

Исследование влияния структуры углеводородов на температурный инкремент индекса Ковача и его использование при идентификации компонентов жидких углеводородных флюидов

Л.В. Мачулин*, С.В. Проуторов

Филиал ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта, г. Ухта, Россия

E-mail: *lev.machulin@yandex.ru

Аннотация. В статье представлены результаты исследований, направленных на разработку способа прямого установления молекулярной структуры компонентов жидких углеводородных флюидов без применения масс-спектрометрического детектирования.

Ключевые слова: газожидкостная хроматография, углеводороды, индекс удерживания.

Для цитирования: Мачулин Л.В., Проуторов С.В. Исследование влияния структуры углеводородов на температурный инкремент индекса Ковача и его использование при идентификации компонентов жидких углеводородных флюидов // Актуальные проблемы нефти и газа. 2022. Вып. 4(39). С. 14–26. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2022-39.art2>

Введение

Данные о групповом составе жидких углеводородных флюидов (ЖУФ) представляют ценность как для геохимиков, так и для потребителей углеводородного сырья. Одним из наиболее эффективных инструментов решения этой задачи является капиллярная газожидкостная хроматография (ГЖХ) с масс-спектрометрическим детектированием (МСД), известная как хромато-масс-спектрометрия (ХМС). Данный метод позволяет определять состав и структуру молекул непосредственно в ходе анализа, однако относительная сложность и дороговизна препятствуют массовому внедрению ХМС в лабораторную практику. Пламенно-ионизационное детектирование (ПИД), лежащее в основе более доступных методик (ASTM D 6730 [1], ГОСТ 32507 [2], ГОСТ 33902 [3], ГОСТ Р 52714 [4]), не

является информативным в части определения химического строения углеводородов, что увеличивает вероятность ошибки при идентификации пиков. Авторами представлены результаты исследований, направленных на разработку способа прямого установления молекулярной структуры ЖУФ без применения МСД.

Углеводородный температурный сдвиг

Время удерживания вещества в хроматографической колонке не является константой и зависит от скорости газ-носителя и температуры анализа, вследствие чего компоненты ЖУФ предпочитают идентифицировать по эмпирическим индексам удерживания, представляющим собой время удерживания, интерполированное между соседними *n*-алканами.

При изотермическом режиме применяется логарифмический индекс удерживания, более известный как индекс Ковача:

$$RI_i = 100 [n + (\lg(\tau_i - \tau_0) - \lg(\tau_n - \tau_0)) / (\lg(\tau_{n+1} - \tau_0) - \lg(\tau_n - \tau_0))],$$

где RI_i – индекс Ковача вещества i ;

n – углеродное число n -алкана, предшествующего веществу i ;

τ_i – время удерживания вещества i , мин;

τ_n – время удерживания n -алкана, предшествующего веществу i , мин;

τ_{n+1} – время удерживания n -алкана, выходящего после вещества i , мин;

τ_0 – «мертвое время» (время прохождения через колонку несорбируемого вещества), мин, рассчитываемое по формуле:

$$\tau_0 = L / v,$$

где

L – длина колонки, м;

v – линейная скорость газа-носителя в колонке, м/мин.

В условиях программируемой температуры применяют линейный индекс удерживания $RI_{i,лин}$, рассчитываемый по формуле:

$$RI_{i,лин} = 100 [n + (\tau_i - \tau_n) / (\tau_{n+1} - \tau_n)].$$

Использование нормальных алканов в качестве реперов обусловлено тем, что их идентификация на хроматограмме ЖУФ в большинстве случаев не представляет сложности. Индексы удерживания реперов инвариантны и представляют собой углеродное число, помноженное на 100 (например, $RI(n-C5) = 500$, $RI(n-C6) = 600$, $RI(n-C7) = 700$ и т. д.).

Независимо от способа детектирования, хроматографическое разделение компонентов ЖУФ преимущественно проводят методом ГЖХ на колонках с неполярной неподвижной жидкой фазой (НЖФ) на основе полидиметилсилоксана. Также считается, что повышение температуры однозначно ухудшает деление пиков, поэтому большинство стандартных методик

предусматривают низкие (не выше 35 °С) начальные температуры с длительными изотермическими полками, хотя это значительно увеличивает время анализа. В данной работе было установлено, что постулат о негативном влиянии температуры на деление пиков в полной мере распространяется лишь на область легких углеводородов C1–C6. Далее на капиллярной хроматограмме появляются участки, деление пиков на которых с ростом температуры не ухудшается, а улучшается. В частности, 2-метилпентан и 2,3-диметилпентан начинали делиться нацело; при этом соседний пик 1,1-циклопентана выразительно смещался от 2,3-диметилпентана к 3-метилгексану (рис. 1).

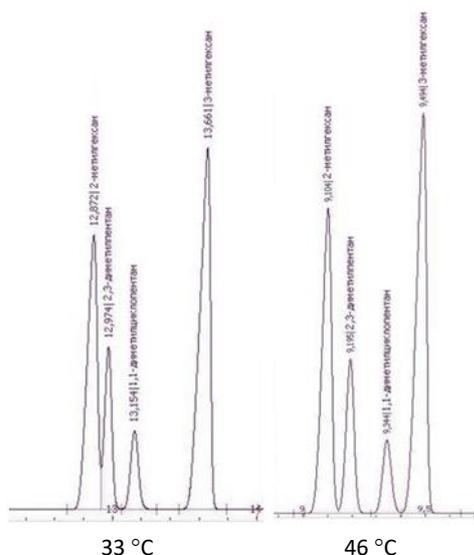


Рис. 1. Аномальное улучшение деления пиков 2-мС6 и 2,3-дмС5 при увеличении температуры капиллярной разгонки

В интервале С7–С8 аномалии, связанные с относительным смещением пиков, наблюдались еще чаще. Так, в триплете эцС5–2,5-дмС6–2,4-дмС6 этилциклопентан по мере увеличения температуры анализа последовательно переходил из первой позиции в третью (рис. 2).

Аналогичным образом проявлял себя и 1,1,2-триметилциклопентан в отношении 2,3-диметилгексана и 2,3-метилэтилпентана, причем их деление между собой с ростом температуры также несколько улучшалось.

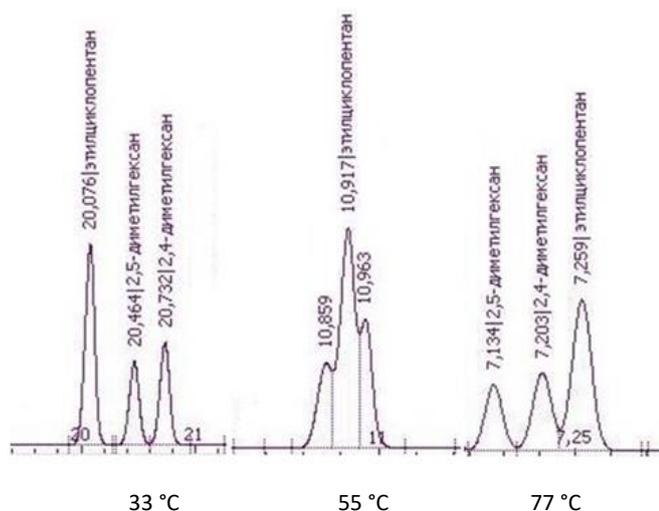


Рис. 2. Миграция пятичленного нафтена в триплете эцС5/2,5-дмС6/2,4-дмС6 при изменении температуры капиллярной разгонки

Эти наблюдения вступали в противоречие с источниками, сообщавшими о незначительном влиянии рабочих условий на индексы удерживания при анализе неполярных аналитов на неполярных НЖФ [5, с. 232; 6, с. 405]. Тем не менее, было установлено, что на капиллярной колонке с неполярной НЖФ пики нафтенов и аренов при повышении

температуры заметно смещаются относительно линейных и монозамещенных ациклических углеводородов в сторону увеличения времени элюирования, демонстрируя опережающий рост индекса Ковача. Это явление получило название «углеводородного температурного сдвига», полная формулировка которого звучит следующим образом:

Углеводородный температурный сдвиг (УТС) – явление миграции хроматографических пиков, обусловленное разницей скоростей изменения индексов удерживания (индексов Ковача), наблюдаемое для некоторых групп углеводородов при изменении температуры анализа.

Одним из наиболее эффективных проявлений УТС является прохождение пары нафтенов 1,2,3,4-тетраметилциклопентан / с1,4-диметилциклогексан сквозь реперный пик *n*-октана с одновременным изменением порядка элюирования самих нафтенов (рис. 3).

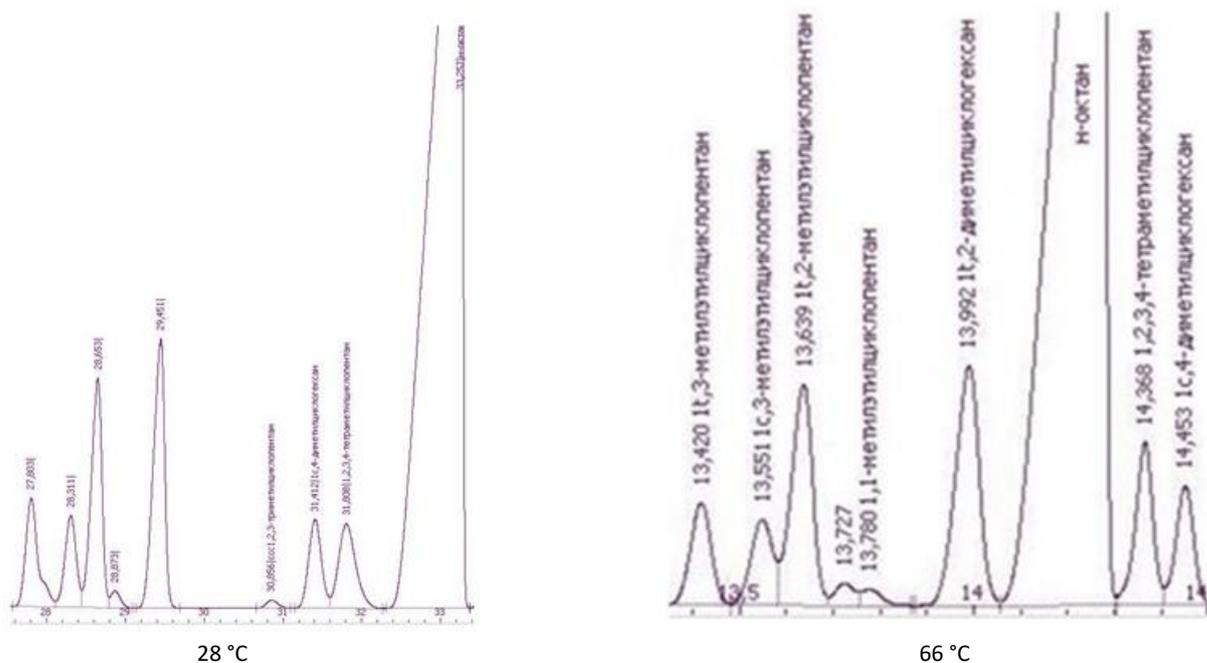


Рис. 3. Прохождение пиков 1,2,3,4-тетраметилциклопентана и с1,4-диметилциклогексана сквозь пик *n*-октана при изменении средней температуры капиллярной разгонки

Как уже говорилось выше, в наибольшей степени температурный сдвиг проявляется на капиллярных колонках с неполярной диметилсилоксановой НЖФ, однако в отдельных случаях аналогичный эффект можно наблюдать и при использовании насадочных колонок (например, для пары пентан/циклопентан на полимерных сорбентах типа HayeSep).

Таким образом, была выявлена связь между температурным сдвигом и молекулярной структурой углеводородов. Дальнейшие эксперименты были направлены на установление количественных критериев этой связи и способов ее применения в качественном анализе углеводородных смесей.

Количественная оценка углеводородного температурного сдвига

Для расчета индивидуальных индексов Ковача эксперименты проводились в изотермическом режиме с соблюдением условия постоянства линейной скорости газаносителя. В качестве объекта анализа использовалась бензиновая фракция конденсата попутных нефтяных газов. Хроматографическая разгонка осуществлялась с помощью кварцевой капиллярной колонки HP-PONA 50 м × 0,2 мм × 0,5 мкм с диметилсилоксановой НЖФ на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.1. Линейная скорость газаносителя (гелия) составляла 33 см/с.

Объем вводимой в испаритель дозы составлял 0,8 мкл при коэффициенте деления потоков 1:150. Пики детектировались с помощью ПИД, идентифицировались по стандартным методикам [1–4], в спорных случаях использовался

хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS 2010S, оснащенный аналогичной колонкой.

Результаты измерений индекса Ковача при температурах от 28 °С до 52 °С представлены в табл. 1–5.

Таблица 1

Значения индекса Ковача монозамещенных изоалканов

Углеводород	Температура колонки t, °C					
	28	35	37	40	46	52
2-мС6	621,9	622,1	-	622,3	622,7	623,1
3-мС6	627,9	628,1	-	628,2	628,5	628,7
2-мС7	765,0	765,0	765,0	764,9	-	765,0
4-мС7	765,9	766,0	766,0	765,9	-	766,1
3-мС7	771,9	772,1	772,2	772,2	-	772,1

Как видно из табл. 1, индексы Ковача монометилзамещенных изоалканов практически не зависят от температуры.

Таблица 2

Значения индекса Ковача двух- и трехзамещенных изоалканов

Углеводород	Температура колонки t, °C					
	28	35	37	40	46	52
2,2-дмС5	621,0	622,1	-	622,3	622,7	623,1
2,4-дмС5	627,9	628,1	-	628,2	628,5	628,7
2,2,3-тмС4	632,2	633,1	-	633,7	634,7	635,5
3,3-дмС5	651,6	652,4	-	653,0	654,6	654,6
2,3-дмС5	666,6	667,0	-	667,3	667,9	668,3
2,5-дмС6	729,7	729,7	729,8	729,7	-	730,0
2,4-дмС6	731,2	731,5	731,5	731,5	-	732,1
2,3-дмС6	757,0	757,4	757,5	757,5	-	758,4
2,3-мэС5	757,6	758,2	758,4	758,6	-	759,9
2,6-дмС7	828,3	-	828,7	828,6	828,3	828,5
2,3-дмС7	853,7	-	854,2	854,3	854,7	855,2

Здесь наблюдается некоторый рост RI, более выраженный у разветвленных триметилзамещенных либо этилзамещенных изомеров.

Таблица 3

Значения индекса Ковача ароматических углеводородов

Углеводород	Температура колонки t, °C					
	28	35	37	40	46	52
Бензол	646,5	647,7	-	648,6	649,8	650,9
Толуол	748,7	750,1	750,5	751,0	-	753,5
Метаксиллол	848,2	-	850,2	850,7	852,1	853,4

В данном случае рост RI достигает существенной величины.

Таблица 4

Значения индекса Ковача пятичленных нафтенов

Углеводород	Температура колонки t, °C					
	28	35	37	40	46	52
МЦП	624,1	625,1	-	625,9	626,8	627,8
1,1-ДМЦП	668,0	669,1	-	669,9	671,1	672,2
t1,2-ДМЦП	684,5	685,5	-	686,2	687,2	688,2
1,1,3-ТМЦП	718,2	719,5	719,8	720,2	-	722,5
ЭЦП	726,2	727,4	727,8	728,2	-	730,6
1,c2,t4-ТМЦП	735,2	736,2	736,5	736,9	-	738,8
1,t2,c3-ТМЦП	742,4	743,4	743,7	744,1	-	746,0
1,1,2-ТМЦП	754,6	756,1	756,6	757,5	-	760,1
c1,3-МЭЦП	780,2	781,4	781,8	782,2	-	784,4
t1,3-МЭЦП	782,2	783,9	783,8	784,3	-	786,5
t1,2-МЭЦП	783,6	784,8	785,2	785,6	-	788,0
1,1-МЭЦП	784,4	786,0	786,4	787,0	-	789,9

Для пятичленных нафтенов интенсивность температурного сдвига близка к показателю аренов.

Таблица 5

Значения индекса Ковача шести- и семичленных нафтенов

Углеводород	Температура колонки t, °C					
	28	35	37	40	46	52
ЦГ	655,0	656,5	-	657,6	659,0	660,3
МЦГ	715,4	717,0	717,5	718,2	-	721,1
1,1-ДМЦГ	775,0	776,8	777,3	778,0	-	781,4
t1,2-ДМЦГ	786,6	788,4	789,0	789,7	-	793,0
c1,4-ДМЦГ	793,7	795,6	796,1	796,8	-	800,8
Циклопентан	780,7	782,7	-	-	-	788,0
ЭЦГ	821,1	-	823,5	824,3	825,9	827,5
1,1,3-ТМЦГ	826,3	-	828,9	829,6	831,1	832,7

Очевидно, что для шести- и семичленных нафтенов температурный сдвиг проявляется в наибольшей степени.

Еще в первой систематической работе по изучению зависимости RI углеводородов от температуры колонки [7] был подтвержден ее линейный характер. К аналогичным выводам пришли и авторы работы [8]. В этой связи в качестве

меры количественной оценки УТС был предложен температурный инкремент индекса Ковача $K_{RI} = dRI/dt$, визуально представляющий собой тангенс угла наклона графика $RI = f(t)$ и численно равный коэффициенту a аппроксимационного уравнения вида $y = ax + b$, рассчитываемого по методу наименьших квадратов (рис. 4–12).

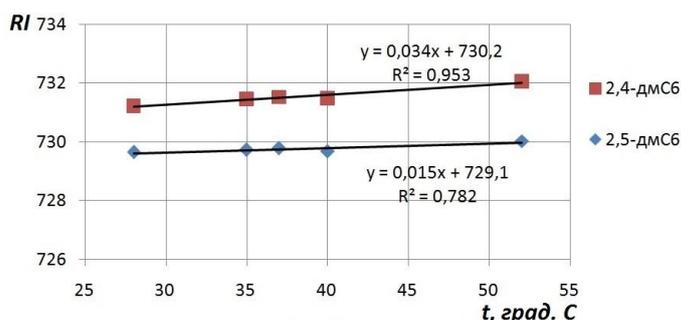


Рис. 4. Графики зависимости индекса Ковача от температуры для 2,4- и 2,5-диметилгексанов

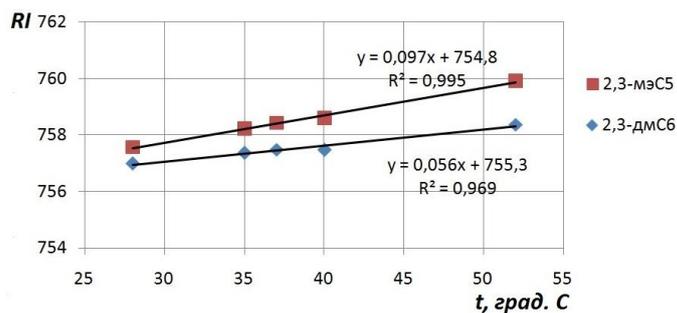


Рис. 5. Графики зависимости индекса Ковача от температуры для 2,3-диметилгексана и 2,3-метилэтилпентана

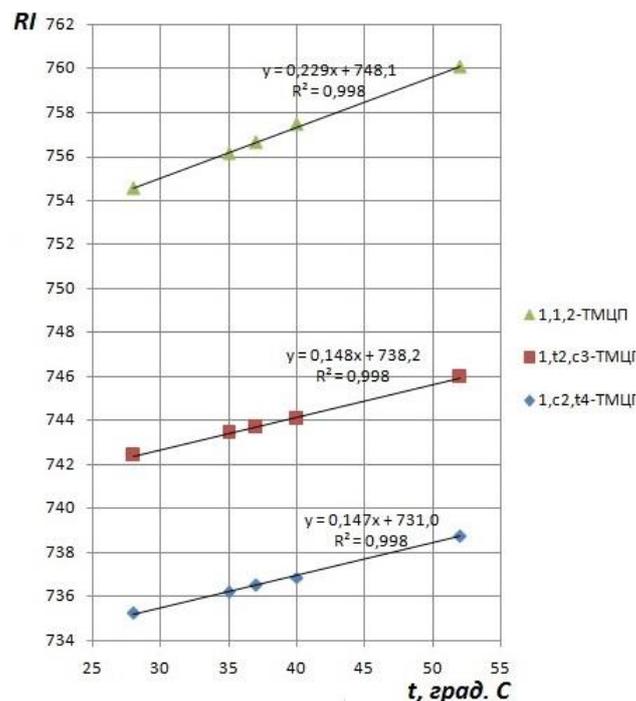
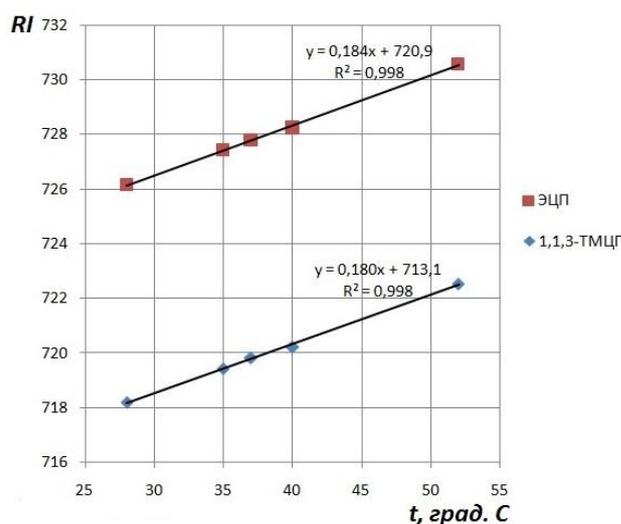


Рис. 6. Графики зависимости индекса Ковача от температуры для этилциклопентана и 1,1,3-триметилциклопентана

Рис. 7. Графики зависимости индекса Ковача от температуры для 1,1,2-, 1,t2,c3- и 1,c2,t4-триметилциклопентанов

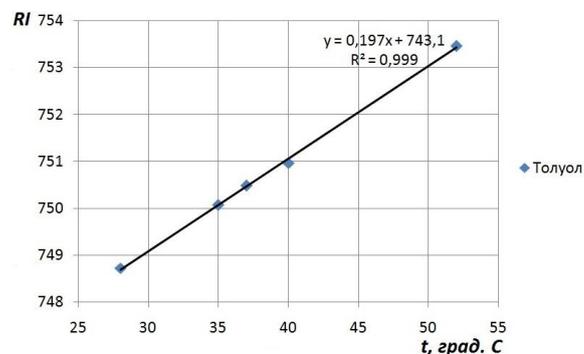
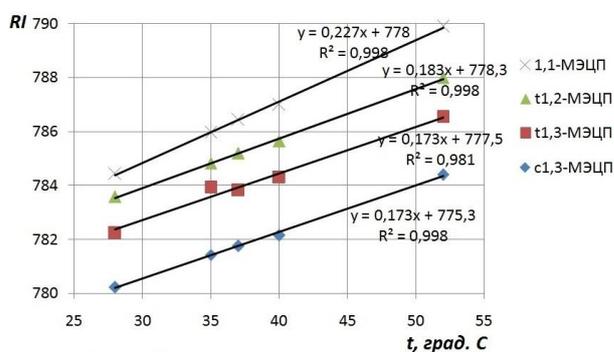


Рис. 8. Графики зависимости индекса Ковача от температуры для 1,1-, t1,2-, t1,3- и c1,3-метилэтилциклопентанов

Рис. 9. График зависимости индекса Ковача от температуры для толуола

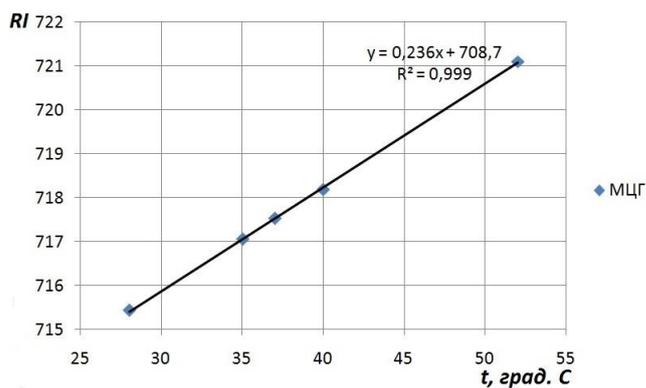


Рис. 10. График зависимости индекса Ковача от температуры для метилциклогексана

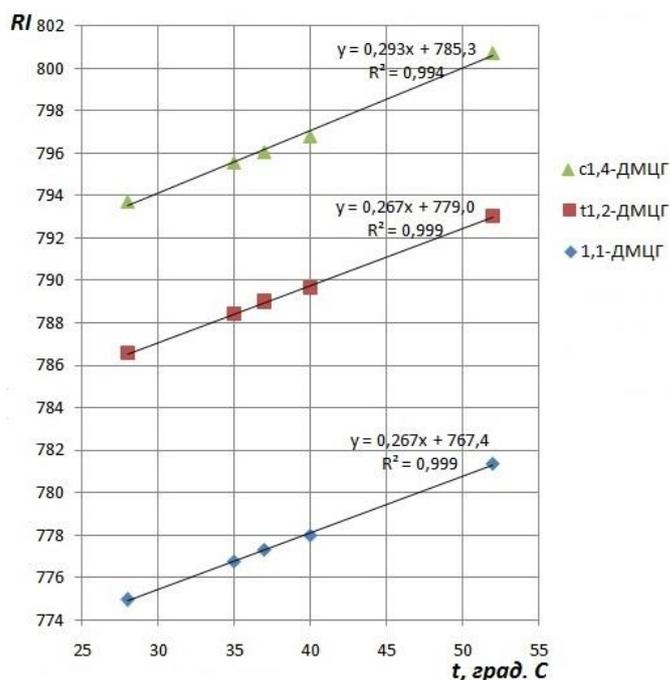


Рис. 11. Графики зависимости индекса Ковача от температуры для 1,1-, t1,2- и c1,4-диметилциклогексанов

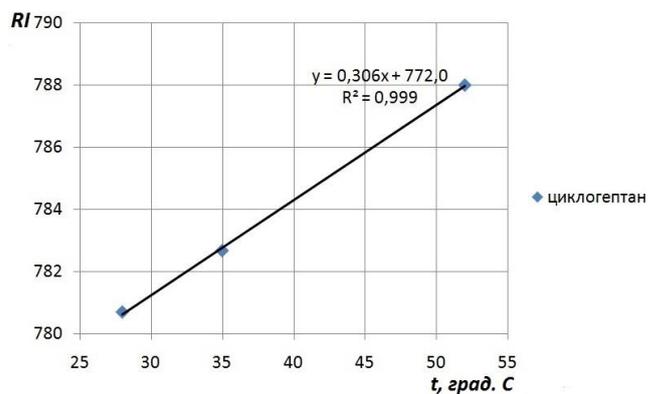


Рис. 12. График зависимости индекса Ковача от температуры для циклогептана

Результаты определения индивидуальных K_{RI} при анализе ЖУФ на колонке с полидиметилсилоксановой НЖФ представлены в табл. 6.

Таблица 6

**Значения температурного инкремента индекса Ковача
для углеводородов C6-C9 (в порядке возрастания K_{RI})**

Вещество	Группа	K_{RI}, K^{-1}
2-метилгептан	Изоалканы	0,000
2-метилгексан	Изоалканы	0,004
4-метилгептан	Изоалканы	0,004
2,6-диметилгептан	Изоалканы	0,004
3-метилгептан	Изоалканы	0,007
2,5-диметилгексан	Изоалканы	0,015
3-метилгексан	Изоалканы	0,026
2,4-диметилпентан	Изоалканы	0,034
2,4-диметилгексан	Изоалканы	0,034
2,2-диметилпентан	Изоалканы	0,052
2,3-диметилгексан	Изоалканы	0,056
2,3-диметилгептан	Изоалканы	0,060
2,3-диметилпентан	Изоалканы	0,073
2,3-метилэтилпентан	Изоалканы	0,097
3,3-диметилпентан	Изоалканы	0,125
2,2,3-триметилбутан	Изоалканы	0,141
1,c2,t4-триметилциклопентан	Пятичленные нафтены	0,147
1,t2,c3-триметилциклопентан	Пятичленные нафтены	0,148
t1,2-диметилциклопентан	Пятичленные нафтены	0,152
Метилциклопентан	Пятичленные нафтены	0,155
c1,3-метилэтилциклопентан	Пятичленные нафтены	0,173
t1,3-метилэтилциклопентан	Пятичленные нафтены	0,173
1,1-диметилциклопентан	Пятичленные нафтены	0,176
1,1,3-триметилциклопентан	Пятичленные нафтены	0,180
t1,2-метилэтилциклопентан	Пятичленные нафтены	0,183
Этилциклопентан	Пятичленные нафтены	0,184
Бензол	Арены	0,185
Толуол	Арены	0,197
Метаксилол	Арены	0,217
Циклогексан	Шестичленные нафтены	0,221
1,1-метилэтилциклопентан	Пятичленные нафтены	0,227
1,1,2-триметилциклопентан	Пятичленные нафтены	0,229
Метилциклогексан	Шестичленные нафтены	0,236
Этилциклогексан	Шестичленные нафтены	0,263
1,1,3-триметилциклогексан	Шестичленные нафтены	0,266
1,1-диметилциклогексан	Шестичленные нафтены	0,267
t1,2-диметилциклогексан	Шестичленные нафтены	0,267
c1,4-диметилциклогексан	Шестичленные нафтены	0,293
Циклогептан	Семичленные нафтены	0,306

По итогам исследований был составлен «ряд температурного сдвига», отражающий общие связи K_{RI} со структурой углеродного скелета (рис. 13). Поскольку лидирующее

положение в нем занимают углеводороды с разветвленной (в особенности – циклической) структурой, в данном случае можно сделать вывод о влиянии стерического фактора.

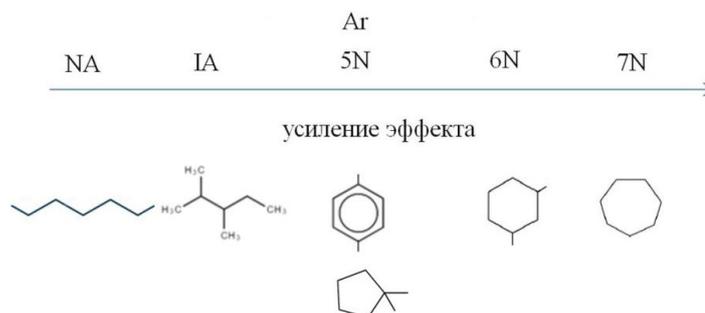


Рис. 13. Упрощенная схема, характеризующая связь температурного инкремента индекса Ковача со структурой молекулы углеводорода (ряд температурного сдвига)

При детальном рассмотрении результатов можно также отметить следующее:

- наличие боковых цепей усиливает температурный сдвиг, при этом важную роль играют их количество и длина (K_{RI} трехзамещенных изоалканов выше, чем у двухзамещенных; этильные группы эффективнее метильных; $K_{RI,метаксилол} > K_{RI,толуол} > K_{RI,бензол}$, $K_{RI,ЭЦГ} > K_{RI,МЦГ} > K_{RI,ЦГ}$ и т. д.);

- у изоалканов эффект температурного сдвига усиливается при укорачивании главной цепи и смещении заместителей к ее середине.

Таким образом, наблюдение за поведением пиков при изменении температуры позволяет не только различать циклические и ациклические углеводороды, но и делать предположения о более тонких особенностях их молекулярной структуры.

Этот подход в дальнейшем использовался в качестве самостоятельного средства групповой идентификации компонентов ЖУФ, определяемых в условиях, отличных от стандартных. В свою очередь, уход от стандартных условий в сторону более высоких температур с учетом УТС позволил резко сократить время анализа без существенного ухудшения хроматографической картинки (рис. 14, 15).

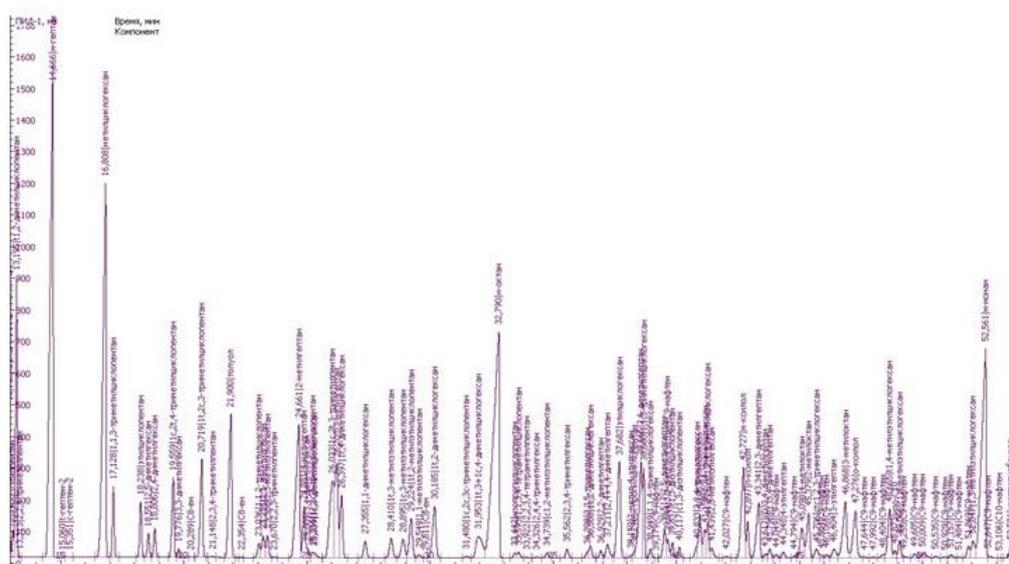


Рис. 14. Хроматограмма бензиновой фракции попутного нефтяного газа, выполненная по ГОСТ 32507 (время выхода *n*-нонана 52,561 мин)

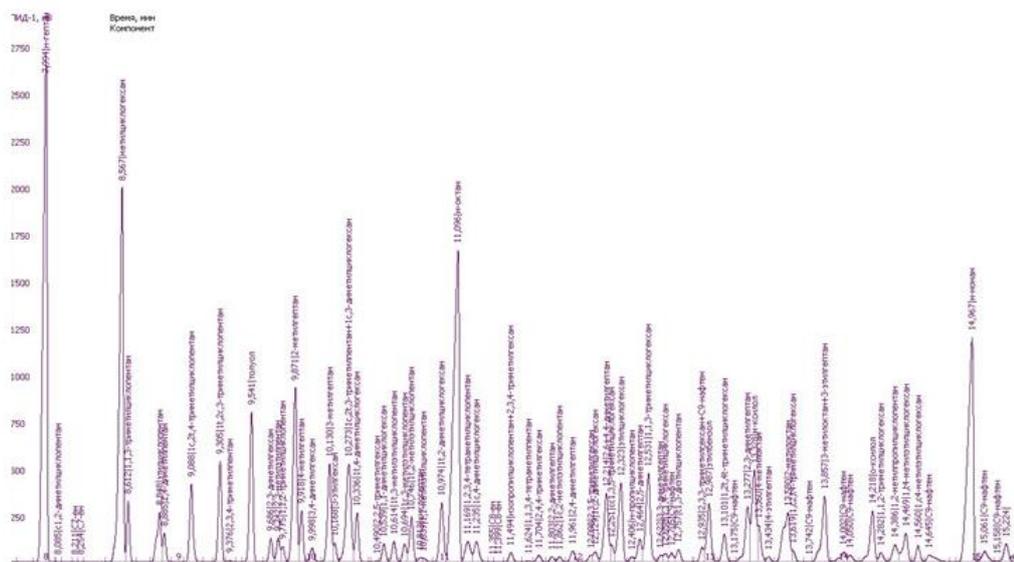


Рис. 15. Хроматограмма бензиновой фракции попутного нефтяного газа, выполненная по экспериментальной методике HP-PONA-35 (время выхода *n*-нонана 14,967 мин)

Выводы

1. В ходе работы описано и изучено явление углеводородного температурного сдвига.

2. В условиях проведения анализа на тонкопленочной капиллярной колонке с неполярной НЖФ определены температурные инкременты индекса Ковача для широкого спектра углеводородов, принадлежащих к различным гомологическим рядам.

3. Доказано, что величина УТС, выраженная через температурный инкремент индекса Ковача, позволяет судить о

структуре молекулы углеводорода и проводить групповую идентификацию компонентов жидких углеводородных флюидов без помощи МСД.

4. Сопоставление трендов, связывающих молекулярную структуру углеводородов с величиной температурного инкремента индекса Ковача, указывает на влияние стерического фактора.

5. Учет температурного сдвига при программировании капиллярной разгонки дает возможность сокращать время детального анализа дистиллятов ЖУФ без ухудшения его качества.

Литература

1. ASTM D 6730-19. Standard test method for determination individual component in spark ignition engine fuels by 100-metre capillary (with precolumn) high-resolution gas chromatography: Book of standards. Vol. 05.03. Developed of subcommittee: D02.04.0L / ASTM International, USA. 70 p.
2. ГОСТ 32507-2013. Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. М.: Стандартинформ, 2014. 26 с.
3. ГОСТ 33902-16. Нафта. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. М.: Стандартинформ, 2017. 22 с.

4. ГОСТ Р 52714-18. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. М.: Стандартинформ, 2018. 8 с.

5. Руководство по газовой хроматографии: В 2 ч. Ч. 2 / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штрuppe; пер. с нем. под. ред. В.Г. Березина. М.: Мир, 1988. 510 с.

6. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика / Пер. с англ. Е.Л. Розенберга, С.И. Коппель. М.: Мир, 1976. 541 с.

7. *Ettre L.S., Billeb K.* Considerations of the retention index concept: I. Retention index and column temperature // *Journal of Chromatography A*. 1967. Vol. 30. P. 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)84106-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)84106-0)

8. *Mitra G.D., Saha N.C.* Theory of the linearity of retention index with column temperature. Its versatility and importance in gas chromatography // *Chromatographia*. 1973. Vol. 6, No. 2. P. 93–103. <https://doi.org/10.1007/BF02270545>

Study of the influence of hydrocarbon structure on the temperature increment of the Kovats index and its application for the components of liquid hydrocarbon fluids identification

L.V. Machulin*, S.V. Proutorov

Gazprom VNIIGAZ LLC, Ukhta Branch, Ukhta, Russia
E-mail: *lev.machulin@yandex.ru

Abstract. The article presents the results of research aimed at developing a method for directly establishing the molecular structure of the components of liquid hydrocarbon fluids without the use of mass spectrometric detection.

Keywords: gas-liquid chromatography, hydrocarbons, retention index.

Citation: Machulin L.V., Proutorov S.V. Study of the influence of hydrocarbon structure on the temperature increment of the Kovats index and its application for the components of liquid hydrocarbon fluids identification // Actual Problems of Oil and Gas. 2022. Iss. 4(39). P. 14–26. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2022-39.art2> (In Russ.).

References

1. ASTM D 6730-19. Standard test method for determination individual component in spark ignition engine fuels by 100-metre capillary (with precolumn) high-resolution gas chromatography: Book of standards. Vol. 05.03. Developed of subcommittee: D02.04.0L / ASTM International, USA. 70 p.
2. GOST R 32507-2013. Motor gasolines and liquid hydrocarbon mixtures. Determination of individual and group hydrocarbon composition by capillary gas chromatography. Moscow: Standartinform, 2014. 26 p. (In Russ.).
3. GOST R 33902-16. Naphtha. Determination of individual and group hydrocarbon composition by method of capillary gas chromatography. Moscow: Standartinform, 2017. 22 p. (In Russ.).
4. GOST R 52714-18. Motor gasolines. Determination of individual and group hydrocarbon composition by capillary gas chromatography method. Moscow: Standartinform, 2018. 8 p. (In Russ.).
5. Handbuch der Gas-Chromatographie / Hrsg. von E. Leibnitz, H.G. Struppe. Leipzig: Geest und Portig, 1970. 894 S.
6. Gordon A.J., Ford R.A. The chemist's companion. New York: Wiley, 1972. 537 p.
7. Ettre L.S., Billeb K. Considerations of the retention index concept: I. Retention index and column temperature // Journal of Chromatography A. 1967. Vol. 30. P. 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)84106-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)84106-0)
8. Mitra G.D., Saha N.C. Theory of the linearity of retention index with column temperature. Its versatility and importance in gas chromatography // Chromatographia. 1973. Vol. 6, No. 2. P. 93–103. <https://doi.org/10.1007/BF02270545>