

文章编号: 1001-6112(2009)03-0312-03

细硅胶层析柱对饱和烃和芳烃的分离

王汇彤^{1,2}, 魏彩云^{1,2}, 宋孚庆^{1,2}, 孟建华¹

(1. 中国石油勘探开发研究院 地质实验研究中心, 北京 100083;

2. 中国石油天然气集团公司 油气地球化学重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用实验方法对比研究了细粒硅胶柱与现行的石油行业标准方法分离原油中的饱和烃和芳烃的组成差异。通过实验发现, 用细粒硅胶充填的柱子能够使饱和烃和芳烃完全分离, 烷基苯和单芳甾组分完全进入到了芳烃中, 而现行的石油行业标准方法不能完全将烷基苯和单芳甾组分冲入芳烃馏分。精密度实验结果表明误差不超过 5%, 证明了该方法的稳定性。

关键词: 细粒硅胶; 饱和烃; 芳烃; 烷基苯; 单芳甾; 石油行业标准; 油气地球化学

中图分类号: TE135

文献标识码: A

SEPARATION OF SATURATED AND AROMATIC HYDROCARBON USING FINE SILICA GEL

Wang Huitong^{1,2}, Wei Caiyun^{1,2}, Song Fuqing^{1,2}, Meng Jianhua¹

(1. *Petroleum Geology Research and Laboratory Center, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Beijing 100083, China*; 2. *The Key Laboratory of Petroleum Geochemistry, CNPC, Beijing 100083, China*)

Abstract: This paper mainly use fine-grained silica gel to separate saturated and aromatic hydrocarbon in oil or extraction. By experiment, the method can separate saturated and aromatic hydrocarbon completely. Isomeric hydrocarbon increased in saturated hydrocarbon, alkylbenzenes and monoaromatic steranes group are also entered into aromatic hydrocarbon completely. The method makes up the deficiency in common method to separate saturated and aromatic hydrocarbon. In order to verify the reliability of the experiment, the author made a precision experiment at the same time, the error no more than 5%, This proved that the experimental apparatus is stable and the results is credible.

Key words: fine silica gel; saturated hydrocarbon; aromatic hydrocarbon; alkylbenzene; monoaromatic sterane; oil industry standard of China; oil and gas geochemistry

利用硅胶和氧化铝填料对原油或者岩石氯仿可溶有机物中的饱和烃、芳烃分离是油气有机地球化学实验室最古老、最基本的方法之一, 石油行业标准《岩石可溶有机物及原油族组成分离》^[1]虽然多次修改, 但对填料部分一直沿用。由于该方法使用的硅胶颗粒相对较大、氧化铝的活性相对较高, 常常使部分的烷基苯、单芳甾等芳烃组分馏入饱和烃组分, 造成烷基苯和单芳甾组分的收集不完全, 影响了其在地球化学方面的正确应用。利用高效液相色谱和薄层色谱的手段可以解决这些问题^[2~5], 但操作步骤多, 成本高, 普及较困难。利用细粒硅胶做填料分离饱和烃和芳烃, 可以使烷基苯和单芳甾组分完全馏入芳烃组分, 很好地解决了这

一问题。

1 实验部分

1.1 细粒硅胶柱对饱和烃、芳烃的分离

样品: 细硅胶(100~200 目, 200 °C 活化 4 h); 所有溶剂均为重蒸过的分析纯。取原油、或者有机可溶物样品 60 mg 左右, 二氯甲烷溶解后, 加少许细硅胶吸附, 挥发二氯甲烷。

柱子: 6 g 的细硅胶在振荡的情况下装入玻璃柱。

饱和烃和芳烃的分离: 将吸附样品的硅胶转入柱子中, 正己烷淋洗, 当柱子下端溶液流出时, 加 10 mL 正己烷, 收集饱和烃馏分; 加 20 mL 二氯甲烷淋洗, 收集芳烃馏分。

收稿日期: 2008-09-27; 修订日期: 2009-04-21。

作者简介: 王汇彤(1964—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事有机地球化学基础理论的研究。E-mail: wanght@petrochina.com.cn。

1.2 石油行业标准对饱和烃和芳烃的分离

样品:取原油、或者有机可溶物样品 30 mg 左右,加正己烷约 15 mL 溶解,放置过夜,过滤,除去沥青质;溶液部分挥发试剂至 2 mL 左右。

柱子:3 g 硅胶和 2 g 氧化铝在振荡的情况下装入玻璃柱。

饱和烃和芳烃的分离:将样品转入柱子中,20 mL 正己烷分 4 次淋洗,收集饱和烃馏分;加入二氯甲烷/正己烷(体积比 2 : 1)溶液淋洗,在紫外灯下收集芳烃馏分。

2 结果与讨论

2.1 单芳甾组分的分离

图 1 和图 2 分别是两种不同方法分离的饱和烃馏分中单芳甾的混入情况,从图 1 和图 2 两种方法的 253 离子谱图可以看出:用细粒硅胶柱分离的饱和烃中没有单芳甾,而用石油行业标准方法分离的饱和烃中有单芳甾,说明细粒的硅胶对单芳甾的吸附强于大颗粒的硅胶,也强于活性较高的氧化铝,可以保证单芳甾完全进入芳烃馏分。

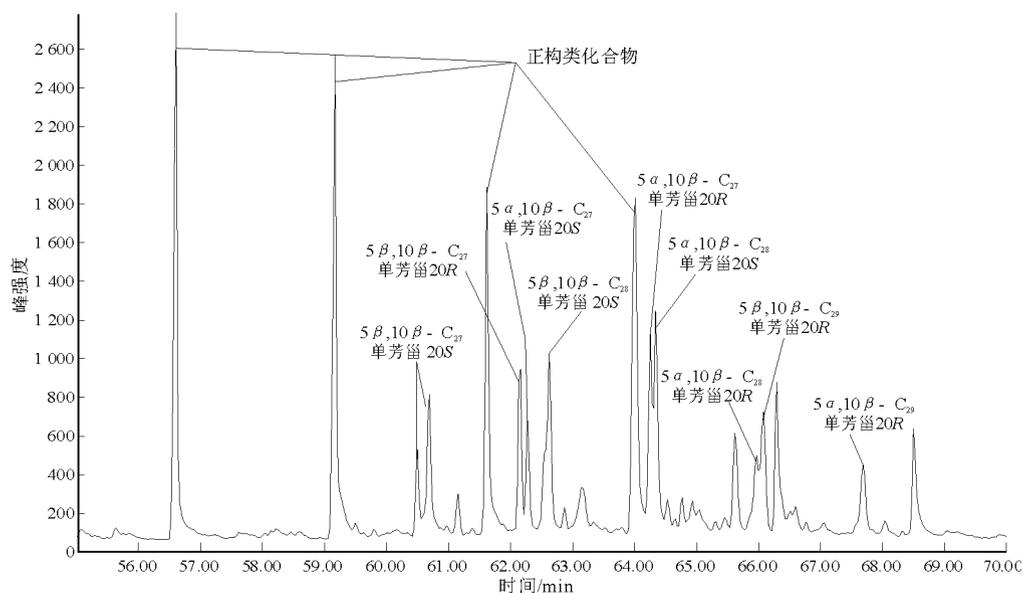


图 1 部颁标准方法分离的饱和烃色谱分析 253 离子谱图

Fig. 1 The 253 ion chromatogram of saturated hydrocarbon by standard method of petroleum industry (China)

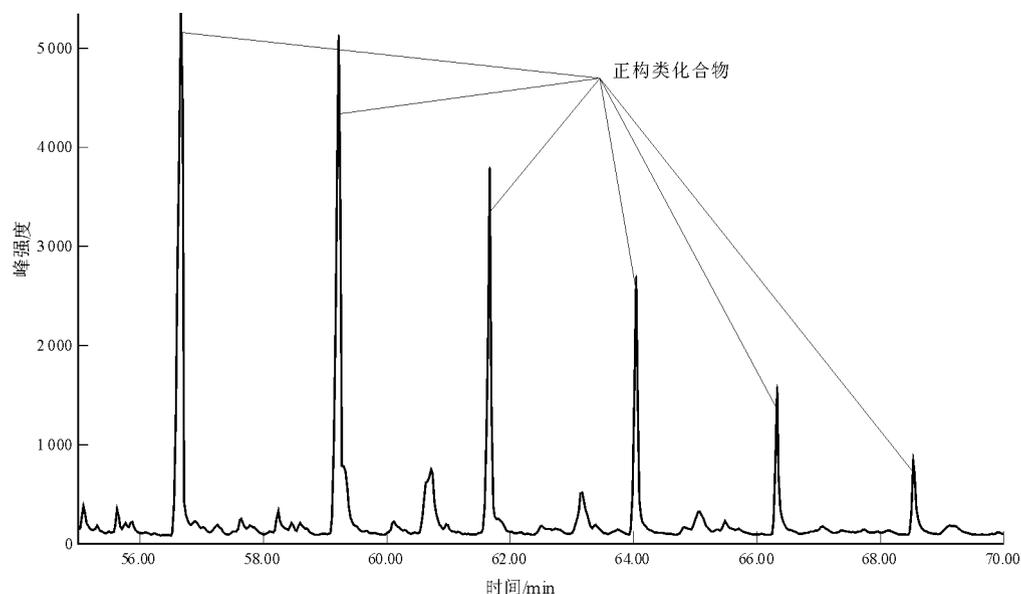


图 2 细粒硅胶柱方法分离的饱和烃色谱分析 253 离子谱图

Fig. 2 The 253 ion chromatogram of saturated hydrocarbon by fine silica gel method

2.2 饱和烃中的烷基苯

图 3 和图 4 分别是两种不同方法分离的饱和烃馏分中烷基苯的混入情况,从图 3 可以看出,石油行业标准方法分离的饱和烃中有很规律的烷基苯峰出现,而图 4 所示的细粒硅胶柱方法分离的饱和烃中没有烷基苯的峰,说明细粒硅胶柱方法可以很好地将饱和烃和烷基苯分离,使属于芳烃组分的烷基苯完全进入芳烃馏分。

2.3 精密度实验

为了考察细粒硅胶分离结果的可靠性,我们随机取 2 个原油样品分别 4 次分离出饱和烃和芳烃,在相同的色谱条件下对饱和烃组分进行分析,对总离子流图上的姥鲛烷、植烷以及 nC_{17} 和 nC_{18} 的面积积分,其比值结果如表 1 所示。

样品 1 分别 4 次分离的姥鲛烷/植烷、姥鲛烷/

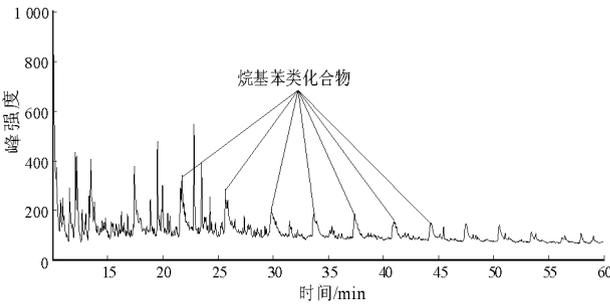


图 3 部颁标准方法分离的饱和烃色谱分析 92 离子谱图
Fig. 3 The 92 ion chromatogram of saturated hydrocarbon by standard method of petroleum industry (China)

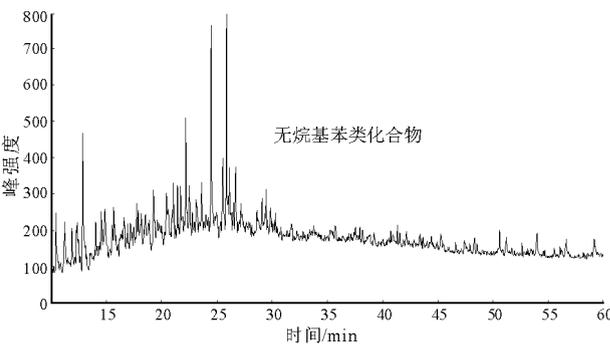


图 4 细粒硅胶柱方法分离的饱和烃色谱分析 92 离子谱图
Fig. 6 The 92 ion chromatogram of saturated hydrocarbon by fine silica gel method

表 1 细粒硅胶分离 4 次实验结果的参数比值

Table 1 The results of four times analysis by fine silica gel method

样品	分析次数	Pr/Ph	Pr/ nC_{17}	Ph/ nC_{18}
1 号	1	1.503 1	0.670 2	0.552 2
	2	1.519 9	0.655 7	0.507 9
	3	1.497 1	0.615 3	0.464 6
	4	1.542 2	0.615 2	0.481 4
2 号	1	3.982 6	0.960 2	0.224 5
	2	3.993 7	0.869 9	0.221 5
	3	4.015 2	0.894 2	0.209 2
	4	3.969 4	0.944 5	0.240 0

nC_{17} 、植烷/ nC_{18} 面积比值的标准偏差分别为: 2.02%, 2.82%, 3.82%。

样品 2 分别 4 次分离的姥鲛烷/植烷、姥鲛烷/ nC_{17} 、植烷/ nC_{18} 面积比值的标准偏差分别为: 1.94%, 4.23%, 1.27%。

这两组数据的标准偏差都不超过 5%, 在仪器误差允许的范围之内, 说明测定的结果是真实可靠的。

3 结论

用细粒硅胶对饱和烃和芳烃的分离, 方法简单, 操作容易, 不仅可以使烷基苯组分完全进入芳烃组分, 而且可以保证单芳甾绝对定量的准确性, 同时也保证了单芳甾与三芳甾比值的客观与准确。该方法极具推广价值, 以替代现行的部颁标准, 使各实验室能为勘探生产提供更客观、准确的分析数据。

参考文献:

- 1 岩石可溶有机物和原油族组分柱层析分析方法. SY/T 5119-1995[S]. 北京:石油工业出版社, 2004
- 2 田兴国. 制备薄层色谱分离测定原油和抽提物的族组成[J]. 大庆石油地质与开发, 1990, 9(2): 13~20
- 3 王汇彤, 游建昌. 饱和烃和芳烃的高压液相色谱法精细分离[J]. 石油实验地质, 2003, 25(2): 221~224
- 4 别道哲, 曹建平, 郑伦举. 油岩族组分旋转薄层色谱分析[J]. 石油实验地质, 1999, 21(2): 184~185
- 5 张志荣, 宋晓莹, 张渠. 生物标志化合物色谱—质谱定量分析研究[J]. 石油实验地质, 2008, 30(4): 405~407, 413

(编辑 徐文明)