

УДК 547.8+543.422.25

# ИННОВАЦИОННЫЙ МЕТОД ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАФИНОВ, НАФТЕНОВ, АРЕНОВ И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Р. Байжуманова, Ф. Джерми, С.Н. Калугин, Ж.А. Абилов, Д. Омарова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби и Лаборатория Химического  
Производства, Karachaganak Petroleum Operating b.v.

*Определение углеводородов (парафины, изопарафины, нафтены, арены) и серосодержащих соединений в газовом конденсате и нефтепродуктах на тонкослойном абсорбере (постоянная фаза – 100-метровая капиллярная колонка, покрытая диметилполисилоксаном), комбинированным с датчиком ионизации отделенных веществ Flame Ionization Detector (FID) и Sulphur Chemiluminescence Detector (SCD).*

Одним из важных показателей товарной нефти является содержание серы и углеводородов группы ПИОНА (парафинов, изопарафинов, нафтенных и ароматики). Наличие углеводородов группы ПОНА определяет дальнейшее использование нефти в качестве сырья для крекинга или для риформинга. Серосодержащие соединения отравляют катализаторы риформинга и способствует коррозии оборудования. Поэтому важным является постоянный контроль качества углеводородного сырья.

Капиллярная газовая хроматография является одним из методов, который успешно применяется для обнаружения серосодержащих соединений с использованием хемилюминесцентного детектора и обнаружения углеводородов группы ПИОНА с использованием пламенно-ионизационного детектора на инструменте Dual Plasma (Рис 2). В научной литературе существует ASTM D 6729 – 04 (Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Meter Capillary High Resolution Gas Chromatography), который является своего рода фундаментом в разработке нового метода, согласно которому была ратифицирована методика. Объектами исследования работы являлись конденсат, газолин и газ Карачаганакского месторождения.

Весь объем работы состоит из нескольких этапов:

Первый этап – оптимизация методики. Изучив все возможные методы проведения «подробного» анализа углеводородного сырья, подобраны приемлемые условия газохроматографического анализа, проведено тестирование различных условий и типов колонок с целью достижения наиболее приемлемой оценки для применения на карачаганакских продуктах.

Установлено, что разделение более эффективно осуществляется на стометровой колонке, чем на колонке в 50м. Однако, время «разгонки» процесса на ней в 2 раза меньше, чем на колонке в 100м.

Экспериментально подобраны параметры газохроматографического анализа. Ниже в таблице приведены параметры метода, использованные в ходе анализа для всех продуктов Карачаганакского месторождения. Так как газ является более легким продуктом, то можно применить условия разгонки указанные в таблице, для уменьшения продолжительности процесса разгонки газа.

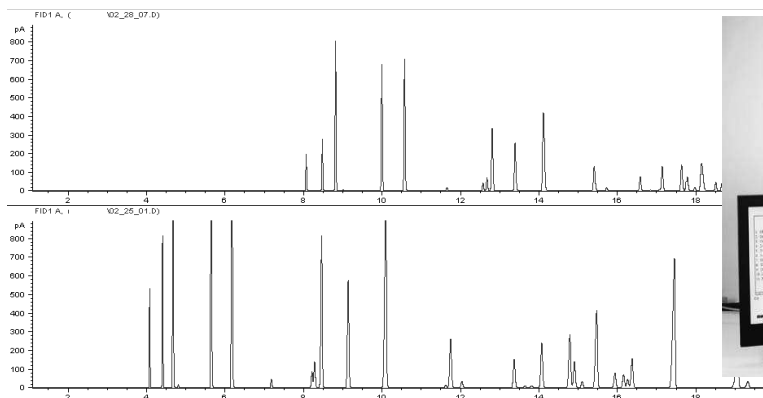


Рисунок 1. Эффективность разделения углеводородов

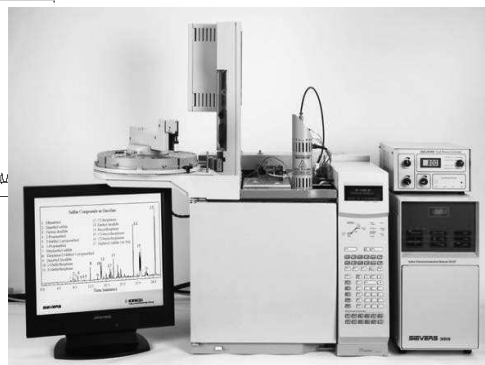


Рисунок 2. Газовый хроматограф Dual Plasma Agilent 6890N

Таблица 1. Экспериментальные параметры метода

название параметра	нефть, газолин	Газ
температурные параметры термостата	Изотермический режим 35 <sup>0</sup> С (3 мин), режим программирования температуры от 35 <sup>0</sup> С со скоростью 2.5 С / мин до 60 <sup>0</sup> С в течение 0 мин, от 60 <sup>0</sup> С со скоростью 3.5 <sup>0</sup> С / мин до 230 <sup>0</sup> С в течение 0 мин, от 330 <sup>0</sup> С со скоростью 4 <sup>0</sup> С / мин до 330 <sup>0</sup> С в течение 0 мин, от 330 <sup>0</sup> С со скоростью 5 <sup>0</sup> С / мин до 340 <sup>0</sup> С в течение 10 мин.	Изотермический режим 32 <sup>0</sup> С (8мин), режим программирования температуры от 35 <sup>0</sup> С со скоростью 12 <sup>0</sup> С / мин до 200 <sup>0</sup> С в течение 20 мин,
время разгонки	98,57 мин	42 мин
ввод (с разделением/без разделения)	режим разделения: с делением; коэффициент разделения 1:75	режим разделения: с делением; коэффициент разделения 1:10
колонка	DB-Petro; макс температура 350 °С, 100,0 м / 0,25 мм / 0,5 мкм	DB-Petro; макс температура 350 °С, 100,0 м / 0,25 мм / 0,5 мкм
детекторы	Пламенно-ионизационный, хемилюминесцентный детектор максимальная температура 350 °С	Пламенно-ионизационный, хемилюминесцентный детектор максимальная температура 350 °С
скорость потоков газов детектора	окисляющий газ - воздух 450 мл/мин, топливный газ - водород 45 мл/мин	окисляющий газ - воздух 450 мл/мин, топливный газ - водород 45 мл/мин
газ-носитель	гелий	гелий
скорость потока газа-носителя	26 см/сек	26 см/сек
режим ввода	автоматический (Agilent 7683)	автоматический (Agilent 7683)
объем ввода	0,2 мкл	

Второй этап – проведение анализа. Калибровка проводится с использованием метода внутренней нормализации для пламенно-ионизационного детектора и метода внутреннего стандарта для хемилюминесцентного детектора. Определение концентрации компонентов в пробах выполняется путем измерения площадей пиков на основе данных калибровки внешнего стандарта и внутренней нормализации.

Представительные образцы вводятся в газовый хроматограф при помощи микрошприца, а для газа при помощи клапана. Хроматограф оснащен открытой капиллярной колонкой, покрытой точно определенной стационарной фазой. Газ-носитель гелий переносит испаряющийся образец через колонку, в которой он разделяется на отдельные компоненты, обнаруживающиеся пламенно-ионизационным и хемилюминесцентным детекторами во время их элюирования из конца колонки. Сигнал детектора записывается в цифровой форме посредством интегратора или интегрирующего компьютера. Каждый элюирующийся (извлекающийся из адсорбента) компонент идентифицируется путем сравнения его времени удерживания со временем, установленным анализируемыми исходными эталонами или образцами при аналогичных условиях. Концентрация каждого компонента в массовых процентах определяется нормализацией площади пиков после поправки выбранных компонентов коэффициентами чувствительности детектора. Неизвестные компоненты протоколируют по отдельности, а также все вместе.

Обнаружение серосодержащих соединений - их количество определяется посредством селективного детектора серы, который производит линейное и эквимольное срабатывание на соединения серы.

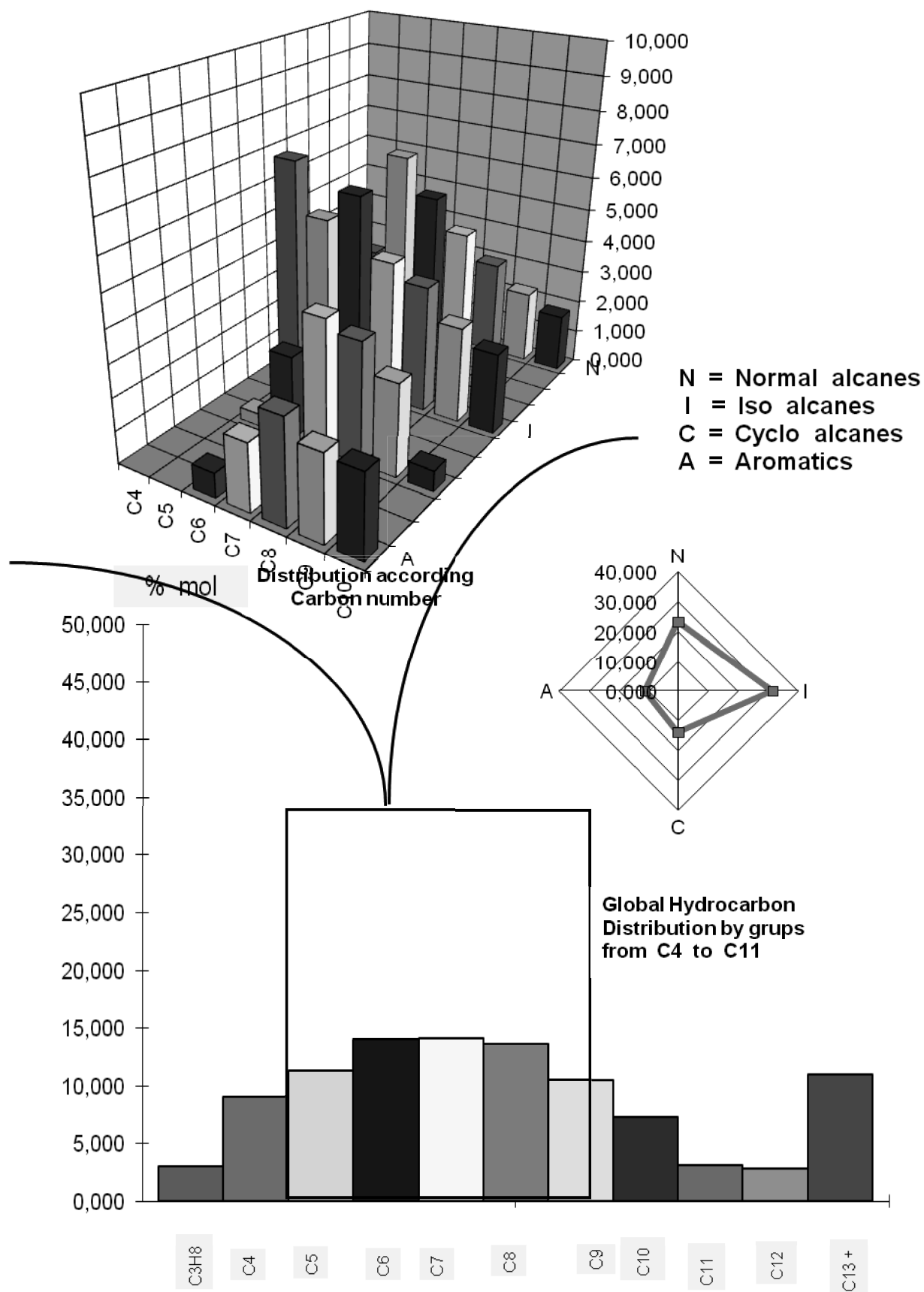
Третий этап – выражение результатов. В результате хроматографического анализа получены хроматограммы двух детекторов на основе которых и получили результаты.

Протоколируют концентрацию каждого из компонентов в виде массового процента (м/м) с точностью до 0,01 %.

Данные для отдельных компонентов сгруппированы путем суммирования концентрации компонентов в каждом типе отдельной группы, такой как парафин, изопарафин, олефин, ароматическое соединение, нафтен (таблица 2, рис. 3), тиофены, сульфиды, дисульфиды, тиолы. (таблица 4), физико-химические параметры определенных в ходе анализа компонентов.

Таблица 2. Результаты хроматографического анализа конденсата по группам углеводов

компоненты	масса, %	Моляр. масса%	Мг, г/моль	плотность, г/м <sup>3</sup>
C3H8	0,098	0,249	44,10	0,5077
C4	3,523	6,803	58,12	0,5799
N - C4	0,688	1,328	58,12	0,5631
I - C4	2,836	1,328	58,12	0,5841
C5	7,315	11,386	72,11	0,6298
N - C5	3,822	5,945	72,15	0,6311
I - C5	3,365	5,235	72,15	0,6245
C - C5	0,128	0,205	70,13	0,7497
C6	14,323	19,083	84,24	0,7173
N - C6	3,922	5,108	86,18	0,6639
I - C6	4,371	5,693	86,18	0,6615
C - C6	3,708	4,945	84,16	0,7683
A - C6	2,323	3,338	78,11	0,8843
C7	23,784	27,188	98,19	0,7327
N - C7	6,633	7,430	100,20	0,6880
I - C7	7,322	8,201	100,20	0,6904
C - C7	5,563	6,359	98,19	0,7603
A - C7	4,267	5,197	92,14	0,8715
C8	17,951	18,018	111,82	0,7543
N - C8	4,689	4,608	114,23	0,7067
I - C8	5,758	5,658	114,23	0,7104
C - C8	3,158	3,158	112,22	0,7748
A - C8	4,345	4,594	106,17	0,8723
C9	9,293	8,266	126,19	0,7638
N - C9	2,949	2,580	128,26	0,7216
I - C9	2,326	2,036	128,26	0,7247
C - C9	2,271	2,019	126,24	0,7904
A - C9	1,747	1,630	120,29	0,8748
C10	7,898	6,397	138,58	0,7910
N - C10	1,793	1,415	142,28	0,7338
I - C10	2,426	1,914	142,29	0,7366
C - C10	0,215	0,172	140,27	0,7998
A - C10	3,464	2,897	134,22	0,8704
C11	1,446	1,038	156,31	0,7440
C12	1,298	0,855	170,34	0,7528
C13 + FLUID	1,179 88,108	0,718 100,000	184,37 98,89	0,7600 0,7254



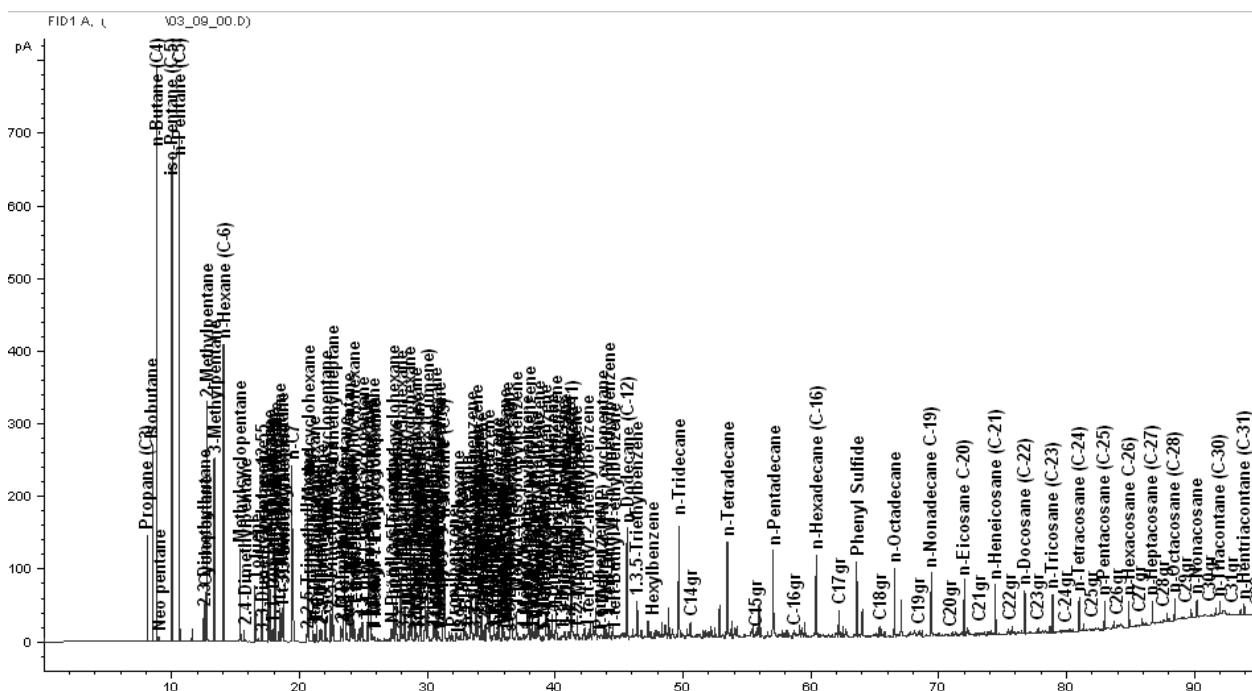


Рисунок 3. Хроматограмма конденсата на FID

Таблица 3. Результаты хроматографического анализа конденсата по группам серосодержащих соединений

КОМПОНЕНТЫ	масса, %	Молярная масса%	Мг, г/моль	Плотность, г/м <sup>3</sup>
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0,001	0,004	32,08	0,0015
<b>COS</b>	0,198	0,361	60,07	0,0025
<b>sulfide</b>	28,032	29,062	105,44	0,0011
<b>thiol</b>	57,078	56,881	109,69	0,0009
<b>Disulphide</b>	0,859	0,759	123,74	0,0010
<b>Thiophene</b>	14,017	13,293	120,26	0,0011
FLUIDO	99,988	100,363	109,91	0,0010

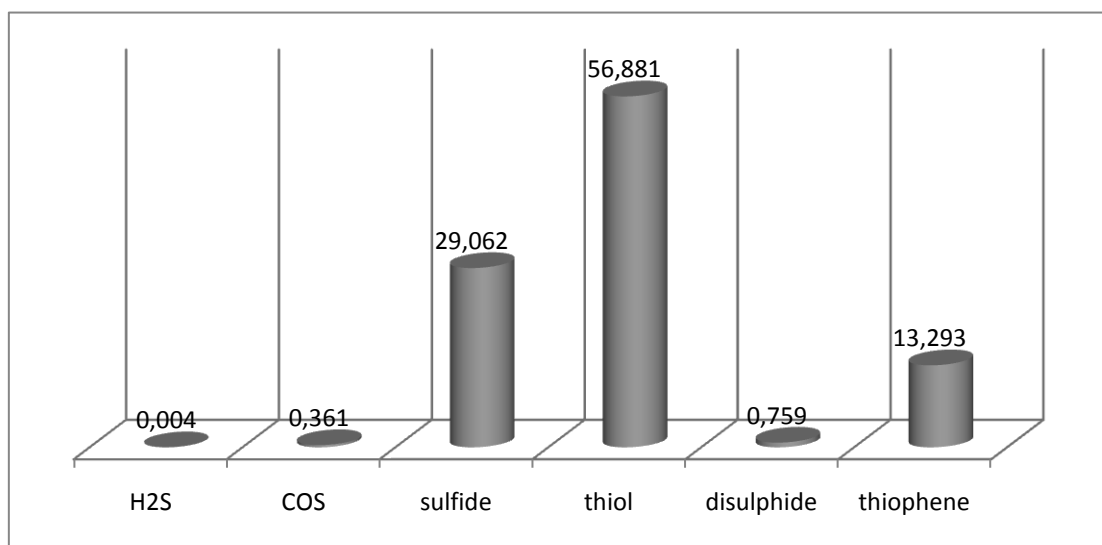


Рисунок 5. Состав конденсата по группам серосодержащих соединений

## Литература

1. ASTM D 6730 – 01 Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100–Metre Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography, 2001 г.
2. ASTM D 6293 – 98 Standard Test Method for Oxygenates and Paraffin, Olefin, Naphthene, Aromatic (O-PONA) Hydrocarbon Types in Low-Olefin Spark Ignition Engine Fuels by Gas Chromatography, 1998 г.
3. ASTM D 6729 – 04 Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Meter Capillary High Resolution Gas Chromatography, 2004 г.
4. ASTM D 6733 – Standard test method for determination of individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 50-metre Capillary High Resolution gas Chromatography, 2006 г.
5. ASTM D 5504-08 Стандартный метод исследования для определения соединений серы в природном газе и газовом топливе при помощи газовой хроматографии и хемилюминесценции, 2008г
6. ASTM D 5623-09 Standard Test Method for Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids by Gas Chromatography and Sulfur Selektive Detection, 2009 г

### INNOVATIONAL METHOD OF DIRECT DETERMINATION OF SULPHUR, PARAFFINS, NAPHTHENES, AROMATICS CONTENT BY CAPILLARY HIGH RESOLUTION GAS CHROMATOGRAPHY

R. Baizhumanova, F. Germi, S.N. Kalugin, Zh.A. Abilov, D. Omarova

*Based on determination of individual Hydrocarbon (paraffins, naphthenes, aromatics) and Sulphur components of fuels and their mixture on the thin bonded of absorber (the stationary phase is a 100-metre silica capillary column, containing 0.5µm film thickness of bonded dimethylpolysiloxane phase) by means of the selective solvents (mobile phase) combined with technique of ionization of separated compounds by Flame Ionization Detector (FID) and Sulphur Chemiluminescence Detector (SCD).*

### КАПИЛЛЯРЛЫ ГАЗДЫ ХРОМАТОГРАФИЯ КӨМЕГІМЕН ПАРАФИНДЕРМЕН НАФТЕНДЕРДІҢ, АРЕНДЕРДІҢ ЖӘНЕ КҮКІРТТІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ТІКЕЛЕЙ ИННОВАЦИЯЛЫҚ ӘДІСІМЕН АНЫҚТАУЫ

Р. Байжуманова, Ф. Джерми, С.Н. Калугин, Ж.А. Абилов, Д. Омарова

*Flame Ionization Detector (FID) және Sulphur Chemiluminescence Detector (SCD) жеке заттардың иондану датчиктерімен араластырылған жуқа қабатты абсорбер (диметилполисилоксанмен бүркелген 100 – метрлік капиллярлы колонка – тұрақты фаза ретінде) көмегімен газды конденсат пен мұнай өнімдерінің көмірсутектерің (парафин, изопарафин, нафтендер, арендер) және күкіртті қосылыстарын анықтау,*

УДК 544.773.43

### ПОЛИАКРИЛАМИД ЖӘНЕ ПОЛИГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТ САЗДЫ ГЕЛЬДЕРІНЕ АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ

М.М. Бейсебеков, А. Народ, А.А. Сералин, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жұмағалиева, М.Қ. Бейсебеков, А.К. Нұрлыбаев, Ж.Ә. Әбілов

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы  
[make1987@mail.ru](mailto:make1987@mail.ru)

*Бұл жұмыста химиялық тігілген композициялық гельдер синтезделіп, олардың қасиеттеріне ішкі-сыртқы факторлардың (рН, иондық күші, температура және т.б.) әсерлері қарастырылып, гельдердің ауыр металл иондарын сорбциялау мүмкіншіліктері зерттелді. Бентонит сазының мөлшері артқан сайын гельдердің сорбциялау қабілеті артатыны анықталды.*

Қазіргі уақытта ауыз су сапасының белгіленген санитарлық және гигиеналық талапқа сай келмеуі және су көздерінің ластануы, өнеркәсіптегі сарқынды суларды тазарту, табиғатты қорғау мемлекеттік маңызды шара болып отыр. Өнеркәсіптік өндірістер су көздерін ластаушы нысандары болып табылады. Өнеркәсіптен шыққан сарқынды судың құрамында ауыр металл иондары және улы заттар т.б. қосылыстар көп болуы мүмкін. Суды тазалау үшін сорбенттер қолданылады [1]. Сорбент ретінде қол жетімді, қолдану аймағы кең және салыстырмалы арзан, суда ерігіш, комплекс түзу қабілеті бар, сорбция, десорбция және механикалық қасиеттері жақсартылған композициялық