

用¹³C NMR DEPT 方法研究原油的结构特征

李振广

(大庆石油管理局勘探开发研究院, 163712)

用¹³C NMR DEPT(Distortionless Enhancement by polarization Transfer)无失真极化转移增强方法对四川、新疆、大庆等地的凝析油、轻质油和一般原油进行测量,确定了它们的CH、CH₂、CH₃的相对含量和平均链长等结构信息,探讨了它们的结构特征。

关键词 原油 核磁共振 DEPT

作者简介 李振广 男 44岁 高级工程师 仪器分析

核磁共振技术为石油有机地球化学提供了新的分析手段,受到了地球化学工作者的广泛关注。20世纪80年代发展的无失真极化转移增强方法(DEPT)又进一步丰富和发展了¹³C核磁共振技术。DEPT在提高灵敏度及简化¹³C谱解释方面都有很大的优越性,应用这种技术可以对原油等复杂混合物获得更多的结构信息。

1 实验

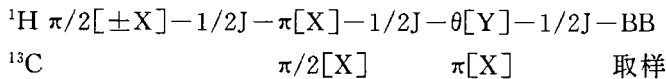
1.1 样品

标样采用的是纯度在99%以上的进口标样,反1,2-二甲基环己烷。原油样品包括四川、新疆、玉门、大庆等地的凝析油、轻质油、一般原油及360℃后的残油。

1.2 核磁共振谱测定

常规反门控去藕¹³C谱和DEPT谱在Bruker CXP-100谱议上测定,用氘代氯仿做溶剂,TMS做内标。反门控去藕谱加0.05mol/L的乙酰丙酮铬弛豫试剂。

DEPT谱采用Bruker公司提供的脉冲序列:



DEPT

¹³ C	Scn					Acq.
	1		+X		+X +Y +X	
	2		+X		+X +X +Y	
	3		-X		+X +Y +X	
	4		-Y		+Y +X +Y	



要获得满意的 DEPT 谱脉冲序列中脉宽的准确性十分重要。 ^{13}C $\frac{\pi}{2}$ 脉冲通过 360° 脉宽测定, ^1H 的 $\frac{\pi}{2}$ 脉冲用下面脉冲序列测定:

$$\frac{\pi}{2} [\text{CX}] \text{---} \frac{1}{2\text{J}} \text{---} \theta[\text{H}] \text{---} ^{13}\text{C} \text{ 信号采集}$$

在上述脉冲序列中改变 $\theta[\text{H}]$ 的值当无 ^{13}C 信号时 $\theta[\text{H}]$ 值就是 ^1H 的 $\frac{\pi}{2}$ 脉宽。求得 ^{13}C $\frac{\pi}{2}$ 脉宽 $17\mu\text{s}$, ^1H $\frac{\pi}{2}$ 脉宽 $17\mu\text{s}$; 选用 $\text{SW}=5500\text{Hz}$, $\text{SI}=4\text{k}$, $\text{SF}=22.638\text{MHz}$; 脉冲延迟时间 $D_0=3\text{s}$, $\text{J}=135\text{Hz}$ 。

1.3 DEPT 谱编辑及定量计算

根据核磁共振原理可知在 DEPT 谱中 CH_n 基团 ^{13}C 的极化增益系数对质子 θ 脉冲的依赖关系为:

$$\text{CH} = r \sin \theta \tag{1}$$

$$\text{CH}_2 = r \sin 2\theta \tag{2}$$

$$\text{CH}_3 = \frac{3}{4} r (\sin 3\theta + \sin \theta) \tag{3}$$

式中 r 为氢与碳核的旋磁比, 是一常数, 等于 4, 在下面的推导中省略。

一般取 θ 分别为 $\frac{\pi}{4}$ 、 $\frac{\pi}{2}$ 、 $\frac{3}{4}\pi$, 分别做谱, 再经适当的组合即可得到 CH 、 CH_2 、 CH_3 的子谱。

$$\theta = \frac{\pi}{4} \text{ 时出现的谱为: } \theta_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \text{CH} + \text{CH}_2 + \frac{3}{4} \sqrt{2} \text{CH}_3 \tag{4}$$

$$\theta = \frac{\pi}{2} \text{ 时出现的谱为: } \theta_2 = \text{CH} \tag{5}$$

$$\theta = \frac{3}{4}\pi \text{ 时出现的谱为: } \theta = \frac{\sqrt{2}}{2} \text{CH} - \text{CH}_2 + \frac{3}{4} \sqrt{2} \text{CH}_3 \tag{6}$$

从上式中可知 $\theta = \frac{\pi}{4}$ 时 CH 、 CH_2 、 CH_3 均出现, 增强因子分别为 0.707, 1, 1.06; $\theta = \frac{\pi}{2}$ 时仅 CH 出现, 增强因子为 1; 当 $\theta = \frac{3}{4}\pi$ 时 CH 、 CH_3 为正峰, CH_2 为负峰, 增强因子和 $\theta = \frac{\pi}{4}$ 时相同(见图1)。

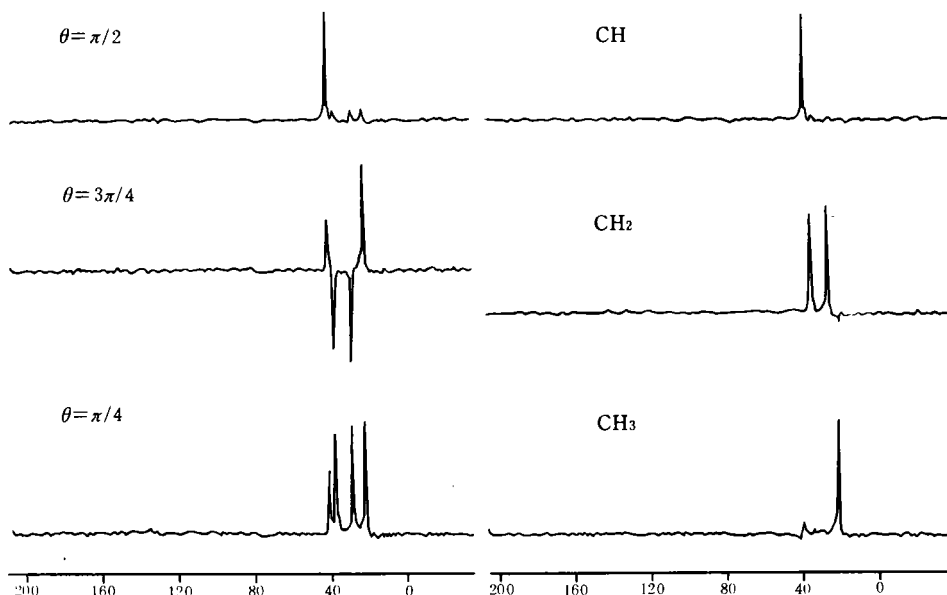


图1 标样反1,2-二甲基环己烷 DEPT 及 CH、CH₂、CH₃子谱

由(4)、(5)、(6)式可得：

$$\text{CH}_2 = (\theta_1 - \theta_3) / 2 \quad (7)$$

$$\text{CH}_3 = \frac{(\theta_1 + \theta_3) / 2 - \frac{\sqrt{2}}{2} \theta_2}{\frac{3}{4} \sqrt{2}} \quad (8)$$

从(5)、(7)、(8)式中就可以分别得到 CH、CH₂、CH₃的子谱。从上述公式中可以看出季碳在 DEPT 谱中是不出现的。利用常规反门控去耦谱和 DEPT 谱相比较可以看出季碳峰。

在实际测试中，由于脉冲的不均匀和探头调谐等因素的影响，子谱有一些残留峰，需要进行校正，因此一般关系如下：

$$\text{CH} = \theta_2 - c(\theta_1 + a\theta_3)$$

$$\text{CH}_2 = \theta_1 - a\theta_3$$

$$\text{CH}_3 = \theta_1 + a\theta_3 - b\theta_2$$

理论值 a、b、c 应为 1、0.707 和 0。实际测试中由于各仪器的调谐等因素，a、b、c 和理论值稍有不同。本实验用反 1,2-二甲基环己烷做标样测试得出 a、b、c 分别为 1.17、0.68 和 0.12。

经校正后的反 1,2-二甲基环己烷各子谱的积分值分别为 CH 8.67；CH₂ 8.64；CH₃ 8.307；

CH₃9.26,和理论值相比最大误差为6.2%。可见用校正后的 DEPT 子谱不仅可以指定 CH、CH₂、CH₃基团,还可以准确的进行定量研究。

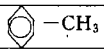
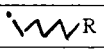
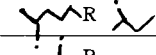
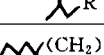
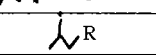

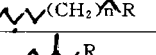
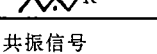

2 结果和讨论

2.1 主要化学位移归属(Kotyar LS etal,1991)

¹³C NMR 的主要峰指定和主要化学位移归属见表1。从表1中可见 CH₂和 CH₃、CH 都有重叠部分,在常规的反门控去藕谱中由于 CH₂信号很强,把弱的 CH 和部分 CH₃信号所掩盖。

在20×10⁻⁶~40×10⁻⁶的 CH₂信号中主要峰22.7×10⁻⁶、29.7×10⁻⁶、31.9×10⁻⁶代表了长链烷基的 CH₂信号,而峰下面的包络代表的是氢化芳环和环烷的 CH₂信号。

表1 ¹³C NMR 谱化学位移和主要峰归属

化学位移 (×10 ⁻⁶)	主要结构	结构归属	说明
10~17	甲基碳	CH ₃ ≥C ₂ alkyls	两个碳以上的烷基 CH ₃
17~23	甲基碳	 -CH ₃	和芳环或氢化芳环相联的 CH ₃
20~40	亚甲基碳	长链、烷状 CH ₂	
28~48	次甲基碳		脂碳部分的 CH
14.1	甲基碳		直链三个碳以上终端 CH ₃
19.7	甲基碳		异构 CH ₃
22.7	甲基碳		异构 CH ₃
22.7	亚甲基碳	 (CH ₂) _n R	长链 CH ₂ 和异构 CH ₃ 重叠
28	次甲基碳		CH 和 CH ₂ 重叠
29.7	亚甲基碳	 (CH ₂) _n R	长链 CH ₂ 主峰
31.9	亚甲基碳	 (CH ₂) _n R	长链 CH ₂
32.7	次甲基碳		CH

R 代表烷基基团;•代表该碳的共振信号

2.2 不同原油的 DEPT 谱特征

原油常规反门控去藕谱的特征及各参数意义已有文章讨论(陈显琛,1992;冯子辉等,1992;李振广,1992),本文主要讨论 DEPT 谱的结构特征。图2的川105井凝析油和大庆宋3井轻质油芳碳都占有较大的比例,并芳碳峰分为两部分,在 DEPT 的 CH 子谱中130×10⁻⁶~150×10⁻⁶部分消失,表明这部分是季芳碳,保留的部分是和氢相联接的 CH 芳碳。在脂碳部分把常规反门控去藕谱和 DEPT 子谱相比较未发现季碳峰存在。

在常规的反门控去藕谱中,脂碳部分的 CH 峰完全被较强的 CH₂峰所淹没,CH₃峰除终端甲基14.1×10⁻⁶峰以外也和 CH₂峰相互重叠。而在 DEPT 的各子谱里 CH、CH₂、CH₃

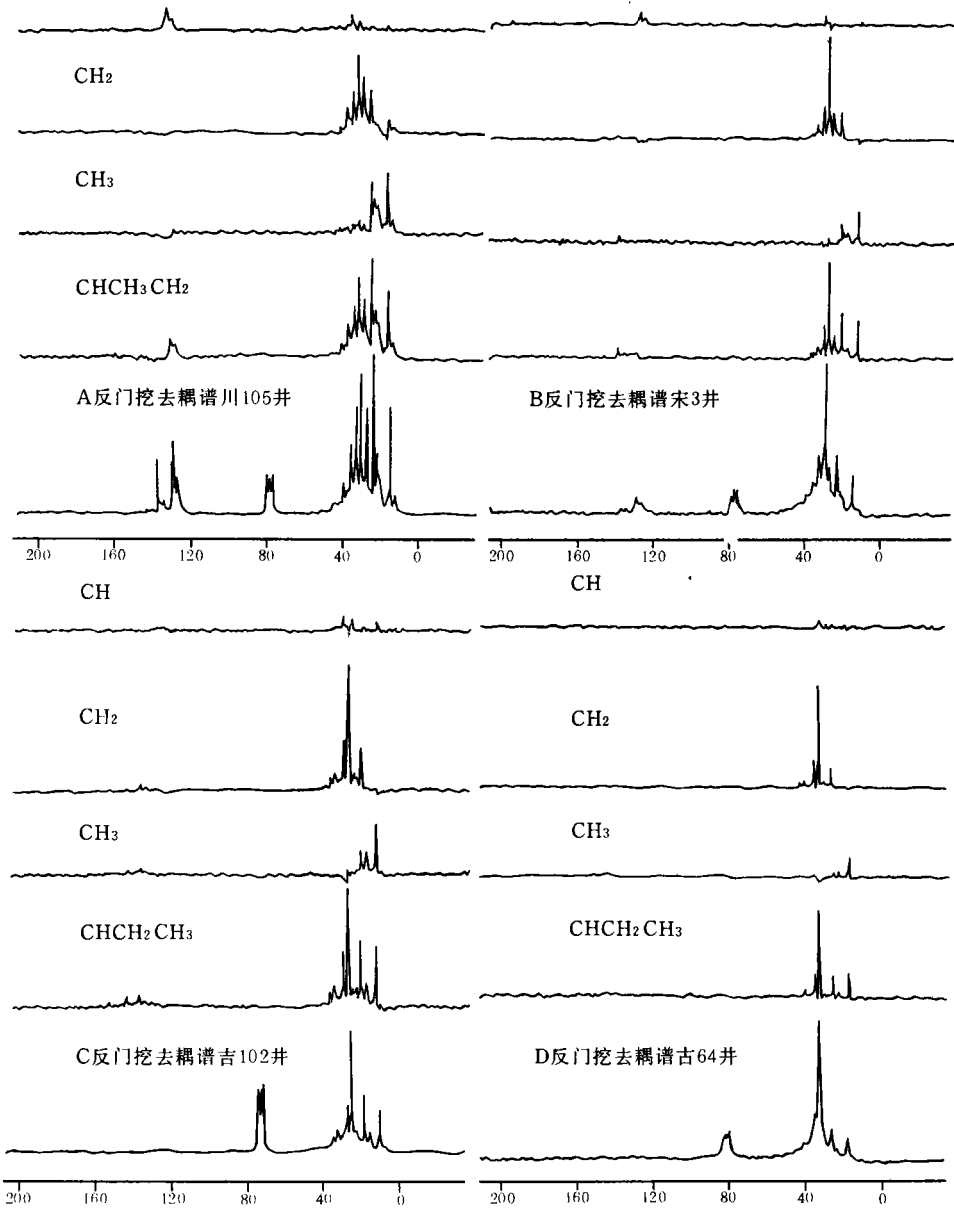


图2 原油的¹³C 反门挖去耦谱和 DEPT 子谱

- A. 川105井1902m; B. 宋3井2649m;
 C. 吉102井4348~4351m; D. 古64井1172~1820m

都将分别清晰的展现出来。如川105井常规谱中 22.7×10^{-6} 处峰最高，从 DEPT CH_2 和 CH_3 子谱中可以看到它是 CH_2 和 CH_3 峰重叠的结果。

在 CH_3 子谱中一般出现3个峰(14.1×10^{-6} , 19.7×10^{-6} , 22.7×10^{-6})。一般原油中除 14.1×10^{-6} 的1号峰最强外，其次是 19.7×10^{-6} 的2号峰，最后是 22.7×10^{-6} 的3号峰。而在轻

质油和凝析油中除1号峰最强外,3号峰强度均高于2号峰。2号峰与3号峰高度的比值分别为:古64井1.2,古602井1.3,新4114井为1.31,南阳魏208井1.69;川105井0.504,吉102井0.88,宋3井0.514。而在常规反门控去藕¹³C谱中由于3号CH₃峰与CH₂峰相重叠,则看不到这一特征。

在CH₂子谱中一般原油中只出现和长链正构烷烃有关的3个峰:22.7×10⁻⁶、29.7×10⁻⁶和31.9×10⁻⁶,表明长链CH₂占有绝对优势,而在轻质油和凝析油中除上述3个峰以外还有27.2×10⁻⁶和37.4×10⁻⁶等峰出现。这些峰为支链附近的CH₂信号,表明了轻质油和凝析油中有很多的支链存在。CH峰一般都比较弱,川105井中有28.1×10⁻⁶,32.7×10⁻⁶和34.7×10⁻⁶三个峰,宋3、吉102和新4114井原油中可见到28.1×10⁻⁶和32.7×10⁻⁶两个峰,在古64和古602井中则只有28.1×10⁻⁶一个峰,南阳魏208井360℃后残油中几乎看不到CH峰的存在。

2.3 平均结构参数

平均链长和原油的类型、油质轻重有密切的关系并与原油正烷烃分析的主峰碳数相近,是评价原油的一个较重要参数。在常规的反门控去藕谱中由于CH₂、CH和部分CH₃相重叠,将影响CH₂的强度值,因此计算得出的平均链长要偏高。而在DEPT谱中利用CH₃和CH₂的子谱求取的平均链长可以克服上述不足。

对7个样品的测试结果分析表明,轻油侧链,短链多,环状结构多,平均链长较短,如川105井,吉102井、宋3井等平均链长在8~12之间,环状CH₂结构占18%左右,一般17×10⁻⁶~23×10⁻⁶的甲基碳含量高于10×10⁻⁶~17×10⁻⁶甲基碳的含量(见表2)。一般原油如

表2 原油平均结构参数

井号	井深 (m)	CH ₃ (%)		CH ₂ (%)		CH(%)	C _L 平均链长	产地	
		10~17	17~23	长链	环烷				
川105	1902	12.9	20.7	37.7	18.4	10.3	8.56	四川	凝析油
吉102	4348.0~4351.0	12.05	12.05	49.8	18.4	7.7	10.98	新疆	凝析油
宋3	2649	8.8	12.4	55.87	18.1	4.8	11.8	大庆	轻质油
新4114	L层	10.7	11.3	47	19.6	11.3	13.6	玉门	原油
古602	1936.6~1943.2	9.3	9.29	67	8.62	5.8	14.7	大庆	原油
古64	1772.6~1820.0	8.91	4.39	73.9	8.71	4.1	15.4	大庆	原油
魏208	360℃后残油	3.76	3.58	84.1	6.36	2.2	26.5	南阳	残油

$$C_L = 2 \times (P_{29.7} / P_{14.1}) + 6;$$

CH₂环烷碳为20×10⁻⁶~40×10⁻⁶的包络线以下部分;

P_{29.7}和P_{14.1}是DEPT子谱中相应化学位移的峰高

大庆古64井和古602井长链CH₂占绝对优势,而环状CH₂占较少的比例,平均链长较长为14.7~15.4(和轻质油、凝析油相反),10×10⁻⁶~17×10⁻⁶的甲基碳含量高于17×10⁻⁶~23×

10^{-6} 的甲基碳含量。南阳魏208井360℃后残油表现出 CH_2 占绝对强的比例,平均链长最长,侧链和环状结构少的明显特征。

玉门新4114井原油介于轻质油和大庆原油之间,具有支链多,环状结构多的特征。

3 结 语

用常规 ^{13}C 谱和 DEPT ^{13}C 谱结合可以清晰地看出原油的碳骨架特征,准确的确定 CH 、 CH_2 、 CH_3 各基团的结构分布数据,把十分复杂的原油简单化,给出明确的数字描述,且不需任何预处理就可直接测定,对于油源对比和运移等地化方面的研究无疑都是有益的。

(收稿日期:1995年1月16日)

参 考 文 献

- 1 Dereppe J M et al. Measurement of CH_x group abundances in fossil fuel materials using DEPT ^{13}C n. m. r. *Fuel* 1985, 64: 1174~1176
- 2 Kotyar L S et al. Structural analysis of Athabasca maltenes fractions using distortionless enhancement by polarization transfer (DEPT) related ^{13}C n. m. r sequences. *Fuel* 1991, 70: 90~94
- 3 陈星琛,顾信章. 原油和沥青的核磁共振平均分子结构参数作为地化指标的研究. 石油勘探与开发, 1992, 19(1): 32~38
- 4 冯子辉,李振广. 松辽盆地原油的核磁共振(NMR)谱及其有机地球化学特征. 地球化学, 1992, (4): 399~407
- 5 李振广. 应用平均结构参数对原油化学性质结构的分析. 大庆石油地质与开发. 1992, 11(4): 24~27

^{13}C NMR DEPT METHOD APPLIED TO THE STUDY OF COMPOSITIONAL CHARACTERISTICS OF CRUDE OIL

Li Zhengguang

(Research Institute of Daqing Petroleum Administration Bureau)

Abstract

With the basis of measurements on condensates, light oils and ordinary crude oils from Sichuan, Xinjiang and Daqing etc., using the method of ^{13}C NMR DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), the compositional data of their relative contents and average chain length of CH , CH_2 and CH_3 are determined, in order to approach their compositional characteristics.