

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования**

**КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Кафедра химии нефти

Е. Е. Барская, Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
по выполнению лабораторных работ
для бакалавров направления 05.03.01 «Геология» по
курсу «Геохимия нефти»**

Казань – 2021

УДК
ББК

*Печатается по решению учебно-методической комиссии
Института геологии и нефтегазовых технологий
Протокол № 5 от 18.03.2021 г.*

*Заседания кафедры химии нефти
Протокол № 3 от 12.03.2021 г.*

Рецензенты:

доктор геолого-минералогических наук,
профессор кафедры геологии нефти и газа имени акад. А.А. Трофимука КФУ
Р.З. Мухаметшин

Барская Е.Е., Охотникова Е.С., Ганеева Ю.М.
УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ по выполнению лабораторных работ для бакалавров направления 05.03.01 «Геология» по курсу «Геохимия нефти»/ Е.Е. Барская, Е.С. Охотникова, Ю.М. Ганеева. – Казань: Казан. ун-т, 2021. – 37 с.: рис. 13

Учебно-методическое пособие составлено для бакалавров направления 05.03.01 «Геология». Описанный в пособии комплекс лабораторных работ позволяет освоить основные методики исследования химического состава органического вещества осадочных пород и служит основой для выполнения курсовых и выпускных квалификационных работ.

© Барская Е.Е., Охотникова Е.С., Ганеева Ю.М. 2021
© Казанский университет, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	4
Лабораторная работа №1: «Определение содержания растворимого органического вещества в породе методом экстракции в аппарате Сокслета»	5
Лабораторная работа № 2: «Изучение углеводородного состава растворимого органического вещества (битумоида) методом газовой хроматографии. Расчет геохимических показателей (определение типа ОВ, степени биodeградации и.т.д.)»	12
Лабораторная работа № 3: «Определение содержания асфальтенов в битумоиде «холодным» способом Гольде»	20
Лабораторная работа № 4: «Определение содержания в групповом составе битумоида масел и смол методом жидкостной адсорбционной хроматографии»	26
Лабораторная работа № 5: «Определение содержания парафиновых и ароматических углеводородов в составе масляной фракции битумоида»	32
Список литературы	37

Введение

Курс «Геохимия нефти» изучается бакалаврами 4-го года обучения направления 05.03.01 «Геология» и осваивается в 7 и 8 семестрах. Практическая часть курса «Геохимия нефти» предусматривает выполнение бакалаврами лабораторных работ. В данном пособии описаны методики извлечения ОВ осадочных пород, а также определения состава растворимого ОВ и нефти, рассмотрены параметры состава ОВ и нефти, характеризующие их генетический и геохимический тип, условия осадконакопления и зрелость. Цель занятий - ознакомление обучающихся с основами геохимии нефти и газа и создание необходимой базы знаний и навыков для написания курсовых и выпускных квалификационных работ.

По окончании курса «Геохимия нефти» студенты будут обладать следующими компетенциями: 1) самостоятельно выделять растворимое органическое вещество (битумоиды) из пород и изучать его химический состав; 2) интерпретировать геохимические данные и определять тип органического вещества; 3) применять полученные знания и навыки для решения различных геохимических задач, связанных с выявлением закономерностей формирования состава органического вещества пород, а также для прогноза и поисков месторождений полезных ископаемых.

При разработке учебного пособия авторы опирались на свой многолетний практический опыт работы с образцами нефте- и битумсодержащих пород на кафедре химии нефти (базовой) Казанского (Приволжского) федерального университета.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

Определение содержания растворимого органического вещества в породе методом экстракции в аппарате Сокслета

ТЕОРИЯ

Органическое вещество (ОВ) представляет собой смесь органических соединений, возникших в результате жизнедеятельности живых организмов. ОВ содержит структуры, унаследованные от углеводов, белков и липидов, при термокаталитическом преобразовании которых образуется весь спектр углеводородов нефти. В составе ОВ пород выделяют три группы веществ, относительное содержание которых дает представление о его природе:

- 1) битумоиды - вещества, которые можно извлечь из породы такими растворителями как хлороформом, бензол, спирт и др.;
- 2) гуминовые кислоты – вещества, которые растворяются в водных растворах щелочей и осаждаются из щелочных вытяжек разбавленными кислотами;
- 3) кероген - нерастворимое органическое вещество (НОВ), остающееся в породе после извлечение первых двух групп ОВ.

Наиболее используемой в геохимии характеристикой состава ОВ является степень битуминизации. Этот коэффициент характеризует долю растворимого ОВ в породе – долю битумоида. По-другому степень битуминизации также называется битумоидный коэффициент, который рассчитывается по формуле:

$$\beta(\text{мг/г}) = (\text{ХБ} \cdot 1000 / \text{C}_{\text{орг}}),$$

где ХБ – содержание битумоида, растворимого в хлороформе; $\text{C}_{\text{орг}}$ - содержанию общего органического углерода в породе.

Величина битумоидного коэффициента (β) может быть использована для отнесения ОВ к син- и эпигенетичному типу. Поскольку с увеличением дисперсности ОВ доля битуминозных компонентов в нем растет (закономерность Успенского-Вассоевича), то соблюдение этой закономерности - надежный показатель сингенетичности битумоидов, в противном случае, а

также при значениях $\beta > 200$ мг/г, битумоиды можно отнести эпигенетическому типу.

Для извлечения битумоида из породы применяют метод экстракции. **Экстракция** (от позднелат. *extractio* — извлечение) — перевод вещества из одной фазы (твердой или жидкой), в которой оно растворено, суспендировано или адсорбировано, в другую жидкую фазу. Процесс проводят с помощью избирательных растворителей - *экстрагентов*.

Экстракцию условно можно разделить на три последовательных физико-химических процесса: смешение/взаимодействие экстрагента и разделяемой смеси веществ, сопровождающееся переходом экстрагируемого вещества из смеси в фазу экстрагента; разделение двух образовавшихся фаз; удаление экстрагента из обеих фаз. В результате экстракции получают *экстракт* - раствор извлекаемого вещества в экстрагенте, - и *рафинат* - остаток исходного раствора или твердого вещества.

В случае выделения битумоида из породы экстракция проводится в системе «твердое тело-жидкость». Для более быстрого и для быстрого и полного извлечения вещества из породы необходимо увеличить скорость перехода вещества из твердой фазы в жидкую. Повышение эффективности экстракции достигается путем:

- измельчения и перемешивания твердый материал с целью увеличения поверхности соприкосновения фаз;
- увеличения количества экстрагента и частой заменой его порций для создания большей разности концентраций;
- повышения температуры и увеличения время экстрагирования.

Для эффективной экстракции экстрагент должен соответствовать ряду требований. Экстрагент должен иметь малую вязкость, хорошо проникать в пористую среду породы; должен хорошо взаимодействовать (растворять) с извлекаемыми веществами и не взаимодействовать (или плохо растворять) примесные вещества. Кроме того, необходимо, чтобы температура кипения экстрагента была ниже 100 °С. При использовании в качестве экстрагентов растворителей с высокой температурой кипения есть вероятность потери легкой части ОВ в процессе удаления растворителя из экстракта. Также в пористой среде осадочной породы могут находиться молекулы воды, которые в процессе экстракции породы высококипящими растворителями в результате вторичной перегонки могут перейти в состав битумоида.

В качестве экстрагентов органического вещества осадочных пород могут быть применены следующие растворители: четыреххлористый углерод ($t_{\text{кип.}} = 76,6 \text{ } ^\circ\text{C}$), хлороформ ($t_{\text{кип.}} = 61,2 \text{ } ^\circ\text{C}$), бензол ($t_{\text{кип.}} = 80 \text{ } ^\circ\text{C}$), этиловый или изопропиловый спирты ($t_{\text{кип.}} = 78,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ и $82,4 \text{ } ^\circ\text{C}$, соответственно). Иногда экстрагирование проводят несколькими растворителями последовательно или в смеси. Для извлечения битумоида из породы используют экстрактор Сокслета (рис. 1). По стандартной схеме в ОВ определяют содержание:

- битумоида А при экстракции хлороформом, обеспечивающим извлечение более нейтральных битумоидных компонентов;
- дополнительного спиртобензольного битумоида А экстракцией спирто-бензольной смесью, как составную часть битумоида С.
- битумоида С, который экстрагируют из породы спирто- после удаления битумоида А и последующей обработки остатка разбавленной соляной кислотой.

Хлороформенный битумоид (ХБ) по составу отличается от спирто-бензольного битумоида (СББ). ХБ содержит углеводороды (масляная фракция) и гетероатомные компоненты органического вещества. В составе СББ большую долю составляют кислые компоненты – смолы и кислоты. Элементный состав ХБ отличается от нефти меньшим содержанием углерода и водорода ($\text{C} = 73\text{-}82 \text{ } \%$, $\text{H} = 8\text{-}11 \text{ } \%$) и большим содержанием гетероэлементов $\Sigma(\text{O} + \text{N} + \text{S}) = 7\text{-}20 \text{ } \%$.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цель работы: Освоить методику извлечения органического вещества из осадочных пород.

Задачи: Извлечь битумоид из породы и определить его содержание.

Исходные материалы:

- образец породы с высоким содержанием органического вещества.

Химическая посуда и принадлежности:

- ступка и пестик;
- пинцет, шпатель;
- фильтровальная бумага;
- мерный цилиндр;
- колба круглодонная на 500 мл;
- колба плоскодонная на 250 мл;

- экстрактор Сокслета на 100 мл;
- насадка Вюрца;
- аллонж с отводом;
- обратный холодильник;
- прямой холодильник;
- колба-приемник;
- стакан.

Реактивы:

- хлороформ CHCl_3 (х.ч.) 50 мл;
- бензол C_6H_6 (х.ч.) 50 мл;
- изопропиловый спирт $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (х.ч.) 50 мл.

Оборудование:

- электрическая плитка закрытого типа;
- аналитические весы.

Описание установки

Прибор Сокслета (рис. 1) состоит из стеклянной круглодонной колбы (1) экстрактора (2) с сифонной трубкой (3) и обратного холодильника (5). В холодильнике должна циркулировать холодная вода, для этого нижний отвод холодильника подсоединяют к водопроводу, верхний к - канализации. В колбу наливают растворитель (6), в экстрактор помещают патрон из фильтровальной бумаги, заполненный образцом породы (4). Растворитель в колбе подогревают электрической плиткой закрытого типа.

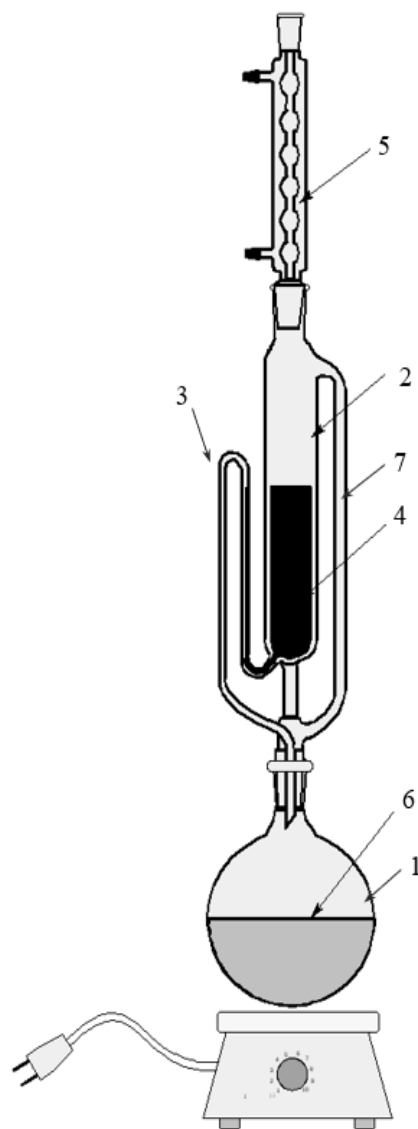


Рис. 1. Прибор Сокслета для экстрагирования образцов

Принцип работы установки. В колбе 1 растворитель 6 нагревается до температуры кипения, его пары поднимаются по трубке 7 экстрактора 2 в холодильник 5. В холодильнике пары растворителя конденсируются и стекают в экстрактор. В экстракторе компоненты битумоида, содержащегося в образце 4, растворяются в поступающем сверху конденсате экстрагента (растворителя). Уровень сконденсированного растворителя и экстрагированного из образца породы битумоида постепенно поднимается,

наполняя экстрактор, и при достижении уровня верха сифонной трубки 3 экстракт стекает обратно в колбу 1 (по принципу сообщающихся сосудов). Первый цикл экстрагирования считается законченным, когда весь растворитель из экстрактора перетечет в колбу 1. Затем цикл накопления и стока повторяется снова. В начале экстракции образца растворитель в экстракторе, особенно его нижние слои, имеет темную окраску. Постепенно новые порции экстрагирующего раствора становятся светлее. Процесс экстракции можно считать завершенным, когда новые порции растворителя в экстракторе остаются прозрачными. Отсутствие окраски можно проверить фильтровальной бумагой. После завершения экстракции установку разбирают, колбу 1 с полученным экстрактом упаривают и сушат.

Порядок работы:

1. Взять образец породы, очистить его от посторонних примесей, измельчить в ступке при помощи пестика.
2. Вырезать из фильтровальной бумаги прямоугольник для изготовления патрона, взвесить его на аналитических весах.
3. На аналитических весах взвесить навеску породы (50-100 г), поместить ее в патрон из фильтровальной бумаги и перевязать нитью.
4. Приготовить растворитель для экстракции: 50 мл CHCl_3 + 50 мл C_6H_6 + 50 мл $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$.
5. Взвесить пустую круглодонную колбу на 500 мл. Собрать прибор Сокслета, как показано на рисунке 1. В колбу налить растворитель и бросить кипелки. Патрон с образцом поместить в экстрактор. Надеть холодильник.
6. Открыть кран доступа воды в холодильник.
7. Включить плитку. После того как растворитель начнет закипать, начнется циклически повторяющийся процесс набора-слива растворителя из экстрактора.
8. По окончании всего процесса отключить нагреватель, дать прибору остыть.
9. Разобрать прибор, вынуть патрон из экстрактора и положить его в стакан для просушки.
10. Из колбы отогнать растворитель, для этого собрать прибор для перегонки, как показано на рисунке 2.

11. После окончания перегонки дать прибору остыть, после остывания прибор разобрать, снять колбу, вынуть и промыть чистым растворителем кипелки (в колбу). Кипелки выбросить.
12. Высушить экстракт.
13. Взвесить высушенный экстракт на весах.
14. Вымыть за собой посуду.
15. Оформить результаты лабораторной работы.

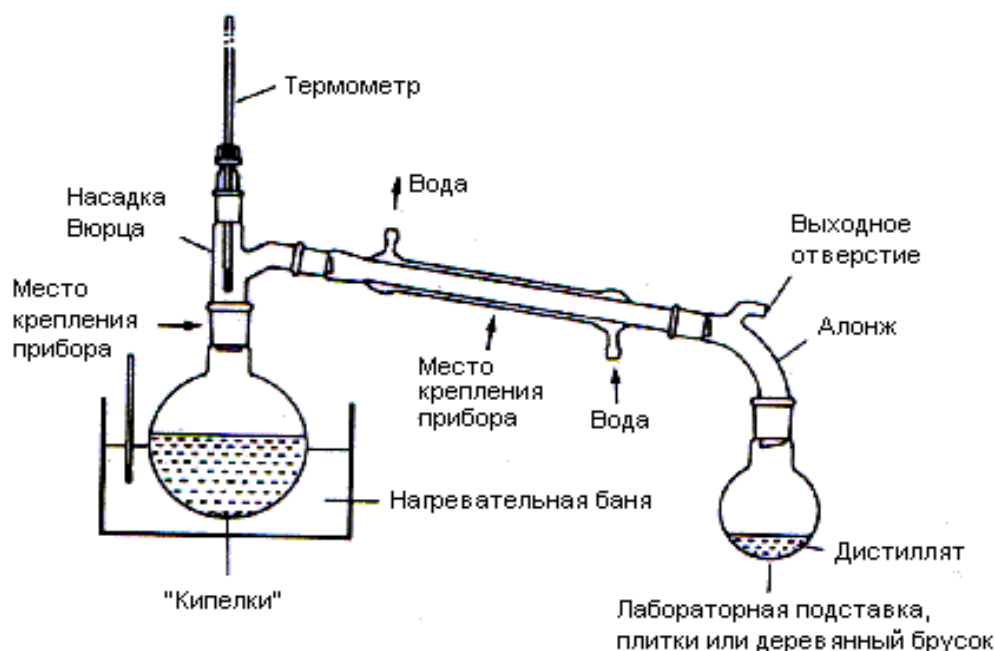


Рис. 2. Прибор для простой перегонки

Оформление результатов

Все измеренные величины заносятся в таблицу:

Наименование величины	Обозначение	Результат, г
Масса фильтра	$M_{\text{ф}}$	
Масса фильтра с породой	M_1	
Масса породы	$M_{\text{породы}}$	
Масса колбы	m_0	
Масса колбы с высушенным экстрактом	m_1	
Масса экстракта	$m_{\text{экстракта}}$	
Содержание битумоидов в породе		

Относительное содержание битумоидов в породе рассчитывают по формуле:

$$\frac{m_{\text{экстракта}}}{M_{\text{породы}}} \cdot 100 = \frac{(m_1 - m_0)}{(M_1 - M_{\phi})} \cdot 100\%$$

Требования техники безопасности

- Заполнение колбы растворителем производить при включенной принудительной вентиляции.
- Колбу заполнять растворителем не более, чем на 2/3.
- Воду в холодильник следует подавать перед включением нагревательных элементов печи.
- Установки для перегонки растворителей собирать по принципу «голова к голове» или «хвост к хвосту».
- Обязательно проверить наличие в колбе кипелок.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какова цель экстрагирования кернов?
2. В каком виде керн загружается в аппарат Сокслета и почему?
3. Каким требованиям должны соответствовать жидкости, используемые в качестве экстрагентов в аппаратах Сокслета?
4. Какова технология процесса экстрагирования?
5. Каковы требования техники безопасного ведения работ?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

Изучение углеводородного состава растворимого органического вещества (битумоида) методом газовой хроматографии. Расчет геохимических показателей (определение типа ОВ, степени биodeградации)

ТЕОРИЯ

Органическое вещество (ОВ) осадочных пород представляет собой смесь соединений разнообразной природы с преобладанием углеводов. В его составе содержатся углеводороды метанового (C_nH_{2n+2}), нафтенового (C_nH_{2n}), ароматического (C_nH_{2n-6}) рядов, смешанные УВ, а также гетероатомные компоненты. По содержанию и химической структуре углеводов разных типов в составе органического вещества, оно может быть отнесено к разным генетическим и геохимическим типам.

Извлекаемые битумоиды включают хемофоссилии, которые могут быть использованы для определения происхождения ОВ и его зрелости. *Хемофоссилии* (от др.-греч. *χημία* – химия и лат. *fossilis* – ископаемый) – это соединения, представленные биомолекулами растительного или животного происхождения, которые попали в осадок малоизмененными. Наиболее важными группами хемофоссилий в ОВ ископаемых осадков и нефтях являются биомаркерные углеводороды, представленные на рис.3.

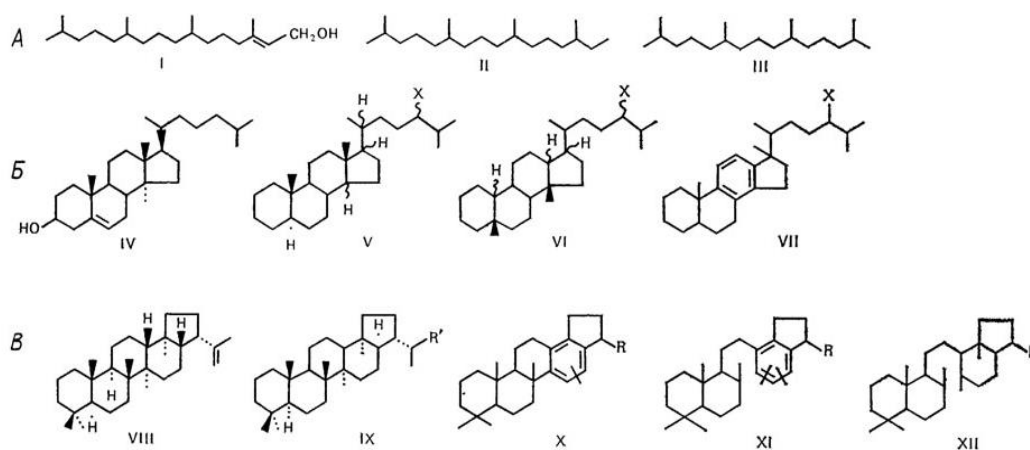


Рис. 3. Структура хемофоссилий битумоидов и соединений из ряда липидов и липоидов живых организмов, с которыми они связаны (по Ал. А. Петрову): **A** - фитол (I) и найденные в нефти фитан (II) и пристан (III); **Б** - холестерин (IV) и найденные в нефти стераны (V-VII); **В** - 17 α H, 21 β H-гопен - 22 (29) (VIII) и найденные в нефти 17 α H, 21 β H-гопаны (IX) и моноароматические гопаны и секогопаны (X- XII)

По молекулярно-массовому распределению нормальных и изопреноидных алканов, а также по соотношению содержания отдельных УВ можно определить генезис ОВ. Если источником нефти служило преимущественно морское планктоногенное вещество, то в ее составе будет увеличена доля изопреноидных углеводородов, концентрация н-алканов снижена, при этом доля низкомолекулярных н-алканов (с числом атомов углерода $C < 24$) выше, чем высокомолекулярных ($C > 24$), и в высокомолекулярной области преобладают н-алканы с четным числом атомов углерода. Если же нефть была образована из наземных организмов (высших растений), то в ее составе будет меньше изопреноидных алканов по сравнению с н-алканами, в составе которых будут преобладать высокомолекулярные н-алканы ($C > 24$) особенно с нечетным числом атомов углерода. Бимодальное распределение н-алканов свидетельствует о смешанном типе исходного ОВ (рис. 4).

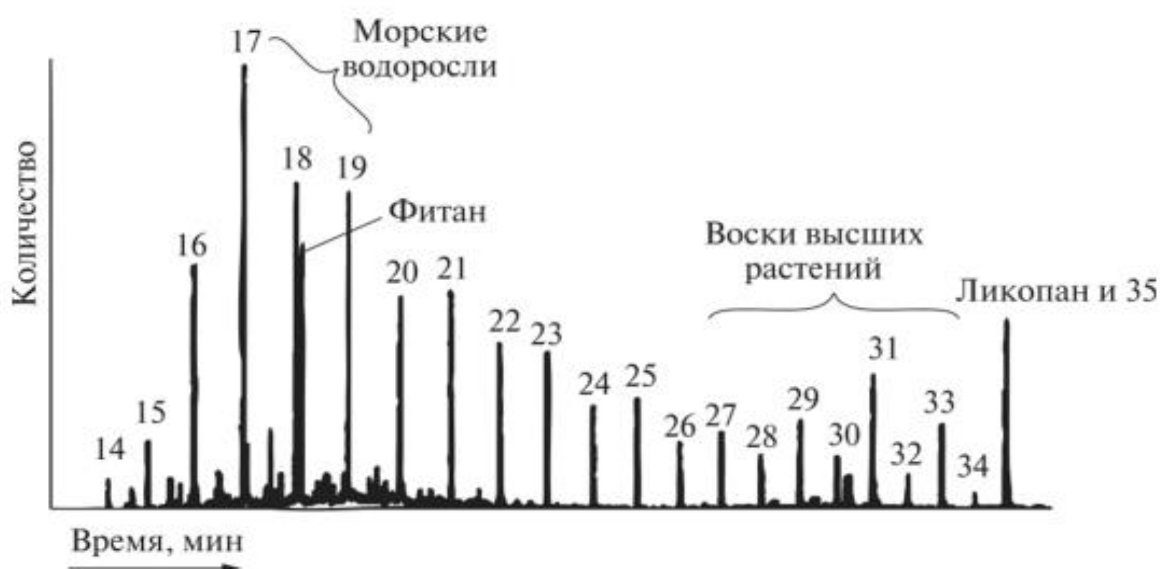


Рис. 4. Хроматограмма нефти смешанного генезиса

Основным источником изопреноидных углеводородов ациклического строения в нефти считается непредельный спирт фитол, который образуется при гидролизе эфирной группы хлорофилла. Наиболее известные изопреноиды – пристан $C_{19}H_{40}$ (иС19) и фитан $C_{20}H_{42}$ (иС20). Важную роль в превращении фитола играет обстановка в период диагенеза. В окислительных условиях образуется фитеновая кислота, далее пристен и пристан, в восстановительных - дигидрофитол, из которого получается фитан.

Отношение Пристан/Фитан зависит от состава исходной биомассы и, как правило, выше в разностях с большей долей липидов высшей растительности. При увеличении катагенетической зрелости нефти отношение Пристан/Фитан растет, хотя, по мнению многих исследователей, процессы деструкции не настолько кардинальны, чтобы завуалировать генетическую информацию. Генетическое значение отношения Пристан/Фитан следующее: в ОВ морского генезиса преобладает фитан, в то время как в ОВ континентальных отложений - пристан.

Показательными корреляционными параметрами являются «индексы созревания»: отношения Пристан/ nC_{17} и Фитан/ nC_{18} . Они значительно выше в незрелых нефтях и конденсатах. Такая закономерность была установлена при исследовании ОВ сапропелевого и гумусового типов. Тенденция изменения «индексов созревания» используется при геохимических реконструкциях как показатель зрелости нефтей и конденсатов, а также для установления различных типов исходного керогена.

Процесс биodeградации также отражается на углеводородном составе ОВ. *Биodeградация* ОВ приводит к отсутствию в углеводородном составе алканов (сначала нормального строения, а на более поздних стадиях и изопреноидов) и преобладанию нафтенов.

Геохимическая типизация Ал. А. Петрова. Ал. А. Петров, изучая хроматограммы нефтей разной степени биodeградации, подразделил все нефти на две большие группы: нефти типа А и нефти типа Б. Характерным признаком нефтей типа А является то, что на хроматограммах алканы нормального строения и изопрены проявляются аналитически (рис. 5.). На хроматограммах типа Б пики нормальных алканов отсутствуют.

Позже он выделил четыре группы нефтей: A^1 , A^2 , B^1 , B^2 , отличающиеся друг от друга по групповому и индивидуальному углеводородному составу. Нефти типа A^1 относятся к метановым, A^2 – к метано-нафтеновым, B^1 и B^2 – к нафтеновым. Нефти типов A^2 и B^2 обладают относительно высокой концентрацией изопреноидных алканов. Наиболее важным свойством нефти типа А является ярко выраженная гомологичность углеводородного состава.

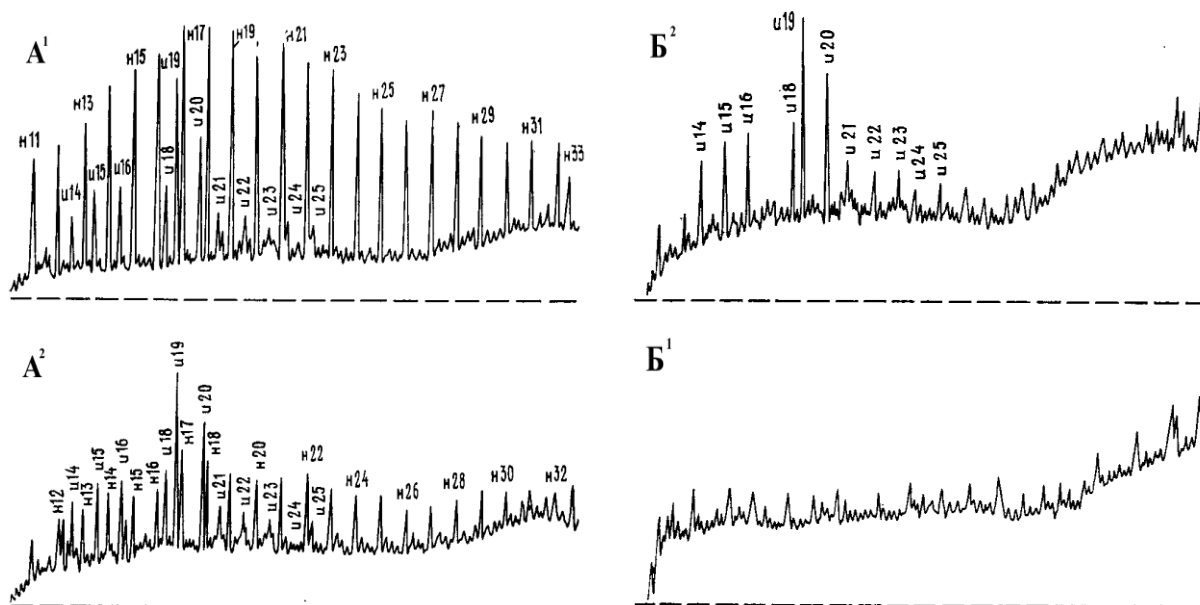


Рис. 5. Хроматограммы нефтей различных геохимических типов по Ал. А. Петрову

Экспериментально была показана возможность постадийного изменения нефтей (биodeградация) по следующей схеме: $A^1 \rightarrow A^2 \rightarrow B^2 \rightarrow B^1$. Все типы нефтей встречаются в отложениях различного возраста и нередко в пределах одного, обычно многопластового, месторождения. Принципиальные отличия выделенных типов нефтей приведены в табл. 1.

Ал.А. Петровым были введены следующие критерии или *геохимические показатели* углеводородного состава:

$$K_i = \frac{\text{Пристан+Фитан}}{nC_{17}+nC_{18}}; \quad N_\phi = \frac{nC_{17}+nC_{18}}{N_\phi}; \quad i_\phi = \frac{\text{Пристан+Фитан}}{N_\phi},$$

где N_ϕ –нафтеный фон, который измеряется от нулевой линии до основания пика фитана (iC_{20}) на хроматограмме.

Эти критерии являются комплексными безразмерными величинами, отражающими изменения относительного содержания реликтовых алканов в нефти определенного типа. Пределы величин для каждого из выделенных типов представлены в табл. 1

Таблица 1

Отличия в групповом и индивидуальном составе различных типов нефтей

Тип	Массовое содержание, %			K_i	H_ϕ	i_ϕ	Примечание
	Алканы	Цикланы	Арены				
A ¹	25-50	20-40	20-40	0.2-1.0	6-15	3-10	Соответствуют нефтям парафинового и нафтенового основания. Широко распространены в природе. По содержанию алканы нормального строения значительно преобладают над изопреноидными
A ²	15-25	35-55	20-40	5.0-50.0	0.6-4	5-10	Нафтено-парафиновые нефти. Изопреноидные углеводороды значительно превышают содержание алканов нормального строения
B ²	10-25	35-55	20-45	-	-	0.5-8	Соответствуют нефтям парафиново-нафтенового основания. Практически отсутствуют н-алканы при небольшом содержании изопренанов
B ¹	6-10	50-65	15-50	-	-	-	Нефти интенсивно разрушены процессами гипергенеза в залежах. Алканы отсутствуют полностью. Нефти относятся к нафтеновому или нафтено-ароматическому типу

В качестве основного метода исследования углеводородного состава битумоидов применяется хроматография. Хроматография является одним из самых распространенных физико-химических методов исследования не только в нефтехимической, но и в большинстве других отраслей промышленности.

Хроматография (от др.-греч. χρῶμα — «цвет») — метод разделения и анализа смесей веществ, а также изучения физико-химических свойств веществ. Основан на распределении веществ между двумя фазами — неподвижной (твёрдая фаза или жидкость, нанесенная на инертный носитель) и подвижной (газовая или жидкая фаза, элюент). Название метода связано с первыми экспериментами по хроматографии, в ходе которых разработчик метода Михаил Цвет разделял ярко окрашенные растительные пигменты.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы хроматографию подразделяют на газовую или жидкостную. С свою очередь, газовая хроматография, в зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы (твёрдой или жидкой), подразделяется на газоадсорбционную и газожидкостную, соответственно. А жидкостная хроматография также может быть жидкостно-адсорбционной (твёрдая неподвижная фаза) или жидкостно-жидкостной (неподвижная фаза жидкая).

Основным методом исследования углеводородов ОВ является газовая хроматография. Весь хроматографический эксперимент можно разделить на следующие три этапа: инъекция анализируемой смеси в разделительную колонку; разделение смеси по длине колонки в зависимости от подвижности компонентов; детектирование компонентов на выходе из колонки. Для хроматографирования используют два типа колонок:

- насадочная (набивная) – колонка представляет собой круглую металлическую трубку с внутренним диаметром 2-6 мм длиной 0,5-5 м, заполненную зернами адсорбента.
- капиллярная – колонка обычно представляет собой кварцевый капилляр длиной от нескольких метров до ~200 м с внутренним диаметром от нескольких микрометров до десятков мкм. На внутреннюю стенку капилляра нанесен тонкий слой жидкости, которая выполняет роль неподвижной фазы. Колонка непрерывно продувается потоком инертного газа-носителя: азот, аргон, гелий и т.п.

Устройство хроматографа. На рис. 6 приведена схема хроматографа, из которой можно видеть, что газ из баллона через редуктор поступает в блок подготовки газов (БПГ). Назначение БПГ – поддерживать стабильный заданный объемный расход газа-носителя, который измеряется в мл/мин. Ввод анализируемой пробы в поток газа-носителя производится с помощью дозирующего устройства. Важнейшее требование к дозирующему устройству – постоянство объема водимой пробы.

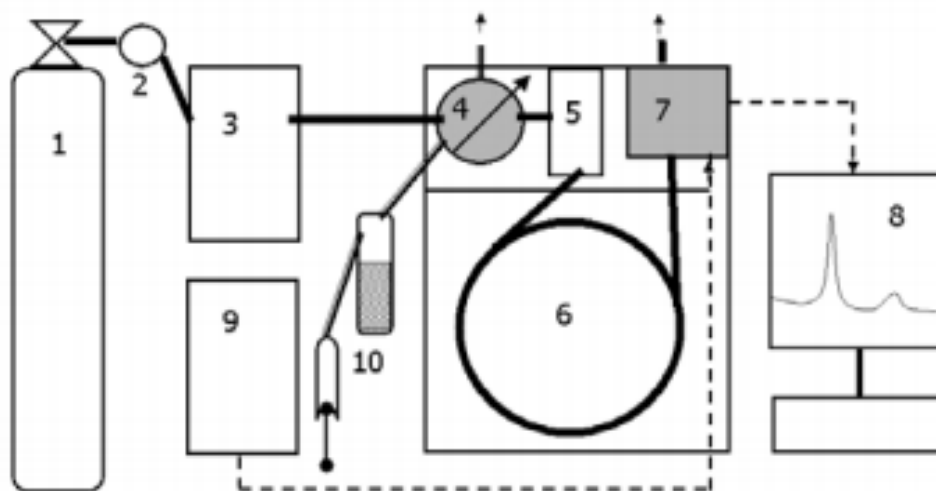


Рис. 6. Блок-схема хроматографа: 1) баллон с газом-носителем, 2) редуктор, 3) блок подготовки газов (БПГ), 4) кран-дозатор, 5) испаритель, 6) колонка в термостате, 7) детектор, 8) управляющий компьютер, 9) блок питания детектора (БПД), 10) система ввода пробы (шприц, сосуд с парами).

После испарителя проба в газовой фазе поступает в капиллярную колонку, где и происходит разделение компонентов смеси. На выходе из колонки стоит детектор, который фиксирует концентрацию веществ и регистрирует отличные от газа-носителя свойства. В качестве регистратора сигнала, который служит для построения хроматограммы, в современных приборах чаще всего используется компьютер.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цель работы: Освоить методику проведения анализа углеводородного состава битумоидов на газовом хроматографе.

Задачи: Изучить углеводородный состав битумоидов, определить геохимические показатели, охарактеризовать тип ОВ.

Исходные материалы:

- образец битумоида или нефти.

Химическая посуда и принадлежности:

- бюкс,
- микрошприц,
- микропипетка.

Реактивы:

- четыреххлористый углерод CCl_4

Оборудование:

- хроматограф «Кристал-2000М»,
- аналитические весы.

Выполнение работы

Выполнение работы проводить согласно алгоритму, приложенному к прибору. Устройство и работу отдельных узлов прибора рассмотрены на примере газового аналитического хроматографа «Кристал-2000М», который используется в данной работе. Процесс разделения осуществляется в хроматографической колонке DB-1 длиной 15 м, внутренний диаметр 0.32 мм, через которую протекает газ-носитель - азот, являющийся подвижной фазой (элюентом). В качестве дозирующего устройства в хроматографе применяется микрошприц. Дозировка 1 мкл. Образец битумоида вводится в виде раствора в CCl_4 в соотношении 1:20.

Обработка полученных хроматограмм

Идентификацию алканов проводят по временам удерживания, соответствующим временам удерживания углеводородов эталонной смеси n-алканов. Для каждого пика находят площадь, либо высоту, с помощью программного обеспечения хроматографа или вручную. По полученным значениям производят расчет содержания в % индивидуальных углеводородов в битумоиде и рассчитывают геохимические показатели. Определяют геохимический тип.

Оформление результатов

Все измеренные величины заносятся в таблицу:

Параметр	Пристан	Фитан	nC ₁₇	nC ₁₈	Пристан	Пристан	Фитан
					Фитан	nC ₁₇	nC ₁₈
Значение							
Параметр	$\Sigma < C_{24}$	$\Sigma > C_{24}$	N _ф	K _i	N _ф	i _ф	
Значение							

Исходя из результатов анализа, вычисляют геохимические коэффициенты для исследуемого образца битумоида, проводят геохимическую характеристику образцов (тип ОВ, условия осадконакопления, зрелость и тип по классификации Ал. А. Петрова).

Требования техники безопасности

- Строго следовать указанному порядку включения и выключения прибора.
- Подготовку пробы для хроматографического анализа проводить в вытяжном шкафу.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие физические процессы лежат в основе хроматографии?
2. Основные узлы хроматографа.
3. Назовите типы применяемых хроматографических колонок.
4. Методы количественного и качественного анализа в хроматографии.
5. Какие показатели используются в классификации А.А. Петрова?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Определение содержания асфальтенов в битумоиде «холодным» способом Гольде

ТЕОРИЯ

В настоящее время становится всё более очевидным, что все компоненты ОВ и нефтей, в том числе гетероциклические соединения, наследуют в своем элементном и изотопном составе, химической структуре и стереохимии некоторые специфические черты исходного живого вещества и условий его захоронения. По этой причине большой научный интерес представляет выявление особенностей состава и структуры смол и асфальтенов, их характерных особенностей в различных генетических типах ОВ – морского и наземного происхождения – и сравнение их с нефтями. Без детального и всестороннего исследования геохимии асфальтенов и смол не может быть построена целостная геохимия нефти, что выводит это направление в разряд крупных самостоятельных разделов геологии и геохимии нефти и газа.

Асфальтены - сложные высокомолекулярные соединения, являющиеся важной составной частью битумоидов и большого спектра нафтидов - от нефтей до керитов. Твёрдые хрупкие вещества чёрного или бурого цвета; плотность около 1,1 г/см³. Растворимы в бензоле, CS₂, CHCl₃, CCl₄. Не растворимы в легких n-алканах (C₅-C₇), спирте, эфире, ацетоне. Содержание асфальтенов в битумоидах колеблется в широких пределах.

Состав и структура асфальтенов достаточно детально изучены. Элементный состав (%): С (80-86), Н (7-9), О (2-10). S (0.5-9), N (до 2). В микроколичествах присутствуют V и Ni (суммарное содержание 0,01-0,2%), Fe, Ca Mg, Си и др. металлы, входящие в состав металлокомплексных соединений, например, металлопорфиринов.

В углеродном скелете молекулы асфальтенов от 40 до 70% углерода приходится на ароматические структуры. Приблизительно половина всего ароматического углерода находится в узлах конденсации. Кроме конденсированных бензольных и нафтеновых пяти- и шестичленных колец в молекулу асфальтенов могут входить различные гетеро- (азот-, кислород- и серосодержащие) циклы. Конденсированная система образует ядро асфальтеновой молекулы. Периферия молекулы сформирована различной длины алкильными заместителями. Согласно современным представлениям асфальтены в нефти представлены в виде устойчивых трехмерных глобулярных

структур (наноагрегатов) из 4-10 асфальтовых молекул размерами 1-2 нм. (рис. 7).

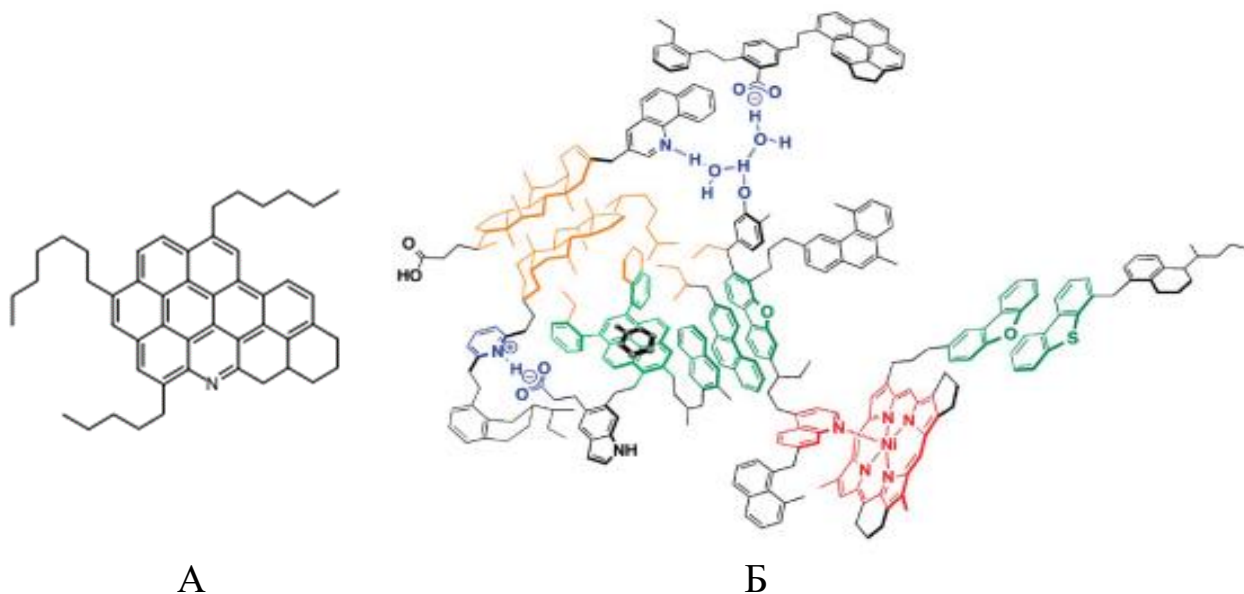


Рис. 7. Модель асфальтовой молекулы (А) и глобулярного асфальтового наноагрегата (Б)

Асфальтены являются растворимыми (низкомолекулярными) фрагментами керогена, и именно поэтому данные об их составе и структуре можно использовать в геохимических исследованиях. Различия в элементном составе асфальтенов и керогена (разное содержание кислорода, например) объясняется исчезновением гетероатомных связей в процессе катагенетических трансформаций и образования нефти.

Асфальтены являются наименее подверженной гипергенным процессам частью нефти. Кроме того, за счет развитой пористой структуры асфальтового наноагрегата, в асфальтенах окклюдируются соединения, которые входили в состав первоначальной нефти. Поэтому как собственно асфальтены, так и окклюдируемые в них соединения могут нефти информацию об источнике генерации нефти и степени трансформации нефтематеринского ОВ.

Для количественного определения асфальтенов в битумоидах (и в нефтепродуктах) предложено множество способов, принципиально сходных между собой. Общее в способах — коагуляция (агрегирование) асфальтенов при сильном разбавлении испытуемых образцов соответствующими растворителями и последующее выпадение из раствора.

Существует несколько стандартных методов выделения асфальтенов из нефтей: способ Гольде, способ ГрозНИИ, ASTM D 6560, IP 143. Обычно асфальтены выделяют из нефти методом осаждения при 40-кратном добавлении легких н-алканов (в основном н-гептана) последующим фильтрованием полученного раствора. При этом, использование так называемых «холодных способов» может приводить к следующим явлениям:

- неполное осаждение асфальтенов,
- выпадение парафинов вместе с асфальтенами,
- адсорбция асфальтенами нейтральных (бензольных) смол.

Вследствие этих явлений получают расхождения в результатах опытов по определению содержания асфальтенов, а также их составу (рис. 8).

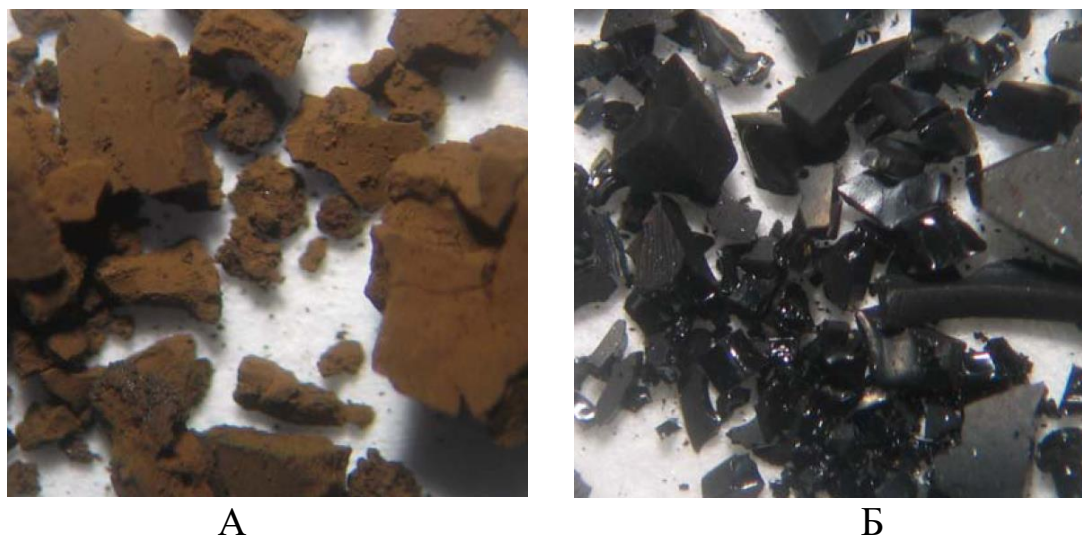


Рис. 8. Фотография асфальтенов, выделенных «холодным» (А) и «горячим» (Б) способами

Эти недостатки устраняются при применении «горячих способов», лучшим из которых считается «горячий способ» Гольде. По этому способу отфильтрованные асфальтены обрабатывают в аппарате Сокслета горячим гептаном для удаления адсорбированных смол и выпавших парафинов. Результаты по содержанию асфальтенов получаются более правильными и надежными.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цель работы: Освоить методику выделения асфальтенов из битумоида «холодным способом Гольде»

Задачи: Выделить асфальтены из битумоида и определить их содержание.

Исходные материалы:

- образец битумоида или нефти

Химическая посуда и принадлежности:

- фильтровальная бумага;
- мерный цилиндр на 250 мл;
- воронка Бюхнера для фильтрования;
- колба плоскодонная на 250 мл;
- колба Бунзена на 250 мл;
- колба круглодонная на 250 мл.
- насадка Вюрца;
- аллонж с отводом;
- прямой холодильник;
- стакан.

Реактивы:

- н-Гептан ($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$) 250 мл.

Оборудование:

- аналитические весы.

Порядок работы:

Этап 1. Осаждение асфальтенов

1. Взвесить плоскодонную колбу. На аналитических весах взвесить навеску битумоида (2-3 г).
2. С помощью мерного цилиндра отмерить необходимое для осаждения асфальтенов количество н-гептана из расчета 40 мл $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ на 1 г битумоида.
3. Налить несколько миллилитров отмеренного осадителя ($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$) в колбу с навеской битумоида и полностью растворить навеску.
4. Вылить в колбу с навеской битумоида оставшуюся часть отмеренного $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ и тщательно перемешать получившийся раствор.
5. Закрыть колбу пробкой и поставить в темное место на 2 часа.

Этап 2. Фильтрование асфальтенов

1. Вырезать из фильтровальной бумаги круг для фильтра (размер должен соответствовать размеру воронки), взвесить его на аналитических весах.
2. Собрать прибор для фильтрования под вакуумом (рис. 9).

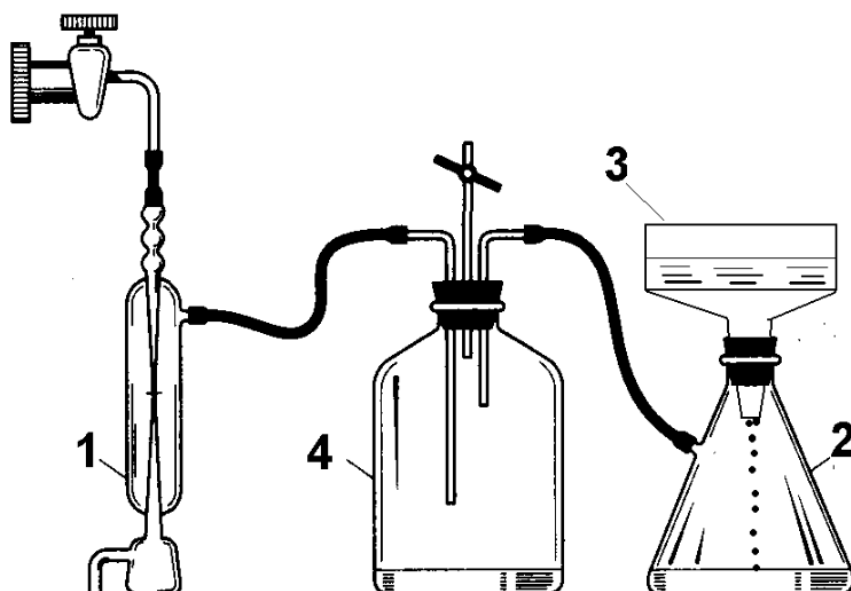


Рис. 9. Прибор для фильтрования под вакуумом: 1 – водоструйный насос, 2 – колба Бунзена, 3 – воронка Бюхнера, 4 – предохранительная склянка

3. Профильтровать раствор асфальтенов.
4. Высушить фильтр и взвесить высушенный фильтр на весах.
5. Фильтрат перелить в круглодонную колбу, собрать прибор для простой перегонки и отогнать н-гептан.

Оформление результатов

Все измеренные величины заносятся в таблицу:

Наименование величины	Обозначение	Результат, г
Масса плоскодонной колбы	m_0	
Масса колбы с навеской битумоида	m_1	
Масса битумоида	$m_{\text{битумоида}}$	
Объем н-гептана	V	
Масса фильтра	$M_{\text{ф}}$	
Масса фильтра с высушенными асфальтенами	M_1	

Относительное содержание асфальтенов в битумоиде рассчитывают по формуле:

$$\frac{M_1 - M_{\text{ф}}}{m_{\text{битумоида}}} \cdot 100\%$$

Требования техники безопасности

- Все работы проводить в вытяжном шкафу при включенной принудительной вентиляции.
- Не выключать воду в водоструйном насосе при закрытом кране в предохранительной склянке.
- Проверить наличие кипелок в колбе при перегонке растворителей.
- Использовать индивидуальные средства защиты (халат, перчатки и защитные очки)

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое асфальтены?
2. Растворимость асфальтенов в различных растворителях.
3. Какие растворители используют для осаждения асфальтенов?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

Определение содержания в групповом составе битумоида масел и смол методом жидкостной адсорбционной хроматографии

ТЕОРИЯ

Битумоид представляет собой сложную смесь углеводородов с числом углеродных атомов от C_{11} до C_{150} и количеством возможных изомеров, превышающих 10^{15} . Это создает определенные трудности при идентификации индивидуальных углеводородов, входящих в его состав. Поэтому состав битумоида обычно определяется в результате его разделения с использованием хроматографических методов на группы химических соединений, называемых в отечественной литературе *масла*, *смолы* и *асфальтены*. В зарубежных стандартах насыщенные и ароматические углеводороды. Битумоиды), из которых выделили асфальтены, называют мальтенами. Компонентный состав битумоида является важным критерием при оценке зрелости ОВ и его способности генерировать углеводороды.

Масляные компоненты битумоидов являются наиболее изученными. Они характеризуются наименьшей молекулярной массой (250 - 600 Дальтон). В состав масел входят в основном различные углеводородные компоненты: алканы нормального и разветвленного строения, циклические алканы, в том числе с разным числом колец, моно- и бициклические ароматические углеводороды. В состав масел входит большинство биомаркеров: изопреноидные алканы, стераны, гопаны; а также производные бензола, нафталина и фенантрена, которые используются для оценки термической зрелости ОВ, степени его катагенетической преобразованности.

Смолы представляют собой гетероатомные компоненты мальтенов. Элементный состав ряда нефтяных смол изменяется в очень узких пределах: $(85 \pm 3)\%$ углерода, $(10.5 \pm 1)\%$ водорода, $(0,5 \pm 0,15)\%$ азота и $(1,0 \pm 0,2)\%$ кислорода, однако количество серы (0,4 до 5,1%) колеблется в значительно более широких пределах. Смолы имеют молекулярную массу от 400 до 800 Дальтон, отношение Н/С в интервале 1,38 - 1,69, степень ароматичности от 0,2 до 0,4, плотность при 20°C порядка 1,07 г/см³. Средняя молекула смол содержит от 1 до 6 циклов, не обязательно конденсированных между собой (рис. 10). Заместители имеют длинные цепи. В смолах установлено также наличие гидроксильных групп, связанных водородной связью, эфирных,

сложноэфирных, карбонильных и карбоксильных групп, пиррольных и индольных группировок.

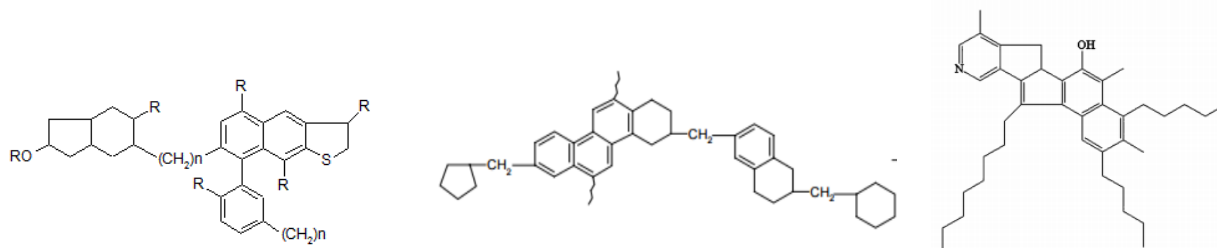


Рис. 10. Гипотетические структуры смол

Следует отметить, что состав и физико-химические характеристики компонентов битумоида существенно зависят от используемой методики разделения. Деление нефтяных систем на компоненты было предложено еще в начале прошлого века И. Ричардсоном, а затем усовершенствовано И. Маркуссоном и с небольшими изменениями используется в наши дни.

Основные методики разделения мальтенов на масла и смолы: метод капиллярных вытяжек, тонкослойная хроматография, колоночная хроматография (по Маркуссону, SARA-анализ) и флеш-хроматография. Методы различаются между собой не только тем, как проводится анализ, но и тем, какие используются адсорбенты и элюенты для разделения компонентов.

Метод капиллярных вытяжек (люминесцентно-капиллярный анализ) позволяет в первом приближении определить фракционный состав битумоида. Сущность его заключается в следующем: в мальтены (или битумоид) опускают полоску нелюминесцирующей фильтровальной бумаги, по капиллярам которой они поднимаются, разделяясь на фракции, причем более легкие поднимаются соответственно выше. После испарения растворителя, полученные капиллярные вытяжки просматриваются под ультрафиолетовыми лучами и определяют: а) ширину полос — зон соответствующих отдельным фракциям (различаемым по цвету люминесценции); б) общую высоту поднятия, данные сравниваются.

Тонкослойная хроматография проводится на хроматографических пластинках. Один край пластинки погружают в раствор мальтенов в хлороформе. Далее пластинку высушивают. Процесс разделения мальтенов происходит в парах петролейного эфира в эксикаторе. При подъеме растворителя по пластинке до верха её вынимают из эксикатора, сушат и помещают в ультрафиолетовые лучи. Записывают окраску, цвет люминесценции и

протяжённость хроматографических зон. Нулевая – до фронта петролейного эфира, первая – метано-нафтеновые углеводороды, вторая – легкие ароматические углеводороды, третья – тяжелые ароматические углеводороды, четвертая - смолы.

При *колоночной хроматографии* (рис. 11) происходит движение компонентов смеси вниз по колонке, длина пробега компонентов смеси по слою носителя ограничена только длиной колонки и может составлять до метра. В качестве колонки (4) может быть применена любая стеклянная или полимерная трубка. Носитель (5) загружается в колонку с однородной плотностью, нельзя допускать пустот или локальных уплотнений носителя. Основой установки служит кронштейн крепления (1). Под колонкой размещается емкость для слива элюата (2). В ходе хроматографии можно менять емкость на новую для сбора отдельных фракций. Это удобно, только если носителя достаточно мало адсорбирует все компоненты смеси, и потребуется немного растворителя для прогона через колонку всех компонентов смеси. Для предотвращения просыпания носителя из колонки в емкость 2, нижний край слегка затыкают ваткой или стекловолокном, можно кусочком фильтровальной бумаги (3).

При хроматографическом разделении нефтей и битумоидов по Маркусону в качестве неподвижной фазы обычно используют силикагель. В SARA-анализе (по стандарту ASTM D2007) хроматографирование проводят последовательно на двух колонках, расположенных одна над другой. В верхней из них в качестве адсорбента используется аттапульгитовая глина, на которой происходит адсорбция смол. Нижняя колонка заполняется силикагелем, в нижней части это колонки происходит элюентное разделение масляных компонентов на насыщенные и ароматические углеводороды.

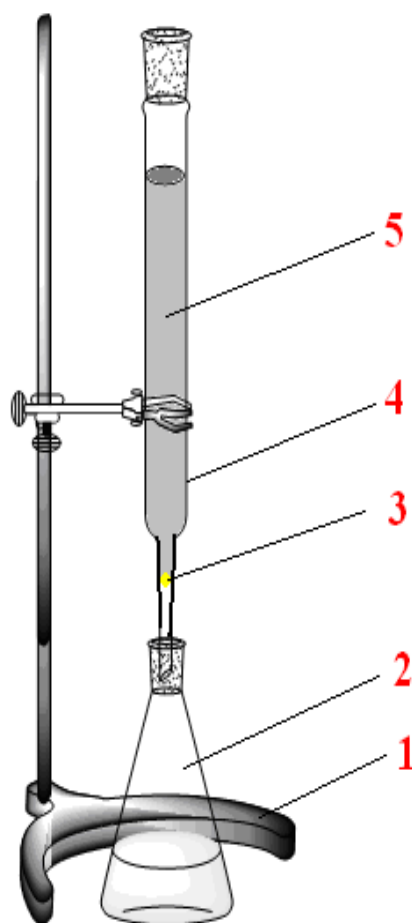


Рис. 11. Хроматографическая колонка

Особенностью *флеш-хроматографии* является то, что вместо хроматографической колонки используют воронку Бюхнера, заполненную силикагелем с адсорбированной на нем исследуемой пробой, и элюирование проводят под вакуумом.

В качестве адсорбентов также можно использовать оксид алюминия, цеолиты. При этом групповой состав полученных компонентов будет отличаться в зависимости от используемого адсорбента. То же касается использования элюентов. Классическими элюентами для работы с силикагелями являются гексан, гептан для выделения насыщенных углеводородов (saturates), а для масел используют смесь 4:1 гексана (или петролейного эфира) с CCl_4 . Для выделения смол используют бензол, толуол, эфиры и спирты.

Для достижения оптимального результата разделения исследуемой смеси веществ следует не только использовать наиболее подходящий носитель, но и соответствующий элюент. Не существует универсальных рекомендаций по выбору элюентов для различных видов хроматографии. Окончательную подборку всегда осуществляют экспериментальным путем.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цель работы: Ознакомиться с жидкостно-адсорбционной способом разделения мальтенов. Освоить методику выделения масел и смол по методу Маркуссона.

Задачи: Определить содержание в битумоиде масел, бензольных и спирто-бензольных смол.

Исходные материалы:

- образец мальтенов
- Химическая посуда и принадлежности:
 - адсорбционная колонка,
 - штатив с лапкой,
 - капельная воронка на 250 мл,
 - мерный цилиндр на 250 мл,
 - колбы плоскодонные (500 мл - 1 шт, 250 мл - 2 шт.),
 - колбы круглодонные (100 мл - 3 шт.),
 - колба приемная,
- насадка Вюрца;
- аллонж с отводом;

- прямой холодильник,
- стакан.

Реактивы:

- Силикагель марки АСКГ
- н-гексан C_6H_{14} 250 мл,
- четыреххлористый углерод CCl_4 50 мл,
- бензол C_6H_6 200 мл,
- изопропиловый спирт $i-C_3H_7OH$ 50 мл

Оборудование:

- аналитические весы.

Порядок работы:

1. Адсорбционную колонку заполнить предварительно прокаленным при $t=150^\circ C$ в течение 5-6 часов силикагелем. Силикагель взять из расчета 10 г силикагеля на 1 г мальтенов.
2. Силикагель плотно утрамбовать (уплотнять до тех пор, пока уровень не перестанет понижаться). Затем через колонку пропустить н-гексан для снятия теплоты адсорбции.
3. На аналитических весах в стакан взять навеску битумоида для хроматографии ($m_{\text{мальтенов}} 1.0-1.5$ г.). Добавить к мальтенам небольшое количество н-гексана и полностью растворить навеску.
4. После того как н-гексан полностью смочит силикагель, в колонку залить растворенные в н-гексане мальтены. Когда весь продукт впитается в силикагель, сверху насыпать немного сухого силикагеля и залить сверху н-гексаном.
5. Закрывать кран и оставить колонку на 1-1.5 часа для адсорбции мальтенов на силикагеле.
6. Подготовить растворители для хроматографии: н-гексан+ CCl_4 в соотношении 3:1 (показатель преломления смеси 1,3870). Залить 200 мл приготовленной смеси в капельную воронку и подать ее в качестве элюэнта через колонку в чистую коническую колбу для отбора масел.
7. Для десорбции смолистых веществ последовательно залить 200 мл бензола (элюат - бензольные смолы (БС), или неполярные смолы) и 100 мл смеси бензола и изопропилового спирта (50:50) (элюат - спирто-бензольные смолы (СБС), или полярные смолы).

8. Из всех продуктов отогнать растворители, продукты перевести в маленькие взвешенные колбы и сушить на водоструйном насосе до постоянной массы.
9. Взвесить колбы с продуктами.

Оформление результатов

Все измеренные величины заносятся в таблицу:

Продукт	Масса пустой колбы, г	Масса колбы с продуктом, г	Масса продукта, г $M_{\text{продукта}}$	Содержание продукта, % масс.
Масла				
БС				
СБС				

Относительное содержание компонентов в битумоиде рассчитывают по формуле:

$$M_{\text{продукта}}/m_{\text{мальтенов}} \cdot 100\%$$

Требования техники безопасности

- Производить работу при включенной принудительной вентиляции.
- Использовать средства индивидуальной защиты (халат, перчатки, защитные очки)
- Не выключать воду в водоструйном насосе при закрытом кране в предохранительной склянке.
- Воду в холодильник следует подавать перед включением нагревательных элементов печи.
- Обязательно проверить наличие в колбе кипелок.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем отличается структура смол от структуры асфальтенов?
2. Какие адсорбенты можно использовать для хроматографического разделения масел и смол?
3. Какие особенности нужно учитывать при работе с ЛВЖ?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

Определение содержания парафиновых и ароматических углеводородов в составе масляной фракции битумоида

ТЕОРИЯ

Углеводороды являются важнейшей составной частью любой нефти и органического вещества. Углеводороды нефти – это сложные и чрезвычайно разнообразные по своему составу и строению органические молекулы, хранящие информацию о составе и строении соединений, составляющих липидную основу древней живой материи: водорослей, бактерий и высших растений.

Все углеводороды можно условно разделить на две основные группы:

- преобразованные углеводороды, утратившие черты строения, свойственные исходным биоорганическим молекулам;
- реликтовые углеводороды (биомаркеры, биометки), или хемофоссилии.

В свою очередь все реликтовые углеводороды нефтей разделяют на:

- реликтовые углеводороды изопреноидного типа строения, как алифатического, так и алициклического, с числом циклов в молекуле от одного до пяти;
- реликтовые углеводороды неизопреноидного типа строения, которые представлены главным образом алифатическими соединениями, имеющими n-алкильные или слаборазветвленные цепи.

К числу наиболее важных реликтовых углеводородов относятся: нормальные и изопреноидные алканы, циклические изопреноиды - стераны, тритерпаны и пр.

Углеводороды масел подразделяются на парафинонафтеновые (saturates – насыщенные) и ароматические (aromatics).

В состав парафинонафтеновых углеводородов входят углеводороды нормального и изо-строения с числом углеродных атомов до 30 и гибридные соединения, содержащие от 1 до 6 нафтенных циклов, связанных слабо разветвленными алифатическими цепочкам, содержащими до 40 атомов углерода. Они имеют очень низкую температуру стеклования ($\approx -70^{\circ}\text{C}$) и плотность при 20°C порядка $0,9 \text{ г/см}^3$.

Моноциклические ароматические компоненты представляют собой гибридные структуры, которые содержат бензольное кольцо, сопряженное

с насыщенным окружением, представляющим нафтеновую полициклическую систему (от 1 до 4 - 5 циклов) с алкильными заместителями с числом атомов углерода от 1 до 3-4.

Основными структурными элементами би- и полициклических углеводородов являются двух и трехъядерные конденсированные ароматические системы, сопряженные с нафтеновыми циклами. Обычно ароматические соединения имеют температуру стеклования порядка -20°C , плотность при 20°C близкую к 1г/см^3 .

Групповой углеводородный состав масляной фракции, с выделением парафино-нафтеновой (ПНУ), моноциклоароматической (МЦА), бициклоароматической (БЦА) и полициклоароматической (ПЦА) фракций определяют с применением метода жидкостной адсорбционной хроматографии.

При хроматографическом разделении масляной фракции в качестве элюентов используют: н-гексан, бензол и их смесь, а в качестве адсорбента – оксид алюминия. Из колонки сначала поступают парафиновые и нафтеновые углеводороды как наименее поверхностно-активные, затем ароматические углеводороды со все возрастающим количеством циклов в молекуле и, наконец, смолистые вещества. Разделение на фракции проводят по показателю преломления. Оставшиеся на колонке адсорбированные смолистые компоненты – полициклоароматические углеводороды – выделяют спирто-бензольной смесью.

К парафино-нафтеновым относят фракции с показателем преломления до 1.4900. Ароматические углеводороды условно разбивают на три группы: 1) моноциклоароматические $1,4900 < n < 1,5300$; 2) бицикло- $1,5300 < n < 1,5900$; 3) полициклоароматические (рис. 12)

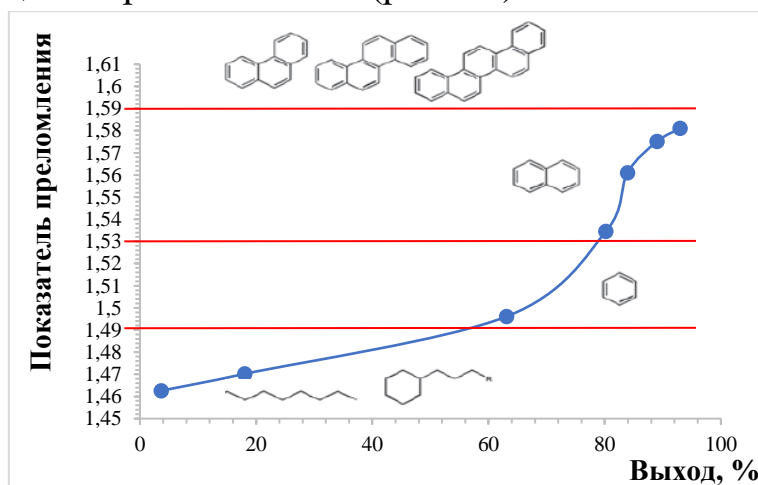


Рис. 12. Изменение показателя преломления углеводородов

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цель работы: Освоить методику определения группового состава масел.

Задачи: Определить содержание в битумоиде парафинонафтеновых (ПНУ), моноциклоароматических (МЦА), бициклоароматических (БЦА) и полициклоароматических (ПЦА) углеводородов.

Исходные материалы:

- образец масел битумоида

Химическая посуда и принадлежности:

- адсорбционная колонка,
- штатив с лапкой,
- капельная воронка,
- мерный цилиндр на 250 мл,
- пробирки-приемники на 10 мл (10 шт)

Реактивы:

- оксид алюминия,
- н-гексан, 200 мл,
- бензол, 200 мл,
- Изопропиловый спирт, 50 мл.

Оборудование

- весы аналитические,
- рефрактометр.

Ход работы:

1. Заполнить адсорбционную колонку оксидом алюминия и снять теплоту адсорбции, как описано в лабораторной работе 4 (п.п. 1-3 хода работы).
2. Нанести на адсорбент навеску масел (1.0-1.5 г), растворенную в н-гексане.
3. В капельную воронку залить по 50 мл следующие элюенты: н-гексана, затем смеси 85%:15% н-гексан+бензол, затем бензол и, наконец, смесь бензола с изопропиловым спиртом 1:1.
4. При элюировании продукты из колонки отбирать во взвешенные градуированные по 10 мл пробирки.

5. После окончания хроматографирования из пробирок-приемников удалить растворитель, оставив пробирки в сушильном шкафу при температуре 80 °С на 1- 2 часа и взвесить получившийся продукт.

6. Определить показатель преломления.

Оформление результатов

Все измеренные величины заносятся в таблицу:

	$m_{\text{пустой пробирки, Г}}$	$m_{\text{пробирка с продуктом, Г}}$	$m_{\text{продукта, Г}}$	n_D	Выход продукта, %	Выход, % ПНУ, МЦА, БЦА, ПЦА
1						
2						
.....						
			□			

Затем определяют четкие границы содержания парафино-нафтеновых и моноциклоароматических углеводородов графо-аналитическим способом по уравнениям прямых 1 и 2, подставив в уравнение значения показателя преломления 1.4900 и 1.5300, соответственно, (рис. 13).

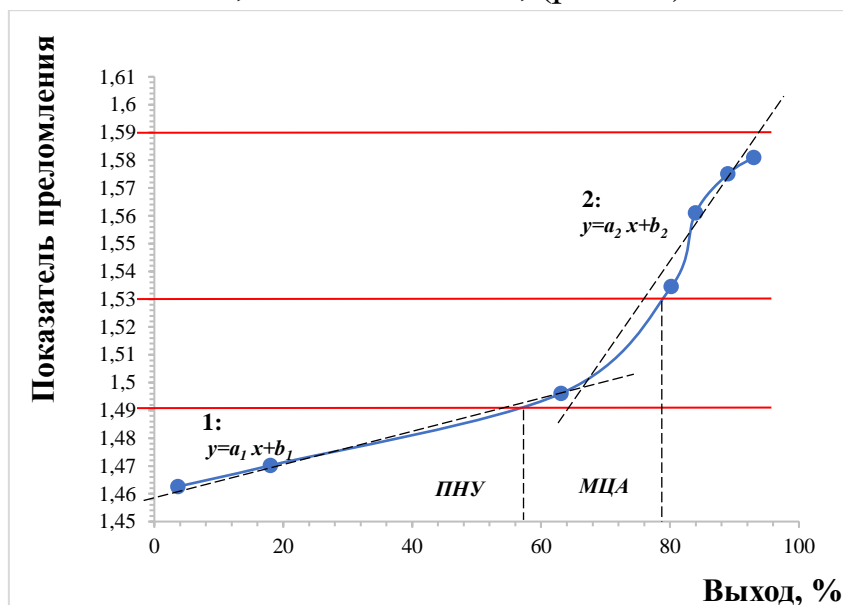


Рис. 13. Изменение показателя преломления углеводородов масляной фракции

Содержание полициклоароматических углеводородов определяют по массе спиртобензольного элюата.

Содержание бициклоароматических углеводородов определяют по формуле:

$$\text{БЦА} = 100 - (\text{ПНУ} + \text{МЦА} + \text{ПЦА})$$

Требования техники безопасности

- Все работы проводить при включенной принудительной вентиляции.
- Использовать средства индивидуальной защиты (халат, перчатки, защитные очки)

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите основных представителей реликтовых УВ, содержащихся в парафино-нафтеновой фракции.
2. Какой показатель используется при разделении парафиновых и ароматических углеводородов? Почему выбрано именно такое значение этого показателя?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. Геология и геохимия нефти и газа: Учебник. – 3-е изд, перераб. и доп. –М.: Издательство Московского университета, 2012. – 432 с.
2. Геология и геохимия горючих ископаемых / под. ред. Соколова Б.А. – М: ГЕОС. – 2003. – 196 с.
3. Серебренникова О.В. Геохимические методы при поиске и разведке нефти и газа: Учебное пособие. – Ханты-Мансийск, РИЦ ЮГУ, 2008. – 172 с.
4. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н. Органическая геохимия углеводородов: Учеб. пособие для вузов: В 2 кн. –М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012. – Кн. 1. – 392 с.
5. Соболева Е.В., Гусева А.Н. Химия горючих ископаемых. –М.: Издательство Московского университета. 2010. 312 с
6. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. Пер. с англ. / Под ред. Н.Б. Вассоевича и А.Я. Архипова. –М.: Мир, 1982. – 703с.
7. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. / Под ред. Н.Б. Вассоевича, Р.Б. Сейфуль-Мулюкова (Пер. с англ.). –М.: Мир, 1981. – 501 с.
8. Петров А.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264с.
9. Практикум по геохимии горючих ископаемых. Учебное пособие. / А.Н. Гусева, Е.В. Соболева. –М.: Издательство МГУ. 1989. – 136 с.
10. Современные методы исследования нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянка, Л.И. Хотынцевой и др. –Л.: Недра, 1984. – 431 с.
11. Задачи и методические приемы битуменологических исследований / В.А. Успенский, О.А. Радченко, Л.С. Беляева и др. –Л.: Недра, 1986. – 223 с.