

УДК: 544.723

СОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СОРБАТОВ, ТИПИЧНЫХ ДЛЯ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНОГО АДСОРБЕНТА TENAX**А. Д. Бадикова^{1*}, А. В. Рулло¹, Р. И. Аблеев²,
Н. А. Бейгул³, Е. А. Пармонов¹, И. Е. Алехина⁴**¹*Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450006 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.*²*Академия наук Республики Башкортостан
Россия, Республика Башкортостан, 450008, г. Уфа, ул. Кирова, 15.*³*Уфимский научно-исследовательский институт медицины труда и экологии человека
Россия, Республика Башкортостан, 450106 г. Уфа, ул. Степана Кувыкина, 94.*⁴*Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.*

Тел.: +7 (347) 242 03 70.

*Email: badikova_albina@mail.ru

Эффективной методикой поисков месторождений нефти и газа является технология пассивной адсорбции углеводородов почвенно-грунтовых газов (более 80 углеводородных соединений от этана C_2 до фитана C_{20}) с применением специальных модуль-сорберов. В лабораторных условиях проведены исследования метода пассивной адсорбции с использованием в качестве моделей нефти и углеводородных сорбатов. Методом хроматомасс-спектрометрии с предварительной термодесорбцией при 300–320°C исследован количественный состав модельной смеси углеводородных адсорбатов на полимерном адсорбенте Tenax. Показана возможность пассивной адсорбции углеводородов C_7 – C_{15} на сорбенте Tenax с использованием модуль-сорбера. Выявлена необходимость использования комбинированного сорбента для улавливания одновременно широкого диапазона углеводородов до C_{20} , характеризующих нефтегазоносность недр.

Ключевые слова: адсорбция, сорбент, модуль-сорбер, пассивная адсорбция, термодесорбция, газовая хроматомасс-спектрометрия.

Введение

В настоящее время актуальной задачей является создание модуль-сорберов с хорошо развитой поверхностью (графитированная сажа, силикагель, различные Tenax) с последующим извлечением анализа (предварительная термодесорбция) и его анализом методом газовой хроматомасс-спектрометрии для геохимической съемки при поиске залежей нефти и газа [1]. Модуль-сорберы предназначены для адсорбции равновесной концентрации паров в исследуемой среде. Модуль-сорбер представляет собой трубку с сорбентом, закрепленную в перфорированном конусе. Они не требуют присутствия оператора при проведении пробоотбора. Их достаточно поместить в исследуемую среду на некоторое время [2].

Эффективной методикой поисков месторождений нефти и газа является технология пассивной адсорбции углеводородов почвенно-грунтовых газов (более 80 углеводородных соединений от пентана C_5 до фитана C_{20}) с применением специальных модуль-сорберов. Метод пассивного отбора проб широко применяется за рубежом (Западная Европа, США), однако в нашей стране данный метод известен сравнительно мало [3–5].

В качестве поисковых критериев нефтегазоносности целесообразно использовать те углеводородные компоненты, которые присутствуют в со-

ставе искоемых залежей углеводородов [6]. Среди анализируемых соединений, выступающих в качестве признаков нефтегазоносности можно назвать следующие: нормальные алканы (этан, пропан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, ундекан, додекан, тридекан, октадекан); изоалканы (изобутан, 2,2-диметилпропан, 2-метилбутан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан и 2-метилпентан, 3-метилгептан, 2-метилоктан, 3,5-диметилоктан, 2,4,6-триметилоктан); ароматические углеводороды (бензол, толуол, *o*-ксилол, этилбензол) [7–10]. Наиболее типичны для нефтяных месторождений углеводороды состава C_5 – C_{10} и более. Газообразные предельные углеводороды (УВ) состава C_2 – C_4 характерны для газовых месторождений. Они практически не образуются бактериями, а сингенетическая их генерация органическим веществом в зоне геохимического зондирования крайне незначительна [10–15].

Для реализации метода пассивной адсорбции при поиске нефти и газа целесообразным будет использовать адсорбенты, способные адсорбировать одновременно широкий спектр углеводородов от C_5 – C_{19} . В связи с этим целью работы явилось исследование пассивной адсорбции углеводородов на поверхности полимерного адсорбента Tenax в составе модуль-сорберов с последующей их интерпретацией методом хроматомасс-спектрометрии.

Экспериментальная часть

В работе использовали в качестве объектов исследования углеводородные сорбаты C_5-C_{19} в составе калибровочной смеси, а также нефть Усинского месторождения.

Для приготовления калибровочной смеси, содержащей 27 углеводородов: изопентан, пентан, 1-пентен, гексан, толуол, бензол, метилциклопентан, метилциклогексан, 1-гексен, гептан, октан, *m*-, *n*- и *o*-ксилолы, пропилбензол, бутилбензол, этилбензол, нонан, ундекан, додекан, тетрадекан, гептадекан, тридекан, метилнафталин, пентадекан, нафталин, октадекан, нонадекан. Каждый углеводород взвешивали на аналитических весах, затем растворяли в 4 мл метилового спирта. Объем калибровочной смеси, содержащей 27 компонентов, составил $V = 4.4$ мл.

Для исследования сорбционных свойств модуль-сорберы помещали в герметичную камеру объемом 1.5 л с нейтральной к сорбции углеводородов крышкой. Модуль-сорберы предварительно выдерживали в течение 8 часов в устройстве для кондиционирования и сушки для нескольких сорбционных трубок ТС-20, при программировании температуры по следующей программе: 40°C в течение 3 мин, до достижения 310°C в токе азота. Внутри камеры через крышку с применением микрошприца вводили 1.0 мкл калибровочной смеси и выдерживали в течение 10 мин.

Для анализа использовали ГХ-МС-систему SHIMADZU GC-MS-QP2010Plus, капиллярную колонку Supelco SPB-5 $60 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 1.0 \text{ мкм}$, газ-носитель – гелий. Скорость потока гелия через колонку составила 1.3 мл/мин. Температура термо-

стата колонки программировалась по следующей программе: 40°C в течение 3 мин, затем подъем температуры со скоростью $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 310°C . Параметры масс-спектрального детектора: температура источника ионов 200°C , напряжение детектора 0.8 кВ, максимальная температура интерфейса 350°C .

В качестве термодесорбера использовалась модель Markes Unity2 с фокусирующей трубкой и охлаждаемой до -10°C .

Трубки десорбировали при температуре 320°C в течение 10 мин со скоростью потока 50 мл/мин на охлаждаемую до -10°C фокусирующую трубку. Затем с фокусирующей трубкой при мгновенном нагреве до 320°C проба десорбировалась на капиллярную колонку.

Результаты хроматомасс-спектрометрического исследования пассивной адсорбции модельной смеси углеводородов на сорбенте Tenax приведены в табл. 1.

По результатам эксперимента видно, что все компоненты модельной смеси углеводородных сорбатов удалось идентифицировать. Из полученных данных видно, что данный сорбент хорошо адсорбирует углеводороды от C_5-C_{14} . Адсорбцию рассматривали в виде разности массы исходного компонента и массы его десорбированного количества, отнесенной к массе сорбента. В данном случае, наибольшая величина адсорбции до 29 мкг/г наблюдается у *m*,*p*-ксилолов, наименьшие величины адсорбции менее 6 мкг/г – у нафталина, тетра-, гепта-, окта-, нонадеканов. Наиболее четко, такую картину можно наблюдать на масс-спектре (рис. 1).

Таблица 1

Результаты хроматомасс-спектрометрии модельной смеси углеводородов 27 компонентов ($V = 1$ мкл), на полимерном адсорбенте Tenax ($m = 0.2$ г), время экспозиции в герметичной камере 10 мин

Наименование вещества	Время удерживания, мин	Площадь, %	C_d , мкг/мкл	$C_{исх}$, мкг/мкл	a , мкг/г
Изопентан	7.200	5.38	2.53	5.06	12.65
1-Пентен	7.540	5.26	2.23	4.36	11.15
<i>n</i> -Пентан	7.735	5.51	2.13	4.29	10.65
1-Гексен	10.200	0.03	2.32	4.64	11.60
<i>n</i> -Гексан	10.461	6.64	2.25	4.50	11.25
Метилциклопентан	11.573	7.61	2.55	5.11	12.75
Бензол	12.730	0.04	3.00	5.76	15.00
<i>n</i> -Гептан	13.708	8.07	2.33	4.66	11.65
Метилциклогексан	14.838	6.20	2.33	5.25	11.65
Толуол	16.238	1.20	2.93	5.86	14.65
Октан	16.933	7.85	2.39	4.79	11.95
Этилбензол	19.225	0.04	2.94	5.74	14.70
<i>m</i> , <i>n</i> -Ксилол	19.456	4.46	5.87	5.88	29.35
Нонан	19.920	4.42	2.45	4.89	12.25
<i>o</i> -Ксилол	20.244	0.03	3.00	6.00	15.00
Пропилбензол	21.908	0.02	2.93	5.86	14.65
Ундекан	22.644	4.15	2.52	5.04	12.60
Бутилбензол	24.616	7.49	2.94	5.88	14.70
Додекан	27.432	3.62	2.32	4.64	11.60
Нафталин	28.359	4.45	1.19	2.38	5.95
Тридекан	29.569	4.23	3.33	4.66	10.65
Метилнафталин	31.208	3.24	3.32	6.64	10.60
Тетрадекан	31.540	0.05	2.50	5.00	5.50
Пентадекан	33.383	0.02	2.43	4.86	6.15
Гептадекан	33.401	0.06	2.49	4.66	6.45
Октадекан	38.392	0.02	1.32	2.63	6.60
Нонадекан	39.999	0.03	1.26	2.52	6.30

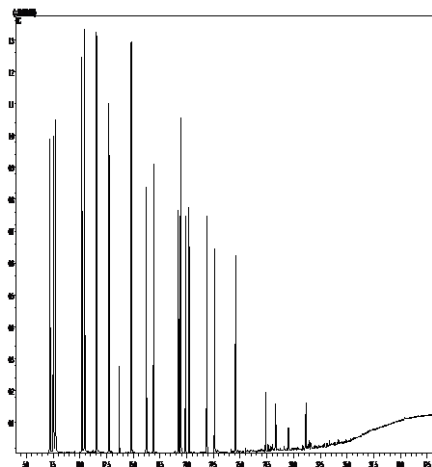


Рис. 1. Масс-спектр модельной смеси ($V = 1 \mu\text{кл}$), на полимерном адсорбенте Tenax ($m = 0.2 \text{ г}$), выдержанной 10 мин в герметичной камере.

Согласно масс-спектру наблюдаются меньшие площади пиков последних сорбатов. Такие результаты, вероятно, могут быть связаны с трудностью десорбции тяжелых углеводородов с поверхности адсорбента Tenax даже при температуре десорбции 320°C .

В целом данный адсорбент можно рекомендовать для пассивной адсорбции широкого спектра углеводородов в низких концентрациях, если ввести внутренний стандарт при идентификации сорбатов. Однако имея в виду, что в реальных условиях геохимической съемки сорбаты, типичные для нефтяных месторождений, представлены в более широком диапазоне, чем модельная смесь, следующий эксперимент проводили с использованием нефти Усинского месторождения. Время экспозиции нефти в герметичной камере составило 2 мин, результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты хроматомасс-спектрометрии нефти Усинского месторождения на полимерном адсорбенте Tenax ($m = 0.2 \text{ г}$), выдержанной 2 мин в герметичной камере

Число атомов углерода	Соединение	Содержание, % масс.
	<i>n</i>-алканы	
	Гексан	0.1
	Гептан	0.46
	Октан	0.24
C_6-C_{14}	-Декан	1.71
	Ундекан	13.6
	Тридекан	13.52
	Тетрадекан	13.48
	<i>изо</i>алканы	
	2-Метилгексан	0.19
	3-Метилгептан	1.3
C_7-C_9	2-Метилоктан	0.37
	3-Метилоктан	0.3
	3-Этилнонан	0.34
	<i>альдегиды</i>	
C_6-C_7	Гексаналь	0.61
	Гептаналь	0.14
	<i>кетоны</i>	
C_3-C_7	Ацетон	0.23
	2-Пентанон	0.14
	Гептанон	0.43
	<i>ароматические углеводороды</i>	
	Бензол	3.15
	Толуол	1.28
	<i>m,n</i> -Ксилол	0.61
	<i>o</i> -Ксилол	1.01
	Стирол	0.42
	Кумол	0.39
	<i>n</i> -Пропилбензол	2.04
	1-Этил-3-метилбензол	0.04
	1,2,4-Триметилбензол	0.29
C_6-C_{12}	1,2,3-Триметилбензол	0.43
	1,3-Метилизопропилбензол	0.64
	1,4-Метилизопропилбензол	1.54
	1,2-Метилизопропилбензол	0.63
	1,3-Диэтилбензол	0.58
	Бутилбензол	0.47
	1,2-Диэтилбензол	0.37
	1-Декагидронафталин	0.45
	1,2-Метилпропилбензол	3.38
	1,4-Диметил-2-этилбензол	3.28

По результатам анализа путем пассивной адсорбции на сорбенте Тепах было определено порядка 36 соединений: в составе фракции присутствуют алканы, нафтены и моноциклические ароматические углеводороды. Из полученных данных видно, что преобладают алканы до 43% и ароматические углеводороды до 52%. Также в составе идентифицировано небольшое содержание изоалканов (до 2.5%), альдегидов (до 1 %) и кетонов (до 2%). Образец характеризуется содержанием легких углеводородов до C_7 45.15%, фракция C_8-C_{10} – 50.08 %, $C_{11}-C_{12}$ – до 8.47%. Рассматривая классы углеводородов видно, что в *n*-алканах до 13.6 % преобладает ундекан, в изоалканах до 0.37 % 2-метилоктан, альдегиды представлены гексаналем и гептаналем менее 1%, кетоны представлены ацетоном, 2-пентаном и гептаном менее 1%, в ароматических углеводородах преобладает до 21% 1,4-диметилизобутилбензол. Результаты подтверждаются масс-спектром (рис. 2).

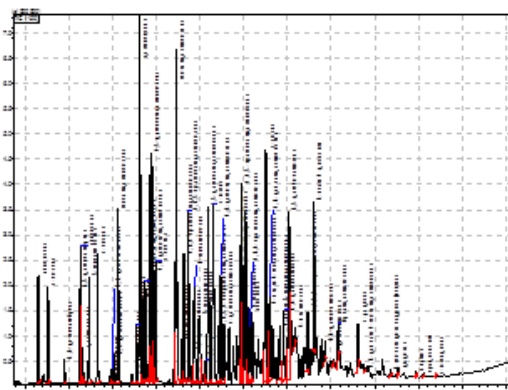


Рис. 2. Масс-спектр нефти Усинского месторождения на полимерном адсорбенте Тепах ($m = 0.2g$), выдержанной 2 мин в герметичной камере

Согласно результатам хроматомасс-спектрометрии, наблюдаются меньшие площади пиков последних сорбатов. Кроме того, согласно литературным данным, эффективной методикой поисков месторождений нефти и газа является технология пассивной адсорбции углеводородов почвенно-грунтовых газов более 80 углеводородных соединений от этана C_2 до фитана C_{20} , а диапазон углеводородных сорбатов в эксперименте, приближенном к реальным условиям геохимической съемки, на полимерном сорбенте Тепах составил порядка 36 соединений. Соответственно, для адсорбции широкого диапазона углеводородных соединений, ти-

пичных для нефтяных месторождений, целесообразно использовать все же комбинированные сорбенты в составе модуль-сорберов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-45-020828 p_a).

ЛИТЕРАТУРА

- Hafkenscheid T., Fromage-Mariette A., Goelen E., Hangarther M., Pfeffer U., Plaisance H., De Santis F., Saunders K., Swaans W., Tang Y.S., Targa J., Van Hoek C., Gerboles M. Review of the application of diffusive samplers in the European Union for the monitoring of nitrogen dioxide in ambient air. EUR 23793 EN. Luxembourg, European Commission, 2009. 79 p.
- Юшкетова Н. А., Поддубный В. А. Метод пассивного отбора проб для мониторинга химического загрязнения атмосферного воздуха. Ч. 2. Практические аспекты (обзор) // Экологические системы и приборы. 2007. С. 15–23.
- Lee K., Parkhurst W.J., Xue J., Haluk Ozkaynak A., Neuberger D., Spengler J.D. Outdoor/indoor/personal exposures of children in Nashville, Tennessee // J. Air & Waste Manag. Assoc. 2004. V. 54. P. 352–359. 4. ЗАО «НПЦ Геохимия».
- ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007. Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Ч. 1. Отбор методом прокачки. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. М., 2007 г.
- Рулло А. В., Бадикова А. Д., Парамонов Е. А., Аблеев Р. И., Просочкина Т. Р. Возможности применения модуль-сорберов при поиске углеводородов // мат-лы конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России-2018» М., 12–14 февраля 2018 г., С. 9.
- Сакодинский К. И., Панина Л. И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М., Наука, 1977, 168 с.
- Berezkin V.I. // Phys. Stat. Sol. (b). 2001. V. 226. N 2. P. 271–284.
- Онучак Л. А., Лапшин С. В., Кудряшов С. Ю., Аكوпова О. Б. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. №5. С. 943.
- Dai J.-F., Wang G.-J., Wu C.-K. // Chromatographia. 2014. Vol. 77. №3-4. p. 299-307.
- Chankvetadze V., Yamamoto C., Okamoto Y. J. Chromatogr. A. 2001. 922.
- Бадикова А. Д., Рулло А. В., Парамонов Е. А., Аблеев Р. И., Просочкина Т. Р. Возможности метода пассивной адсорбции для проведения геохимической оценки нефтегазонаосности пласта // Доклады Башкирского университета. 2018. Т. 3. №1. С. 27–31.
- Middleditch B. S., Missler S. R., Hines H. B. Mass Spectrometry of priority pollutants, Plenum Press, New-York, 1981, 308 p.
- Золотов Ю. А., Вершинин В. И. История и методология аналитической химии. М.: Академия, 2007. 464 с.
- Куклинский А. Я. «Выделение перспективных зон нефтегазонакопления в пределах западного борта Уметовско-Линевской депрессии». Сб. научных трудов ИГИРГИ, М., 1987.
- Другов Ю. С., Родин А. А. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха: практическое руководство. М.: Бинум, лаборатория знаний, 2006. 528 с.

Поступила в редакцию 26.10.2018 г.

THE SORPTION OF HYDROCARBON SORBATES TYPICAL FOR OIL FIELDS ON THE SURFACE OF TENAX POLYMER SORBENT

© A. D. Badikova^{1*}, A. V. Rullo¹, R. I. Ableev²,
N. A. Beigul³, E. A. Paramonov¹, I. E. Alekhina⁴

¹Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan
15 Kirov Street, 450008 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

³Ufa Research Institute of Occupational Medicine and Human Ecology
94 Stepan Kuvykin Street, 450106 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

⁴Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (347) 242 03 70.

*Email: badikova_albina@mail.ru

An effective method of searching for oil and gas fields is the technology of passive adsorption of hydrocarbons of soil and ground gases (that could contain more than 80 hydrocarbon compounds from ethane C₂ to phytane C₂₀) using special sorbing modules. The sorbing modules were designed to adsorb the equilibrium concentration of vapors in the studied medium. The sorbing module is a tube with a sorbent, fixed in a perforated cone. These tubes should be allocated in the tested environment for some time and do not require the presence of operator for sampling. The method of passive adsorption was studied under laboratory conditions using hydrocarbon sorbates and oil for modelling. The quantitative composition of a model mixture of hydrocarbon adsorbates on Tenax polymer sorbent was studied by mass spectrometry with preliminary thermal desorption at 300–320 °C. The results of the study prove the possibility of passive adsorption of C₇–C₁₅ hydrocarbons on Tenax sorbent with the use of the sorbing modules. It also revealed that it is necessary to use a combined sorbent for simultaneous capturing of a wide range of hydrocarbons (up to C₂₀) characterizing the oil and gas content of the subsoil.

Keywords: adsorption, sorbent, sorbing module, passive adsorption, thermal desorption, gas chromatography-mass spectrometry.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

- Hafkenscheid T., Fromage-Mariette A., Goelen E., Hangarther M., Pfeffer U., Plaisance H., De Santis F., Saunders K., Swaans W., Tang Y.S., Targa J., Van Hoek C., Gerboles M. Review of the application of diffusive samplers in the European Union for the monitoring of nitrogen dioxide in ambient air. EUR 23793 EN. Luxembourg, European Commission, 2009.
- Yushketova N. A., Poddubnyi V. A. *Ekologicheskie sistemy i pribory*. 2007. Pp. 15–23.
- Lee K., Parkhurst W.J., Xue J. J. *Air & Waste Manag. Assoc.* 2004. Vol. 54. Pp. 352–359. 4. ZAO «NPTs Geokhimiya».
- GOST R ISO 16017-1-2007. *Vozdukh atmosferyni, rabochei zony i zamknytykh pomeshchenii. Otkor prob letuchikh organicheskikh soedinenii pri pomoshchi sorbtionnoi trubki s posleduyushchei termodesorbtsiei i gazokhromatograficheskim analizom na kapillyarnykh kolonkakh. Pt. 1. Otkor metodom prokachki. Federal'noe agent-stvo po tekhnicheskomu regulirovaniyu i metrologii*. Moscow, 2007 g.
- Rullo A. V., Badikova A. D., Paramonov E. A., Ableev R. I., Prosochkina T. R. *mat-ly konferentsii «Aktual'nye problemy razvitiya nef-tegazovogo kompleksa Rossii-2018»* M., 12–14 fevralya 2018 g., Pp. 9.
- Sakodynskii K. I., Panina L. I. *Polimernye sorbenty dlya molekulyarnoi khromatografii [Polymer sorbents for molecular chromatography]*. M., Nauka, 1977,
- Berezkin V.I. *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2001. Vol. 226. N 2. Pp. 271–284.
- Onuchak L. A., Lapshin S. V., Kudryashov S. Yu., Akopova O. B. *Zhurn. fiz. khimii*. 2005. Vol. 79. No. 5. Pp. 943.
- Dai J.-F., Wang G.-J., Wu C.-K. *Chromatographia*. 2014. Vol. 77. No. 3-4. p. 299-307.
- Chankvetadze B., Yamamoto C., Okamoto Y. J. *Chroma-togr. A*. 2001. 922.
- Badikova A. D., Rullo A. V., Paramonov E. A., Ableev R. I., Prosochkina T. R. *Doklady Bashkirskogo universiteta*. 2018. Vol. 3. No. 1. Pp. 27–31.
- Middleditch B. S., Missler S. R., Hines H. B. *Mass Spectrometry of priority pollutants*, Plenum Press, New-York, 1981,
- Zolotov Yu. A., Vershinin V. I. *Istoriya i metodologiya analiticheskoi khimii [History and methodology of analytical chemistry]*. Moscow: Akademiya, 2007.
- Kuklinskii A. Ya. *Sb. nauchnykh trudov IGIRGI*, Moscow, 1987.
- Drugov Yu. S., Rodin A. A. *Gazokhromatograficheskii analiz zagryaznennogo vozdukha: prakticheskoe rukovodstvo [Gas chromatographic analysis of polluted air: practical guide]*. Moscow: Binom, laboratoriya znaniy, 2006.

Received 26.10.2018.