

分析测试

原油族组分的分离及检测方法

余卫娟¹, 殷月芬^{2,3}, 王磊磊¹, 王小如^{2,3}, 杨东方¹

(1 上海海洋大学 水产与生命学院, 上海 201306; 2 国家海洋局 第一海洋研究所 青岛市现代分析技术及中药标准化重点实验室, 山东 青岛 266061; 3 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100)

[摘要] 比较了 SY/T5119—2008方法、原油族组分柱色谱分离常规方法和 EPA3611方法等柱色谱法对原油族组分的分离效果; 并在 EPA3611方法的基础上, 建立了一种新型原油族组分柱色谱分离方法(简称改良方法), 改良方法以较少氧化铝为固定相, 以正己烷、正己烷与二氯甲烷混合溶剂(体积比 3:1)、无水乙醇为洗脱液分别洗脱出原油中饱和烃、芳烃、胶质组分, 达到较好分离原油族组分的目的。同时建立了 TLC/FID评价原油族组分柱色谱分离效果的方法。用 TLC/FID技术评价了 4种柱色谱法分离原油族组分的效果。实验结果表明, 较其他 3种方法相比, 改良方法的分离效果好、溶剂用量少、分析时间短、操作简便; 同时, TLC/FID技术可一次性检测柱色谱分离的 4种族组分, 具有快速、微量等特点, 可用于原油族组分柱色谱分离效果的监测。

[关键词] 柱色谱; 薄层色谱; 原油; 族组分分离; 饱和烃; 芳烃; 胶质; 沥青质

[文章编号] 1000-8144(2010)02-0209-06

[中图分类号] TQ 028.5

[文献标识码] A

Separation and Detection of Compound-Grouped Fractions in Crude Oil

Yu Weijuan¹, Yin Yuefen^{2,3}, Wang Leilei¹, Wang Xiaoru^{2,3}, Yang Dongfang¹

(1 College of Aquaculture Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2 Qingdao Key Lab on Analytical Technology Development and Standardization of Chinese Medicines, First Institute Oceanography of SOA, Qingdao Shandong 266061, China; 3 College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong 266100, China)

[Abstract] A new column chromatography for separation of four compound-grouped fractions (saturated hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, resin and asphaltene) in crude oil was developed on the base of EPA3611 method and was compared with the SY/T5119—2008 method, the routine column chromatography and EPA3611 method. In this new column chromatography, a small amount of alumina was used as stationary phase, and hexane, mixture of hexane and dichloromethane (volume ratio 3:1), and ethanol were used separately as eluents. To evaluate the effects of the column chromatography methods for separation of the four compound-grouped fractions in crude oil, TLC/FID method was introduced. The results showed that compared with the other three column chromatography methods, this new column chromatography was good in separation effect, small in solvent dosage, short in analytical time and easy in operation.

[Keywords] column chromatography; thin layer chromatography; crude oil; separation of compound-grouped fractions; saturated hydrocarbon; aromatic hydrocarbon; resin; asphaltene

原油是当今社会的重要能源, 经过不同的加工方式可以得到不同的成品油^[1,2]。因此, 原油族组分分析对于评价原油的质量及更好地利用原油资源具有重要意义。Jewell等^[3]首先将色谱技术应用于原油的 4 个族组分即饱和烃、芳烃、胶质和沥青质的分析, 后来逐渐出现了柱色谱法^[4]、薄层色谱(TLC)法^[5,6]、高效液相色谱(HPLC)法^[6,7]、超临

界流体色谱(SFC)法^[8]等方法。其中, TLC法是一

[收稿日期] 2009-09-15 [修改稿日期] 2009-11-12

[作者简介] 余卫娟(1983—), 女, 安徽省东至县人, 硕士生, 电话 0532-88899597, 电邮 weijuan_yu@163.com。联系人: 殷月芬, 电话 0532-88961002, 电邮 yinyuefen@foxmail.com

[基金项目] 海洋公益性行业科研专项(200705011); 海洋石油污染的多元鉴别与生物修复技术。

种较快的分离方法; HPLC 法是一种高效灵敏的分离方法, 但 HPLC 法对较轻馏分的分离效果较差; SFC 法可以分离 HPLC 难以分离的高相对分子质量的化合物。但以上 3 种方法使用的仪器昂贵, 应用受到限制。而硅胶-氧化铝柱色谱法具有分离试样量大、无需复杂的仪器设备、操作简便等优势, 可广泛应用于各种油品的族组分分离。

使用柱色谱法分析原油族组分常出现族组分交叉问题, 如何检测柱色谱分离得到的组分交叉情况以监测柱色谱法的分离效果十分重要。目前用来监测原油族组分分离效果的方法有气相色谱-质谱(GC-MS)法和 TLC 法。GC-MS 法可以检测饱和烃和芳烃是否出现组分交叉^[9], 但不能检测饱和烃、芳烃与胶质及沥青质的组分交叉情况, 同时 GC-MS 法的检测时间长、耗费大, 因此其应用受到限制。利用 TLC/FID 技术分析各种油品的族组成, 具有分离效果好、灵敏度高、操作简便、快速、环境污染少等优点。但至今未见有关将 TLC/FID 技术应用于原油族组分分离效果评估方面的报道。

本工作比较了 SY/T 5119—2008《岩石中可溶有机物及原油族组成分析》方法(简称标准方法)、原油族组分柱色谱分离常规方法(简称常规方法)和美国环保局 3611《氧化铝柱净化和分离石油废物》方法(简称 EPA 3611 方法) 3 种柱色谱法分离原油族组分的效果; 并在 EPA 3611 方法的基础上建立了一种新的原油族组分柱色谱分离方法(简称改良方法); 用 TLC/FID 技术评价了 4 种方法的分离效果, 优化了 TLC/FID 的展开条件, 建立了 TLC/FID 评估原油族组分柱色谱分离效果的新方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

IATROSCAN MK-6s 型棒薄层色谱仪: 日本雅特隆公司。该色谱仪配有 FID、SII 型硅胶色谱棒。层析柱长 30 cm、内径 1.0 cm。

KEC 原油: 科威特能源公司; 孤东三号联原油: 孤东油田三号联合站; 正己烷和二氯甲烷: 色谱纯, Merck 公司; 层析硅胶(60~100目): 青岛海洋化工厂; 脱脂棉: 山东滨州三易医疗用品有限公司; 氧化铝(100~200目): 分析纯, 江苏强盛化工有限公司; 无水硫酸钠: 分析纯, 天津市博迪化工有限公司; 氯仿、无水乙醇、甲醇、正庚烷、甲苯: 分析纯, 天津市广成化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 固定相的活化及脱脂棉的脱芳

固定相的活化及脱脂棉的脱芳参考文献[10]报道的方法。将层析硅胶、氧化铝和无水硫酸钠均在 400℃下活化 1~2 h, 稍冷, 移至干燥器中冷却, 装入磨口玻璃瓶, 置于干燥器中备用。脱脂棉用氯仿抽提至不发荧光后晾干, 装入磨口玻璃瓶中备用。

1.2.2 原油脱除沥青质

用 30 mL 正己烷溶解 20~50 mg 原油于离心管中, 在转速 6 000 r/min 下离心 20 min 后静置。上层清液(含有饱和烃、芳烃和胶质)用塞有脱脂棉的短颈漏斗过滤, 用浓缩管承接滤液, 用正己烷洗涤脱脂棉至滤液无色, 滤液在 40℃下用氮气吹扫浓缩至 1 mL, 然后用柱色谱法进行分离。

离心管中的沉淀物(沥青质)置于空气中, 当沉淀物表面的溶剂挥发干后, 用 5 mL 二氯甲烷分几次溶解沉淀物并转移至 15 mL 的玻璃离心管中, 用 TLC/FID 检测。

1.2.3 原油族组分的分离

改良方法: 以 EPA 3611 方法为基础, 减少固定相氧化铝的用量, 改变芳烃和胶质的洗脱液组成, 提高原油族组分的分离效果。

将脱除了沥青质并经浓缩的试样注入到已填装好固定相的层析柱中, 按分离顺序先后加入饱和烃洗脱液、芳烃洗脱液和胶质洗脱液, 用浓缩管承接分离得到的各族组分。4 种柱色谱法的分离条件见表 1。

将已分离的各组分分别进行氮吹浓缩, 其中饱和烃在 20℃下浓缩至 5 mL, 芳烃在 20℃下吹干后用 5 mL 正己烷溶解, 胶质在 40℃下吹干后用 5 mL 二氯甲烷溶解, 然后用 TLC/FID 技术评价分离效果。

1.2.4 TLC/FID 检测条件

取处理好的试样 1 μ L 分 10 次点在 SII 型硅胶色谱棒上进行展开并扫描分析。

展开条件: 第一级展开在正庚烷中进行, 展到 10 cm 后取出色谱棒自然晾干; 第二级展开在甲苯和甲醇(体积比为 70:0.5)的混合溶液中进行, 展到 5 cm 后取出色谱棒自然晾干; 第三级展开在二氯甲烷和甲醇(体积比为 66.5:3.5)的混合溶液中进行, 展到 3 cm 后取出, 将色谱棒置于干燥器中在 75℃下干燥 3 min。

扫描条件: 氢气流量 160 mL/min, 空气流量 2 L/min, 分析试样时扫描速率为 30 s/根, 色谱棒活化时扫描速率为 50 s/根。

表 1 4 种柱色谱法的分离条件
Table 1 Separation conditions of 4 kinds of column chromatography methods

Method	Standard method	Routine method	EPA3611 method	Improved method
Chromatographic column	Inner diameter 1.0 cm, long 30 cm, with sintered microporous glass in the bottom.			
Stationary phase	Bottom 3 g silica gel top 2 g alumina	Bottom 2 g alumina top 3 g silica gel	Bottom 10 g alumina top 1 g anhydrous sodium sulfate	Bottom 5 g alumina top 1 g anhydrous sodium sulfate
Packing method	Dry packing method	Dry packing method	Wet packing method	Wet packing method
Eluent for saturated hydrocarbon(Sa)	30 mL Hexane	30 mL Hexane	15 mL Hexane	15 mL Hexane
Eluent for aromatic hydrocarbon(Ar)	20 mL Mixture of hexane and dichloromethane (volume ratio 1 : 2)	20 mL Mixture of hexane and dichloromethane (volume ratio 1 : 2)	100 mL Dichloromethane	16 mL Mixture of hexane and dichloromethane (volume ratio 3 : 1)
Eluent for resin(Rs)	First 10 mL ethanol then 10 mL chloroform	First 10 mL ethanol then 10 mL chloroform	100 mL Methanol	20 mL Ethanol

Standard method petroleum and natural gas industry standards of the People's Republic of China SY /5119—2008《Analysis method for fractions of rock extract and crude oil》; Routine method the routine column chromatography method for the separation of compound-grouped fractions of crude oil EPA3611 method U. S. Environmental Protection Agency, method 3611《Alumina column cleanup and separation of petroleum wastes》; Improved method developed by this work on the base of EPA 3611.

2 结果与讨论

2.1 TLC/FID 展开条件的选择

用原油试样优化 TLC /FID 的展开条件。

2.1.1 展开剂的选择

展开剂主要根据试样的极性、溶解度和吸附剂的活性等因素来选择。当被分离物质为弱极性物质时，一般选用弱极性溶剂为展开剂；当被分离物质为强极性物质时，则须选用极性溶剂为展开剂。原油的 4 个族组分中饱和烃、芳烃、胶质和沥青质的极性依次增强，沥青质极性极强停留在原点处，饱和烃、芳烃和胶质可在合适极性的溶剂中被展开，

因此在选择展开剂时，第一级展开剂（适用于饱和烃与芳烃、胶质和沥青质的分离）、第二级展开剂（适用于芳烃与胶质和沥青质的分离）、第三级展开剂（适用于胶质与沥青质的分离）^[11]的极性也应依次增强。

先以正庚烷、甲苯、二氯甲烷分别作为第一、二、三级展开剂进行展开，但在该条件下，不能分离胶质与沥青质（见图 1），因此在此基础上进一步综合考虑各峰峰形及分离情况，在第二级展开剂甲苯及第三级展开剂二氯甲烷中加入一定量的甲醇来调节它们的极性（比例如 1.2.4 节），在这种混合展开剂条件下，各族组分得到了很好的分离（见图 2）。

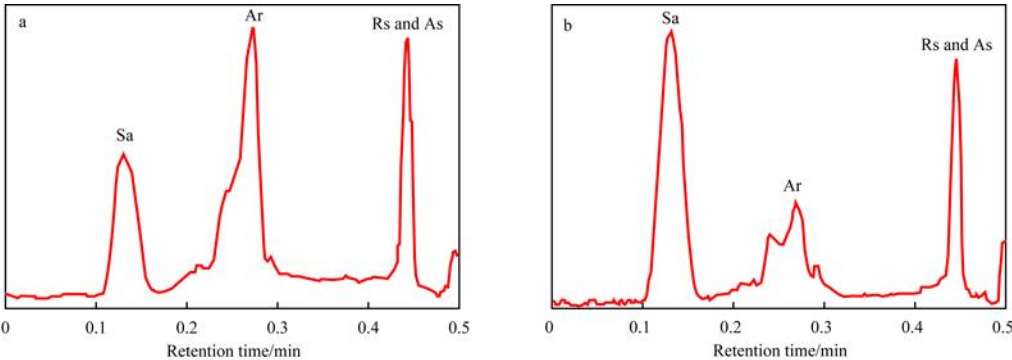


图 1 原油在单一展开剂条件下的 TLC 谱图
Fig. 1 TLC chromatograms obtained by using single developing solvent
(a) KEC crude oil (b) Gudongsanhao lian crude oil
As asphaltene

2.1.2 展开高度的选择

色谱棒的有效长度约 11 cm，为尽量提高第一

级展开的高度，达到较好的分离目的，并防止组分被出色谱棒，将第一级展开高度定为 10 cm。此

时,饱和烃被展到最高点,而沥青质还留在原点处,同时如能将芳烃和胶质的展开高度控制在色谱棒的中间位置较适宜。实验结果发现,当第二级展开高度为 5 cm、第三级展开高度为 3 cm 时,芳烃和胶质达到了很好的分离效果(见图 2)。

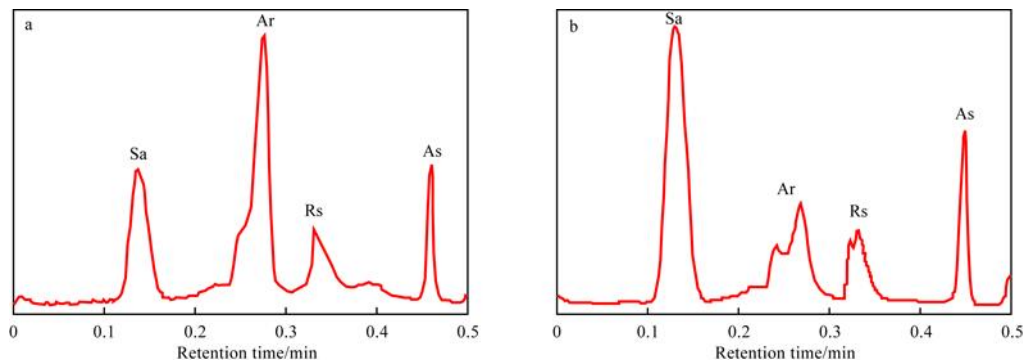


图 2 原油在混合展开剂条件下的 TLC 谱图

Fig 2 TLC chromatograms obtained by using mixed developing solvent

(a) KEC crude oil (b) Gudongsanhao lian crude oil

2.3 原油族组分分离效果的比较

标准方法分离原油族组分的 TLC 谱图见图 3。由图 3 可见,标准方法分离所得的各组分交叉严重。大量芳烃进入饱和烃中,这与吸附剂填装顺序或饱和烃洗脱液的极性及用量有关,徐世平等^[9]认为将吸附性较强的氧化铝置于层析柱顶部,其表面被极性更强的胶质所覆盖,吸附芳烃尤其是极性较弱的低环芳烃的能力降低,在用正己烷洗脱时,大部分

2.2 TLC/FID 定性结果

将柱色谱分离得到的饱和烃、芳烃、胶质和沥青质进行 TLC/FID 分析,定性分析结果即保留时间为:饱和烃小于 0.2 min,芳烃 0.2~0.3 min,胶质 0.3~0.4 min,沥青质 0.4~0.48 min。

芳烃与饱和烃一起进入下部硅胶层。虽然下部硅胶层对多环芳烃有一定的吸附作用,但对弱极性的低环芳烃却不具有与氧化铝相同的阻滞能力,因而在大量正己烷的冲洗下低环芳烃与饱和烃几乎同时流出。而芳烃中混有胶质可能是由于芳烃洗脱液的极性过强或用量过多导致部分胶质也被洗脱出来。根据经验判断可知,图 3(b)中芳烃前方的小尖峰为杂质峰。

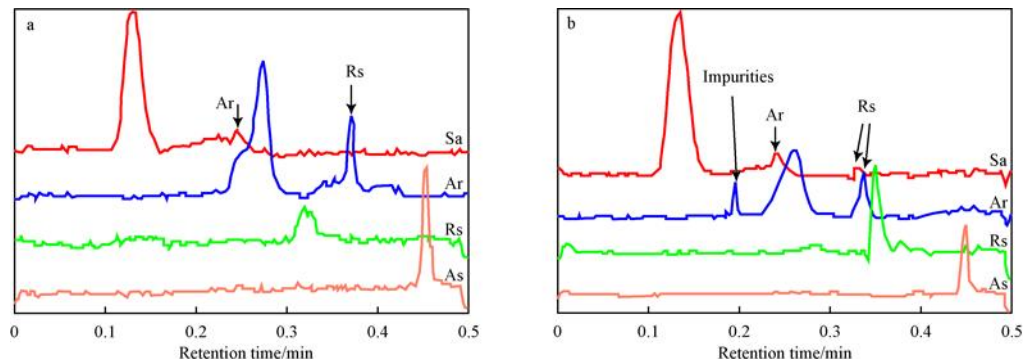


图 3 标准方法分离原油族组分的 TLC 谱图

Fig 3 TLC chromatograms of compound-grouped fractions in crude oils separated by standard method

(a) KEC crude oil (b) Gudongsanhao lian crude oil

为考察吸附剂填装顺序对原油族组分柱色谱分离效果的影响,改变吸附剂填装顺序,采用常规方法进行实验,得到的原油族组分的 TLC 谱图见图 4。由图 4 可见,各族组分仍然交叉严重,说明吸附剂的填装顺序对柱色谱分离效果影响不大,饱和烃中含有大量芳烃这是由于饱和烃洗脱液极性太强

或用量太多所致,而芳烃组分中混有胶质可能是由于芳烃洗脱液极性过强或用量过多导致部分胶质也被洗脱出来。

EPA 3611 方法分离原油族组分的 TLC 谱图见图 5。由图 5 可见,饱和烃中不含有其他组分,分离较好,而芳烃组分中则混有少量饱和烃和大量胶

质。导致少量饱和烃混入芳烃的可能性有两种：一是饱和烃洗脱液的用量不够；二是由于氧化铝对长链正构烷烃的吸附性较强^[12]。对于第一种可能性，进行了增加饱和烃洗脱液用量的实验，结果发现芳烃中仍含有饱和烃。这表明是由于氧化铝对长链正构烷烃的吸附性较强，导致长链正构烷烃不能用正己烷洗脱下来，而当用极性强的二氯甲烷洗脱芳烃时，这部分长链正构烷烃随芳烃一同被洗脱下来。由图 5

还可见，胶质组分中也含有少量的饱和烃，这也说明正是由于氧化铝对长链正构烷烃的吸附性较强，导致长链正构烷烃不能用正己烷洗脱下来而被随后极性较强的洗脱液洗脱下来。芳烃组分中混有大量胶质可能是由于芳烃洗脱液的用量太多或极性太强所致；而所检测的胶质组分中胶质含量极少也表明芳烃洗脱液的用量太多或极性太强。

改良方法分离原油族组分的 TLC 谱图见图 6。

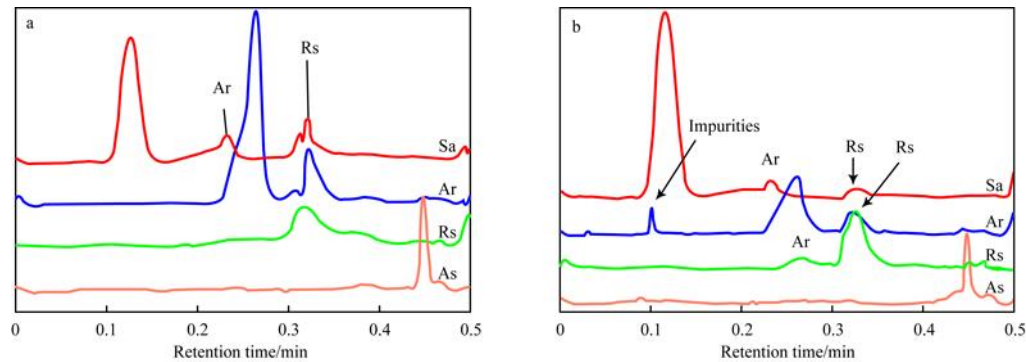


图 4 常规方法分离原油族组分的 TLC 谱图

Fig 4 TLC chromatograms of compound-grouped fractions in crude oils separated by routine method
(a) KEC crude oil (b) gudongsanhao lian crude oil

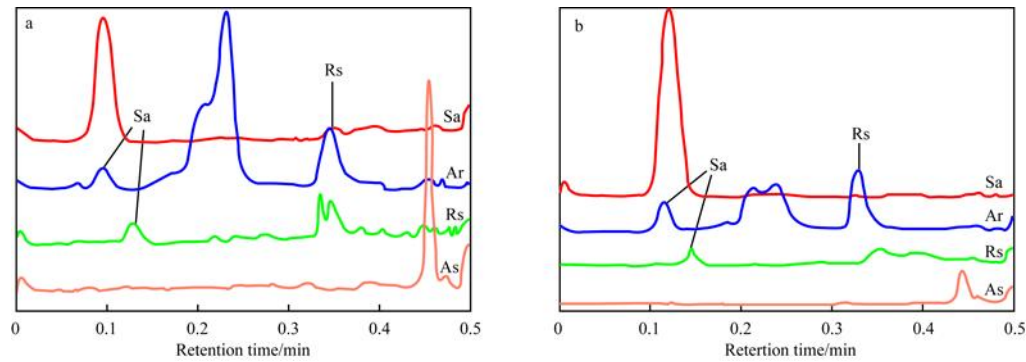


图 5 EPA3611方法分离原油族组分的 TLC 谱图

Fig 5 TLC chromatograms of compound-grouped fractions of crude oils separated by EPA3611 method
(a) KEC crude oil (b) Gudongsanhao lian crude oil

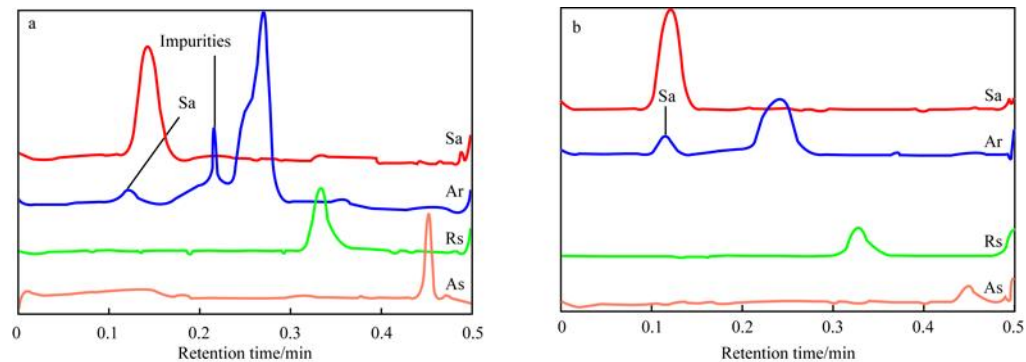


图 6 改良方法分离原油族组分的 TLC 谱图

Fig. 6 TLC chromatograms of compound-grouped fractions of crude oils separated by the improved method
(a) KEC crude oil (b) Gudongsanhao lian crude oil

由图 6可见,饱和烃中不含有其他组分,分离较好,而芳烃中则含有少量饱和烃。这是由于氧化铝对长链正构烷烃吸附性较强,少量长链正构烷烃在用正己烷洗脱时未被洗脱,而在极性稍强的芳烃洗脱剂的洗脱下随芳烃一起被洗脱。由图 6还可见,胶质中不含有饱和烃,比 EPA3611方法的分离效果好,这可能是由于氧化铝的用量减少,导致它对长链正构烷烃的吸附作用减弱,极性稍强的芳烃洗脱剂足够将其洗脱下来,因而胶质组分中不含有饱和烃。根据经验判断图 6(a)中芳烃前方的小尖峰为杂质峰。

对比图 3~6的分析结果可见,使用改良方法分离原油族组分可以达到较好的分离效果。

2.4 洗脱液及固定相的选择

原油族组分分离是基于不同族组分之间极性的差别^[5],在正相色谱操作方式下,以饱和烃、芳烃、胶质和沥青质的顺序依次被洗脱下来。作为非极性化合物,饱和烃从极性固定相上首先被洗脱。为达到高分辨率,必须用非极性溶剂作洗脱液,否则芳烃会随饱和烃一起被洗脱下来,通常用正己烷作洗脱液。对于极性稍微强的芳烃,选择极性稍强的正己烷与二氯甲烷的混合溶液做洗脱液,选择 16 mL体积比为 3:1的正己烷与二氯甲烷的混合溶液为芳烃洗脱液。对于极性物质胶质,则采用 20 mL极性较强且对人体无毒性的无水乙醇为洗脱液,达到了较好的洗脱效果。

对于固定相的选择,由表 1、图 3~5可见,以硅胶和氧化铝为固定相时分离效果不好,而以单一的氧化铝为固定相时,在合适的洗脱液作用下具有分离原油族组分的能力。这是因为在洗脱芳烃时需要使用二氯甲烷,而二氯甲烷和硅胶的吸附是一个放热过程,容易在色谱柱中产生气泡,影响分离效果。因此在改良方法中也以氧化铝为固定相。与其他 3种方法相比,改良方法所用洗脱液及固定相的用量均较少,缩短了整个洗脱过程的时间、简化了操作程序。

3 结论

(1)采用标准方法、常规方法、EPA3611方法分析原油族组分时,饱和烃、芳烃、胶质交叉严重。改良方法选用较少量的氧化铝为固定相及较少量的

正己烷、正己烷与二氯甲烷的混合溶剂、无水乙醇为洗脱液,分离了原油族组分,分离效果很好,且分析试样时间缩短,溶剂用量减少,操作流程简化,可广泛应用于原油的族组分分离。

(2)用 TLC/FID 技术评估了 4种柱色谱法分离原油族组分的分离效率,优化了展开条件。即第一级展开剂为正庚烷,展开高度 10 cm;第二级展开剂为体积比为 70:0.5的甲苯和甲醇的混合溶液,展开高度 5 cm;第三级展开剂为体积比为 66.5:3.5的二氯甲烷和甲醇的混合溶液,展开高度 3 cm。

(3)TLC/FID 技术快速、简单且溶剂用量少,可广泛用于评估各种油品族组分柱色谱分离效果的研究。

参 考 文 献

- 1 何小超,郑经堂,于维钊等. 硫化催化裂化汽油吸附法深度脱硫工艺的研究. 石油化工, 2008, 37(2): 123~126
- 2 中国石油化工股份有限公司. 一种轻质油品的生产方法. 中国, CN 101343554 A. 2009
- 3 Jewell D M, Weber J H, Bunker J W, et al. Ion-Exchange Coordination, and Adsorption Chromatographic Separation of Heavy-End Petroleum Distillates. Anal Chem, 1972, 44(8): 1391~1395
- 4 Jiang Chunqing, Li Maowen, van Duin A C T. Inadequate Separation of Saturated and Monoaromatic Hydrocarbons in Crude Oils and Rock Extracts by a Lunin Column Chromatography. Org Geochem, 2000, 31(7~8): 751~756
- 5 Jiang Chunqing, Larier S R, Noke K J, et al. TLC-FID Analysis of Heavy Oil and Tar Sand Samples. Org Geochem, 2008, 39(2): 1210~1214
- 6 Fan Tianguang, Buckley J S. Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils. Energy Fuels, 2002, 16(6): 1571~1575
- 7 朱彭龄. 高效液相色谱法在石油族组成分析中的应用. 石油化工, 1992, 9(21): 632~637
- 8 Mansfield C T, Baman B N, Thomas J V, et al. Petroleum and Coal Anal Chem, 1999, 71(12): 81R~107R
- 9 徐世平,孙永革. 一种适用于沉积有机质族组分分离的微型柱色谱法. 地球化学, 2006, 35(6): 681~688
- 10 陈伟琪,张珞平. 正构烷烃气相色谱指纹法鉴别海面溢油源一事例研究. 台湾海峡, 2002, 21(3): 328~331
- 11 杨海鹰,顾洁,简玉贵. 棒状薄层色谱/氢火焰离子化检测器法测定重油族组成影响因素的探讨. 分析仪器, 2001, 31(2): 27~29
- 12 李勇志,邓先梁,俞惟乐. 重质油族组成的分析方法. 石油学报(石油加工), 1998, 14(2): 75~86

(编辑 李明辉)

欢迎投稿! 欢迎订阅! 欢迎刊登广告!