

Сайма САЛУСТЕ, Евгения БОНДАРЬ, И. БЛЯХИНА

ВЫДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ НАФТЕНОВ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛКАНОВ ИЗ СМЕСИ ИХ С *n*-АЛКАНАМИ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С МОЧЕВИНОЙ

В органической геохимии полициклические нафтенy (стераны и тритерпаны) и метилразветвленные алканы относят к «биологическим меткам» первого порядка, которые при изучении фоссилизированного органического вещества на молекулярном уровне несут важную геохимическую информацию о его биологических предшественниках и превращениях в земной коре. Важная роль отводится стеранам и тритерпанам при проведении генетических корреляций между нефтематеринскими породами и нефтями: методом хромато-масс-спектрометрии с компьютерным обеспечением изучаются и сравниваются их состав и соотношение стереоизомеров в нефти и в экстрагируемой части органического вещества (битумоиде) породы. Как показали исследования последних лет, под воздействием геотермического градиента (при глубоком погружении) или тепла магматических интрузий горючие сланцы генерируют нефть [1].

Содержание стеранов и тритерпанов в битумоидах горючих сланцев достаточно для их детального исследования методом хромато-масс-спектрометрии [2], в нефтях оно значительно ниже, и требуется предварительное концентрирование этих полициклических нафтенов. Этого можно достигнуть выделением *n*-алканов — основных компонентов большинства нефтей, для чего в лабораторной практике широко используется метод комплексообразования с мочевиной [3].

Для протекания реакции в направлении образования комплекса включения *n*-алканов в систему гексагональных каналов в кристаллах мочевины необходимо три условия: 1) применение инертного растворителя, 2) добавление активатора, 3) обеспечение низкой температуры процесса. Требуется такое количество мочевины, которого достаточно для выделения *n*-алканов и для насыщения раствора: $m = 0,653n + 1,51$, где m — число молей мочевины, n — среднее число атомов углерода в молекуле *n*-алкана [3].

При разделении нейтральной части битумоидов сланцев методом препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ) [4] полициклические нафтенy выделяются в смеси с *n*- и изоалканами (алкановая ТСХ-фракция). Для получения сопоставимых результатов методику анализа битумоидов горючих сланцев использовали и при исследовании нефтей [5], в результате чего были получены алкановые ТСХ-фракции, содержащие вместе с нефтяными *n*- и изоалканами полициклические нафтенy. Эти фракции и подвергали комплексообразованию, так как они не содержат ароматических углеводородов, которые могут адсорбироваться на поверхности реагентов и снижать эффективность комплексообразования.

Методика эксперимента

С помощью модельной смеси *n*-алканов C_{10} , C_{11} , C_{13} , C_{14} , C_{23} (соответственно 21, 21, 24, 26, 6%) были определены условия комплексообразования:

масса пробы	— 0,05 г	объем метанола	— 2,0 мл
масса мочевины	— 2,0 г	объем <i>n</i> -пентана	— 5,0 мл

Пробу (алкановую ТСХ-фракцию нефти) растворяли в *n*-пентане при комнатной температуре, добавляли мочевины. Затем полученную смесь при постоянном перемешивании охлаждали до 0°C, порциями добавляли 2 мл активатора (метанола) и продолжали комплексообразование в течение 3 ч. Образовавшийся комплекс отделяли через стеклянный фильтр, промывали охлажденным *n*-пентаном, а затем разлагали горячей водой (60—80°C) и отделяли высвободившиеся *n*-алканы. Водную фазу дважды экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракты прибавляли к основной порции *n*-алканов, сушили безводным сульфатом натрия, фильтровали и отгоняли диэтиловый эфир. От остатка комплексообразования, в котором содержатся полициклические нафтенy, отгоняли *n*-пентан.

Газохроматографический анализ проводили на приборе «Хром-41» в условиях программирования температуры. Газ-носитель — гелий. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Spercord 75 IR».

Результаты и их обсуждение

Материальные балансы опытов по комплексообразованию с мочевиной алкановых ТСХ-фракций 27 образцов конденсатов и нефтей Бухаро-Хивинской нефтегазоносной области приведены в таблице. *n*-Алканы, включившиеся в комплекс с мочевиной, и остатки комплексообразования охарактеризованы ГЖХ (рис. 1, 2) и ИК-спектроскопией (рис. 3).

Судя по представленным данным, в случае конденсатов комплексообразование проходит слабо, так как они содержат низкомолекулярные гомологи *n*-алканов, а *n*-алканы до C₁₂ плохо включаются в комплекс с мочевиной. С ростом плотности нефтей (в таблице они расположены в порядке возрастания этого показателя) увеличивается и степень комплексообразования за счет увеличения содержания в них более высокомолекулярных *n*-алканов.

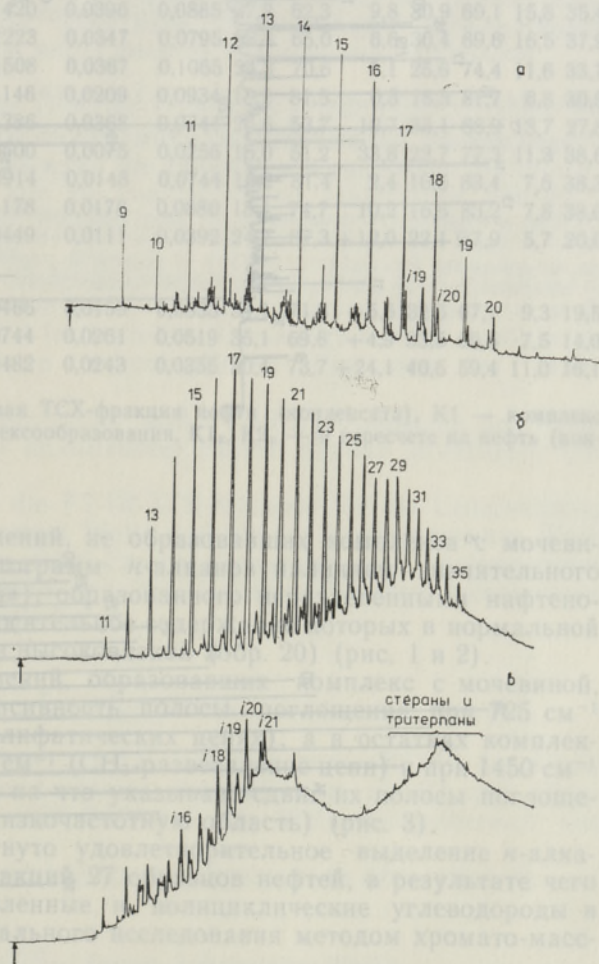


Рис. 1. Хроматограммы алкановой ТСХ-фракции нормальной нефти (обр. 9) (а), *n*-алканов (б) и остатка комплексообразования с мочевиной (в). Цифры у пиков соответствуют числу атомов углерода в молекуле *n*-алкана. Изопреноиды обозначены индексом *i*. Колонки: а — 49 м×0,25 мм, OV-101; б, в — 3,7 м×3 мм, 4% E-301 на хроматоне N AW HMDS, 0,125—0,160 мм (здесь и на рис. 2).

Рис. 2. Хроматограммы алкановой ТСХ-фракции высоковязкой нефти (обр. 20) (а), *n*-алканов (б) и остатка комплексобразования с мочевиной (в).

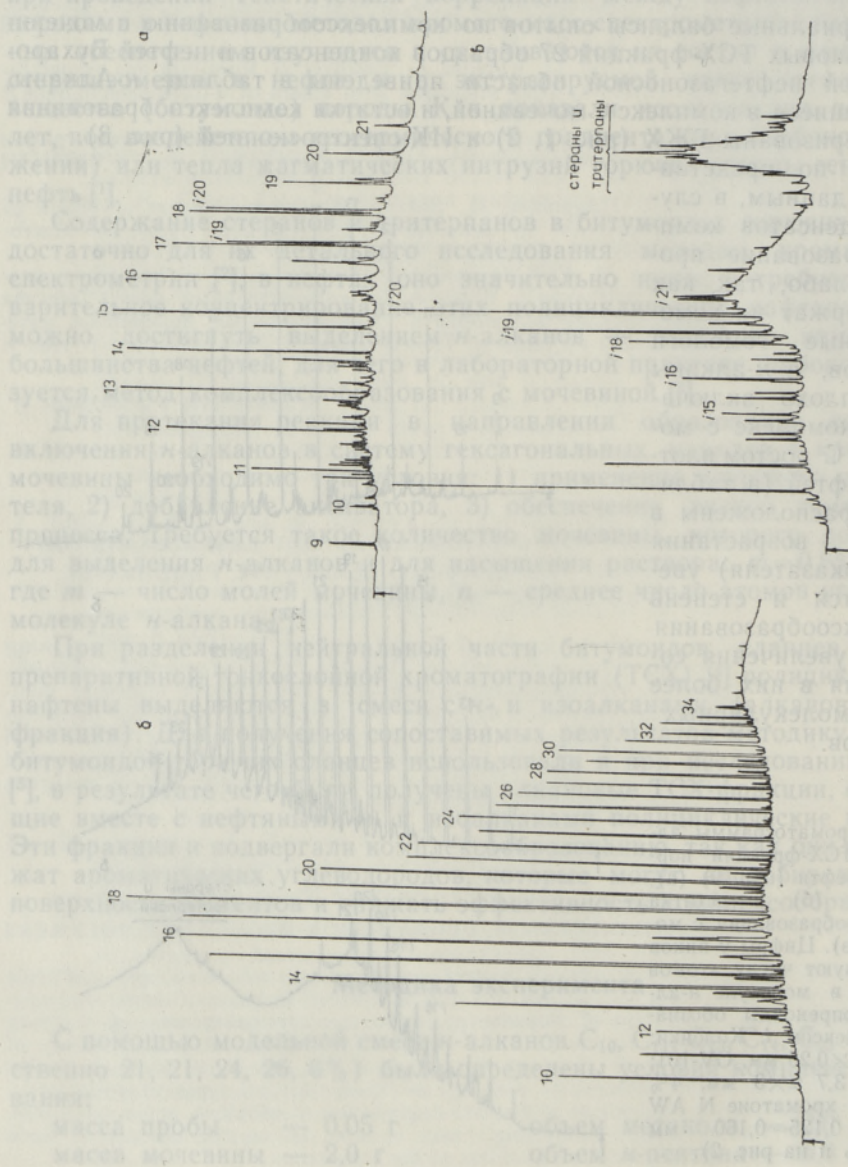
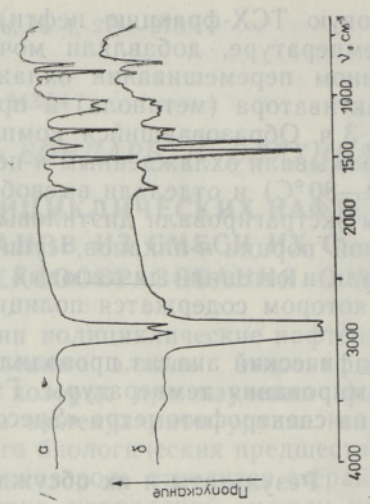


Рис. 3. ИК-спектры соединений, образовавшихся комплекс с мочевиной (а), и остатка комплексобразования (б) алкановой ТСХ-фракции нефти (обр. 15).



Материальные балансы опытов по комплексообразованию с мочевиной

№, № п/п	Номер обр.	Характер образца	Выход ТСХ 1, % от пробы	Навеска ТСХ 1, г	K1, г	K2, г	K1, %	K2, %	Потери, %	K1, отн. %	K2, отн. %	K1 _н , %	K2 _н , %
1	2	конденсат	100,0	1,8852	0,0339	1,0767	1,8	57,1	41,1	3,1	96,9	3,1	96,9
2	1	"	100,0	1,2234	0,1280	0,6764	10,5	55,3	34,2	15,9	84,1	15,9	84,1
3	31	"	77,2	0,2585	0,0453	0,1294	17,5	50,1	32,4	25,9	74,1	20,0	57,2
4	3	"	68,6	0,1926	0,0295	0,1269	15,3	65,9	18,8	18,9	81,1	13,0	55,6
5	5	нефть	60,8	0,0951	0,0225	0,0642	23,7	67,5	8,8	26,0	74,0	15,8	45,0
6	4	"	63,8	0,1827	0,0590	0,1163	32,3	63,7	4,0	33,7	66,3	21,5	42,3
7	32	"	52,6	0,0463	0,0148	0,0295	32,0	63,7	4,3	33,4	66,6	17,6	35,0
8	30	"	63,9	0,2364	0,0820	0,1564	34,7	66,2	+0,9	34,4	65,6	22,0	41,9
9	11	"	55,3	0,1689	0,0311	0,0852	18,4	50,4	31,2	26,7	73,3	14,8	40,5
10	6	"	56,6	0,1700	0,0765	0,1212	45,0	71,3	+16,3	38,7	61,3	21,9	34,7
11	7	"	53,9	0,1167	0,0328	0,0829	28,1	71,0	0,9	28,3	71,7	15,3	38,6
12	16	"	65,5	0,2090	0,0636	0,1236	30,4	59,1	10,5	34,0	66,0	22,3	43,2
13	10	"	54,1	0,1689	0,0556	0,1077	32,9	63,8	3,3	34,0	66,0	18,4	35,7
14	12	"	52,8	0,1736	0,0412	0,1272	23,7	73,3	3,0	24,5	75,5	12,9	39,9
15	17	"	51,7	0,1652	0,0343	0,1169	20,8	70,8	8,4	22,7	77,3	11,7	40,0
16	18	"	51,2	0,1420	0,0396	0,0885	27,9	62,3	9,8	30,9	69,1	15,8	35,4
17	8	"	54,4	0,1223	0,0347	0,0795	28,4	65,0	6,6	30,4	69,6	16,5	37,9
18	29	"	45,3	0,1508	0,0367	0,1065	24,3	70,6	5,1	25,6	74,4	11,6	33,7
19	14	"	37,3	0,1146	0,0209	0,0934	18,2	81,5	0,3	18,3	81,7	6,8	30,5
20	25	"	41,5	0,1386	0,0368	0,0744	26,6	53,7	19,7	33,1	66,9	13,7	27,8
21	15	"	49,9	0,0500	0,0075	0,0256	15,0	51,2	33,8	22,7	77,3	11,3	38,6
22	13	"	45,9	0,0914	0,0148	0,0744	16,2	81,4	2,4	16,6	83,4	7,6	38,3
23	9	"	46,4	0,1178	0,0178	0,0880	15,1	74,7	10,2	16,8	83,2	7,8	38,6
24	22	высоко-вязкая нефть	25,7	0,0449	0,0111	0,0392	24,7	87,3	+12,0	22,1	77,9	5,7	20,0
25	19	"	28,8	0,0466	0,0159	0,0333	34,1	71,5	+5,6	32,3	67,7	9,3	19,5
26	20	"	21,5	0,0744	0,0261	0,0519	35,1	69,8	+4,9	33,5	66,5	7,5	14,0
27	21	"	27,1	0,0482	0,0243	0,0355	50,4	73,7	+24,1	40,6	59,4	11,0	16,1

Примечание: ТСХ 1 — алкановая ТСХ-фракция нефти (конденсата), K1 — комплекс включения, K2 — остаток комплексообразования, K1_н, K2_н — в пересчете на нефть (конденсат).

Хроматограммы соединений, не образовавших комплекса с мочевиной, отличаются от хроматограмм *n*-алканов наличием значительного нафтенового фона («горба»), образованного неразделенными нафтеновыми углеводородами, относительное содержание которых в нормальной нефти (обр. 9) выше, чем в высоковязкой (обр. 20) (рис. 1 и 2).

В ИК-спектрах соединений, образовавших комплекс с мочевиной, выше относительная интенсивность полосы поглощения при 725 см⁻¹ (СН₂-группы в длинных алифатических цепях), а в остатках комплексообразования — при 1380 см⁻¹ (СН₃-разветвление цепи) и при 1450 см⁻¹ (СН₂-группы в алициклах, на что указывает сдвиг их полосы поглощения от 1460 см⁻¹ в более низкочастотную область) (рис. 3).

Таким образом, достигнуто удовлетворительное выделение *n*-алканов из алкановых ТСХ-фракций 27 образцов нефтей, в результате чего сконцентрированы разветвленные и полициклические углеводороды в целях их дальнейшего детального исследования методом хромато-масс-спектрометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондарь Е., Клесмент И. Нефти, образующиеся из сапропелитовых топлив в естественных и геотехнологических условиях // VI Нефтехимический симпозиум социалистических стран. Мат-лы симп., III. Козубник, Польша, 1988, 640—654.
2. Бондарь Е., Куузык М., Осипов Г. Тетра- и пентациклические углеводороды в битумоиде горючего сланца Красава (НР Болгария) // Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 35, № 4, 245—254.
3. Руководство по анализу нефтей. Л., 1966.
4. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations // J. Chromatogr., 1974, 91, N 2, 705—713.
5. Бондарь Е. Б., Салусте С. Я., Билюков М. М. Применение методики исследования органического вещества горючих сланцев для анализа нефтей // Горючие сланцы (в печати).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2/II 1989

Saima SALUSTE, Jevgenia BONDAR, I. BLIAHNINA

POLÜTSÜKLILISTE NAFTEENIDE JA HARGNENUD ALKAANIDE ERALDAMINE NENDE JA *n*-ALKAANIDE SEGUST KARBAMIIDI KOMPLEKSIMOODUSTAMISE MEETODIGA

Ohukese kihi kromatograafilise meetodiga eraldati 27 naftaproovist alkaanide fraktsioon. Seda rikastati polütsükliiliste naftenide ja hargnenud alkaanidega *n*-alkaanide suhtes karbamiidi kompleksi moodustamisega, et detailselt uurida polütsükliilisi naftene (steraane ja triterpaane) kromatomassi-spektromeetrilise meetodi abil.

Saima SALUSTE, Eugenia BONDAR, I. BLYAKHINA

SEPARATION OF POLYCYCLIC NAPHTHENES AND BRANCHED ALKANES FROM *n*-ALKANES BY UREA ADDUCTION

The satisfactory concentration of polycyclic naphthenes and branched alkanes of 27 oil samples has been obtained due to the separation of *n*-alkanes by urea adduction for the following detailed investigation of polycyclic naphthenes (steranes and triterpanes) by computerized gas chromatography-mass spectrometry.