

МАССОВЫЙ АНАЛИЗ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА БИТУМОИДОВ

Н.А. Скибицкая, Е.Г. Доманова, Т.А. Пуго
Институт проблем нефти и газа РАН, e-mail: Skibitchka@mail.ru

Компонентный состав битумоидов является важным критерием при оценке зрелости ОВ, его способности генерировать нефтяные углеводороды.

Известны различные методы разделения битумоидов на составляющие их компоненты.

Наиболее быстрым и легким является метод капиллярных вытяжек с последующим анализом их под ультрафиолетовым детектором, предложенный в МГУ [1]. Метод позволяет очень быстро определять, какие компоненты входят в состав изучаемых битумоидов. Однако количественная оценка компонентов является весьма приближенной, особенно для образцов с высоким содержанием асфальтенов, т.к. асфальтены частично перекрывают более легкие составляющие.

Весьма распространенным является метод исследования битумоидов, предложенный Корчагиной Ю.И. и Четвериковой О.П. [2].

Навеску битумоида в бензоле заливают петролейным эфиром. Выпавший осадок отфильтровывают. Масла и смолы (мальта), перешедшие в фильтрат, разделяют на хроматографической колонке с силикагелем. В дальнейшем методика была усовершенствована, и вместо колонки для разделения мальты стали использовать метод тонкослойной хроматографии на пластинах.

Однако после обработки петролейным эфиром растворенных в бензоле битумоидов на фильтре остаются не только асфальтены и асфальтогенные кислоты, но и тяжелые спиртобензольные смолы, которые в петролейном эфире не растворяются. Это приводит к завышению процентного содержания асфальтенов в битумоидах. Кроме того, многократный перенос битумоидов и их составляющих из бюксов в колбы и обратно вносит значительную ошибку в количественные показатели анализа.

Силина Н.П. [3] разработала аппаратуру и методику определения компонентного состава битумоидов. Взвешенный битумоид сразу вносится в хроматографическую колонку, заполненную силикагелем. Масла отделяются избытком петролейного эфира. Бензольные и спиртобензольные смолы вымываются соответствующими растворителями до исчезновения окраски фильтрата, вытекающего из колонки.

Для количественного фракционирования углеводородов, выделенных из битумоидов (масляная фракция), предложен также метод тонкослойной хроматографии с применением различных подвижных фаз [4]. Для отделения насыщенных углеводородов в качестве подвижной фазы применяется *n*-гептан, для ароматических углеводородов – дихлорметан, для полярных – тетрагидрофуран. Идентификацию проводят с помощью ультрафиолетового детектора в области 254 нм. Этот метод фракционирования масел достаточно точный, но для большого количества образцов (100 и более) трудно используемый.

В настоящей работе предлагается методика массового анализа образцов, апробированная более чем на 800 образцах.

Накопление битумоидов проводится обычной хлороформенной экстракцией из растертых порошков керна. Для более полного выхода ХБА экстракцию продолжают двое суток. Отфильтрованный экстракт сразу помещают в заранее взвешенные бюксы, которые далее постоянно используют в работе, чтобы не переносить полученный битумоид и тем самым уменьшить ошибку определения.

Желательно, чтобы высушенный в бюксе до постоянного веса битумоид имел навеску более 0,05 г (оптимальная навеска битумоида 0,2 г).

В бюксы с высушенными битумоидами заливается избыток петролейного эфира (40–60°), не менее 40-кратного по объему. Бюксы тщательно встряхиваются и оставляются на 2–3 часа. Масла (углеводороды и петролейно-эфирные смолы) растворяются в петролейном эфире и переходят в раствор.

Экстракт с растворенными в нем маслами отфильтровывается на химической воронке с фильтром, промывается петролейным эфиром до обесцвечивания фильтрата.

Асфальтены, асфальтогенные кислоты и смолы, как бензольные, так и спиртобензольные, остаются на фильтре и на стенках рабочего бюкса. Осадок с фильтра переносится в рабочий бюкс. Суммарный осадок (из бюкса и с фильтра) высушивается, взвешивается на аналитических весах. Количественное содержание масел определяется как разница между навеской битумоида и полученным осадком.

В рабочие бюксы с осадком из асфальтенов и смол заливается спиртобензол (1:1). Бюксы встряхиваются и выдерживаются сутки. При этом бензольные и спиртобензольные смолы переходят в раствор, асфальтены и асфальтогенные кислоты остаются в осадке.

Через сутки смоляной экстракт отфильтровывается на химической воронке.

Осадок, оставшийся на фильтре и на стенках бюкса, суммируется, высушивается в рабочем бюксе и взвешивается.

Рассчитывается содержание асфальтенов и суммарное количество смол (бензольных и спиртобензольных).

Разделение масляной (углеводороды и петролейно-эфирные смолы) и смоляной (бензольные и спиртобензольные) фракций на составляющие их компоненты можно проводить двумя способами: либо методом капиллярных вытяжек, либо методом тонкослойной хроматографии. Апробированы оба метода. Результаты представлены в таблице. Для разделения масел и смол методом тонкослойной хроматографии использованы хроматографические пластины «Sorbfit».

Таблица

Процентное соотношение компонентов масляной и смоляной фракций

Метод анализа	№ обр.	Масла, %				Смолы, %		
		Содержание в ХБА	углеводороды		Петролейно-эфирные смолы	Содержание в ХБА	Бензольные	Спирто-бензольные
			Метано-нафтеновые	Ароматические				
Капиллярные вытяжки	1	65,4	7,5	19,2	38,7	14,3	8,1	6,1
	2	78,0	12,8	19,2	46,0	14,0	7,6	6,4
	3	69,8	5,2	19,2	45,4	13,2	7,4	5,8
	4	74,8	18,8	18,9	31,1	13,1	7,1	6,0
Тонкослойная хроматография	1	65,4	8,4	23,1	33,9	14,3	8,0	6,3
	2	78,0	11,8	24,3	41,9	14,0	7,6	6,4
	3	69,8	6,7	19,9	43,2	13,2	7,4	5,8
	4	74,8	14,2	18,8	41,8	13,1	7,3	5,8

Сравнение приведенных данных показывает, что результаты компонентного анализа, полученные различными методами как для масляной, так и для смоляной фракций, довольно близкие, относительная ошибка при анализе различными методами составляет около 5%. При этом для смол ошибка значительно ниже.

Поскольку метод капиллярных вытяжек намного проще и позволяет с достаточной точностью определять компонентный состав фракций, его используют для основной массы исследуемых образцов. Наряду с этим проведены контрольные определения методом тонкослойной хроматографии.

В обоих случаях идентификация разделенных компонентов проводится с помощью ультрафиолетового детектора.

Предлагаемая методика позволяет быстро и достаточно достоверно проводить одновременно компонентный анализ значительного количества образцов ХБА или СББ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методическое руководство по лабораторным исследованиям нефтей и рассеянного органического вещества (кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых). М.: МГУ, 1962.
2. Корчагина Ю.И., Четверикова О.П. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. М.: Недра, 1976.
3. Силина Н.П. Новейшие методы извлечения и анализа битумоидов горных пород // Проблемы нефти и газа Тюмени. Тюмень, 1977. С 3-6 . (Тр. ЗапСибНИГНИ; вып. 35).
4. Березкин В.Г. К вопросу о применении тонкослойной хроматографии в нефтехимии // Нефтехимия. 2007. Т. 47, № 6. С. 448-453.