

干酪根的热解—气相色谱测定

葛修丽·

(石油工业部石油勘探开发科学研究院)

近年来,我们通过对各类热解器的性能原理的比较,自行设计和加工了立式、管状、控温石英热解炉。根据美国Varian公司生产的3700型气相色谱仪的特点,将该炉改装在填充柱气化室上,同时自制合理的冷阱收集系统和分流柱接头,并采用高分辨的毛细管色谱柱,经操作条件的选择试验,获得了能较好反映干酪根组成特征的色谱峰形图。其中正构烯、烷烃的分离度达100%。主要组份数据计算采用丙烷标准气外标定量法和归一化法,重复性好,相对平均误差为10%左右。

一、实 验

1. 实验设备

实验装置见图1。

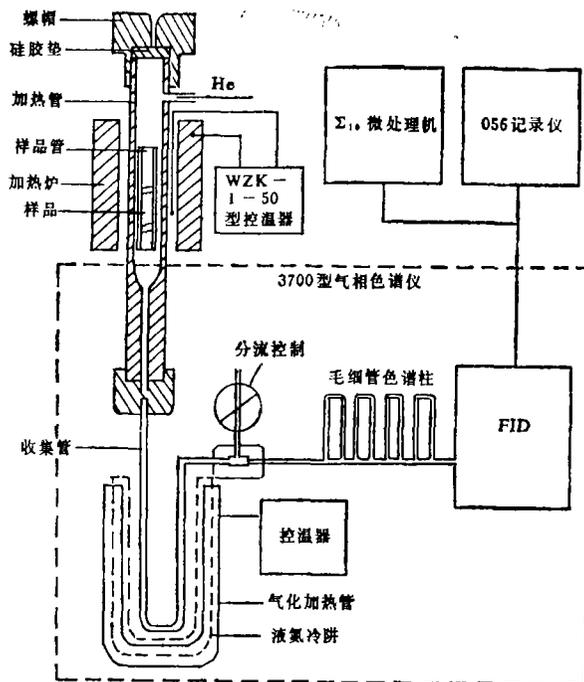


图1 实验装置

• 林建华、龙抗同志参加了部分实验工作,安绍宣、王国建同志制备干酪根。

- (1) 3700型气相色谱仪;
- (2) 056记录仪;
- (3) $\Sigma 10$ 微处理机;
- (4) WZK-1-50型控温仪, 铂铈热电偶、控温误差 10°C ;

(5) 自制热解炉: 包括加热炉、加热管、样品管, 均以石英材料制成。加热管的外径 8mm , 内径 6mm , 总长度 270mm , 其中下段 70mm 进入仪器气化室, 加热区域 50mm , 管内外温差 $<10^{\circ}\text{C}$ 。样品管外径 6mm , 内径 4mm , 长 30mm ;

(6) 自制产物收集管: 不锈钢, 总长 300mm , 外径 3mm , 内径 2mm , 形状U型双圈螺旋管, 内填充玻璃微球。浸入液氮冷阱中对浓度为 0.009% (体积) 的丙烷收集效率大于 90% ;

(7) 自制液氮冷阱, 温度 -186°C ;

(8) 自制气化加热套, 内径 30mm , 由调压器控温 300°C 左右;

(9) 自制分流装置: 三通型分流, 分流一路联有活性炭过滤管, 分流控制采用SIGMA_{2B}气相色谱仪上所配分流调节器, 在分流点处使用 45W 电烙铁芯加热。分流线性相对误差 $C_{10}-C_{20}$ 范围 20% 。(与SIGMA_{2B}气相色谱仪测定结果比较)

2. 测定方法

(1) 热解、收集、进样

用万分之一天平在样品管内称取适量干酪根样品 ($1-30\text{mg}$), 两头塞上少许经 600°C 高温灼烧的玻璃棉, 放入加热管的冷区。接通氮气流, 流量 $10\text{ml}/\text{min}$, 15分钟后将收集管浸入液氮冷阱, 同时将样品管推进加热区, 加热温度自 250°C 起以 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 左右升温速率升至某一温度, 恒温一定时间 (3分钟以上)。完成热解, 再将样品管升起进入冷区位置, 2分钟后卸去冷阱, 立即套上加热管加热2分钟, 气化进样。样品管在色谱测定完毕才取出。

(2) 色谱测定

色谱柱: OV-101毛细管柱, 总有效板数在 60000 以上;

炉温: 初始 40°C , 升温速率 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 终止 280°C ;

载气: He, 线速 $16\text{cm}/\text{sec}$, 分流比 $25:1$;

空气: $300\text{ml}/\text{min}$;

氢气: $30\text{ml}/\text{min}$, 检测器: FID;

记录仪: 量程 1mv , 纸速 $10\text{mm}/\text{min}$ 。

取下加热套后, 关上仪器炉门、启动程序升温, 280°C 下恒温至峰出完。在上加热套的同时启动SIGMA_{10B}数据处理机。

3. 定性、定量测定

(1) 定性

谱图定性采用程序升温保留指数 (Ven Den Dool保留指数系统) 定性方法, 以内加标样和质谱鉴定定性核实。本实验实测某些主要组份保留指数 I_{PT} 见表1。

计算公式

$$I_{PTRi} = \frac{t_{Ri} - t_{Rn}}{t_{R_{n+1}} - t_{Rn}} \cdot 100 + 100n$$

I_{PTRi} : (某)组份保留指数; t_{Ri} (某)组分保留时间; t_{Rn} : (某)组份前个正构烷烃保留时间; $t_{R_{n+1}}$ (某)组份后个正构烷烃保留时间; n : 碳数。

本实验测得保留指数 I_{RT} 重现性较好, 误差为 ± 2 。

(2) 定量计算

定量计算方法采用丙烷气外标定量法, 测出组份占样品的重量千分含量 $\%_0$ (mg/g)及归一化法求出组份间的相对重量百分含量。

表1 干酪根热解烃组份保留指数 I_{PT} 表

组 份	I_{PT}	组 份	I_{PT}	组 份	I_{PT}	组 份	I_{PT}
戊烯-[1]	485.7	癸烯-[1]	928.8	十七烷	1709	二十五烯-[1]	2491.2
戊烷	500	癸烷	1000	姥鲛烯-[1]	1732.9	二十五烷	2500
己烯-[1]	595.5	十一基苯	1046.5	十八烯-[1]	1790.6	二十六烯-[1]	2592.2
己烷	600	十一烯-[1]	1089.4	十八烷	1800	二十六烷	2600
苯	646.0	十一烷	1109	十九烯-[1]	1890.5	二十七烯-[1]	2691.8
环己烷	655.4	十二烯-[1]	1189.1	十九烷	1900	二十七烷	2700
庚烯-[1]	686.6	十二烷	1209	二十烯-[1]	1990.8	二十八烯-[1]	2792.1
庚烷	700	十三烯-[1]	1289.2	二十烷	2000	二十八烷	2800
甲基环己烷	719.0	十三烷	1300	二十一烯-[1]	2091.3	二十九烯-[1]	2892.1
甲基苯	752.8	十四烯-[1]	1389.3	二十一烷	2100	二十九烷	2900
辛烯-[1]	787.5	十四烷	1499	二十二烯-[1]	2191.5	三十烯-[1]	2992.1
辛烷	800	十五烯-[1]	1489.6	二十二烷	2200	三十烷	3000
乙基苯	848.0	十五烷	1500	二十三烯-[1]	2291.8	三十一烯-[1]	3092.1
壬烯-[1]	888.1	十六烯-[1]	1590.0	二十三烷	2300	三十一烷	3100
壬烷	900	十六烷	1609	二十四烯-[1]	2391.5		
丙基苯	942.5	十七烯-[1]	1690.4	二十四烷	2400		

丙烷气外标定量计算公式:

$$P_i\%_0 = \frac{A_i \cdot f_i \cdot W_s}{A_s \cdot f_s \cdot W} \cdot 1000\%_0 \text{ (mg/g)}$$

$P_i\%_0$: (某)组份占样品的重量千分含量即每克样品热解出(某)组份的毫克数;

A_i : (某)组份峰面积积分值; A_s : 外标物丙烷的峰面积积分值; f_i : (某)组份重量校正因子; W_s : 外标物丙烷重量(mg); W : 样品重量(mg)。

归一化法计算公式:

$$C_i\% = \frac{A_i f_i}{A_1 f_1 + A_2 f_2 + \dots + A_n f_n} \cdot 100\%$$

$C_i\%$: (某)组份相对于所测几个组份总量的重量百分含量; A_i : (某)组份峰面

积分值； f_i ：(某)组份重量校正因子。

为了简便计算重量校正因子取近似值1。

二、分析结果及应用

本实验所获得的色谱图见图2，图中正构烯烃与烷烃分离度(峰宽)达1以上。

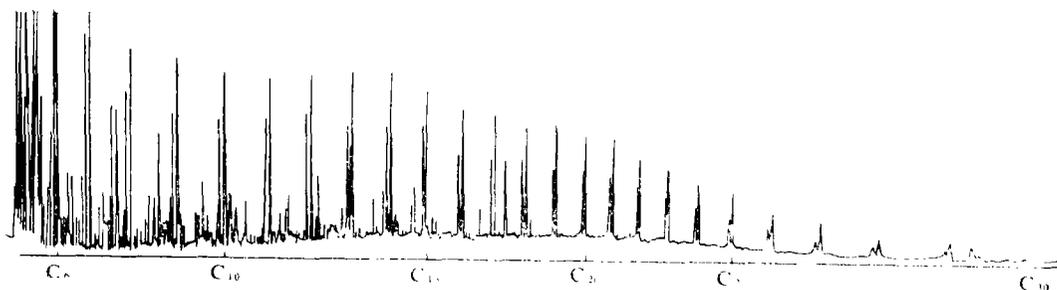


图2 ××井2230m干酪根热解产物色谱图

分步热解400—420℃一段热解产物，50m_{ov}—101弹性
石英毛细管柱，柱温40—280℃，速率4℃/min，EID检测

平行样测定结果比较见图3，图4。从图中可知平行测定误差10%左右。

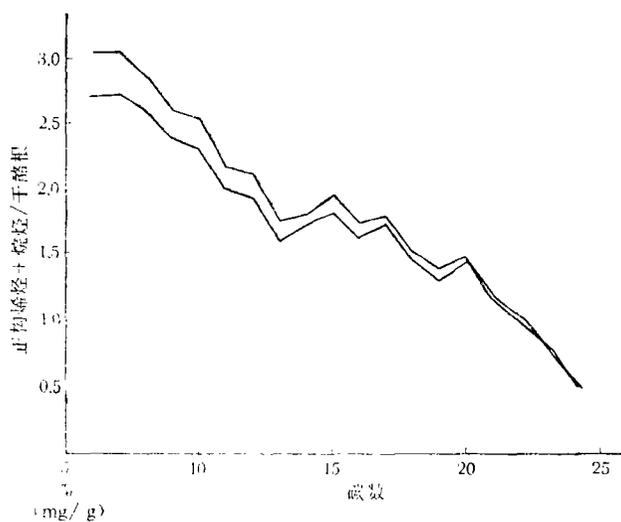


图3 新疆地面P₂²灰黑色油页岩干酪根450℃热解平行测定对照

热解某一样品自250℃升至600℃，在其它操作条件相同的情况下，作了分段收集和一次收集，测定数据比较见表2。表2列出了同一样品在上述温度范围内分十三个温度段分段收集和测定，与一次收集和测定的热解烃总量值比较。

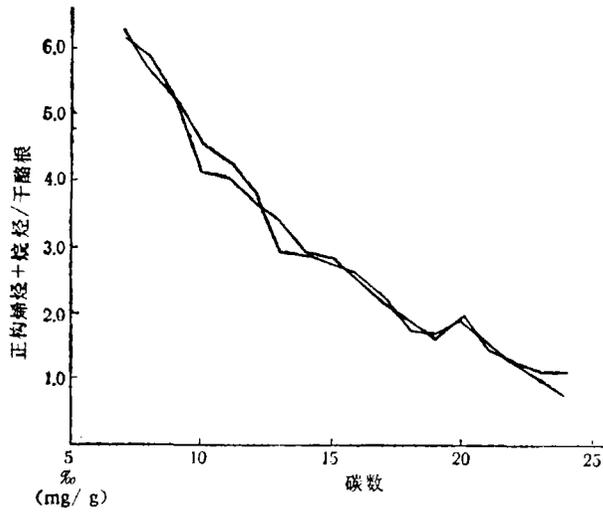


图4 新疆地面P₂²灰黑色油页岩干酪根500°C热解平行测定对照

表2 分步热解与一步热解测得热解烃总量

热解烃总量 干根酪(mg/g) 项目	样品号	I		
		I	II	III
分步热解		70.4	59.1	21.4
一步热解		75.3	48.6	24.2
误差		4.9	10.5	2.8

图5是英国BP公司干酪根标样热解烃的色谱图，热解温度为550°C。图6是上述同一样品本方法所测得的图谱，热解温度也为550°C。

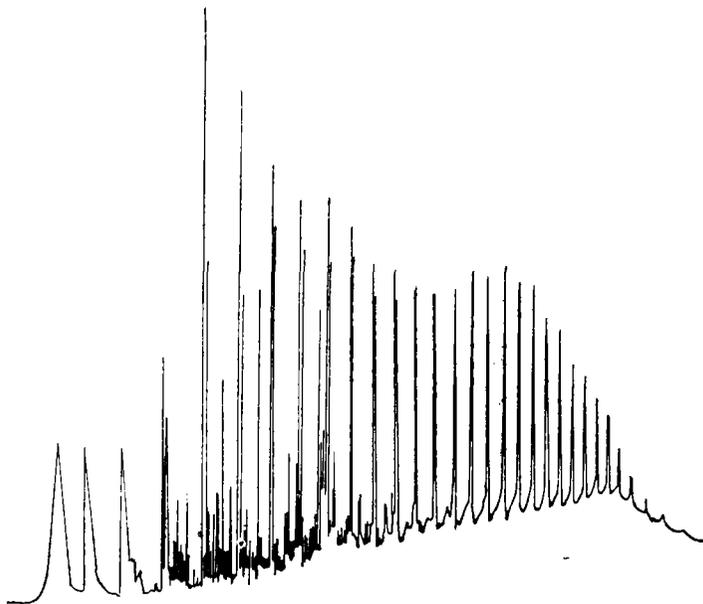


图5 干酪根标样热解产物色谱图（热解温度550°C，英国BP公司测得）

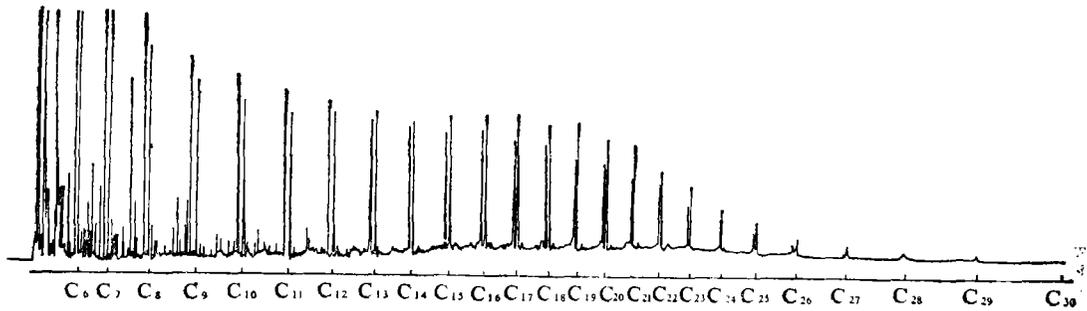


图6 干酪根标样热解产物色谱图（热解温度550°C，本方法测得）

从上述结果来看本方法具有良好的重复性，色谱的分离效能提高。这为研究干酪根结构、类型和热降解成烃机制奠定了可靠基础。在各种干酪根的热解产物中，普遍存在着正构烷烃、正构烯烃、异构烷烃、异构烯烃、烷基苯和烷基萘这六个系列的化合物。而这些系列化合物能构成反映干酪根类型和演化程度的直接的、可靠的参数和依据。干酪根的热裂解与自然有机质向烃转化的过程有很大的相似之处。本方法温度的可选性为进行这方面模拟实验提供了方便之处。应用方面的研究工作正在不断地深入。

本方法在试验工作一开始就立即引起了生油研究方面的地质科技人员的极大兴趣。目前本方法所测得的结果已作为重要内容应用于石油学会和地质学会举办的学术会议的一些论文中。

本工作承顾信章、盛志纬同志大力支持特表感谢！

（收稿日期：1985年5月21日）

参 考 文 献

- [1] Schaefer, R.G. and Leythaeuser, D., 1979, *phy & Chem of the earth*, 12, 149.
- [2] C. Durand-souron et al., 1982, *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 46, 1193.
- [3] Ger Van Graas et al., 1981, *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 45, 2465.
- [4] S.R. Larter and A. G. Douglas, 1979, *Phy & chem of the earth*, 12, 579.
- [5] A.K. Burnham, et al., 1982, *Geochemical et Cosmochimica Acta* 46 1243.
- [6] D. Van de Meent et al., 1980, *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 44, 999.
- [7] H. van Den Dool, et, al., 1963, *J. chromatog*, 11(4), 463.
- [8] 孙传经, 气相色谱分析原理与技术, 化学工业出版社, 1979年。

PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY OF KEROGEN

Ge Xiuli

(Research Institute of Petroleum Exploration
and Development, Ministry of Petroleum Industry)

Abstract

This paper introduces a new method for the quantitative and qualitative determinations of the pyrolytic product of kerogen, using cold trap collector devices designed and made by ourselves and Varian model 3700 GC. This method is recently worked out with satisfaction and has been proved to be useful in the study of oil-generation.