

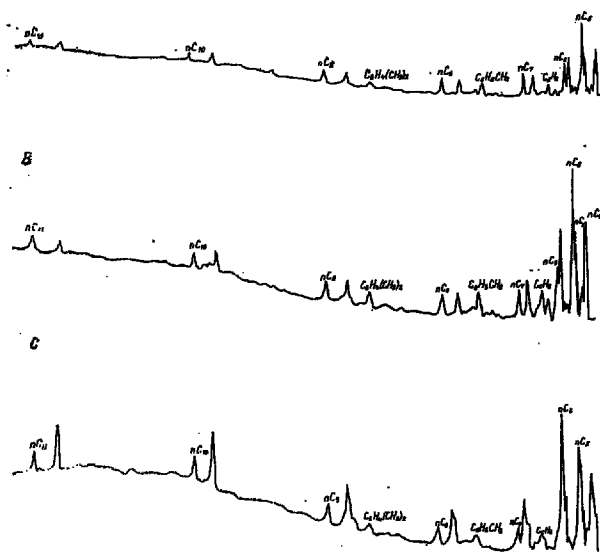
ZASTOSOWANIE PIROCHROMATOGRAFII GAZOWEJ DO BADANIA FRAKCJI ASFALTENOWEJ ROP NAFTOWYCH

UKD 550.42:549.883:552.578.2/.3:543.544.42(438:251)

Terminem asfalteny określa się w literaturze poświęconej geochemii organicznej najcięższą frakcję ropy naftowej (a także bituminów), stanowiącą mieszaninę produktów powstałych w procesie chemicznej przemiany materii organicznej (2, 4) w ropę naftową. Niektórzy autorzy sądzą, iż asfalteny zawierają również fragmenty drobin wyjściowej substancji organicznej zachowane w najmniej zmienionej formie (7).

Są one przedmiotem licznych badań, gdyż określenie ich natury chemicznej i właściwości posiada duże znaczenie w poznaniu zagadnień dotyczących źródeł i warunków tworzenia się ropy.

Badanie substancji organicznych o tak dużych drobinach, które tworzą asfalteny (największe, jakie udało się wydzielić z rop), jest bardzo trudnym problemem analitycznym. Początkowo wyniki badań as-



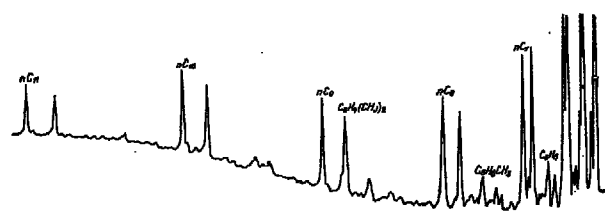
Ryc. 1. Pirochromatogramy asfaltenu rop syneklizy perybaltyckiej. A — Kętrzyn, B — Kybartai, C — Żarnowiec.

Fig. 1. Pyrochromatograms of asphaltens from oils from Perybaltic syncline.

Boreholes: A — Kętrzyn, B — Kybartai, C — Żarnowiec.

faltenów podawały tylko ich skład elementarny, ciężar drobinowy, lepkość, właściwości fizyczne frakcji asfaltenu uzyskane przez ich selektywną ekstrakcję różnymi rozpuszczalnikami, później także wyniki badań stopnia i ch przemian pod wpływem utlenienia, jak również pod wpływem katalitycznego uwodornienia. W miarę doskonalenia metod, w wyniku dalszych badań np. metodami spektroskopii w podczerwieni, ultrafiolecie, spektroskopii masowej czy NMR przedstawiono asfaltenu jako grona lub micelle tworzące assocyjaty skondensowanych pierścieni aromatycznych oraz skondensowanych pierścieni naftenowych w połączeniu z krótkimi łańcuchami węglowodorów parafinowych (4). Na podstawie rozważań wielu wyników badań wysuwane były sugestie, iż asfaltenu są naturalnymi polimerami w znaczeniu podobnym jak naturalnymi polimerami są proteiny i ligniny (4). Z licznych badań wynika, że zależnie od rodzaju i pochodzenia ropy naftowej, z której zostały wydzielone asfaltenu, elementy budowy ich drobin mogą mniej lub bardziej różnić się od siebie. Wychodząc z założenia, iż asfaltenu bituminów skał macierzystych i asfaltenu rop naftowych pochodzących z tych skał posiadają taką samą podstawową strukturę chemiczną można przyjąć, że poznanie i ujawnienie struktury asfaltenu dostarczy wskaźników koniecznych do korelacji rop naftowych występujących w różnych horyzontach lub rejonach.

Z tych właśnie względów, w ramach kompleksowych prac w poszukiwaniu ropy naftowej w IG zastosowano do badań asfaltenu, jedną z najnowszych w chemii organicznej metod analizy strukturalnej, tj. pirochromatografię gazową — PGC. Powstała ona w latach 1959—1962 i została szybko zaadaptowana w wielu dziedzinach nauk przyrodniczych do badania, identyfikowania i charakteryzowania substancji organicznych (1, 3, 5, 6, 8—12). W geochemii już w 1962 r. Ewans i Rafael zastosowali ją do badania węgla, a w tym samym roku Hunt poddał pirolizie kerogen. W 1968 r. A. Giraud (1, 3) opublikował badania nad zastosowaniem pirolizy i chromatografii gazowej do geochemicznej charakterystyki kerogenu bezpośrednio w skale osadowej. Wcześniej jeszcze, gdyż w 1967 r. P. Leplat (5) zastosował pirochromatografię gazową do badania nielotnych frakcji ropy naftowej. Istotą metody PGC jest połączenie procesów fragmentacji, czy-



Ryc. 2. Pirochromatogram asfaltenu rop z rejonu Lubelszczyzny.

I — Kock IG-2, gł. 2760—2970 m.

Fig. 2. Pyrochromatogram of asphaltens from oils from Lublin region

Boreholes: I — Kock IG-2 borehole, depth of 2760—2970 m.

li rozrywania na drobne elementy cząsteczek badanego produktu w procesie pirolizy, tj. pod działaniem wysokich temperatur w środowisku obojętnego gazu i identyfikacji powstałych związków metodą chromatografii gazowej. W ustalonych warunkach pirolizy rozpad badanego związku lub substancji zawsze następuje identycznie, bowiem reakcje termodynamiczne i chemiczne w jednakowych warunkach przebiegają niezmiennie, powodując zawsze powstawanie takich samych i w takich samych ilościach związków o strukturach prostych. Analizując ilość i jakość związków zapisanych na pirochromatogramach różnych próbek można wnosić czy badane substancje miały strukturę podobną lub też niepodobną, bowiem korelacja wszystkich pików jest niezaprzeczalnym dowodem identyczności struktury porównywanych substancji. Ważne jest, aby piroliza była przeprowadzona w tej samej temperaturze i w sposób całkowicie odtwarzalny. Temperatura pirolizy nie powinna być za wysoka, bowiem wówczas mogłyby powstawać elementy niecharakterystyczne dla badanej próbki, takie, jak: metan, węgiel i wodór. Ze względu na to, ażeby między produktami pirolizy nie mogła wydarzyć się żadna reakcja wtórna (rekombinacyjna), muszą one niemal natychmiast ulec rozcieńczeniu i stabilizacji w obojętnym gazie nośnym.

Na podstawie wstępnych badań (przy zastosowaniu posiadanej aparatury) ustalono następujące warunki analizy PGC. Warunki pirolizy:

- pirolizer PIE UNICAM — (Curie point pyrolyser),
- temperatura pirolizy — 770 °C,
- czas trwania pirolizy — 15 sek.

Warunki rozdziłu chromatograficznego produktów pirolizy:

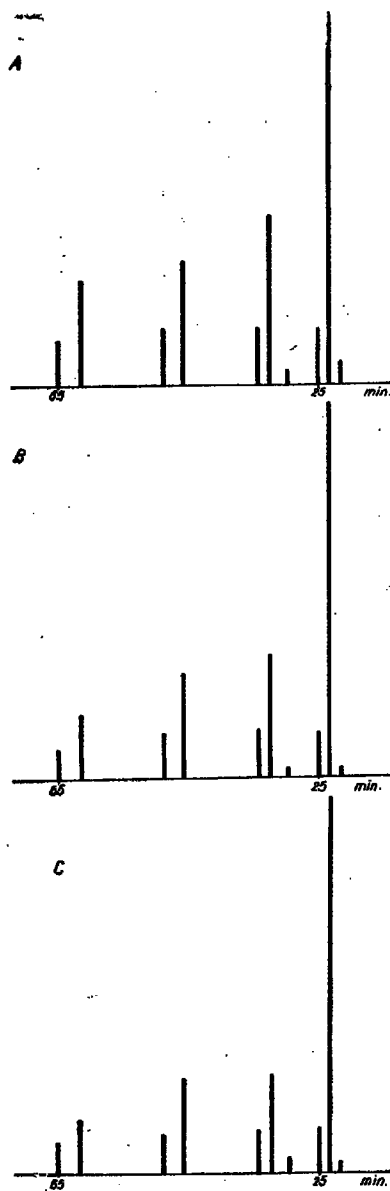
- chromatograf Carlo Erba (detektor płomieniowo-jonizacyjny),
- stalowa kolumna kapilarna długości 100 m, o średnicy wew. 0,25 mm,
- faza nośna — squalan,
- gaz nośny — argon,
- przepływ gazu nośnego przez kolumnę 2 ml/min.,

Program temperatury kolumny w czasie rozdziłu:

- izotermiczny początek 50 °C przez 15 min.,
- przyrost temperatury 3,3 ° na min. dla 115 °C,
- izotermiczny koniec 30 min. w temperaturze 115 °C.

Zastosowano dzielnik strumienia (spliter) o stosunku 1/30. Identyfikacji pików dokonano na podstawie chromatogramów wzorcowych. Asfaltenu do badań wydzielano z rop przez wytrącanie eterem naftowym stosując 20-krotną ilość eteru w stosunku do ropy.

Pierwsze badanie asfaltenu metodą PGC w Instytucie Geologicznym wykonano dla rop naftowych z dwóch rejonów Polski: z syneklizy perybaltyckiej i



Ryc. 3. Względne stosunki ilościowe niektórych związków w produktach pirolizy asfaltenu.

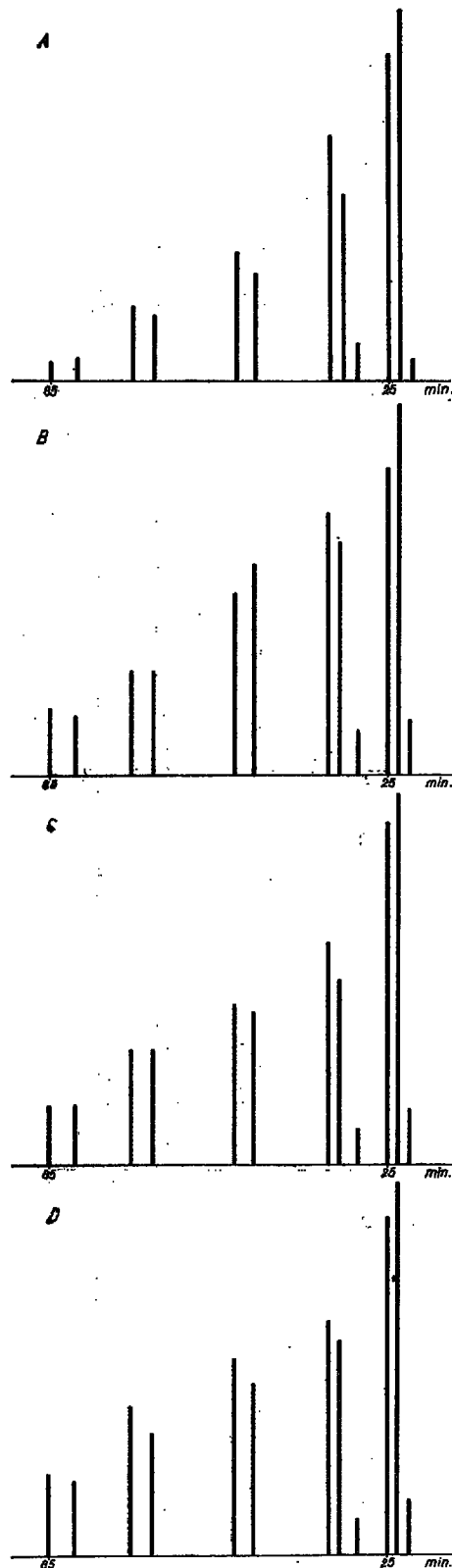
A — Lublin IG-1, gł. 2904—2930 m; B — Bychawa IG-2, gł. 2476—2518 m; C — Niedzawica 3, gł. 2651—2900 m.

Fig. 3. Relative quantitative relations between some compounds from products of pyrolysis of asphaltens.

Boreholes: A — Lublin IG-1, depth of 2,904—2,930 m; B — Bychawa IG-2, depth of 2,476—2,518 m; C — Niedzawica 3, depth of 2,651—2,900 m.

rowu lubelskiego. Z zachodniej części syneklizy zbadano ropy uzyskane z nieprzemysłowych przypiływów w rejonie Żarnowca i Ostrowa oraz ropę z Kętrzyna położonego we wschodniej jej części. Dla rozszerzenia wniosków przebadano również ropę z litewskiej części syneklizy, z okolic Kybartai. Pirochromatogramy uzyskane z badań asfaltenu pozwalają na scharakteryzowanie rodzaju i ilości powstających w wyniku reakcji pirolizy związków.

Na podstawie chromatogramów wzorcowych wśród produktów pirolizy asfaltenu zidentyfikowano węglowodory z szeregu n-parafinów od metanu do n-C₁₁ oraz proste aromaty, takie, jak: benzen, toluen i ksyleny. Jednak wielu innych związków, których „pliki” znajdują się na pirochromatogramach, z braku wzor-

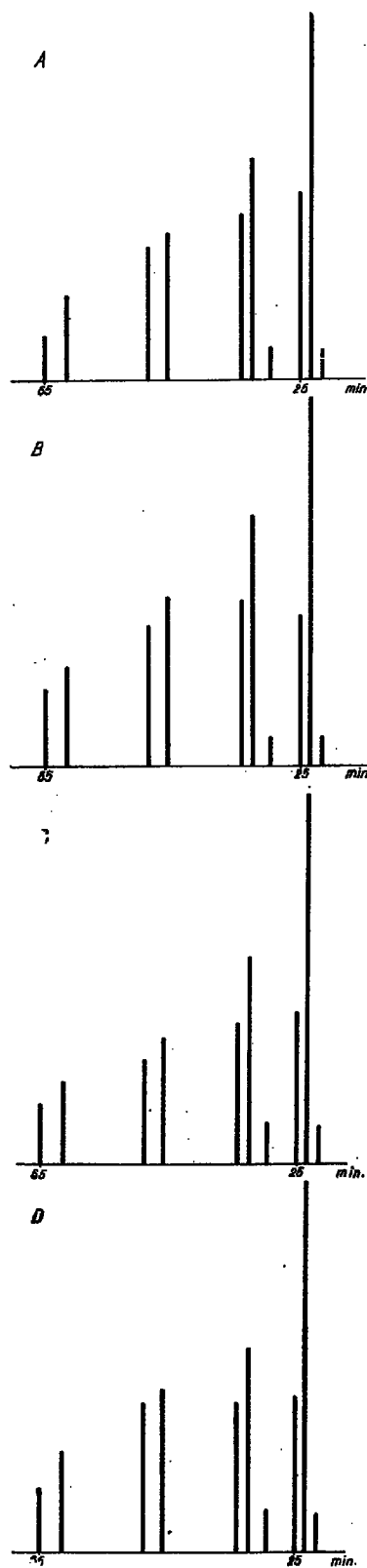


Ryc. 4. Względne stosunki ilościowe niektórych związków w produktach pirolizy asfaltenu.

A — Abramów 6, gł. 2643—2706 m; B — Dęblin 7, gł. 2279—2283 m; C — Kock IG-2, gł. 2550—2620 m; D — Kock IG-2, gł. 2406—2455 m.

Fig. 4. Relative quantitative relations between some compounds from products of pyrolysis of asphaltens.

Boreholes: A — Abramów 6, depth of 2,643—2,706 m; B — Dęblin 7, depth of 2,279—2,283 m; C — Kock IG-2, depth of 2,550—2,620 m; D — Kock IG-2, depth of 2,406—2,455 m.

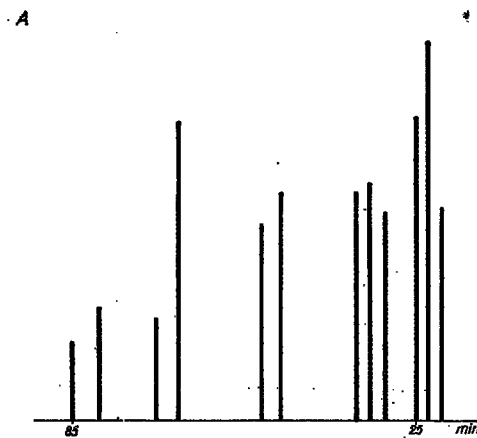


Ryc. 5. Względne stosunki ilościowe niektórych związków w produktach pirolizy asfaltenu.

A — Lublin IG-1, gł. 3795—3805 m; B — Lublin IG-1, gł. 3885 m; C — Świdnik IG-1, gł. 2560—2600 m; D — Świdnik IG-1, gł. 2560—2600 m.

Fig. 5. Quantitative relations between some compounds in products of pyrolyze of asphaltens.

Boreholes: A — Lublin IG-1, depth of 3,795—3,805 m; B — Lublin IG-1, depth of 3,885 m; C — Świdnik IG-1, depth of 2,560—2,600 m; D — Świdnik IG-1, depth of 2,560—2,600 m.

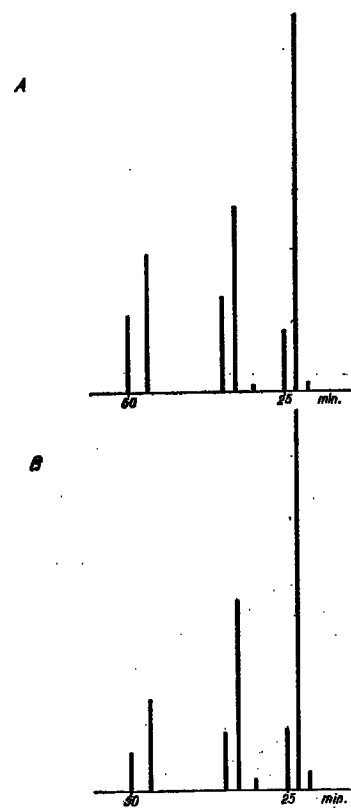


Ryc. 6. Względne stosunki ilościowe niektórych związków w produktach pirolizy asfaltenu.

I — Kock IG-2, gł. 2760—2980 m.

Fig. 6. Relative quantitative relations between some compounds in products of pyrolyze of asphaltens.

Boreholes: I — Kock IG-2, depth of 2,760—2,980 m.



Ryc. 7. Względne stosunki ilościowe niektórych związków w produktach pirolizy asfaltenu.

A — Rachanie IG-1, gł. 2343—2380 m; B — Rachanie IG-1, gł. 2415—2435 m.

Fig. 7. Relative quantitative relations between compounds in products of pyrolyze of asphaltens.

A — Rachanie IG-1, depth of 2,343—2,380 m; B — Rachanie IG-1, depth of 2,415—2,435 m.

ców nie zidentyfikowano. Porównując pirochromatogramy uzyskane z badań można wykazać wzajemne podobieństwo badanych próbek lub ewentualne różnice w ich budowie strukturalnej. Dla rop syneklizy perybałtyckiej uzyskano niemal identyczne pirochromatogramy asfaltenów rop z Żarnowca i Ostrowa, natomiast odmienne od nich były asfalteny ropy z Kętrzyna i Kybartai (ryc. 1).

Niezwykle podobieństwo pirochromatogramów asfaltenów rop z Żarnowca i Ostrowa stwarza podstawy do wnioskowania o podobieństwie czy też identyczności ich budowy strukturalnej. Zaznaczyć należy, że jedna z rop występuje w utworach kambru, zaś druga w cechszynie. Pirochromatogramy asfaltenów dwóch następnych próbek rop syneklizy, z których jedna pochodzi z najniższego syluru (Kętrzyn), a druga z najwyższego ordowiku* (Kabartai) wykazały, iż w wyniku reakcji pirolizy powstają mieszaniny takich samych produktów rozpadu i niemal w takich samych ilościach. Podobnie jak poprzednio należy uznać te pirochromatogramy jako dowód podobieństwa budowy strukturalnej asfaltenów rop z Kętrzyna i Kybartai.

Porównanie pirochromatogramów asfaltenów tych dwóch badanych par rop syneklizy perybałtyckiej uwidacznia odmiennosci ich budowy strukturalnej. W wyniku pirolizy powstają wprawdzie te same produkty rozpadu — węglowodory n-parafinowe, aromaty i inne niezidentyfikowane związki, jednak ich wzajemne stosunki ilościowe w mieszaninie produktów są całkowicie odmienne. Wskazuje to na istnienie odmiennych układów poszczególnych elementów i ich połączeń w strukturze drobin — dowodzi zatem różnej budowy strukturalnej asfaltenów rop z wierceń Żarnowiec i Ostrowo od rop z Kętrzyna i Kybartai. Na tej podstawie wnioskować można o odmienności źródeł ich pochodzenia. Wnioski analizy pirochromatograficznej znalazły potwierdzenie w wynikach badań węglowodorów z tych samych rop wykonanych w Instytucie Geologicznym**. Potwierdzają je również badania kompleksów metaloporfirynowych (J. Nowak, 1972) z wyjątkiem badań ropy z wiercenia Ostrowo IG-1. Obecne w niej kompleksy wanadylowe (których brak jest w ropie z Żarnowca) mogłyby świadczyć o różnicy, gdyby nie fakt, że występuje ona w strefie o ułatwionych warunkach migracji (strefa dyslokacji). Prawdopodobnie nie zostały zaadsorbowane w czasie przemieszczania się przez pory skalne.

Badania w obszarze rowu lubelskiego miały nieco odmienny charakter, gdyż tu dysponowano stosunkowo dużą ilością przejawów ropy na niewielkim obszarze i zagadnienia korelacji tych rop były szczególnie ważne. Ogólnie można stwierdzić, iż obraz pirochromatogramów asfaltenów rop lubelskich jest całkowicie inny niż asfaltenów rop syneklizy (ryc. 2). Analizując graficzny zapis wyników analizy asfaltenów rop z Lubelszczyzny stwierdzono, że w mieszaninie produktów pirolizy znajdują się duże ilości węglowodorów o krótkich łańcuchach do C₆, znacznie mniejsze ilości węglowodorów o pięciu i więcej atomach węgla w drobinie oraz aromaty, takie jak: benzen, toluen i ksylen, ponadto niewielkie ilości innych niezidentyfikowanych związków. Na pirochromatogramach tych asfaltenów obserwuje się bardzo charakterystyczne wysokie pary pików.

Ustalono na podstawie wzorców, że jeden z każdej kolejno występującej pary pików charakteryzuje kolejny związek z szeregu n-parafinów od C₁ — C_n. Charakter drugiego związku z pary nie został określony z braku wzorców. W celu porównania ilości po-

szczególnych związków w produktach pirolizy wykonano obliczenie powierzchni poszczególnych pików. Nie udało się obliczyć ilości związków o drobinach mniejszych od C₅, ponieważ zastosowana kolumna nie była zdolna ich rozdzielić. Obliczenie zestawiono w formie graficznych wykresów, co ułatwia porównanie wyników (ryc. 3—7).

W celu porównania ilościowego i identyfikacji badanych substancji wykorzystano zatem część końcową pirochromatogramu podobnie jak L. Reiner w pracy pt.: „Pyrolysis GLC and some of its applications”.

Porównanie pirochromatogramów asfaltenów poszczególnych rop lubelskich wykazało, że posiadają one zbliżony charakter ogólny, a ponadto można wśród nich wydzielić grupy rop, których asfalteny odznaczają się bardzo podobną, a nawet identyczną strukturą chemiczną.

Do jednej z nich zaliczono ropy napotkane w utworach górnego dewonu, w wierceniach Niedrzwica 3, Bychawa — 2 oraz jedną w otworze wiertniczym Lublin IG-1 na głębokości 2930 m. Drugą grupę tworzą niemal identyczne asfalteny kilku rop również dewońskich rop z wiercenia Kock IG-2 i Abramów 6 oraz ropy z wiercenia Dęblin 7 pochodzącej jednak z karbonu. Na podstawie identyczności wykresów można wnosić, iż stanowią one odrębną grupę genetyczną. Następną wydzieloną grupę stanowią asfalteny rop nawiercone również w górnym dewonie w otworze Lublin IG-1 oraz Świdnik IG-1.

Do żadnej z omówionych grup zaliczyć nie można ropy z wiercenia Kock IG-2 z horyzontu 2980—2760 m oraz rop wiercenia Rachanie IG-1. Obie te ropy pochodzą z dewonu. Podobnie jak w przypadku rop syneklizy również i dla rop Lubelszczyzny wiele wniosków o wzajemnych powiązaniach genetycznych badanych rop potwierdziły wnioski badań geochemicznych węglowodorów prowadzonych w Instytucie Geologicznym.

Omówione wyżej badania wykazały, że bezpośrednio porównywanie rodzaju i ilości elementów powstających z rozczepienia drobin asfaltenów w procesie pirolizy daje możliwość obiektywnego wykazywania podobieństwa lub różnic w ich budowie strukturalnej, a zarazem stwarza podstawy do przeprowadzenia ich korelacji, co z kolei umożliwia korelowanie rop naftowych. Ponieważ asfalteny jako związki ukształtowane w procesie przeobrażeń materii organicznej w ropę naftową, w śladowych ilościach pozostawały w skale macierzystej i jednocześnie w niewielkiej części znajdują się w ropie, mogą być one istotnym wskaźnikiem przy porównywaniu rop z bituminami skał macierzystych. Dlatego obecnie prowadzone są badania asfaltenów z bituminów rozproszonych z tych skał, które uważane są za skały macierzyste dla ropy naftowej.

LITERATURA

1. Bordenave U., Combaz A., Giraud A. — Influence de l'origine de matieres organiques et de leur derge d'evolution sur les produits de pyrolyse du kerogene. CFP, Paryż, 1968 (maszynopis powielany).
2. Cergienko C. R. — Wysokomolekularyjne sojedinenija nefti. Moskwa, 1964.
3. Giraud A. — Application of pyrolysis and gas chromatography to geochemical characterization of kerogen in sedimentary rock. Bull. AAPG, 1970, No. 3.
4. Erdman G. J. — Geochemistry of the high molecular weight no-hydrocarbon fraction of petroleum. Intern. series of monographs on earth Sc. Advances in organic geochemistry, 1964.
5. Leplat, P. — Application of pyrolysis — gas chromatography to the study of non-volatile petroleum fractions. Journ. Gas. Chromatogr., 1967, No. 3.

* Być może jest to ten sam poziom litologiczno-stratygraficzny, vide F. Stolarczyk, S. Tyski — Warunki geologiczne występowania węglowodorów w osadach ordowiku i syluru syneklizy perybałtyckiej na tle jej rozwoju. Prz. geol., 1972, nr 10.

** B. Gonddek, Z. Pomykała — Charakterystyka niektórych grup węglowodorów nasyconych w ropach naftowych syneklizy perybałtyckiej. Prz. geol., 1972, nr 8—9.

6. Levy R. L. — Pyrolysis gas chromatography. A review of the technique, Contribution No. 107. The University of Manitoba, Winnipeg (Canada), 1969.
7. Numanow I. J., Spieszilowa T. W., Gołubowa A. N., Bezinger N. N. — Geteroatomne sojedinenija osnovnogo charaktera nieftiej tadžikskoj diepresii. Dok. An. Tadž. SSR, 1966, nr 1.
8. Reiner E. — Pyrolysis and some of its applications. Analabs Research Notes, 1971, No. 1.
9. Shahn J. — Eine gaschromatographische Methode zur schnellen Charakterisierung der organischen Substanz von Bohrkernen und anderen Sedimentproben. Erdöl u. Kohle, 1970, nr 12.

10. Simmonds P. G., Shulman G. P., Stenbridge C. N. — Organic analysis by pyrolysis gas chromatography — mass spectrometry. A candidate experiment for the biological exploration of Mars. Journ. Chromatogr. Sc. 1969, No. 1.
11. Simon W., Kriemler P., Vollemin Y. A., Steinger N. — Elucidation of structure of organic compounds by thermal degradation. Jour. Gas Chromatogr., 1967, No. 2.
12. Toshiyuki Shono. — Pyrolysis gas chromatography for structure elucidation of polymers. Scientific instruments news, 1969, No. 1.

SUMMARY

The paper presents results of studies on asphaltene fraction of oils by the PGC method. The studies were carried out on oils from the Peribaltic syncline and Lublin trough. It is concluded that results may be used for correlating oils in oil prospecting.

РЕЗЮМЕ

В статье представлены результаты исследования асфальтеновой фракции нефтей пирохроматографическим методом. Изучались нефти Прибалтийской синеклизы и Люблинского грабена. Результаты исследований показывают, что их можно использовать для корреляции нефтей в поисковых работах.