

## Xam neftin xromatoqrafik üsulla tədqiqi

T.S. İdrisov

Radiasiya Problemləri İnstitutu

e-mail: tariel.idrisov@mail.ru

**Açar sözlər:** xromatoqrafik üsul, alkanlar, monoaromatik birləşmələr, politsiklik aromatik birləşmələr, silikagel, kütlə spektrometri xromatoqrafiyası.

DOI.10.37474/0365-8554/2020-11-47-50

### Хроматографическое исследование сырой нефти

T.S. İdrisov

Институт радиационных проблем

**Ключевые слова:** хроматографический метод, алканы, моноароматические соединения, полициклические ароматические соединения, силикагель, хромато-масс спектроскопия.

Приведены методики подготовки образцов сырой нефти и хроматографического анализа нефтяных углеводородов (алканы, моноароматические и полициклические ароматические соединения) и результаты анализов (хроматограммы образцов и концентрации углеводородов). Анализы проводились на хроматографе Shimadzu GC 2010-plus и PEGASUS 4D GCxGC TOF-MS. При анализе алканов, моноароматических и полициклических ароматических соединений температура колонки составляла соответственно 60–330 °C, 40–120 °C и 70–300 °C. В качестве сорбента использован силикагель размером 100–200 мкн. Разработанные методики могут быть применены для аналитических целей в нефтехимии и в соответствующих научных исследованиях.

### Chromatographic study of crude oil

T.S. İdrisov

Institute for Radiation Problems

**Keywords:** chromatographic method, alkanes, monoaromatic compounds, polycyclic aromatic compounds, silicagel, chromato-mass spectroscopy.

The paper deals with the methods of preparation of crude oil samples and chromatographic analysis of petroleum hydrocarbons (alkanes, monoaromatic compounds, polycyclic aromatic compounds), as well as the results of the analysis (chromatograms of the samples and concentrations of hydrocarbons). The analysis has been carried out on Shimadzu GC 2010-plus and PEGASUS 4D GCxGC TOF-MS chromatographs. In the analysis of alkanes, monoaromatic and polycyclic aromatic compounds the column temperature comprised 60–330 °C, 40–120 °C and 70–300 °C correspondingly. Silicagel of 100–200 μm size was used as a sorbent. Developed methods may be applied for the analytical purposes in petrochemistry and corresponding scientific research surveys as well.

Xam neftin tərkibinin müxtəlif üsullarla (UB və İQ spektroskopiyası, EPR, PMR və s.) öyrənilməsinə baxmayaraq xromatoqrafik metodlar bu komponentlərin identifikasiyası və miqdarının daha dəqiq təyin olunmasına imkan verir və hazırda geniş istifadə edilir [1]. Bu baxımdan kapilyar xromatoqrafiyası, kombinasiya edilmiş kapilyar xromatoqrafiyası və kütlə spektrometri üsullarının imkanları daha genişdir [2, 3].

Azərbaycan neftlərinin tərkibi haqqında geniş məlumatların olmasına baxmayaraq müxtəlif yataqlardan çıxarılan neftlərin səciyyəvi xüsusiyyətləri onların müstəqil tədqiqi zəruri edir. Bu baxımdan Dübəndi Neft Terminalından olan neftin tədqiqi xüsusi əhəmiyyətə malikdir.

İşin əsas məqsədi müxtəlif xromatoqrafik üsullarla (qaz xromatoqrafiyası, qaz xromatoqrafiya-kütlə spektrometri) bu terminaldan götürülmüş xam neftin tərkibindəki karbohidrogenlərin (normal alkanların (n-alkan), monoaromatik (BTEK – benzol, toluol, etilbenzol, ksilol) və politsiklik aromatik karbohidrogenlərin (PAK)) identifikasiyası və miqdarının təyini metodikalarının işlənməsidir.

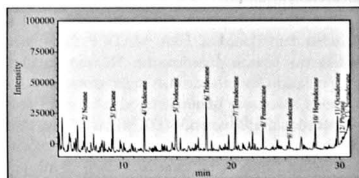
**Nümunələrin ilkin hazırlığı.** Xam neft nümunəsinin ümumi fiziki-kimyəvi parametrləri baxılan şəraitdə standartlara uyğun olaraq təyin edilmişdir [4–7]: kinematik özlülük 18.15 mm<sup>2</sup>/s (25 °C) və sıxlıq 867 kq/m<sup>3</sup>-dir (25 °C).

– n-alkanların təyini üçün xam neftin poliar fazadan təmizlənməsi EPA MADEP 2004 metodikasına əsasən aparılmışdır. Nümunədə olan poliar fazanı kənarlaşdırmaq üçün xromatoqrafik kolonka hazırlanır: bunun üçün şüşə borunun ucuna öncədən dioximetanda (DXM) yuyulmuş şüşə pambıq qoyulub içərisinə 2–5 q silikagel doldurulmuşdur. Sonra kolonka ardıcıl olaraq 3 ml metanol, 3 ml asetonla, ardınca 3 ml heksan: DXM (1:1) qarışığı və 6 ml heksanla yuyulmuşdur. Son-

Cihaz	BTEK	n-alkan	PAK
	Qaz xromatografi, kapillyar kolonka, Pegasus 4D TOF-MS		
Durulaşma	100:1		
İnyeksiya həcmi, 1 ml	1:1 seyrəltmə ilə	4:1 seyrəltmə ilə	Seyrəltmə olmadan
Kolonka:	30 m x 0.25-mm ID, Rxi-5 MS, aridilmiş silisiumlu kapillyar		
İnjektorun temperaturu, °C	230	280	300
Detektorun temperaturu, °C	300	350	-
Daşıyıcı qaz, ml/dəq.	He, ümumi axın 6.2, Kolonka axını 1.60	He, ümumi axın 8.6, Kolonka axını 1.11	He, ümumi axın 52, Kolonka axını 2
Tamamlayıcı qaz, ml/dəq.	N <sub>2</sub> , 25	N <sub>2</sub> , 30	-
Kalibrəmə standartı	Dixlorometanda həll edilmiş xarici standart	Heksanda həll edilmiş xarici standart	Dixlorometanda həll edilmiş xarici standart

ra xam neft kolonkaya əlavə edilir. Xam neft kolonkadan keçdikdən sonra o, 10 ml heksan:DXM (7:3) qarışığı ilə yuyulur [8, 9]. Yığılmış ekstrakt sorucu şkafta 2 ml qalana qədər qurudulur və 2 ml-lik xromatografik viala doldurulduqdan sonra analiz alov ionlaşdırıcı detektorlu (FID) "Shimadzu GC-2010 plus" qaz xromatografında aparılır.

- BTEK-in və PAK-ların təyini üçün nümunələrin hazırlanması. Xam neftin polyar fazadan təmizlənməsi EPA 363 °C metodikasına əsasən aparılır. Nümunədə olan polyar fazanı kənarlaşdırmaq üçün xromatografik kolonka hazırlanır. Bunun üçün şüşə borunun ucuna öncədən DXM-də yuyulmuş şüşə pambıq qoyulub içərisinə 3 q silikagel doldurulur. Sonra kolonka 20 ml DXM:heksan (1:1) qarışığı və 20 ml heksanla yuyulur, xam neft kolonkaya əlavə edilir və sonra o, ardıcıl olaraq, 20 ml heksan və 20 ml DXM:heksan (1:1) qarışığı ilə təkrar yuyulur [8, 9]. BTEK-in təyini üçün hazırlanmış ekstrakt 2 ml-lik xromatografik viala doldurulmaqla FID detektorlu "Shimadzu GC-2010 plus" qaz xromatografında analiz edilir. PAK-ların təyini üçün yığılmış ekstrakt sorucu şkafta 2 ml qalana qədər qurudulur, 2 ml-lik xromatografik viala doldurulur və analiz "PEGASUS 4D GCxGC TOF-MS" qaz xromatografi-kütlə spektrometridə həyata keçirilir.

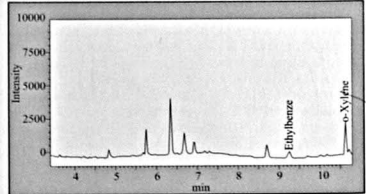


Şəkil 1. Xam neftin tərkibindən olan n-alkanların xromatografik təsviri

Polyar fazadan təmizlənmiş ekstrakt nümunələrinin xromatografik analizi. BTEX analizi xromatografda ISO 11423-2, n-alkan analizi ISO 9377-2, PAK analizi EPA 8270-D metodlarına əsaslanaraq aparılır. Cihazda PAK, BTEK, n-alkan analizlərini davam etdirmək üçün ilk növbədə cihazda kolonka yerləşən sobada, inletdə və detektorda temperatur dəyişməsinə və qazların axımını müəyyən edən üsul yaradılmışdır. Hazırlanmış ekstraktın nümunələr avtomatik götürülməklə (autosampler) cihaza 1 ml inyeksiya olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, bu rəqəm dərəcələnmə əyrisi qurulların cihaza inyeksiya olunan standart məhulların miqdarı ilə eyni olmalıdır. Metodikalar cədvəl 1-də verilmişdir.

BTEK nümunələrinin analizi üçün soba 40 °C temperaturda 8 dəq. saxlanılmaqla 120 °C temperatura qədər dəqiqədə 10 °C olmaqla qızdırılır [9, 10]. n-alkanların analizi üçün sobada 60 °C temperaturda 2 dəq. saxlanılmaqla 195 °C temperatura qədər dəqiqədə 5 °C olmaqla qızdırılır, daha sonra fasiləsiz olaraq dəqiqədə 30 °C olmaqla 330 °C temperatura qədər qızdırılır və 15 dəq. saxlanılır [9, 11].

PAK analizi üçün soba 70 °C temperaturda 7 dəq. saxlanılır, sonra 180 °C temperatura qədər



Şəkil 2. Xam neftin tərkibində olan monoaromatik karbohidrogenlərin xromatografik təsviri

Analiz olunan maddələr	Qatlıq, mq/l	Nisbi miqdar, %
Oktan	86.5	1.90
Nonan	458.6	10.09
Dekan	426.1	9.38
Undekan	513.7	11.31
Dodekan	503.1	11.07
Tridekan	665.8	14.65
Tetradekan	423.5	9.32
Pentadekan	316.7	6.97
Heksadekan	177.1	3.90
Heptadekan	426.3	9.38
Oktadekan	356.9	7.86
Fitan	69.1	1.52
Nonadekan	120.0	2.64
Cəmi:	4543.4	100

dəqiqədə 85 °C olmaqla qızdırılır və gözləmədən dəqiqədə 3 °C olmaqla 230 °C temperatura qədər qızdırılır. Bu temperaturda 7 dəq. saxlanıldıqdan sonra dəqiqədə 28 °C olmaqla 280 °C temperatura qədər qızdırılır və 10 dəq. stabil qaldıqdan sonra yekun olaraq dəqiqədə 14 °C olmaqla 300 °C temperatura qədər qızdırılır və bununla da analiz başa çatır [9, 12].

Nümunələr cihazda analiz olunduqdan sonra integralları, kitabxana məlumatları ilə yoxlanılır

Analiz olunan maddələr	Qatlıq, ml/L	Nisbi miqdar, %
Etilbenzol	21.0	22.72
o-Xilol	71.5	77.38
Cəmi:	92.4	100

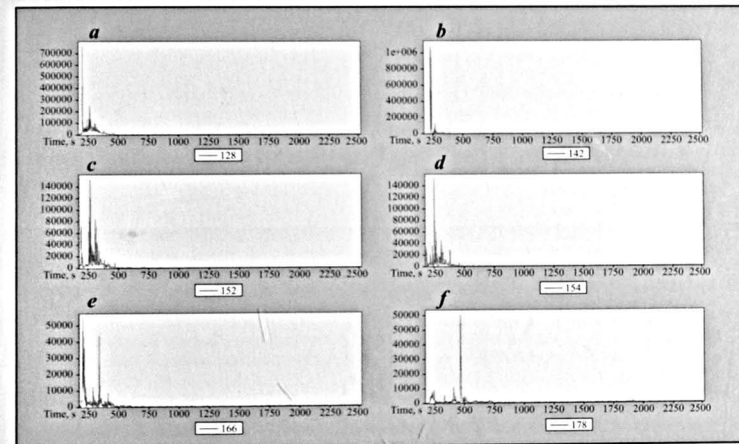
lır və öncədən qurulmuş kalibrəmə əyrisinə görə ekstraktın qatılığı hesablanır [9,12].

Xam neftin karbohidrogen tərkibi. Analiz edilmiş nümunələrdə identifikasiya olunmuş karbohidrogenlərin qatılığı və nisbi miqdar cədvəllərdə verilmişdir. n-alkanların daha yüksək molekullu nümunələrinin (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) qatılığı analizin həssaslığından kiçik olduğundan identifikasiya edilməmişdir. Xam neftin tərkibindəki alkanların qatılığı və onların nisbi miqdarı cədvəl 2-də, uyğun xromatografik təsvir isə şəkil 1-də göstərilmişdir.

Identifikasiya olunmuş monoaromatik karbohidrogenlərin qatılığı və nisbi miqdarı cədvəl 3-də verilmişdir, uyğun xromatografik təsvir isə şəkil 2-də verilmişdir. Benzol, toluol və m/p-ksilolun qatılığı analizin həssaslığından kiçik olduğundan identifikasiya edilməmişdir.

PAK-ların qatılığı və nisbi miqdarı cədvəl 4-də və uyğun xromatografik təsvir şəkil 3-də verilmişdir.

Aparılmış analiz nəticələrindən məlum olur



Şəkil 3. Nümunədə olan müxtəlif kütlə ədədlərinə malik fərdi PAK-ların xromatografik kütlə spektrləri: a – 128 m/z, b – 142 m/z, c – 152 m/z, d – 154 m/z, e – 166 m/z, f – 178 m/z

Analiz olunan maddələr	Qatılıq, mq/l	Nisbi miqdar, %
Naphthalene	764.2	1.08
2-methylnaphthalene	6134.9	8.65
1-methylnaphthalene	752.2	1.06
Acenaphthylene	13529.4	19.08
Acenaphthene	1265.6	1.79
Fluorene	21054.2	29.70
Phenanthrene	3135.4	4.42
Anthracene	718.1	1.01
Fluoranthene	2420.0	3.41
Pyrene	4911.3	6.93
Benz(a)anthracene	1360.8	1.92
Chrysene	1561.6	2.20
Benz(b)fluoranthene	1585.5	2.24
Benz(k)fluoranthene	2768.9	3.91
Benzo(a)pyrene	1403.4	1.98
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	45.4	0.06
Benz(a,h)anthracene	7294.4	10.29
Benzo(g,h,i)perylene	187.0	0.26
Coml:	70892.2	100

ki, tədqiq olunan nümunələrdə BTEK, n-alkanların və PAK-ların nisbi miqdarı uyğun olaraq 92.4 ml/L, 4543.4 mq/l, 70892.2 mq/l təşkil edir.

İstifadə edilən metodikalar çərçivəsində fərqli PAK-ların xromatoqrafik kütlə spektrləri şəkil 3-də verilmişdir.

Kütlə spektrometri qaz xromatoqrafında PAK-ların analizinin aparılması zamanı FİD detektorlu qaz xromatoqrafından əlavə olaraq komponentlərin identifikasiya olunmasına imkan verir. Məsələn, şəkil 3-də göstərilirdi kimi, alınmış spektrlərin kütlə ədədi 128, 142, 152, 154, 166 və 178 m/z olan komponentlərin, çıxma vaxtları bu komponentlərlə eyni olan birləşmələrdən fərqləndirməyə və identifikasiyasını dəqiqləşdirməyə imkan verir.

Hazırlanmış metodlar neft-kimya sənayesində və müvafiq elmi tədqiqatlarda analitik məqsədlər üçün istifadə edilə bilər. Dübəndi Neft Terminalından götürülmüş xam neftin tərkibi haqqında məlumatlar onun emalı proseslərində texnoloji parametrlərin qiymətləndirilməsi üçün tövsiyə olunur.

**Ədəbiyyat siyahısı**

1. Samedova F.I., Mir-Babayev M.F. Высокомолекулярные гетероатомные соединения нефтей Азербайджана. – Баку, НЕФИС, 1992, с. 137.
2. Chemodanov A.E., Vakhin A.V., Sitnov S.A., Feoktistov D.A. Групповой состав нефти и методы его изучения: учебно-методическое пособие Казань, 2018, с. 21.
3. ГОСТ 33-2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости.
4. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.
5. ASTM D445 - 19a Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).
6. ASTM D5002 - Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Crude Oils by Digital Density Analyzer.
7. EPA 3630C Silica Gel Cleanup.
8. MADEP 2004, Revision 1.1. – METHOD FOR THE DETERMINATION OF VOLATILE PETROLEUM HYDROCARBONS (VPH).
9. ISO 11423-2 Water quality – Determination of benzene and some derivatives – Part 2: Method using extraction and gas chromatography.
10. ISO 9377-2 Water quality – Determination of hydrocarbon oil index – Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography.
11. EPA 8270D Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry.

**References**

1. Samedova F.I., Mir-Babayev M.F. Vysokomolekulyarnye geteroatomnye soedineniya neftei Azerbaidzhana. – Baku, 1992, 137 s.
2. Chemodanov A.E., Vakhin A.V., Sitnov S.A., Feoktistov D.A. Gruppyovoy sostav nefi i metody yego izucheniya: uchebno-metodicheskoe posobie, Kazan', 2018, 21 s.
3. GOST 33-2016. Neft' i nefteproduktuy. Prozhachnye i neprozrachnye zhidkosti. Opredelenie kinematcheskoy i dinamicheskoy vyzakosti.
4. GOST 3900-85. Neft' i nefteproduktuy. Metody opredeleniya plotnosti.
5. ASTM D445 - 19a Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).
6. ASTM D5002 - Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Crude Oils by Digital Density Analyzer.
7. EPA 3630C Silica Gel Cleanup.
8. MADEP 2004, Revision 1.1. – METHOD FOR THE DETERMINATION OF VOLATILE PETROLEUM HYDROCARBONS (VPH).
9. ISO 11423-2 Water quality – Determination of benzene and some derivatives – Part 2: Method using extraction and gas chromatography.
10. ISO 9377-2 Water quality – Determination of hydrocarbon oil index – Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography.
11. EPA 8270D Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry.