графики, соответствующие зависимостям площади пиков от содержания ароматических углеводородов. В настоящем исследовании использовали усредненные результаты для пяти анализов. Один из полученных градуировочных графиков представлен на рис. 1. На рисунке показано, что процедура градуировки с использованием смесей индивидуальных ароматических углеводородов приводит к довольно значительным погрешностям.

Моноциклические ароматические соединения, бициклические и трициклические углеводороды определяли при длине волны детектирования 215, 230 и 255 нм соответственно. Альтернативный метод определения содержания ароматических соединений в нефтяных реактивных топливах включает использование следующих расчетных формул:

$$\varepsilon = \frac{A_{\max} M v \Delta t 100}{p l \rho_4 V}, \quad (1)$$

$$p = \frac{A_{\max} M v \Delta t 100}{\varepsilon l \rho_4 V}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции ( $\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{м}$ );  $p$  – концентрация определяемого компонента в анализируемой пробе (мас. %);  $A_{\max}$  – оптическая плотность в максимуме пика;  $M$  – молекулярная масса определяемого соединения;  $v$  – скорость подачи элюанта ( $\text{м}^3/\text{с}$ );  $\Delta t$  – ширина пика в середине его высоты (с);  $l$  – толщина слоя (м);  $\rho_4$  – плотность анализируемой пробы ( $\text{кг}/\text{м}^3$ );  $V$  – объем пробы ( $\text{м}^3$ ).

Хроматографическое разделение нефтяных реактивных топлив проводили с помощью хроматографа “Varian” при условиях, указанных в табл. 1. Как показано на рис. 2, на хроматограмме регистрируется около ста пиков, поэтому для их идентификации тре-

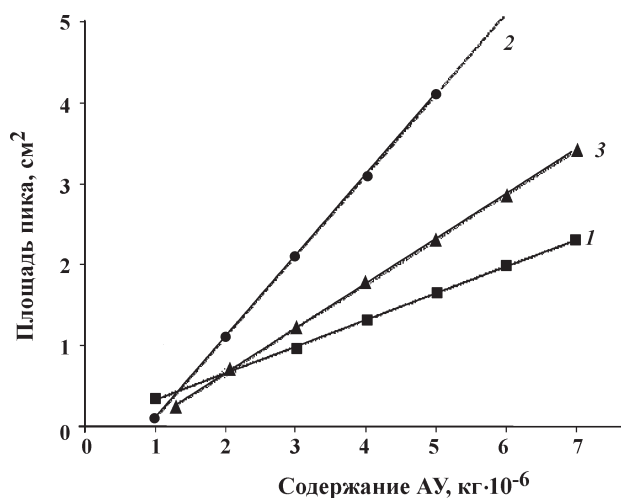


Рис. 1. График зависимости площади пиков ароматических углеводородов от их содержания в анализируемой пробе: 1 – бензол, 2 – искусственная смесь (бензол, толуол, тетралин), 3 – фракция моноциклических ароматических углеводородов, выделенных из реактивного топлива

Т а б л и ц а 2

## Селективность использованных адсорбентов для ВЭЖХ

Адсорбент	$K' = (t-t_0) / t_0$			$\alpha_C = K_i / K_{ст(б)}$	
	бензол	нафталин	фенантрен	нафталин	нафталин
Силикагель КСК-2	0,30	0,50	0,8	1,7	2,7
Силикагель, модифицированный катионом $Ca^{2+}$	0,35	0,7	1,85	2,0	5,3
Силикагель, модифицированный катионом $Al^{3+}$	0,48	1,00	2,70	2,1	5,7

Примечание.  $K'$  – коэффициент емкости;  $K_{ст}$  – коэффициент емкости стандарта;  $t$  – время выхода ароматического углеводорода;  $t_0$  – время выхода несорбируемого компонента;  $\alpha_C$  – коэффициент селективности разделения АУ.

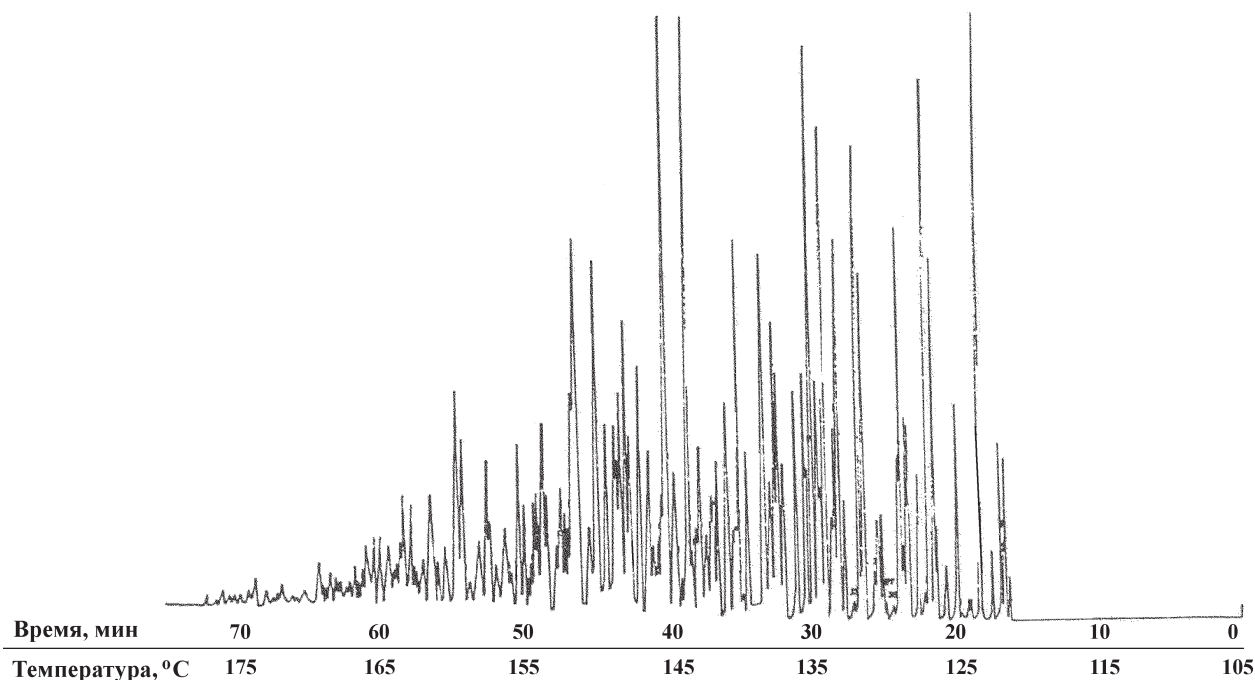


Рис. 2. Хроматограмма ароматических углеводородов реактивного топлива

буется применение весьма сложных методов. Полностью процесс идентификации представлен на схеме.

Исходное реактивное топливо подвергали дистилляции с отделением фракций, выкипающих в пределах  $20^{\circ}C$ . Из этих фракций выделяли ароматические углеводороды с помощью ВЭЖХ. Выделенные АУ анализировали методом КГХ как с программированием температуры, так и в изотермических условиях

при разной температуре. На основании полученных данных рассчитывали температурные коэффициенты индексов удерживания и коэффициенты экстинкции. Полученные величины были использованы для установления структуры соединения. В тех случаях, когда определяли гомологические ряды тех или иных углеводородов, для их идентификации использовали опубликованные данные об индексах удерживания, а так-

Таблица 3

## Состав и характеристики удерживания ароматических углеводородов нефтяных реактивных топлив

Номер пика	Наименование компонента	Индекс удерживания $J$	Содержание, мас. %	
			АУ	РГ
1	Этилбензол	855,2	–	–
2	<i>m</i> -ксилол + <i>n</i> -ксилол	862,6	–	–
3	<i>o</i> -ксилол	891,9	–	–
4	Изопропилбензол	920,4	–	–
5	<i>n</i> -Пропилбензол	950,8	0,16	0,02
6	1-Метил-3-этилбензол	956,7	0,52	0,06
7	1-Метил-4-этилбензол	958,2	0,27	0,03
8	1,3,5-Триметилбензол	964,6	0,68	0,08
9	1-Метил-2-этилбензол	976,5	0,27	0,03
10	1,2,4-Триметилбензол + <i>трет</i> -бутилбензол + <i>изо</i> -бутилбензол	991,9	2,68	0,3
11	<i>втор</i> -Бутилбензол	1006,2	0,09	0,01
12	1-Метил-3-изопропилбензол	1009,1	0,1	0,01
13	1,2,3-Триметилбензол	1020,3	1,05	0,12
14	Индан	1032	0,27	0,03
15	1,3-Диэтилбензол	1041,8	0,35	0,04
16	1-Метил-3- <i>n</i> -пропилбензол	1044,5	1,51	0,17
17	1,2-Диэтилбензол + 1,4-диэтилбензол	1050,7	2,8	0,31
18	1,3-Диметил-5-этилбензол	1052,9	0,1	0,01
19	1-Метил-2- <i>n</i> -пропилбензол	1061,3	0,66	0,07
20	1-Метил-3-изобутилбензол	1070,8	0,78	0,09
21	1,3-Диметил-4-этилбензол	1073,1	0,89	0,1
22	2-Фенилпентан	1076,6	0,3	0,03
23	1,2-Диметил-4-этилбензол	1079,3	1,45	0,16
24	1,3-Диметил-2-этилбензол	1081,1	0,73	0,08
25	1-Этил-3-изопропилбензол	1084,5	0,08	0,01
26	1-Метил-4- <i>трет</i> -бутилбензол	1094,6	0,02	0,01
27	1,1-Диметилинтан	1096,3	0,36	0,04
28	1,2-Диметил-3-этилбензол	1101,9	0,4	0,04
29	1-Этил-4-изопропилбензол	1103,3	0,15	0,02
30	1,2,4,5-Тетраметилбензол	1112,2	1,67	0,19

Продолжение табл. 3

Номер пика	Наименование компонента	Индекс удерживания <i>J</i>	Содержание, мас. %	
			АУ	РГ
31	1,2,3,5-Тетраметилбензол	1115,8	2,1	0,23
32	1,3-Диметил-4- <i>n</i> -пропилбензол	1128	0,6	0,07
33	1-Метил-3,5-диэтилбензол	1132,5	1,68	0,19
34	1-Метил-4- <i>n</i> -бутилбензол	1135,8	1,17	0,13
35	1-Метил-3,4-диэтилбензол	1137	0,34	0,04
36	1,3-Диметил-5- <i>n</i> -пропилбензол	1141,1	3,3	0,37
37	5-Метилиндан	1143,5	3	–
38	1,2,3,4-Тетраметилбензол	1148,9	1,82	0,2
39	Тетралин	1155,3	2,51	0,28
40	1-Метил-2,5-диэтилбензол	1157,7	0,4	0,05
41	1,4-Диметил-2- <i>n</i> -пропилбензол	1159	1,11	0,12
42	1,5-Диметил-2- <i>n</i> -пропилбензол	1165,7	1,11	0,12
43	Нафталин	1175,2	0,87	0,1
44	1,4-диизопропилбензол	1179,2	1,39	0,16
45	1,2,5-Триметил-4-этилбензол	1181,6	1,38	0,15
46	2,4-триметил-5-этилбензол	1189,9	2,64	0,3
47	2-Метилтетралин	1202,4	0,84	0,09
48	1,4-Диметилиндан	1208,1	1,05	0,12
49	1,3,5-Триэтилбензол	1210,3	0,4	0,04
50	1,2,4-Триметил-3-этилбензол	1215,5	1,24	0,14
51	1-Фенил-4-метилпентан	1222,1	0,88	0,1
52	1,2,4-Триэтилбензол	1224,4	0,2	0,02
53	1,3-Диметил-4-изобутилбензол	1226,9	0,24	0,03
54	1,3-Диметил-4- <i>втор</i> -бутилбензол	1229,1	0,58	0,06
55	1-Фенил-3-метилпентан	1233,5	1,06	0,12
56	5-Этилиндан	1241,4	3,62	0,4
57	1-Метил-3- <i>n</i> -пентилбензол	1249,8	1,37	0,15
58	6-Метилтетралин	1256,3	4,51	0,51
59	1,2,4-Триметил-5-изопропилбензол	1258,6	0,35	0,04

Окончание табл. 3

Номер пика	Наименование компонента	Индекс удерживания <i>J</i>	Содержание, мас.%	
			АУ	РТ
60	2-Метил-2-фенилгексан	1260,8	0,46	0,05
61	1-Метил-2,4-диизопропилбензол	1263,7	0,52	0,06
62	1,3-Диэтил-4-изопропилбензол	1266,4	1,29	0,14
63	1-Фенилгексан	1272,5	2,76	0,3
64	1-Метил-2,6-диизопропилбензол	1278,6	1,13	0,13
65	5-Метилтетралин	1280,9	1,68	0,19
66	1-Метилнафталин	1284,6	1,35	0,15
67	1-Метил-2- <i>n</i> -пентилбензол	1287,7	3,02	0,34
68	1-Этилтетралин	1293,1	1,35	0,15
69	2-Метилнафталин	1299,1	0,86	0,1
70	2,6-Диметилтетралин	1310,7	3,43	0,38
71	1,4-Диметил-2- <i>n</i> -бутилбензол	1311,8	0,6	0,07
72	2,2,4-Триметил-4-фенилпентан	1317,7	1,77	0,2
73	2,3,3-Триметил-2-фенилпентан	1320	0,48	0,05
74	2,3-Диметил-2-фенилгексан	1323,2	0,36	0,04
75	5-Этилтетралин	1328,5	1,74	0,19
76	Фенилгептан	1330,5	1,37	0,15
77	2,4-Диметил-2-фенилгексан	1335,8	0,48	0,05
78	1,4-Ди- <i>втор</i> -бутилбензол	1341,9	0,51	0,01
79	5-Метил-6-этилиндан	1345,2	1,03	0,12
80	1,4-Диизобутилбензол	1358,2	0,4	0,04
81	2-Метил-2-фенилгептан	1362,7	1,55	0,17
82	1-Этилнафталин	1378,9	1,1	0,12
83	2-Этилнафталин	1382,3	1,85	0,21
84	1,2,3,5-Тетраэтилбензол	1389,2	0,38	0,04
85	2,6-Диметилнафталин + 2,7-диметилнафталин	1393,4	0,25	0,03

же стандартные соединения. Все ароматические углеводороды, идентифицированные в настоящей работе, представлены в табл. 3.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами разработаны методики группового и инди-

видуального разделения и анализа реактивного топлива нефти методами КГХ и ВЭЖХ на катионированных силикагелях. Проведен качественный анализ этих фракций. Разработаны схемы идентификации ароматических углеводородов реактивного топлива нефти.

Схема



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кацобошвили Я.Р., Шефтелевич Ю.Л. // Химия и технология топлив и масел. 1972. № 9. С. 20.
2. Алиев М.И., Корейко Т.А., Фишер С.И. // Химия и технология топлив и масел. 1970. № 10. С. 47.
3. Вайзберг К.Г., Гизеттинова В.Г. // Нефтехимия. 1969. 9. № 3. С. 482.
4. Радченко Е.Д. и др. М., 1977. С. 67.
5. Леонтьева С.А. Дис. ... докт. хим. наук. М., 1988. С. 316.

Поступила в редакцию 02.06.08

## DETERMINATION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN OIL JET FUELS BY THE METHOD OF OPEN TUBULAR GAS CHROMATOGRAPHY AND HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

S.V. Egazariyants, N.K. Karakhanova

(Division of Petroleum and Organic Catalysis, Division of Organic Chemistry)

More than one hundred of aromatics compounds from the series of benzene and naphthalene was identified as components of oil jet fuel by the methods of open tubular gas chromatography and light performance liquid chromatography.

**Key words:** chromatography, adsorbents, naphthalene.

**Сведения об авторах:** Егазьянц Сергей Владимирович – ведущий научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, канд. хим. наук (egaz@petrol.chem.msu.ru); Караханова Надежда Константиновна – науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ (939-14-07).