

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов

И.М. РОХАС РОДРИГЕС

**ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО
СОСТАВА НЕФТИ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Учебно-методическое пособие

Казань – 2024

УДК 665.61: 547.912: 547.21:543.544

ББК 24.46+26.343.1

*Принято на заседании учебно-методической комиссии ИГиНГТ
Протокол № 10 от 22 мая 2024 года*

Рецензенты:

кандидат технических наук,
доцент кафедры разработки и эксплуатации месторождений
трудноизвлекаемых углеводородов КФУ **Л.Х. Бреслер**
кандидат химических наук,
доцент кафедры технологии нефти, газа
и углеродных материалов КФУ **Д.А. Ибрагимова**

Рохас Родригес И.М.

Исследование углеводородного состава нефти с применением газожидкостной хроматографии: учебно-методическое пособие / И.М. Рохас Родригес – Казань: Казанский федеральный университет, 2024. – 38 с.

В пособии представлена теоретическая информация о составе нефти, в частности, об углеводородном составе и биомаркерах нефти, и об ее классификации. Дана теоретическая информация о хроматографических методах анализа, представлена методика (с примером) исследования углеводородного состава нефтей и природных битумов с применением метода газожидкостной хроматографии (ГЖХ), представлен алгоритм обработки результатов.

Учебно-методическое пособие предназначено для изучения теоретического материала в рамках самостоятельной работы при подготовке к выполнению лабораторной работы по курсу «Инструментальные методы анализа нефти и нефтепродуктов» для магистров по направлению 21.04.01 Нефтегазовое дело (профиль Технологии нефти, газа и углеродных материалов), для подготовки и написания выпускной квалификационной работы бакалавров и магистров по направлениям 21.04.01 Нефтегазовое дело и 21.03.01 Нефтегазовое дело, а также для исследовательской работы аспирантов по направлению 1.4.12 Нефтехимия

Содержание пособия соответствует учебному плану и рабочим программам дисциплины и практик.

©Казанский федеральный университет, 2024

© Рохас Родригес И.М. 2024

Содержание

1 Состав, свойства сверхвязких нефтей и природных битумов, вопросы их классификации	2
1.1 Углеводородный состав	5
1.2 Состав высокомолекулярных компонентов.....	11
2 Исследование углеводородного состава нефти с применением ГЖХ	14
3 Практическая часть	26
Литература	31

1 Состав, свойства сверхвязких нефтей и природных битумов, вопросы их классификации

Природные битумы – это составная часть горючих ископаемых. К ним относятся естественные производные нефти (нафтиды), образующиеся при нарушении консервации её залежей в результате химического и биохимического окисления, имеющие твердую, вязкую и вязко-жидкую консистенцию. Они содержат большое количество высокомолекулярных УВ, среди которых особенно можно выделить смолисто-асфальтеновые компоненты и металлы. Однако до сих пор нет единой общепринятой классификации, по которой залежи УВ относились бы к СВН или ПБ. В качестве критериев используются как вязкость или плотность, так и технологические свойства УВ. Тем не менее, классификации тяжелого углеводородного сырья (ТУС) уделяется большое внимание [1-9].

Согласно классификации природных битумов В.А. Успенского, приведенной в работе [2], существует 12 классов нафтидов, различающихся по признакам растворимости в хлороформе, удельному весу, твердости, коксуемости. К ним относятся: газы, нефти, мальты, асфальты, асфальтиты, озокериты, элатериты, альгариты, кериты, антраксолиты, оксикериты и гуминокериты.

Для тех битумов, что растворимы в хлороформе, определяющим параметром является содержание в них масляной фракции (табл. 1). Вязкие сгустившиеся нефти получили название «мальты». В результате выветривания происходит преобразование мальт в твердые, но легко плавкие асфальты; твердые, высокоплавкие и растворимые в хлороформе и сероуглероде асфальтиты; частично растворимые в органических растворителях кериты. Природные газы, углеводородные в своей основе (например, газообразные нафтиды) также могут быть отнесены к битумам [3].

Таблица 1

Классификация растворимых в хлороформе природных битумов

Класс	Содержание масел, % масс.	Содержание смол и асфальтенов, % масс.
Нефти	>65	<35
Мальты	40-65	35-60
Асфальты	25-40	60-75
Асфальтиты	<25	>75

Кроме того, по значениям плотности и содержания смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), В.А. Успенский делит нефти на «классификационные разряды», а именно – легкие, утяжеленные и тяжелые нефти (табл. 2). Особенностью классификации битумов, составленной В.А. Успенским, является возможность выделения генетических рядов и типов. В настоящее время нефтяные объекты делят на нефть, мальту, асфальт, асфальтиты и другие классы, в соответствии со значениями соотношения содержания в них масел, смол и асфальтенов. При этом принадлежность к тому или иному классу отражает генезис исследуемых объектов и их роль в процессе преобразования исходной нефти.

Таблица 2

Классификация нефтей

Нефти	Плотность при 20°С, г/см ³	Содержание смол и асфальтенов, % масс.
Легкие	0,75-0,85	5-8
Утяжеленные	0,85-0,89	до 15
Тяжелые	0,92-0,96	до 35

Следует отметить классификацию В.Н. Муратова [4] (табл. 3), в которой основополагающим фактором при делении нафтидов на классы является полный компонентный состав битумов.

Таблица 3

Классификация нафтидов

Нафтиды	Масла, %	Смолы, %	Асфальтены, карбены, карбоиды, %
Нефти	100-60	40-0	10-0
Мальты	60-30	50-30	20-0
Асфальты	50-20	50-30	40-20
Смолистые асфальты	50-2	80-50	30-0
Асфальтиты	30-2	68-5	93-30

На XII Нефтяном мировом конгрессе (Хьюстон, 1987 г.) была принята следующая классификация нефтей по плотности и вязкости, в которой проведена четкая граница между сверхтяжелыми нефтями и природными битумами по значениям вязкости:

- легкие нефти с плотностью менее $870,3 \text{ кг/м}^3$;
- средние нефти – плотность $870,3\text{-}920 \text{ кг/м}^3$;
- тяжелые нефти – плотность $920\text{-}1000 \text{ кг/м}^3$;
- сверхтяжелые нефти – плотность $>1000 \text{ кг/м}^3$, вязкость $<10000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$;
- природные битумы – плотность $>1000 \text{ кг/м}^3$, вязкость $>10000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ [9].

Согласно технологической классификации в соответствии с ГОСТ Р 51858—2002 «Нефть. Общие технические условия» [5], нефти по плотности также разделены на 5 типов, самой тяжелой среди которых является так называемая битуминозная нефть с плотностью менее 1000 кг/м^3 и вязкостью более $10000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. Битуминозная нефть представляет собой новый тип флюида, отсутствующий в классификаторе, предложенном Нефтяным конгрессом, и в иных отечественных классификациях. Но данный тип флюида встречается при исследованиях пермских отложений Республики Татарстан (например, Ашальчинское месторождение, шешминский горизонт) [9].

К нетрадиционным нефтям, доля в мировом потреблении которых составляет 5,3 %, относятся тяжелые и сверхтяжелые нефти и природные битумы по версии American Petroleum Institute (API); тяжелые нефти, природные битумы и сланцы – по классификации United States Geological Survey; по классификации U.S. Energy Information Administration (EIA) – сверхтяжелые нефти, нефтеносные пески, нефтеносные сланцы, биотоплива, топлива, произведенные по технологиям GTL (gas-to-liquid) и CTL (coal-to-liquid); а по классификации International Energy Agency (IEA) – любое УВ, добыча которого требует технологий, отличных от применяемых при добыче традиционных нефтей (тяжелые и сверхтяжелые нефти, природные битумы, нефтеносные сланцы и продукты технологий GTL и CTL) [10].

Химической типизацией нефтей является широко применяемая в нефтяных исследованиях классификация Ал.А. Петрова [7], которая основана на сочетании данных, получаемых методами газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. При этом хроматография предоставляет данные по концентрационному распределению реликтовых алканов в нефтях – нормальных ($\text{C}_{10}\text{-C}_{33}$) и изопреноидных ($\text{C}_{14}\text{-C}_{20}$) алканов, а масс-спектрометрия – по количественному распределению насыщенных молекул в соответствии с числом циклов в молекуле. Различия в содержании, а также концентрационном соотношении алканов нормального и изопреноидного строения обуславливают отнесение нефтей к тому или иному химическому типу (A^1 , A^2 , B^2 и B^1), соответствующему определенной стадии биodeградации нефти. Вопросам классификации битумов Татарстана также посвящена работа Р.Н. Дияшева [1].

Мальтой и асфальтом (рис. 1) представлены в РТ вязкие и твердые битумы, которые в качестве источника УВ сырья не рассматриваются, однако используются для производства высококачественных дорожно-строительных материалов вместе с вмещающими породами. В этом отношении перспективу для освоения представляют битуминозные породы типа Спиридоновского месторождения, залегающие на глубинах до 30 м, битумонасыщение которых составляет более 1-2%,. Битумы данного месторождения относятся к окисленным высоковязким нефтям и твердым асфальтам и асфальтитам.

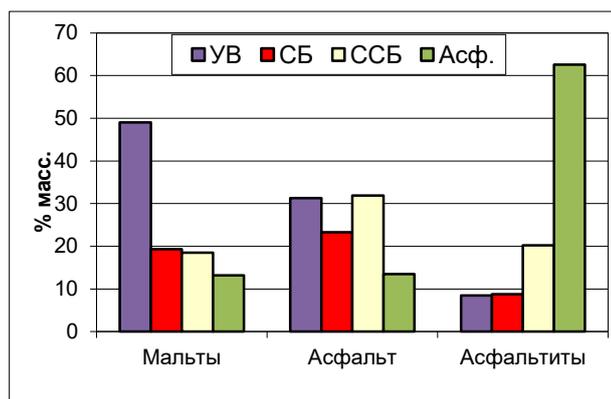


Рис. 1. Диаграмма распределения компонентов в различных типах битумов из пород пермских отложений Татарстана (по усредненным данным): УВ – углеводороды, СБ – смолы бензольные, ССБ – смолы спирто-бензольные, Асф. – асфальтены [11]

Битумы Мордово-Кармальского, Ашальчинского, Николашкинского и Аверьяновского месторождений являются более подвижными и представлены, в большинстве своем, мальтой и тяжелыми нефтями. Это может быть обусловлено увеличением глубины залегания битумов, а также перекрытием их малопроницаемыми породами, в результате чего битумонасыщенность пород увеличивается в среднем до 7-9 % [1, 12-13].

На свойства битумов большое влияние оказывает, в основном, их компонентный состав – содержание в них масел (углеводородов), смол, асфальтенов [2, 4, 6, 14-17].

1.1 Углеводородный состав

Углеводороды – это фракция битумов, растворимая в петролейном эфире и не адсорбирующаяся из этого раствора силикагелем или другим адсорбентом. Масла состоят в основном из алифатических и ароматических УВ и УВ гибридного строения, содержат небольшое количество легких смол (рис. 2). Их

молекулярная масса колеблется в диапазоне 300-500 а.е.м., а температура кипения – выше 200°C. Масла бывают от светло-желтого до светло-коричневого цвета, имеют вязкую или полужидкую консистенцию [18].

Биомаркеры в нефти. Состав и соотношение УВ в нефтях напрямую связаны с условиями их формирования, таких как температура и давление (в процессе катагенеза), наличие или отсутствие воздействия микроорганизмов (биodeградация), а также особенности состава и строения исходного органического вещества (ОВ) (генетический фактор) [7]. Химическая типизация нефтей основана на закономерностях относительного распределения основных классов углеводородов в нефти (алканы нормального и изопреноидного строения, циклоалканы, ароматические УВ).

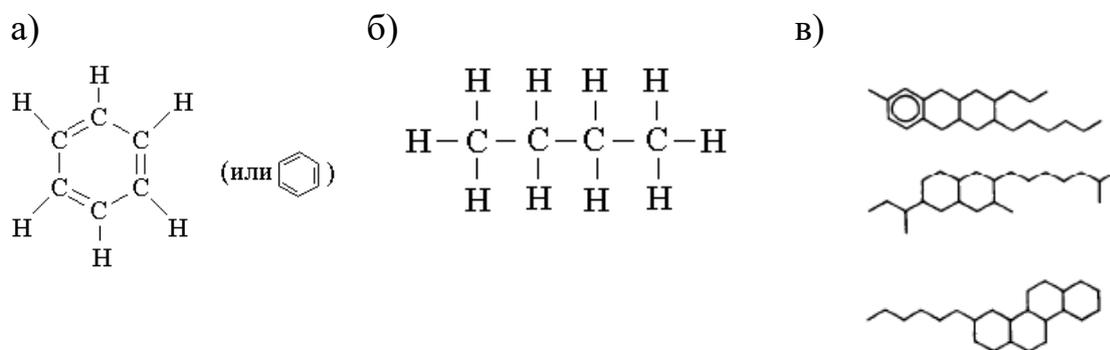


Рис. 2. Примеры ароматических (а), алифатических (б) и гибридных (в) структур в маслах [19]

Нефти одного и того же месторождения могут относиться к различным химическим типам, на что влияют вторичные процессы, такие как, например, миграция или биodeградация (воздействие микроорганизмов). Алканы нормального и изопреноидного строения в составе нефти называют биомаркерами. Биологические маркеры (биомаркеры или хемофоссилии) – реликтовые УВ, представляющие собой весьма своеобразные органические соединения и имеющие сложно-построенный углеродный скелет биогенной природы, то есть унаследованные либо целиком, либо в виде фрагментов от молекул-предшественников (прогениторов) исходных организмов. Важной особенностью биомаркеров является незначительное их изменение в процессах катагенеза, биodeградации, поэтому их состав и соотношение в нефти является важной характеристикой, позволяющей проводить генетическую типизацию (определение генотипа) нефтей. Это связано с тем, что для каждого нефтяного региона характерен свой собственный набор исходных соединений, так же как

и конечных УВ, что также дает возможность идентифицировать ту или иную нефть и определять ее принадлежность к определенному месторождению.

Впервые о биологических метках заговорили еще в первой половине XX века, когда в 1934 в нефти, асфальтах и ископаемых углях были найдены порфирины, входящие в молекулу хлорофилла и других природных пигментов, а также в состав спор и пыльцы растений [20], что имело особо большое значение. Порфирины – соединения, состоящие из четырех пиррольных колец и образующие комплексы с металлами, чаще всего это V и Ni. Схема образования порфиринов из хлорофилла растений показана на рис. 3 [20]. С ростом глубины и одновременным повышением температуры содержание термически нестойких порфиринов в нефти снижается, что свидетельствует в пользу их биогенного происхождения, исключая их поступление в нефть из глубинных недр. В 70-80-х гг. 20 в. Вассоевич Н.Б. в полемике со сторонниками неорганической теории происхождения нефти опирался на сведения и биомаркерах (хемофоссилиях) в составе нефти и ОВ пород, а также на явление оптической активности нефти, тем самым обосновывая органическую теорию образования нефти [21].

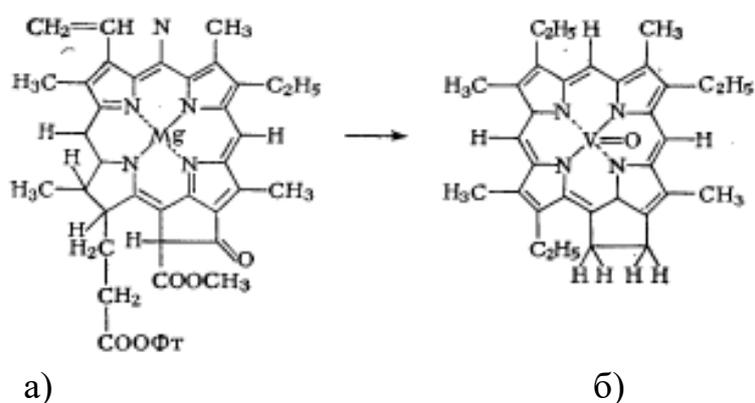


Рис. 3. Структура: а) хлорофилла, б) ванадилпорфирина; Фт – фитан

Итак, к биомаркерам нефти относится 3 основных класса УВ: алканы (нормальные, изопреноидные, регулярные, нерегулярные и др.), циклоалканы (трициклические хейлантаны, тетрациклические стераны, пентациклические гопаны, моретаны, гаммацеран и др.) и арены (фенантрены, диметилнафталины и др.). Среди гетероатомных биомаркеров – вышеупомянутые азотсодержащие порфирины, а также карбазолы и сероорганические соединения (тиофены, тиостераны и др.). Типизация нефтей на основании распределения в них биомаркеров позволяет производить оценку вклада в общую добычу нефтей из различных пластов в пределах одного месторождения при их совместной

разработке; наблюдать за динамикой продвижения водонефтяных и иных контуров залежей [22].

Важными биомаркерами являются свойственные живому веществу многие изопреноидные углеводороды, возникновение которых связывают с фитолом – периферическим структурным элементом молекулы хлорофилла. И не смотря на то, что для соединений $C_{20}H_{42}$ и $C_{19}H_{40}$ теоретически возможны более трехсот тысяч изомеров, именно пристан (C_{19}) и фитан (C_{20}), имеющие структуру, характерную для живого вещества, обычно присутствуют в нефти в заметных количествах. На рис. 4 приведены предполагаемые схемы образования фитана и других изопреноидных углеводородов из фитола ($C_{20}H_{39}OH$) [23]. Известно [7, 23-32], что в нефти присутствуют именно указанные изопреноидные алканы, это подтверждает то, что именно фитол является одним из основных источников их образования.

Большое количество биомаркеров в нефти представляют собой полициклические УВ, такие как стераны и тритерпаны (в частности, гопаны), являющихся производными стероидов и тритерпеноидов, которые встречаются в составе всех живых организмов (например, холестерин, стерол) (рис. 5). Данный факт подтверждает органический генезис нефти [20, 33].

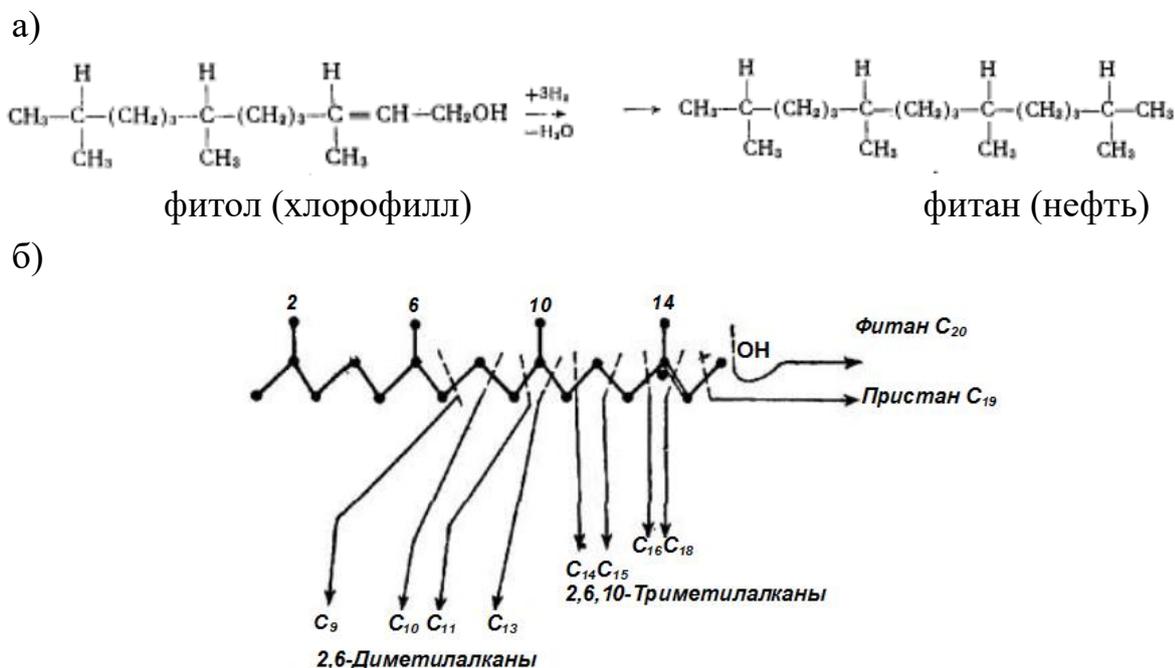


Рис. 4. Упрощенная схема образования фитана нефти (а) и предполагаемая схема термокаталитической деструкции фитола

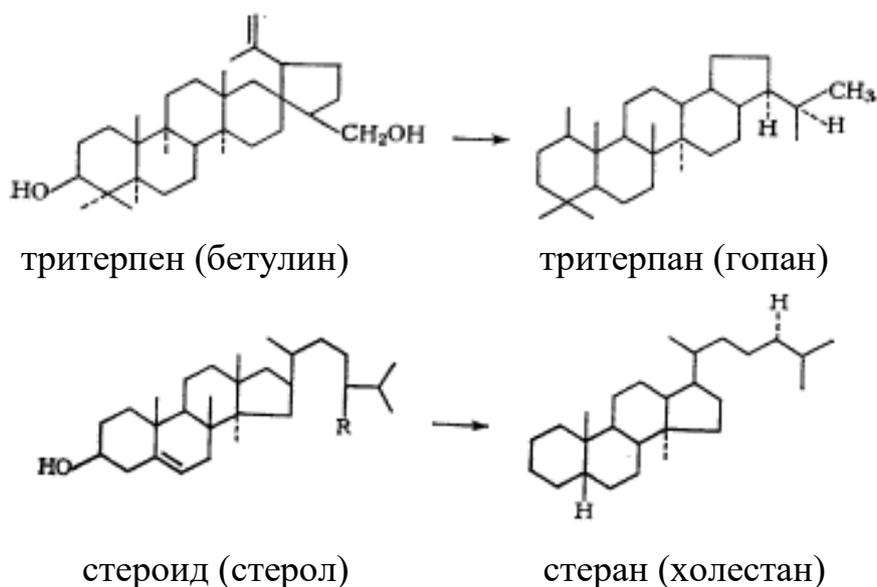


Рис. 5. Некоторые циклические биомаркеры нефти

Состав и распределение биомаркеров в нефтях формируется под влиянием ряда основных факторов, среди которых – специфика состава исходного ОВ, условия и пути его преобразования в УВ, геологические и геохимические факторы, воздействующие на залежь [21]. В данной работе также показана возможность корреляции нефтей различных месторождений по данным УВ состава их бензиновых фракций, отмечается возможность идентификации какой-либо конкретной нефти по содержанию в ней специфичных биомаркеров, характерных определенному нефтегазоносному бассейну, а также определения ее возраста.

Большое внимание в работах Г.Н. Гордадзе с соавторами [22, 26-31, 34-36] уделяется исследованию содержания и распределения в нефтях биомаркеров, а также разработке методики их идентификации. В частности, в работах [26-27] проводится дифференциация нефтей и газоконденсатов на основании закономерностей распределения в них насыщенных УВ и по величинам хроматографических показателей, также показывается возможность применения метода ГЖХ для идентификации нефтей конкретных месторождений. Так, например, нефти баженовской свиты, являющиеся нефтями глубоководно-морского генезиса и относящиеся к химическому типу А¹ по классификации Ал.А. Петрова [7], характеризуются величиной показателя пристан/фитан < 1, причем его значение, как и показателей (пристан + фитан)/(н-С₁₇ + н-С₁₈), (н-С₂₅ + н-С₂₇)/(н-С₁₃ + н-С₁₅), меняются не существенно и для нефтей данной группы, залегающих при более высоких пластовых температурах. Доманиковым нефтям типа А¹ характерны относительно низкие значения показателя пристан/фитан – порядка 0,5 и

высокие значения показателя фитан/н-С₁₈. В составе континентальных нефтей, встречающихся довольно редко и образованных из липидов высших растений, высоко содержание ВМ УВ с числом атомов углерода больше 20 при малом нафтеноароматическом горбе и высоком значении показателя пристан/фитан – 5-15. Авторы выделяют некоторые «уникальные» нефти, содержащие в своем составе некоторые индивидуальные УВ, такие как метилалканы, Т-образные изопренаны, адамантаны и др. в относительно большом количестве. В работе [27] в результате проведенных исследований на основании геохимических показателей, делаются выводы о низкой степени зрелости нефтей северо-востока Татарстана, являющихся по генезису нефтями «морского» и «дельтового» типов; и о том, что доманиковые отложения могут быть источниками нефтей девона и карбона. Стерановые и терпановые показатели позволяют различать юрские и меловые нефти по данным работ [28] и [29]. В последней авторы делают вывод о возможности дифференцировать газоконденсаты в пределах одного месторождения вдоль вертикального разреза по характеру распределения в них биомаркерных УВ на геохимические группы и подгруппы. Также в данной работе делается вывод о вертикальной миграции УВ из более глубокозалегающих пород в менее глубокие, что важно для определения генезиса флюидов как данного месторождения, так и любых других.

С применением термолиза предполагаемых исходных кислородсодержащих биомолекул исследуются возможности образования биомаркеров в нефтях, а также характер распределения полученных биомаркерных соединений [30-31].

В работах [37-38] Антипенко В.Р. с соавт. и Алексеева А.Г с соавт. на основании результатов хромато-масс-спектрометрии (ХМ-СМ) делают вывод об условиях формирования залежей и типе исходного ОВ асфальтита Ивановского месторождения и нефтей и горючих сланцев Алданской антеклизы Сибирской платформы соответственно. Работа [39] посвящена исследованию качественного и количественного состава биомаркеров в составе нефтей Ульяновской области, в результате которого делается вывод о морских, с сильной соленостью, условиях накопления ОВ. Для получения первичной информации о природе нефти широко применяется метод термолиза асфальтенов и смол [40-42].

Имеются данные [43], что в ОВ гидротермальных пород и флюидов в распределении н-алканов ярко выражены максимумы четных низкомолекулярных (НМ) алканов состава С₁₂-С₁₆, что по мнению авторов

данной работы, обусловлено микробиологической природой ОВ, являющегося продуктом метаболизма сообщества термофильных микроорганизмов, предположительно из группы археобактерий, наличие которых характерно для гидротермальных полей в океане. При этом отсутствие ВМ н-алканов не исключает возможность их преобразования в условиях низкотемпературного катализа в подповерхностных условиях. По мнению автора работы [44], образование легколетучей УВ-ой составляющей нефти за счет деструкции ВМ компонентов может происходить не только в диа- и катагенезе, но и в потоке глубинных сверхкритических флюидов, основными компонентами которых являются метан, углекислый газ, вода, водород.

1.2 Состав высокомолекулярных компонентов

Содержание смолисто асфальтеновых веществ (САВ) в нефтях и битумах различно и может составлять от долей процентов (высокопарафинистые нефти) до 65% и выше (молодые нефти нафтено-ароматического и ароматического типа). Смолисто-асфальтеновые вещества представляют собой многокомпонентную смесь преимущественно ВМ компонентов, содержащих УВ с конденсированными ароматическими или нафтено-ароматическими ядрами и алифатическими боковыми заместителями, гетероатомы (сера, азот, кислород) и металлы (ванадий, никель, железо и др.) [19, 45-57].

Молекулярная структура, так же как и молекулярный состав индивидуальных САВ до сих пор еще не установлены, тем не менее, современные физико-химические методы исследования, такие как рентгеноструктурный анализ, ИК-, ЭПР- и ЯМР-спектроскопия, электронная микроскопия и др., позволяют составить представление об их составе и структуре, предложить среднестатистические молекулярные формулы и построить гипотетические модели молекул смол и асфальтенов [18-19, 52, 58-66].

На различной растворимости групповых компонентов в органических растворителях (слабых, средних и сильных) основан широко используемый при исследовании тяжелых нефтяных остатков (ТНО) и ПБ сольвентный способ Ричардсона [18]. По этому признаку различают следующие условные групповые компоненты:

1) мальтены, содержащие масла и смолы – растворимы в низкомолекулярных (слабых) растворителях (изооктане, петролейном эфире);

2) асфальтены, не растворимые в низкомолекулярных алканах C_5-C_8 (осаждаемые ими из раствора), но растворимые в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде;

3) карбены – не растворимы в бензине, толуоле и четыреххлористом углероде, но растворимы в сероуглероде и хинолине. Считается, что карбены – это линейные полимеры асфальтеновых молекул с молекулярной массой 100-185 тыс. а.е.м.;

4) карбоиды, не растворимые ни в каких растворителях в связи со своей сложной структурой: это сшитые трехмерные полимеры (кристаллиты).

В нативных нефтях и ТНО (то есть не подвергшихся воздействию процессов термодеструктивного характера) карбены и карбоиды отсутствуют.

Наибольшее значение представляют смолы и асфальтены, которые часто называют коксообразующими компонентами и создают сложные технологические проблемы при добыче и переработке тяжелых нефтей и природных битумов. Они увеличивают стоимость добычи ввиду необходимости дорогостоящих технологий из-за увеличения вязкости добываемых нефтей; влияют на устойчивость водонефтяных эмульсий, оказывая стабилизирующее воздействие на них, влияют на смачиваемость пласта, способствуют закупориванию скважин и оборудования при добыче нефтей, не устойчивых к выпадению асфальтенов; отравляют катализаторы и ухудшают качество конечных продуктов переработки [47-50, 67]. Высокое содержание асфальтенов в составе тяжелых котельных топлив также приводит к увеличению времени сгорания такого топлива, выступая своего рода стабилизаторами ввиду снижения скорости окисления такого топлива [68].

Смолы – компонент нефтей, растворимый в петролейном эфире, и адсорбируемый из этого раствора силикагелем и другими адсорбентами. Смолы характеризуются повышенной концентрацией гетероэлементов и представляют собой плоскоконденсированные системы, содержащие 3-6 ароматических, нафтеновых и гетероциклических колец, соединенных между собой алифатическими мостиками [18-19, 58-59].

Молекулярная масса смол колеблется от 500 до 1000 а.е.м. В результате способности вытесняться из адсорбента различными по полярности растворителями выделяются аналитические подгруппы смол – бензольные (СБ) и спиртобензольные смолы (ССБ). Бензольные смолы – полужидкие и твердые вещества, от оранжевого до темно-коричневого цвета. Спиртобензольные смолы – вещества твердые, иногда хрупкие, цвет их колеблется от темно-

коричневого до черного, характеризуются большей степенью окисленности, по сравнению с бензольными смолами (рис. 6) [58].

Асфальтены – аморфные твердые тела темно-бурого или черного цвета с плотностью несколько больше единицы (рис. 6). При нагревании асфальтены не плавятся, а переходят в пластическое состояние при температуре около 300°C, а при более высокой температуре разлагаются с образованием газообразных и жидких веществ и твердого остатка – кокса, о чем сообщается в ряде научных исследований [69-70]. В работе [70] даются выражения для выхода нефти и газа как функции от конверсии асфальтенов или времени пребывания. Кроме того, показано, что эмпирические выражения для образования кокса и конверсии асфальтенов дают разумное описание кинетики и прогнозирования их поведения при крекинге с высокой степенью конверсии или долгим временем пребывания.



Рис. 6. Смолы (сверху) и асфальтены (справа, внизу) из сырой нефти

Содержание асфальтенов в нефтях различно и колеблется от долей процентов до 60%, порой и выше. Ввиду высокого содержания в них углерода (порядка 80% и выше) и низкого содержания водорода (7-9%), асфальтены представляют наиболее ароматичную часть нефти. Содержание гетероатомных компонентов в них также высоко и составляет: кислорода – 2-10%, S – 0,5-9%, $N \leq 2\%$; в микроколичествах присутствуют V и Ni (суммарное содержание 0,01—0,2%), Fe, Ca, Mg, Cu и др. металлы, входящие в состав металлокомплексных соединений, например, металлопорфиринов [59, 71]. Наличие в нефтях порфиринов, в частности, ванадиевых, устанавливается рядом физических методов, например ЭПР-спектроскопией, УФ-видимой абсорбционной спектроскопией [72]. Наиболее существенные отличия смол и асфальтенов проявляются по таким основным показателям, как растворимость в НМ алканах, отношение C:H, молекулярная масса (ММ), концентрация парамагнитных центров и степень ароматичности [73-77].

Между асфальтенами, нефтяными смолами и нефтяными маслами существует генетическая связь. При переходе от масел к смолам и асфальтенам увеличивается количество конденсированных циклов, гетероатомов, величина ММ, уменьшается отношение Н/С. Термополиконденсация асфальтенов приводит сначала к образованию карбенов, затем карбоидов и кокса. При термополиконденсации смол или висбрекинге гудронов происходит дегидрирование, дегидроциклизация и деалкилирование, вследствие чего образуются вторичные асфальтены, характеризующиеся высокой степенью ароматичности. В условиях мягкого гидрогенолиза асфальтены превращаются в смоло- и маслообразные вещества [76, 78].

2 Исследование углеводородного состава нефти с применением ГЖХ

Сущность хроматографического метода. С необходимостью разделения смеси веществ на составляющие ее компоненты приходится сталкиваться как химику-синтетику, химику-аналитику, так и технологу, геологу, физику, биологу и многим другим специалистам. Особое значение разделение смеси веществ приобрело в последние десятилетия в связи с проблемой получения сверхчистых веществ. Разделение смеси не вызывает особых трудностей, если ее компоненты находятся в различных фазах. Оно существенно осложняется, если компоненты смеси образуют одну фазу. В этом случае приходится изменять агрегатное состояние отдельных компонентов (например, добиться их выпадения в осадок), либо применять химические или физические методы разделения. В основе последних лежат кинетические явления или фазовые равновесия. Такие широко известные методы разделения, как дистилляция, кристаллизация, экстракция и адсорбция основаны на изменении фазовых равновесий. В этих процессах молекулы веществ, образующих смесь, переходят через границу раздела, стремясь к такому распределению между фазами, при котором в каждой из них устанавливается постоянная равновесная концентрация. Если свойства компонентов исследуемой смеси близки, то достаточная степень разделения достигается лишь многократным повторением элементарного акта разделения. Такой процесс, например, осуществляется в насадочных или тарельчатых ректификационных колоннах. Следует отметить, что в таких случаях полное разделение возможно только для простых (не более чем трехкомпонентных) систем. Более полного разделения можно достичь, если на эффект, вызываемый многократным установлением фазовых равновесий, наложить действие кинетического фактора. Если разделение смеси производить в таких системах, в

которых одна из фаз (подвижная) перемещается относительно другой (неподвижной), то улавливание и удаление молекул, покидающих поверхность раздела фаз, осуществляется благодаря постоянному перемещению подвижной фазы. Как и при фазовом равновесии, молекулы, выходящие из подвижной фазы, возвращаются в нее, попадая, однако, не в прежний элемент ее объема, а в новый. Если в процессе разделения фазовые переходы повторяются многократно, то можно получить высокую эффективность разделения [79].

В химическом анализе эффективного многоступенчатого разделения можно достичь с помощью метода хроматографии. В хроматографическом методе разделения смесей веществ фазовые переходы связаны с поверхностью раздела, подвижная и неподвижная фазы должны обладать большой поверхностью соприкосновения. Кроме того, вследствие наличия диффузионных процессов, снижающих эффективность разделения, обе фазы должны иметь относительно небольшую толщину взаимодействующего слоя.

Впервые хроматографическое разделение сложной смеси (хлорофилла – экстракта листьев растений) было осуществлено русским ботаником М. С. Цветом в 1903 г. Используя колонку, заполненную тонкодисперсным порошком карбоната кальция, и петролейный эфир он сумел разделить компоненты хлорофилла. При этом он наблюдал на колонке окрашенные зоны компонентов и поэтому назвал метод хроматографией (дословно - «цветопись» от греческих слов «хрома» - цвет и «графо» - «пишу»). Если в качестве неподвижной фазы взять мелкоизмельченный сорбент и наполнить им трубку (стеклянную или металлическую), а движение подвижной фазы (жидкости или газа) осуществлять за счет перепада давления на концах этой трубки, то последняя будет представлять собой хроматографическую колонку, называемую так по аналогии с ректификационной колонкой для дистилляционного разделения. Разделяемая смесь веществ вместе с потоком подвижной фазы поступает в хроматографическую колонку. При контакте с поверхностью неподвижной фазы каждый из компонентов разделяемой смеси распределяется между подвижной и неподвижной фазами в соответствии с его свойствами, например адсорбируемостью или растворимостью. Вследствие непрерывного движения подвижной фазы лишь часть распределяющегося компонента успевает вступить во взаимодействие с неподвижной фазой. Другая же его часть продвигается дальше в направлении потока и вступает во взаимодействие с другим участком поверхности неподвижной фазы. Поэтому распределение вещества между подвижной и неподвижной фазами происходит на небольшом слое неподвижной фазы только при достаточно медленном движении подвижной

фазы. Поглощенные неподвижной фазой компоненты смеси не участвуют в перемещении подвижной фазы до тех пор, пока они не десорбируются и не будут снова перенесены в подвижную фазу. Если молекулы разных компонентов разделяемой смеси обладают различной степенью сродства к неподвижной фазе (различной адсорбируемостью или растворимостью), то время пребывания их в этой фазе, а, следовательно, и средняя скорость передвижения по колонке различны. При достаточной длине колонки это различие может привести к полному разделению смеси на составляющие ее компоненты.

Сегодня хроматография является одним из наиболее широко распространенных методов аналитической химии (до 60% исследований). Для хроматографии как метода характерна универсальность, высокая эффективность и чувствительность, часто отсутствие или слабое изменение первоначальной природы разделяемых веществ, простота процедур и основной аппаратуры, возможность автоматизации [80].

Хроматография используется при анализе разнообразных жидких и газообразных смесей веществ, даже очень близких по составу и свойствам. Хроматографию широко используют для концентрирования веществ, испытания их на чистоту, для очистки, идентификации и изучения состава и строения. О важности хроматографии на современном этапе развития химии и связанных с ней областей науки свидетельствует факт присуждения в 1952 г. Нобелевской премии А. Мартину и Р. Сингу за открытие метода распределительной хроматографии.

Хроматографию рассматривают как:

- науку о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз;
- процесс дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами, приводящий к обособлению концентрационных зон индивидуальных компонентов исходной смесей этих веществ или частиц;
- метод разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Хроматография – это метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на различном распределении веществ между двумя фазами: подвижной и неподвижной.

Подвижная фаза представляет собой поток жидкости или газа, проходящий через неподвижную фазу и переносящий вещество.

Неподвижная фаза – как правило, твердое вещество с развитой поверхностью или, реже, жидкость, способные обратимо взаимодействовать с веществом. При этом, чем лучше вещество сорбируется (поглощается) неподвижной фазой, тем меньше скорость его движения.

Процесс разделения основывается на различном сродстве исследуемых соединений к подвижной и неподвижной фазам: вещества движутся к "финишу" с различными скоростями и, таким образом, разделяются.

Основные виды хроматографии:

- Жидкостная хроматография:
 - Колоночная хроматография
 - Тонкослойная хроматография
 - Высокоэффективная жидкостная хроматография
- Газовая хроматография
- Ионообменная хроматография
- Бумажная хроматография
- Гель-фильтрационная хроматография
- Аффинная хроматография

Общие черты различных видов хроматографии:

Все хроматографические методы анализа характеризуются общими чертами:

- Проведение хроматографического анализа включает стадии:
 1. Введение разделяемой смеси в систему;
 2. Разделение смеси одним из вида хроматографии;
 3. Сбор фракций;
 4. Анализ фракций.
- Разделяемые вещества имеют хроматографическую характеристику - время удержания T_R (время, нахождения соединения в колонке от его загрузки до выхода (когда достигается максимальная концентрация в анализируемых фракциях)) или R_f (отношение пути, пройденного веществом, к пути, пройденного растворителем) для бумажной или тонкослойной хроматографии [79].

В табл. 4 приведена классификация методов хроматографии в зависимости от *агрегатного состояния фаз*.

Классификация методов хроматографии по агрегатному состоянию фаз [80]

Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Хроматография
Газ	Твердое вещество (адсорбент)	Газотвердофазовая (газоадсорбционная)
Газ	Жидкость	Газожидкостная
Жидкость	Твердое вещество (адсорбент)	Жидкостно-твердофазовая (жидкостно-адсорбционная)
Жидкость	Жидкость	Жидкостно-жидкостная
Вещество в сверхкритическом состоянии	Твердое вещество (адсорбент)	Флюидно-твердофазовая (флюидно-адсорбционная)
Вещество в сверхкритическом состоянии	Жидкость	Флюидно-жидкостная

Классификация на основе природы элементарного акта. Если неподвижной фазой является жидкость, то элементарным актом, как правило, является акт растворения. В этом случае анализируемое вещество растворяется в жидкой неподвижной фазе и распределяется между неподвижной, и подвижной фазами. Это *распределительная хроматография*. Газо-жидкостная хроматография—один из вариантов распределительной хроматографии. Если неподвижной фазой служит твердое вещество—адсорбент, то элементарным актом является процесс адсорбции вещества. Следовательно, газо-твердая хроматография является *адсорбционной хроматографией*.

3) **По способам перемещения фаз** различают три метода: проявительная, или элюентная, фронтальная и вытеснительная хроматография.

Проявительная (элюентная) хроматография. Заполненную сорбентом колонку промывают чистым газом Е, обычно сорбирующимся слабее всех остальных компонентов смеси. Затем, не прекращая потока газа Е, в колонку вводят порцию анализируемой смеси, например, вещества А и В, которые сорбируются в верхних слоях сорбента и вследствие движения газа постепенно перемещаются вдоль слоя сорбента с различными для каждого компонента скоростями. В результате зона лучше сорбирующегося вещества, например В, постоянно отстает от зоны хуже сорбирующегося вещества А и при достаточной длине колонки смесь веществ А и В разделяется. Изменение концентрации вымываемых веществ по выходе из колонки может быть зафиксировано в виде непрерывной кривой, называемой хроматограммой.

Фронтальный метод состоит в непрерывном пропускании анализируемой смеси через слой сорбента в колонке. Если анализируемая смесь состоит из двух компонентов А и В, изотерма сорбции которых линейная, и

наиболее слабо сорбирующегося газа Е, то последний заполняет весь объем колонки и покидает ее в чистом виде. При этом на хроматограмме фиксируется горизонтальная линия (нулевая линия). Если компонент А сорбируется слабее чем компонент В, то после насыщения сорбента веществом А из колонки начинает выходить смесь этого вещества с газом Е. На хроматограмме появляется ступень, высота которой соответствует концентрации А в Е на выходе из колонки. Эта концентрация может быть равна или больше исходной концентрации А. Наконец, когда сорбент насыщается также и веществом В, из колонки начинает выходить смесь газа, содержащая все исходные компоненты, а на хроматограмме появляется вторая ступень, высота которой соответствует суммарной исходной концентрации веществ А и В. В случае более сложной смеси исходная концентрация всех компонентов достигается после насыщения сорбента всеми ее компонентами. Таким образом, число ступеней на хроматограмме фронтального анализа равно числу сорбирующихся компонентов смеси. В отличие от проявительного фронтальный метод позволяет выделить из смеси в чистом виде только одно, наиболее слабо сорбирующееся вещество. Поэтому для аналитических и тем более препаративных целей фронтальный метод применяется лишь в особых случаях. Фронтальный метод используется также для определения физико-химических характеристик вещества, в частности, для определения изотерм сорбции.

В **вытеснительном** методе десорбция компонентов смеси осуществляется потоком сильно сорбирующегося вещества – вытеснителя. При работе по этому методу заполненную сорбентом колонку предварительно промывают несорбирующимся веществом, а затем вводят порцию анализируемой смеси. Продвижение компонентов смеси и их вымывание из колонки происходит под действием потока вытеснителя. Компоненты анализируемой смеси перемещаются впереди фронта вытеснителя и разделяются на зоны в соответствии с их сорбционным сродством. В отличие от фронтального метода каждая ступень хроматограммы, полученной вытеснительным методом, соответствует содержанию одного компонента.

В отличие от проявительного, в вытеснительном методе компоненты смеси не разбавляются промывающим веществом, вследствие чего их концентрация не только не уменьшается, но даже увеличивается. В чистом виде вытеснительный метод в газовой хроматографии применяется сравнительно редко, главным образом при определении микропримесей [80].

Несмотря на многообразие вариантов хроматографии, процесс хроматографического анализа можно представить единой схемой, состоящей из

следующих стадий: подача подвижной фазы, ввод анализируемой пробы, собственно хроматографическое разделение, детектирование, обработка результатов разделения.

Каждой из указанных стадий соответствует определенный узел или блок хроматографа. Для примера на рис. 7 показана схема хроматографа.

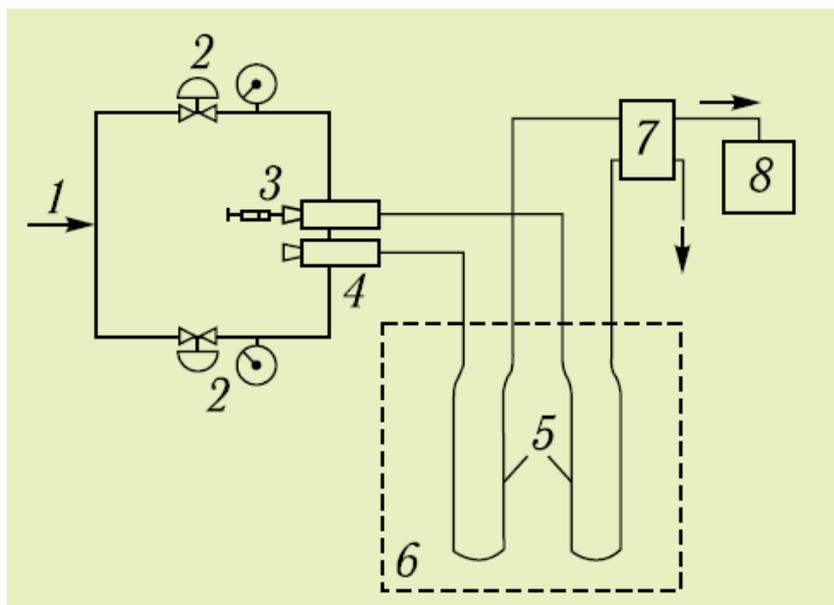


Рис. 7. Схема газового хроматографа: 1 — ввод газа-носителя; 2 — регулятор потока газа-носителя; 3 — микрошприц для ввода пробы; 4 — испаритель; 5 — хроматографические колонки; 6 — термостат колонок; 7 — детектор; 8 — система регистрации

Газ-носитель 1 из газового баллона через редуктор поступает в хроматограф. Регулятором расхода 2 устанавливается скорость газа-носителя. Ввод пробы обычно осуществляется с помощью шприца 3 или дозатора. Автоматические дозаторы позволяют работать в автоматизированном режиме. В дозаторе в специальных гнездах располагаются склянки с образцами анализируемых смесей. «Механическая рука» вводит шприц в склянку, промывает его раствором анализируемой смеси и вводит пробу в испаритель хроматографа. Затем берется проба из другой склянки для следующего анализа. В испарителе 4 проба переводится в газообразное состояние. Затем она захватывается потоком подвижной фазы и попадает в колонку. В хроматографической колонке 5 смесь разделяется на отдельные компоненты. Колонки обычно помещены в воздушный термостат 6. Компоненты анализируемой пробы вместе с потоком подвижной фазы поступают в детектор 7. В детекторе изменение концентрации компонента преобразуется в

электрический сигнал, усиливаемый и затем фиксируемый системой регистрации в виде выходной кривой — хроматограммы.

В современных хроматографах задание и поддержание температуры, скорости подвижной фазы и всех других параметров хроматографического опыта берет на себя компьютер.

Основными техническими характеристиками хроматографических детекторов являются:

- чувствительность, которую характеризуют отношением сигнала детектора к количеству регистрируемого вещества;
- предел детектирования, или предел обнаружения, — минимальное количество вещества, соответствующее сигналу детектора, вдвое превышающему высоту пика, характерного для шума детектора;
- линейность, представляющая собой диапазон концентраций, в пределах которого зависимость сигнал–концентрация имеет линейный характер;
- стабильность работы (низкая чувствительность к колебаниям температуры);
- воспроизводимость работы детектора — воспроизводимость показаний детектора во времени при постоянных условиях эксперимента: чувствительности, фоновом токе и др.

Качественный анализ. Качественный хроматографический анализ основан на сопоставлении времен удерживания компонентов смеси и веществ, выделенных из данной смеси (или полученных другим путем), которые затем были идентифицированы иными независимыми методами.

Успешная идентификация проводится при сочетании хроматографии с некоторыми спектральными методами. Большое значение приобретает хромато-масс-спектрометрия, соединение хроматографии с ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопией и некоторыми другими методами.

Широко используется идентификация, основанная на применении:

- специальных детектирующих систем;
- корреляционных зависимостей параметров удерживания от физических или физико-химических свойств веществ.

Наиболее полно такие зависимости изучены, например, для температуры кипения, показателя преломления, молекулярной рефракции, числа функциональных групп.

Количественный анализ. Количественный хроматографический анализ основан на измерении площади хроматографического пика S или его высоты h , которые пропорциональны концентрации определяемого вещества.

Обычно используют один из трех методов обработки результатов анализа.

Метод нормировки. Нормировка в хроматографическом анализе представляет собой расчет массовой доли каждого компонента смеси x_i путем деления площади соответствующего пика S_i на сумму площадей всех пиков. При этом считают, что из хроматографа выходят все компоненты смеси и чувствительность детектора к каждому из них одинакова:

$$x_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где n — число компонентов в смеси.

Часто чувствительность детектора к различным соединениям неодинакова. Эту особенность учитывают, вводя поправочные коэффициенты k_i .

В этом случае массовую долю рассчитывают по формуле:

$$x_i = \frac{S_i k_i}{\sum_{i=1}^n (S_i k_i)} \cdot 100\%. \quad (2)$$

При анализе многокомпонентных смесей обычно возникает ситуация, когда провести градуировку по всем компонентам смеси невозможно. Поэтому приобретает актуальность априорная оценка поправочных коэффициентов. Такая оценка основана на анализе механизма детектирования и учете особенностей химического строения анализируемых веществ.

Так, экспериментально установлено, что сигнал пламенно-ионизационного детектора при анализе углеводородов пропорционален числу атомов углерода в молекуле.

Метод внешнего стандарта (метод абсолютной калибровки). Метод заключается в построении графической зависимости площади (высоты) пика от количества (концентрации) вещества в смеси (рис. 8). При анализе смеси i компонентов строят столько графиков, сколько компонентов в смеси. Метод является наиболее точным, надежным при анализе малых концентраций. При его использовании необходимо вводить точно отмеренную пробу и строго соблюдать условия хроматографирования при калибровке и определении анализируемого вещества.

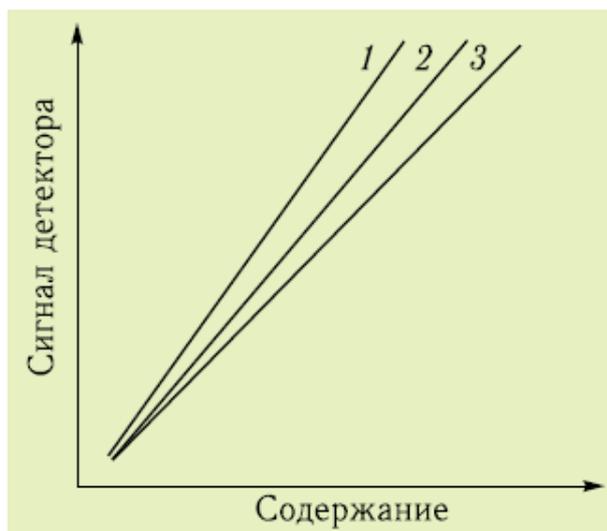


Рис. 8. Зависимость сигнала детектора (площади пика) от содержания компонента для соединений А (1), В (2), С (3)

Метод внутреннего стандарта (метод относительной калибровки). По хроматограммам специально приготовленных смесей с известным соотношением анализируемого и стандартного веществ находят площади пиков и рассчитывают их отношение. Для каждого вещества строят график зависимости этого отношения ($S/S_{ст}$) от отношения масс компонента и стандартного вещества в смеси. При анализе смеси неизвестного состава к ней добавляют точное количество стандартного вещества и хроматографируют. Измеряют площади пиков, находят отношение площадей пиков и рассчитывают массу определяемого вещества. Этот метод позволяет получить правильные и воспроизводимые результаты. Он применим, если на хроматограмме отсутствуют пики большей части компонентов анализируемой смеси.

Газовая хроматография позволяет установить, например, состав фракции нефти, содержащей несколько сотен компонентов. При этом температура кипения повышается от $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$ для метана до более чем $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ для углеводорода $\text{C}_{120}\text{H}_{242}$.

Из сравнения хроматограмм, приведенных на рис. 9, видно, что при изотермическом режиме пики низкокипящих компонентов накладываются друг на друга. Пики высококипящих компонентов сильно размыты. Из рисунка видно, что некоторые из компонентов в изотермическом режиме не элюируют вовсе. При программировании температуры (повышении температуры в ходе анализа) элюируют все высококипящие компоненты. При этом соответствующие пики становятся более узкими и симметричными (см. рис. 9).

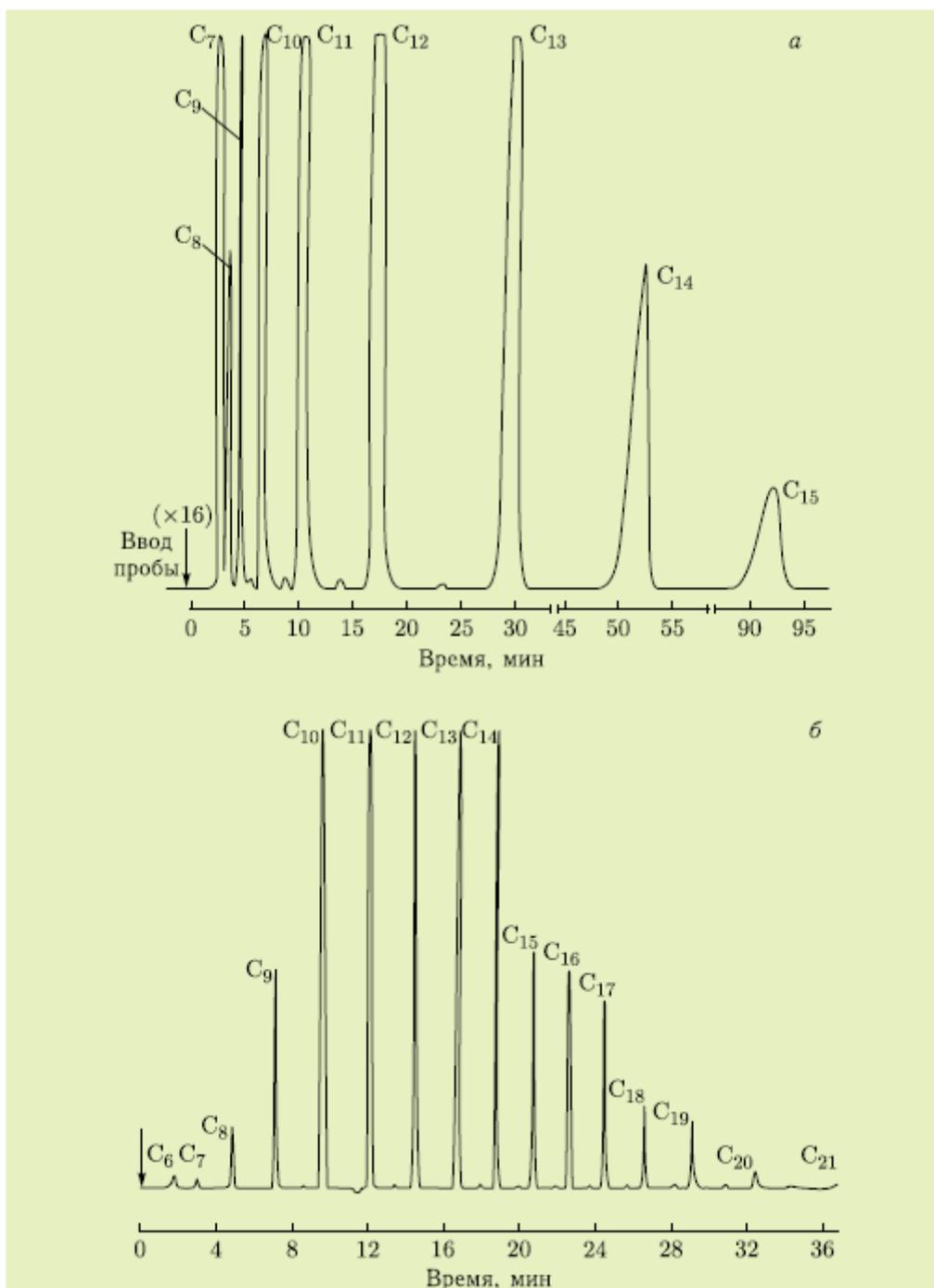


Рис. 9. Хроматограммы, полученные в изотермическом режиме (а) и при программировании температуры (б)

На рис. 10 представлена хроматограмма апельсинового масла. Анализ проведен при температуре 100, 160, 220°C на колонке длиной 3,3 м диаметром 3 мм, заполненной хромосорбом, обработанным диметилдихлорсиланом и пропитанным 30% FFAP (FFAP — Fatty Acid Phase — продукт реакции между карбоваксом 20М и 2-нитротерефталевой кислотой), при скорости азота 25 мл/мин.

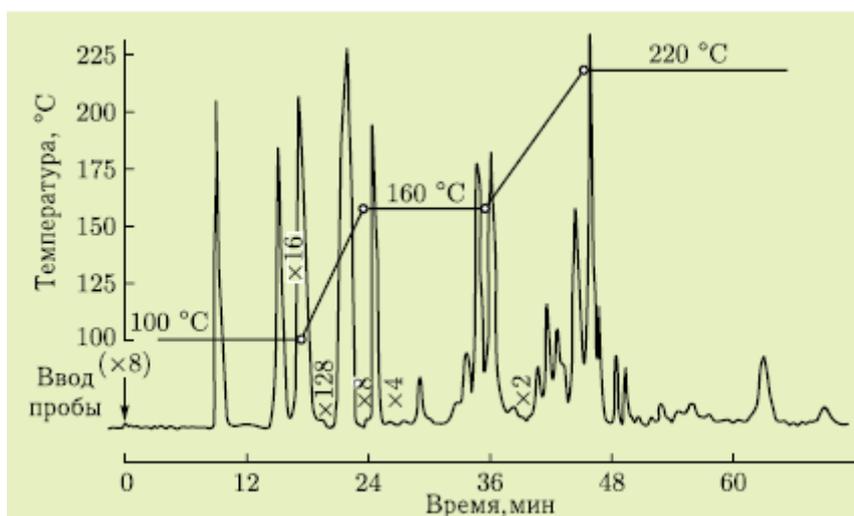


Рис. 10. Анализ сложной смеси природных соединений — апельсинового масла при программировании температуры

На хроматограмме приведен график повышения температуры. Начальная температура выбрана так, чтобы обеспечить разделение наиболее низкокипящих компонентов. Конечная температура определена исходя из верхнего температурного предела неподвижной фазы. Скорость повышения температуры выбрана так, чтобы обеспечить разделение наибольшего числа компонентов смеси за приемлемое время. После окончания анализа хроматограф выходит на первоначальный режим.

3 Практическая часть

Цель работы: научиться работать с хроматограммами, определять химический тип нефтяного объекта

Сущность работы и пример

Компонентный состав. Для выявления особенностей группового состава тяжелых нефтей и природных битумов проведено осаждение асфальтенов в 40-кратном по объему количестве петролейного эфира с температурой кипения 40-70°C в течение 24ч по стандартной методике [81], с последующим смывом с них мальтенов в аппарате Сокслета. Далее деасфальтенизаты методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК были подвергнуты разделению на углеводородную часть (масла) и смолы с различной полярностью: бензольные, вымываемые бензолом, спиртобензольные, вымываемые смесью бензола и изопропилового спирта (1:1).

Газожидкостная хроматография (ГЖХ) применялась для исследования индивидуального углеводородного состава исследуемых объектов на молекулярном уровне [7, 16, 78, 81-82]. Состав и характер распределения алканов нормального и изопреноидного строения в нефтях и битумах – их важнейшая классификационная и генетическая характеристика. Состав парафинов дает возможность уточнить «биографию» углеводородных флюидов, тип исходного для них органического вещества, степень его катагенетической и термической зрелости, при сравнительном изучении состава флюидов по разрезам и по площади, а также влияние вторичных природных и техногенных факторов. Характеристика n-парафинов также важна для выбора правильных рекомендаций в технологиях добычи и переработки углеводородного сырья

Образцы для исследования методом ГЖХ получали следующим образом: растворяли в хлороформе выделенные при колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии углеводороды (масла). Исследование индивидуального углеводородного состава n-алканов и ациклических изопреноидов насыщенных фракций выполнено на хроматографе AutoSystem XL фирмы Perkin Elmer с применением пламенно-ионизационного детектора (АШВ) и высокоэффективной кварцевой колонки длиной 25 м, с внутренним диаметром – 0,2 мм с 20 мм слоем фазы SE 30 (силиконовый эластомер высокой термостабильности), расход газа-носителя составлял 2 мл/мин. Температурная программа: изотермический режим 1 мин при начальной

температуре 60°C, линейное программирование 10°C/мин до температуры 280°C, изотермический режим 10 мин.

Полученные данные обрабатывались при помощи программы TotalChrom Navigator фирмы Perkin Elmer.

При исследовании различных объектов необходимо придерживаться одинаковой температурной программы для удобства расшифровки хроматограмм и сопоставления друг с другом, в таком случае, одни и те же углеводороды на разных хроматограммах будут выходить из колонки в то же время.

На рис. 11 приведена расшифрованная хроматограмма нефти Екатериновского месторождения после опыта по гидротермально-каталитическому превращению. На хроматограмме наблюдаются пики легких углеводородов состава C₉-C₁₇ с явным преобладанием среди них гомологов с четным числом атомов углерода и циклических углеводородов – гопанов. В таблицу 5 и рис. 12 – сведены результаты обработки хроматограммы и хроматографические показатели. При данной температурной программе углеводороды нормального строения выше C₁₆ сложно проидентифицировать, на хроматограмме наблюдается высокий нефтено-ароматический горб.

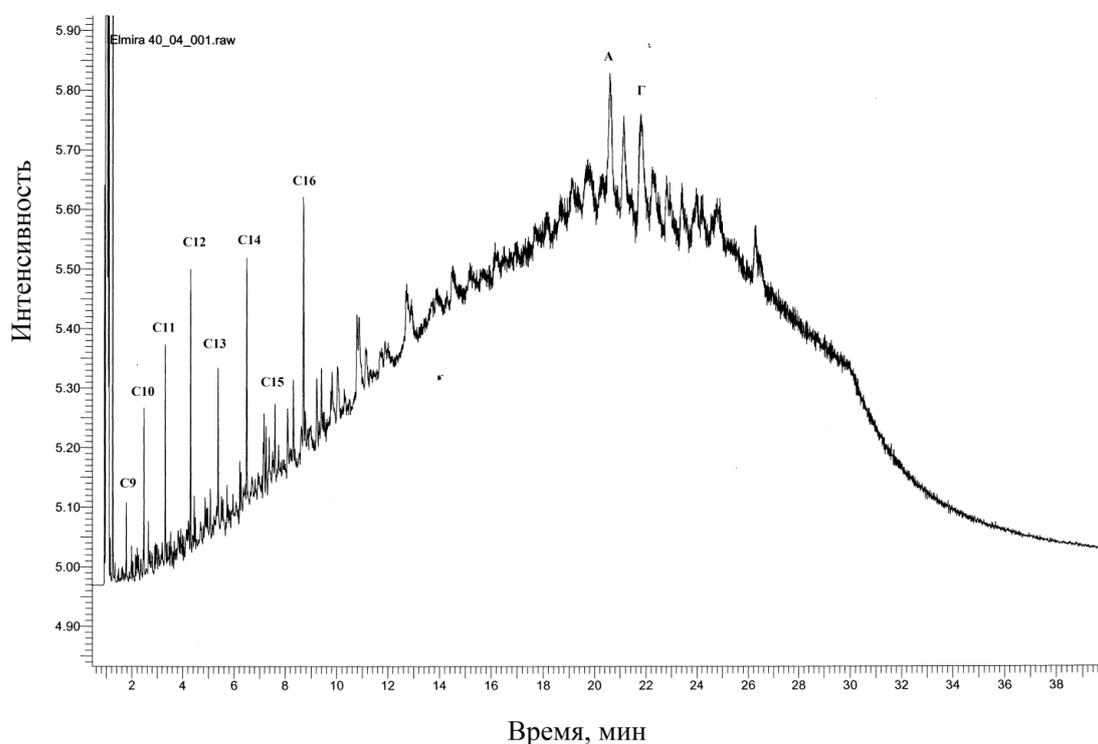


Рис. 11. Хроматограмма нефти Екатериновского месторождения после опыта по гидротермально-каталитическому превращению

П – пристан C₁₉; Ф – фитан C₂₀; А – адиантан C₂₉; Г – гопан C₃₀ [83-84]

Углеводородный состав екатериновской нефти
после термокаталитических превращений

C _{ат}	Продукт опыта			
	н-алканы		изопреноиды	
	h, мм	%	h, мм	%
C ₉	20	4,42		
C ₁₀	42	9,29		
C ₁₁	57	12,61		
C ₁₂	73	16,15		
C ₁₃	44	9,73		
C ₁₄	64	14,16		
C ₁₅	22	4,87		
C ₁₆	67	14,82		
C ₁₇	16	3,54		
C ₁₈	24	5,31		
C ₁₉			23	5,09
C ₂₀				
C ₂₁				

-...-...-

C ₅₀				
C ₅₁				
$A = \Sigma n - C_{11} - C_{14} / \Sigma n - C_{15} - C_{18}$		1,84		
$A' = \Sigma n - C_{16} - C_{22} / \Sigma n - C_{23} - C_{30}$				
Π / Φ				
$i - C_{13} - i - C_{18} / \Pi + \Phi$		0,00		
$\Pi / n - C_{17} H_{36}$		1,44		
$\Phi / n - C_{18} H_{38}$		0,00		
$K_i = \Pi + \Phi / n - C_{17} + n - C_{18}$		0,58		
$\Pi + \Phi / N_{\Phi}$				

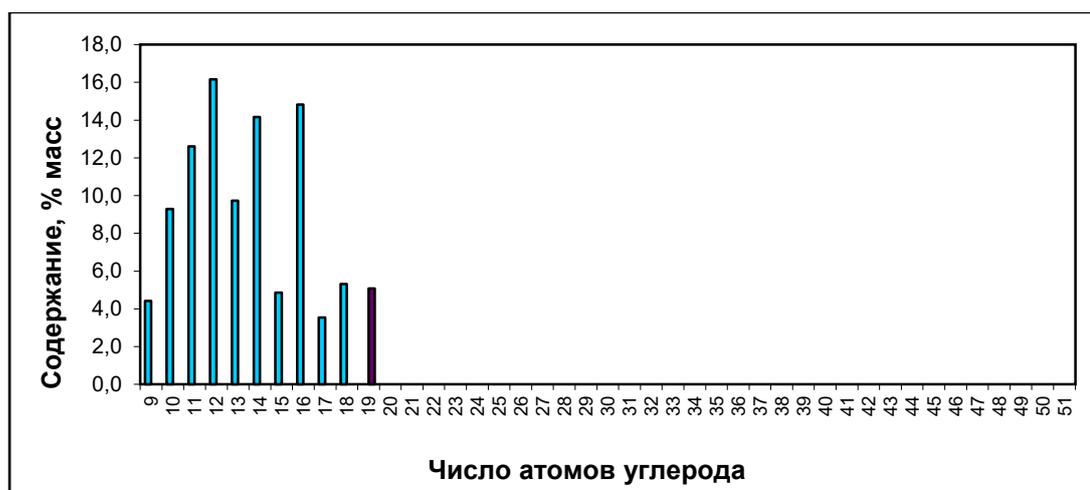


Рис. 12. Молекулярно-массовое распределение алканов в продукте термокаталитических превращений екатериновской нефти

Хотя исследуемый продукт – не нативная нефть, а продукт превращений, по преобладанию алканов нормального строения его можно отнести к химическому типу А¹ (рис. 13).

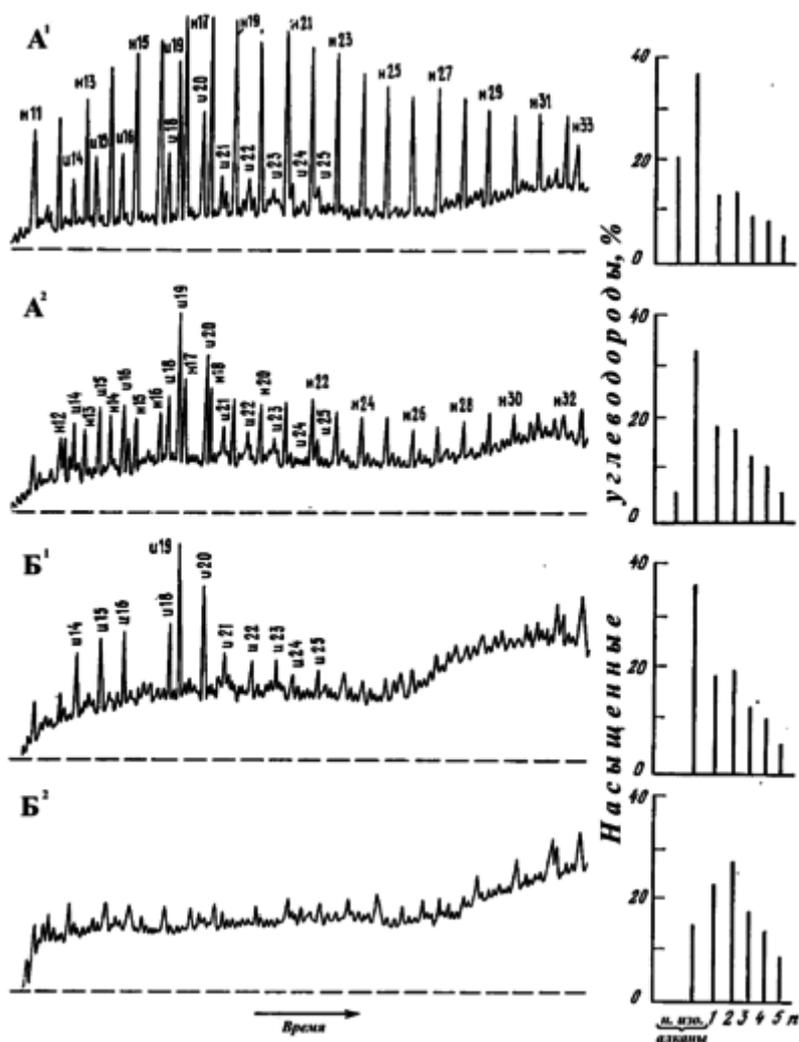


Рис. 13. Хроматограммы нефтей различных геохимических типов по Ал.А. Петрову [7]

Задание. Описание, расшифровка и интерпретация ГЖХ-хроматограмм нефтей и природных битумов различных месторождений. Необходимо проидентифицировать алканы прямоцепочного и изопреноидного строения, циклические углеводороды ряда гопана (при наличии). Методом внутренней нормализации определить молекулярный состав n-алканов состава C₈-C₃₀₊ исследуемых нефтей и экстрактов из битумонасыщенных пород (в зависимости от полученного задания). Результаты представить в виде гистограммы молекулярно-массового распределения (ММР) углеводородов. По характеру

ММР сделать вывод о принадлежности объекта исследования к химическому типу (A^1 , A^2 , B^1 , B^2 по Ал.А. Петрову [7]). Рассчитать следующие хроматографические показатели: $A = \frac{\sum n-C_{11}-n-C_{14}}{\sum n-C_{15}-n-C_{18}}$ и $A' = \frac{\sum n-C_{16}-n-C_{22}}{\sum n-C_{23}-n-C_{29}}$, характеризующие соотношение легких и тяжелых изопреноидных углеводов, показатель нечетности $K_{нч} = \frac{2n-C_{29}}{C_{28}+C_{30}}$, а также геохимические показатели пристан ($i-C_{19}$)/ фитан ($i-C_{20}$), пристан ($i-C_{19}$)/ $n-C_{17}$, фитан ($i-C_{20}$)/ $n-C_{18}$.

Литература

1. *Дияшев Р. Н.* Об оценках ресурсов запасов тяжелых нефтей и битумов на землях Татарстана / Р. Н. Дияшев // Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и комплексное освоение высоковязких нефтей и природных битумов: материалы Междунар. научно-практич. конф., 04-06 сентября, 2007. – Казань: ФЭН АН РТ, 2007. – С. 211-219.
2. *Успенский В. А.* Основы генетической классификации битумов / В. А. Успенский, О. А. Радченко, Е. А. Глебовская. – Л. : Недра, 1964. – 266 с.
3. *Прохоров А. М.* Большая советская энциклопедия в 30 т. Т.3 / под ред. А. М. Прохорова.– 3-е изд.– М.: Советская энциклопедия, 1970. – 590 с.
4. *Муратов В.Н.* Геология каустобиолитов/ В.Н. Муратов. – М. : Высш. Шк., 1970. –359 с.
5. ГОСТ Р 51858–2002 Нефть. Общие технические условия. – М. : Издательство стандартов, 2002. – 8 с.
6. *Klubov V. A.* A new scheme for the formation and classification of bitumens/ В. А. Klubov // Journal of Petroleum Geology. – 1993. – Vol. 16. – No. 3. – P. 335-344.
7. *Петров Ал. А.* Углеводороды нефти / Ал. А. Петров. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
8. Классификация запасов и прогнозных ресурсов нефти и горючих газов (утв. приказом МПР РФ от 1 ноября 2005 г. N 298) [Электронный ресурс] // Российская газета. – 2006. – 9 января. – Режим доступа: <http://www.rg.ru/2006/01/09/nefteresursy-site-dok.html>
9. *Мусин К. М.* Подходы к определению параметров сверхвязкой тяжелой нефти / К. М. Мусин, А. А. Гибадуллин, И. И. Ахмерханов // Материалы Междунар. научно-практич. конф. «Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение эффективности разведки и разработки месторождений». – Казань, 5-7 сентября 2012. – С. 265 – 259.
10. *Бахтизина Н. В.* Состояние и перспективы развития добычи и производства нетрадиционных нефтей / Н. В. Бахтизина // Научно-технический вестник ОАО «НК «РОСНЕФТЬ». – 2011. – № 3 (24). – С. 30-35
11. *Галиева А. М.* Состав и распределение полициклических нафтеновых углеводородов-биомаркеров в нефтях Ромашкинского месторождения : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.13 / Галиева Алсу Миннегаяновна. – Казань, 2008. – 158 с.

12. *Хисамов Р. С.* Подготовка к освоению месторождений природных битумов Республики Татарстан / Р. С. Хисамов, Н. С. Гатиятуллин, И. Е. Шаргородский // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 2. – С. 42-46.
13. *Каюкова Г. П.* Химия и геохимия пермских битумов Татарстана / Г. П. Каюкова, Г. В. Романов, Р. Х. Муслимов и др. – М.: Наука, 1999. – 304 с.
14. *Сахабутдинов Р. З.* Развитие технологий подготовки и использования природных битумов месторождений Татарстана / Р. З. Сахабутдинов, Ф. Р. Губайдулин, Т. Ф. Космачева и др. // Нефтяное хозяйство. – 2007. – № 7. – С. 94-97.
15. *Мановян А. К.* Технология переработки природных энергоносителей / А. К. Мановян. – М.: Химия, Колосс, 2004. – 465 с.
16. *Каюкова Г. П.* Технологические качества природных битумов Татарстана в зависимости от химических и геохимических характеристик их состава / Г. П. Каюкова, А. М. Киямова, Г. В. Романов и др. // Нефтяное хозяйство. – 2008. – № 1. – С. 22-27.
17. *Каюкова Г. П.* Превращение природных битумов при гидротермальных процессах / Г. П. Каюкова, А. М. Киямова, А. М. Миннегалиева и др. // Нефтяное хозяйство. – 2007. – № 2. – С. 105-109.
18. *Ахметов С. А.* Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов / С. А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 627 с.
19. *Suzuki T.* Chemical structure of tar-sand bitumens by ^{13}C and ^1H n.m.r. spectroscopic methods / T. Suzuki, M. Itoh, Y. Takegami et al. // Fuel. – 1982. – Vol. 61. – P. 402-410.
20. *Богомолов А. И.* Химия нефти и газа: учебное пособие для ВУЗов / А. И. Богомолов, А. А. Гайле, В. В. Громова и др. – 3-е изд., доп. и испр. – СПб: Химия, 1995. – 448 с.
21. *Соболева Е. В.* Состав хемофоссилий – геолого-геохимическая история нефти / Е. В. Соболева // Вестник московского университета. Серия 4. Геология. – 2003. – № 2. – С. 29-37.
22. *Гордадзе Г. Н.* Прикладная органическая геохимия / Г. Н. Гордадзе, М. В. Гируц // Территория нефтегаз. – 2010. – № 3. – С. 96-102.
23. *Поконова Ю. В.* Химия нефти / Ю. В. Поконова, А. А. Гайле, В. Г. Спиркин и др. под ред. З. И. Сюняева. – Л.: Химия, 1984. – 360 с.
24. *Антипенко В. Р.* К вопросу о природе Ивановского асфальтита Оренбургской области / В. Р. Антипенко, О. А. Голубина, И. В. Гончаров и др. // Известия томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 2. – С. 43-48.

25. Антипенко В. Р. Состав летучих продуктов флэш-пиролиза природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов / В. Р. Антипенко, В. Н. Меленевский // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 6. – С. 403-412.
26. Гируц М. В. Дифференциация нефтей и конденсатов по распределению насыщенных углеводородов. Сообщение 1. Типы нефтей, определяемые газожидкостной хроматографией / М. В. Гируц, Г. Н. Гордадзе // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 4. – С. 243-253.
27. Гордадзе Г. Н. Об источниках нефтей на северо-востоке Татарстана / Г. Н. Гордадзе, В. И. Тихомиров // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – № 6. – С. 422-431.
28. Окунова Т. В. Биометки нефтей Калмыкии / Т. В. Окунова, Ч. М. Бадмаев, М. В. Гируц и др. // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50. – № 2. – С. 99-106.
29. Гордадзе Г. Н. Геохимическая типизация газоконденсатов нижнемеловых пластов Ямбургского месторождения Западной Сибири / Г. Н. Гордадзе, В. А. Чахмахчев, В. И. Тихомиров // Нефтехимия. – 2004. – Т. 44. – № 3. – С. 171-179.
30. Окунова Т. В. К вопросу образования углеводородов-биомаркеров нефти из возможных кислородсодержащих предшественников / Т. В. Окунова, М. В. Гируц, О. Г. Эрдниева и др. // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 3. – С. 225-235.
31. Окунова Т. В. Сравнительная характеристика распределения углеводородов-биомаркеров в продуктах химических превращений кислородсодержащих предшественников нефти / Т. В. Окунова, М. В. Гируц, О. Г. Эрдниева, и др. // Химия твердого топлива. – 2010. – № 5. – С. 65-76.
32. Каширцев В. А. Биомаркеры в нефтях восточных районов Сибирской платформы как индикаторы условий формирования нефтепроизводивших отложений / В. А. Каширцев, А. Э. Конторович, Р. П. Филп и др. // Геология и геофизика. – 1999. – Т. 40. – № 11. – С. 1700-1710.
33. Рябов В. Д. Химия нефти и газа / В. Д. Рябов. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Техника, ГУМА Групп, 2004. – 288с.
34. Гордадзе Г. Н. Синтез углеводородов ряда адамантана и диамантана путем высокотемпературного крекинга высокомолекулярных n-алканов / Г. Н. Гордадзе, М. В. Гируц // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 6. – С. 412-417.
35. Гируц М. В. Идентификация триамтанов в нефтях / М. В. Гируц, Ч. М. Бадмаев, О. Г. Эрдниева и др. // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 2. – С. 83-85.

36. *Гордадзе Г. Н.* Геохимия углеводородов каркасного строения (обзор) / Г. Н. Гордадзе // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 4. – С. 243-255.
37. *Антипенко В. Р.* Состав масляной фракции асфальтита Ивановского месторождения Оренбургской области / В. Р. Антипенко, И. В. Гончаров // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51. – № 5. – С. 330-336.
38. *Алексеев А. Г.* Хромато-масс-спектрометрическое определение триароматических стероидов в нефтях и горючих сланцах Алданской антеклизы (Сибирская платформа) / А. Г. Алексеев, И. К. Иванова, О. Н. Чалая и др. // Наука и образование. – 2005. – Т. 40. – № 4. – С. 44-47.
39. *Головко Ю. А.* Насыщенные углеводороды нефтей Ульяновской области и восков, выделенных из них / Ю. А. Головко, Г. С. Певнева, А. К. Головко // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50. – № 3. – С. 194-201.
40. *Гордадзе Г. Н.* Органическая геохимия углеводородов. / Г. Н. Гордадзе, М. В. Гируц, В. Н. Кошелев. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2012. – Кн. 1. – 392 с.
41. *Антипенко В. Р.* Термические превращения высокосернистого природного асфальтита. Геохимические и технологические аспекты / В. Р. Антипенко. – Новосибирск: Наука, 2013. – 184 с.
42. *Меленевский В. Н.* Биомаркеры в продуктах пиролиза асфальтенов древних нефтей восточной Сибири – индикаторы условий формирования нефтематеринских отложений / В. Н. Меленевский, А. Э. Конторович, В. А. Каширцев и др. // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 4. – С. 292-299.
43. *Seifert W. K.* Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils / W. K. Seifert, J. M. Moldowan // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1979. – Vol. 43. – P. 111-126.
44. *Лившиц С. Х.* Механизм образования нефти в сверхкритическом потоке глубинных флюидов / С. Х. Лившиц // Известия Российской академии наук. – 2009. – Т. 70. – № 3. – С. 261-265.
45. *Trejo F.* Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes / F. Trejo, G. Centeno, J. Ancheyta // *Fuel*. – 2004. – Vol. 83. – No. 16. – С. 2169–2175.
46. *Miller J. T.* Subfractionation and Characterization of Mayan Asphaltene / J. T. Miller, R. B. Fisher, P. Thiagarajan et al. // *Energy & Fuels*. – 1998. – Vol. 12. – No. 6. – P. 1290-1298.
47. *Абдрафикова И. М.* Фракционный состав асфальтенов из природных битумов пермских отложений Татарстана / И. М. Абдрафикова, Г. П. Каюкова, И. И. Вандюкова и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 3. – С. 180-186.

48. *Durand E.* Effect of chemical composition on asphaltene aggregation / E. Durand, M. Clemancey, J.-M. Lancelin et al. // *Energy & Fuels*. – 2010. – Vol. 24. – No. 2. – P. 1051-1062.

49. *Perez-Hernandez R.* Microstructural study of asphaltene precipitated with methylene chloride and n-hexane / R. Perez-Hernandez, D. Mendoza-Anaya, G. Mondragon-Galicia et al. // *Fuel*. – 2003. – Vol. 82. – No. 8. – P. 977–982.

50. *Zhao S.* Solid contents, properties and molecular structures of asphaltene from different oilsands / S. Zhao, L. S. Kotlyar, B. Sparks et al. // *Fuel*. – 2001. – Vol. 80. – No. 13. – P. 1907-1914.

51. *Ганеева, Ю. М.* Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // *Успехи химии*. – 2011. – № 80. – С. 1034-1050.

52. *Mullins O. C.* Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model / O. C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier et al. // *Energy Fuels*. – 2012. – Vol. 26. – No. 7. – P. 3986–4003.

53. *Лурье М. А.* Генетические аспекты нефтегазообразования, серосодержание и металлоносность нефтей / М. А. Лурье, Ф. К. Шмидт // *Доклады академии наук*. – 2009. – Т. 424. – № 4. – С. 534-537.

54. *Седых Э. М.* Определение никеля и ванадия в сырых нефтях методами ЭТААС и АЭС-ИСП после автоклавной минерализации / Э. М. Седых, Л. Н. Банных, Г. С. Коробейник и др. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2010. – Т. 76. – № 4. – С. 4-7.

55. *Хохлова И. В.* Исследование возможностей использования рентгенофлуоресцентного метода для определения химического состава сульфидных руд / И. В. Хохлова, Т. Г. Кузьмина, И. А. Рощина и др. // *Аналитика и контроль*. – 2012. – Т 16. – № 4. – С. 425-431.

56. *Гибадуллин А. А.* Содержание ванадия и никеля в нефтях Татарстана и перспективы их промышленного освоения / А. А. Гибадуллин // *Материалы научной конф. «Нетрадиционные коллекторы нефти, газа и природных битумов. Проблемы их освоения»*. – Казань: Изд. Казанск. Ун-та, 2005. – С. 69-71.

57. *Лаптев А. Б.* Методы и агрегаты для магнитогидродинамической обработки водонефтяных сред : автореф. дисс. ... доктора тех. Наук : 05.02.13 / Лаптев Анатолий Борисович. – Уфа, 2007. – 48 с.

58. *Проскуряков В. А.* Химия нефти и газа: учебное пособие для вузов / под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина. – Л.: Химия, 1981. – 359 с.

59. Поконова Ю. В. Химия высокомолекулярных соединений нефти / Ю. В. Поконова. – Л.: Изд-во Ленингр. Ун-та, 1980. – 172 с.
60. Mullins O. C. The modified Yen model / O. C. Mullins // *Energy Fuels*. – 2010. – Vol. 24. – No. 4. – P. 2179-2207.
61. Mullins O. C. The colloidal structure of crude oil and the structure of oil reservoirs / O. C. Mullins, S. S. Betancourt, M. E. Cribbs et al. // *Energy & Fuels*. – 2007. – Vol. 21. – No. 5. – P. 2785-2794.
62. Reynolds J. G. Understanding metals in fossil fuels: a perspective of contributions by T. F. Yen / J. G. Reynolds // *Asphaltenes and asphalts*, Vol. 2. – Amsterdam, the Netherlands: Elsevier Scientific Publishing, 2000. – P. 29-57.
63. Акбарзаде К. Асфальтены: проблемы и перспективы / К. Акбарзаде, А. Хамами, А. Харат и др. // *Нефтегазовое обозрение*. – Лето, 2007. – С. 28-53.
64. Groenzin H. Asphaltene molecular size and structure / H. Groenzin, O. C. Mullins // *The journal of physical chemistry. A*. – 1999. – Vol. 103. – No. 50. – P. 11237-11245.
65. Groenzin H. Molecular sizes of asphaltenes from different origin / H. Groenzin, O. C. Mullins // *Energy Fuels*. – 2000. – Vol. 14. – P. 677-
66. Groenzin H. Asphaltene molecular size and weight by time-resolved fluorescence depolarization // H. Groenzin, O. C. Mullins // *Asphaltenes, heavy oils and petroleomics*. – O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, A. G. Marshall. – Eds.; Springer: New York, 2007. – Chapter 2.
67. Евдокимов И. Н. Коллоидные наносистемы в нефтяных средах / И. Н. Евдокимов, Н. Ю. Елисеев, А. Д. Уланцев // *Наука и технология углеводородов*. – 2001. – № 1. – С. 55-59.
68. Acevedo S. Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure/ S. Acevedo, A. Castro, J.G. Negrin et al. // *Energy & Fuels*. – 2007. – Vol. 21. – P. 2165-2175
69. Trejo F. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes / F. Trejo, M. S. Rana, J. Ancheyta // *Catalysis today*. – 2010. – Vol. 150. – No. 3-4. – P. 272-278.
70. Wang J. A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes / J. Wang, E.J. Anthony // *Chemical Engineering Science*. – 2003. – Vol. 58. – No. 1. – P. 157–162.
71. Каюкова Г.П. Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах / Г.П. Каюкова, С.М. Петров, Б.В. Успенский. – М.: ГЕОС, 2014. – 342 с.

72. *Евдокимов И. Н.* Применение УФ-видимой абсорбционной спектроскопии для описания природных нефтей [Электронный ресурс] / И. Н. Евдокимов, А. П. Лосев // Нефтегазовое дело. – режим доступа: http://www.ogbus.ru/authors/Evdokimov/Evdokimov_1.pdf 20.03.07.

73. *Евдокимов И. Н.* Возможности оптических методов исследований в системах контроля разработки нефтяных месторождений: монография / И. Н. Евдокимов. – М.: Изд-во «НЕФТЬ и ГАЗ», 2007. – 228 с.

74. *Сюняев З. И.* Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев – М.: Химия, 1990. – 224 с.

75. *Сюняев З. И.* Нефтяной углерод / З. И. Сюняев. – М.: Химия, 1980.- 272 с.

76. *Сергиенко С. Р.* Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти / С. Р. Сергиенко, Б. А. Таимова, Е. И. Талалаев. – М.: Наука, 1979. - 273 с.

77. *Насиров Р. Н.* Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия / Р. Н. Насиров. – М.: Недра, 1993. – 123 с.

78. *Антипенко В. Р.* Технологические и геохимические аспекты гидротермального превращения природного асфальтита / В. Р. Антипенко, О. А. Голубина // Химия нефти и газа: материалы VI Междунар. конф. – Томск: Институт оптики атмосферы СО РАН, 2006. – Т. 1. – С. 52-55.

79. *Царев Н.И.* Практическая газовая хроматография: Учебно-методическое пособие для студентов химического факультета по спецкурсу «Газохроматографические методы анализа» / Н.И. Царев, В.И. Царев, И.Б. Катраков – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. – 156 с.

80. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 1. Химические методы анализа / Под ред. проф. А.А. Ищенко. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2019. — 456 с.

81. Современные методы исследования нефтей, справочно-методическое пособие / Под ред. А.И. Богомолова, М. Б. Темяно, Л. И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.

82. *Шаповалова Е. Н.* Хроматографические методы анализа: методическое пособие для специального курса / Е. Н. Шаповалова, А. В. Пирогов. – М., 2007. – 109 с.

83. *Каюкова Г.П.* Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах / Г.П. Каюкова, С.М. Петров, Б.В. Успенский. – М.: ГЕОС, 2014. – 343 с.

84. *Абдрафикова И.М.* Исследование процессов облагораживания тяжелых нефтей в пласте на основании изменений их состава и физико-

химических свойств / И.М. Абдрафикова, Г.П. Каюкова, С.М. Петров и др. // Материалы Междунар. науч.-практич. конференции «Проблемы повышения эффективности разработки нефтяных месторождений на поздней стадии», 4-6 сентября, Казань, 2013. - С. 16