

文章编号: 1001-6112(1999)03-0278-05

原油中吡咯类化合物的分离方法研究

李素梅¹, 张爱云¹, 王铁冠², 郭绍辉², 史权²

(1. 中国地质大学, 北京 100083; 2. 石油大学, 北京 102200)

摘要: 本文介绍原油中吡咯类含氮化合物的两种分离方法及有关对比评价, 重点讨论经典液相色谱法中使用国产、进口试剂分离的实验结果。分析表明原油中吡咯类化合物的分离已具备分析试剂国产化的条件, 为该技术成为常规分析测试手段及开展原油中非烃化合物研究奠定了基础。

关键词: 吡咯类化合物; 分离; 一步法; 两步法

中图分类号: TE 135

文献标识码: A

近年的研究表明非烃化合物, 即含 N、S、O 杂原子化合物在石油勘探开发中具有重要意义。非烃化合物的极性经常意味着其与油、水、岩发生作用, 从而对石油粘滞性、PVT 性质及储层润湿性(影响二次采油)产生影响^[1]。石油含氮化合物可强烈地、有选择性地吸附在矿物表面或固体有机物上, 因而能有效地指示油气运移的方向与距离。以往非烃化合物的地球化学应用受到局限, 很大程度上与该类化合物难于分离与定性有关。

石油中含氮化合物性质复杂、丰度低、极性分布范围广, 在定性、定量单体化合物之前, 需将其从原油或沉积有机物中分离。概括起来含氮化合物有以下几种分离方法: 1) 液相色谱法^[2-3]; 2) 高效液相色谱法^[3]; 3) 分离-填充柱(Sep-pack)快速分离法^[1]; 4) 碱性-酸性分离法^[4]。经典的吡咯类含氮化合物的有效分离方法—两步液相色谱法最先由 Later 等(1981)^[2]建立。以后 Li 等(1992)^[3]又进行了适当的改进, 提出在冲洗过柱之前必须沉淀沥青质以便有效地分离和定性“游离的”含氮化合物, 以及通过重复氧化铝色谱柱步骤的方法减少非氮杂原子的共馏出。最近 Bennett 等(1997)^[1]建立了分离-填充柱快

速分离法, 即一步法, 大大简化了吡咯类化合物分离程序。80 年代后期, 英国纽卡斯大学、挪威奥斯陆大学率先开展含氮化合物的地球化学研究。90 年代中期, 国内开始引进两步法, 采用进口试剂开展吡咯类化合物研究^[5]。作者从 1997 年开始对上述两种方法进行对比研究并尝试采用国产试剂作两步法试验。本文介绍上述两种吡咯类含氮化合物的分离方法并报道首次使用国产试剂的实验结果。

1 实验方法

吡咯类含氮化合物的详细分离流程如图 1。两步法进口氧化铝试剂: 型号 A9003(Sigma), 中性, 一级活度, 柱色谱用。在实验前放置在 110 马福炉中, 使用前片刻取出。国产氧化铝: 分析纯(北京化学试剂公司), 60~200 目。首先在 390 下活化 4 小时, 然后在恒温(110)下保存。进口硅酸: 型号 Sil-350(Sigma), 100~200 目, 柱色谱用。国产硅酸: 分析纯(北京化学试剂公司), 100~200 目。一步法采用进口分离-填充柱(Sep-pack), 吸着剂为 500mg 的 C₁₈。

收稿日期: 1998-09-13

基金项目: 石油大学科学基金资助(昌 97-4-07)。

作者简介: 李素梅(1969-), 女(汉族), 江苏海安人, 博士, 主要从事有机地球化学及油藏地球化学研究。

¹ 黎茂稳. 含油气系统与油藏地球化学(培训教材). 加拿大地质调查局, 1997.

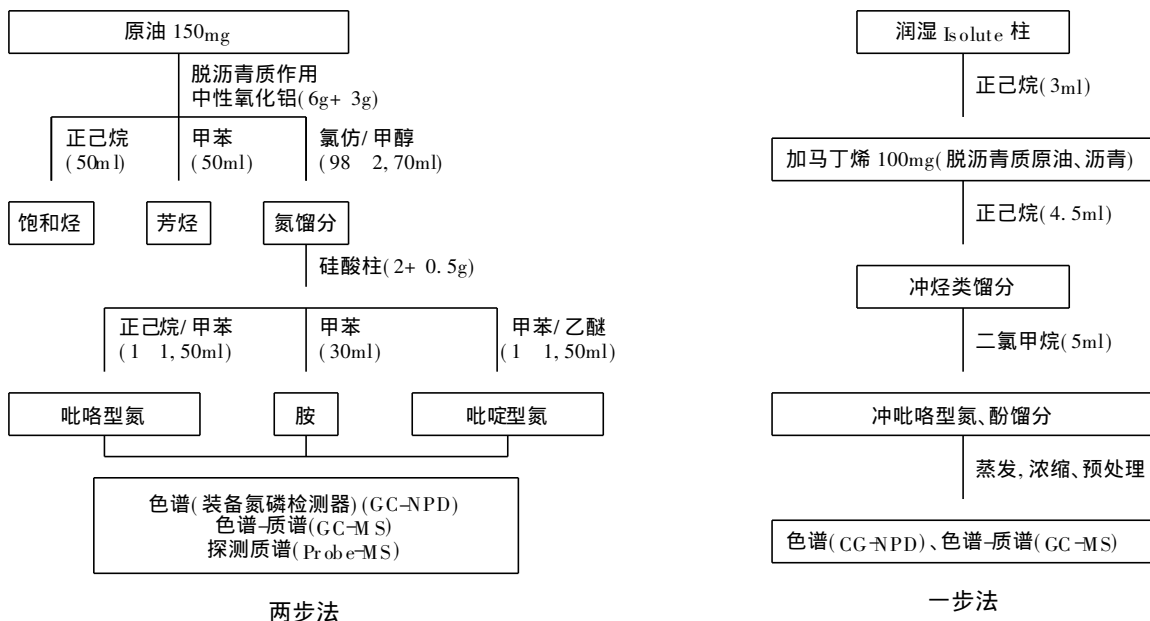


图 1 含氮化合物分离流程图

Fig 1 Flow chart of separation of pyrrolic nitrogen compounds

GC/MS 分析在 Finnigan 公司 SSQ710 型仪器上进行。两步法分析程序: 30m × 0.25mm × 0.25 μmSE54 弹性石英毛细管柱; 初温 40 , 恒温 3min, 以 10 /min 升至 200 , 再以 4 /min 升到 310 , 恒温 27min; 一步法 GC/MS 分析程序: 始温 35 , 恒温 5min, 以 2 /min 升至 120 , 再以 4 /min 升到 310 , 恒温 15min。载气为氮气, 电子轰击源; MID 方式检测。

2 结果与讨论

选取柴达木盆地尔斯库勒油田 13-26、5-6、试 3 3 口井原油(E₃) 分别作了一步法、两步法(国产及进口试剂) 分离吡咯类含氮化合物的对比实验。表 1 显示国产、进口试剂分离出的吡咯类含氮化合物总回收率较为接近。目前可定性的全部单体化合物的回收率及相对分布均有很好的-一致性(图 2)。图 2 中 3 对曲线的相关系数分别高达 0.9940、0.9735、0.9284, 非烃参数也表现出很好的重现性(表 2)。此外, 尚未能定性的较长链 C₃- C₇ 吡啶、C₁- C₅ 苯并吡啶系列的定量统计分析和质量色谱图也都表现出极高的相似度。表 1 中有两个原油样在使用进口试剂时的回收率高于国产试剂(产率增加 19%、5%)。可能说明进口试剂在性能上稍优于国产试剂。但试剂的影响并未构成主要因素, 因有一个原油样的两

种试剂回收率极为相似(产率仅相差 1.7%)。实验过程及原油本身的组成可能也有影响。

表 1 原油中吡咯类化合物总回收率对比实验
Table 1 Comparison of total recovery ratio of pyrrolic nitrogen compounds isolated by the two methods from oil

| 井号 | 一步法 ug · g ⁻¹ | 两步法/ ug · g ⁻¹ | |
|-------|-----------------------------|---------------------------|----------|
| | | 国产氧化铝、硅胶 | 进口氧化铝、硅胶 |
| 13-26 | 2.2508 | 3.6654 | 3.6929 |
| 5-6 | 3.0915 | 2.2548 | 2.7863 |
| 试 3 | 9.2466 | 7.4106 | 7.0577 |

3 个样品的对比实验一致表明分离方法对吡咯类含氮化合物的丰度和分布有较大的影响。有两个样品的一步法回收率高于两步法(产率增加 10% ~ 27%), 一个样品的两步法的回收率高于一步法(产率增加 39%)。分离方法对吡咯类含氮化合物相对分布的影响较为明显(表 2、图 3), 如参数 1-4-甲基吡啶、1-(2+ 3-甲基吡啶)、1, 8-2, 7-二甲基吡啶及苯并[a]- (苯并[a] + 苯并[c] 吡啶) 都有较大变化。一步、两步法中吡咯类含氮化合物丰度与相对分布的差异与分离方法、样品组成有关。其中分离方法是主要因素, 其次是样品组成。对用一步法分离出的吡咯类化合物分别用两种分析程序进行了检测, 发现较之于分离方法, 升温程序的影响程度很小。此外, 观察到分离方法对吡咯类化合物的影响方式不尽相同。说明上述差异也与原油组成有关。

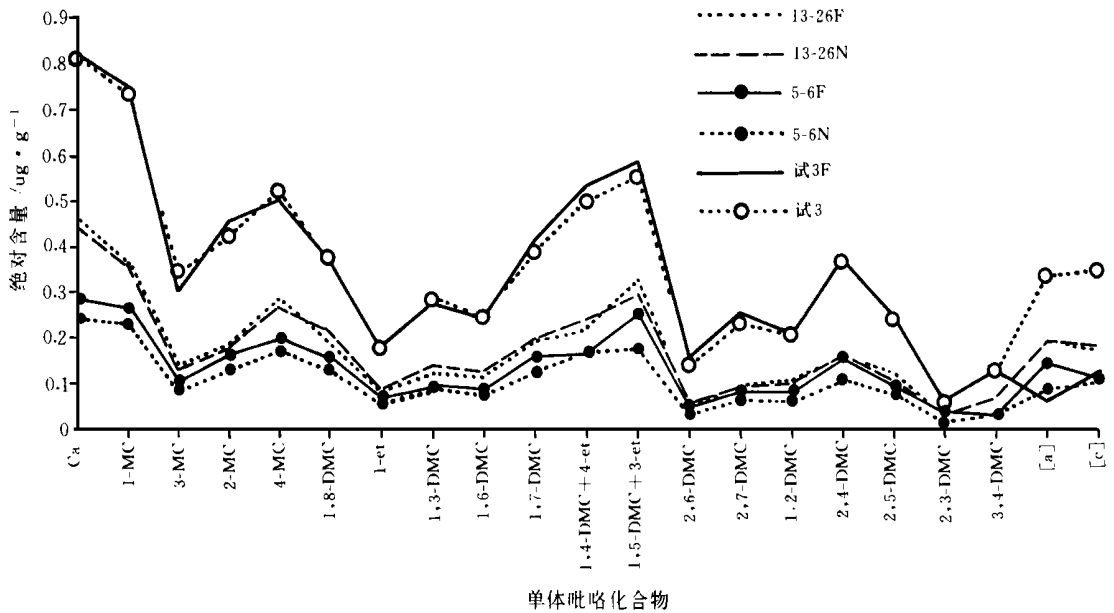


图 2 两步法不同试剂所得吡咯类化合物的相对分布

Fig 2 The relative distribution of pyrrolic nitrogen compounds isolated by the two-step method with native and foreign reagents

Ca 为卟啉; MC 为甲基吡啶; DMC 为二甲基吡啶; et 为乙基; [a] 为苯并[a]吡啶; [c] 为苯并[c]吡啶; F 为进口试剂; N 为国产试剂

表 2 两种分离方法重现性对比

Table 2 comparison of the reproduction of the two separation methods

| 井号 | 分离方法 | 1-7-4-MC | 1-7-3+ 2-MC | 1, 8-7 1, 3-DMC | 1, 8-7 1, 6-DMC | 1, 8-7 2, 7-DMC | 1, 8-7 1, 7-DMC | 1, 8/NEX _s | 1, 8/NPE _s | [a]/[a]+[c] |
|-------|--------|----------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-------------|
| 13-26 | 一步 | 2.03 | 1.648 | 1.527 | 1.8 | 2.528 | 1.062 | 0.448 | 0.181 | 0.568 |
| | 两步(进口) | 1.284 | 1.116 | 1.597 | 1.713 | 2.006 | 1.011 | 0.363 | 0.179 | 0.526 |
| | 两步(国产) | 1.336 | 1.165 | 1.517 | 1.688 | 2.213 | 1.074 | 0.406 | 0.192 | 0.510 |
| 5-6井 | 一步 | 2.235 | 1.623 | 1.584 | 1.544 | 2.175 | 1.056 | 0.452 | 0.186 | 0.839 |
| | 两步(进口) | 1.344 | 0.99 | 1.681 | 1.775 | 1.87 | 0.979 | 0.343 | 0.186 | 0.560 |
| | 两步(国产) | 1.351 | 1.084 | 1.518 | 1.715 | 2.002 | 1.015 | 0.387 | 0.186 | 0.561 |
| 试 3 | 一步 | 3.15 | 2.057 | 1.457 | 1.738 | 2.146 | 0.949 | 0.499 | 0.191 | 0.866 |
| | 两步(进口) | 1.496 | 0.993 | 1.357 | 1.542 | 1.466 | 0.901 | 0.303 | 0.165 | 0.329 |
| | 两步(国产) | 1.401 | 0.954 | 1.314 | 1.524 | 1.608 | 0.961 | 0.319 | 0.171 | 0.591 |

注: MC 为甲基吡啶; DMC 为二甲基吡啶; NEX_s 为氮暴露异构体之和; NPE_s 为氮部分暴露异构体之和

实验表明两步法比一步法复杂且费时,前者平均需 8h 左右,后者只需 1.5~2h;两步法试剂用量较大,但可同时获取地化常规分析所需的饱和烃、芳烃馏分。一步法试剂用量极小,并且可同时分离出非烃中的含氧化合物——酚类,是一种快速有效的方法。在实验过程中发现国产试剂与进口试剂之间在

纯度、产品工艺以及吸附性能上可能存在着一定的差异。如使用国产试剂时的单离子质量色谱图上杂峰的强度增大,以及实验过程中国产硅胶有很强的粘性,需进行人工加压。尽管存在以上不足,对于所需分离与检测的吡咯类含氮化合物来说,其回收率与相对分布并无显著的差异,因而两步法分析试剂

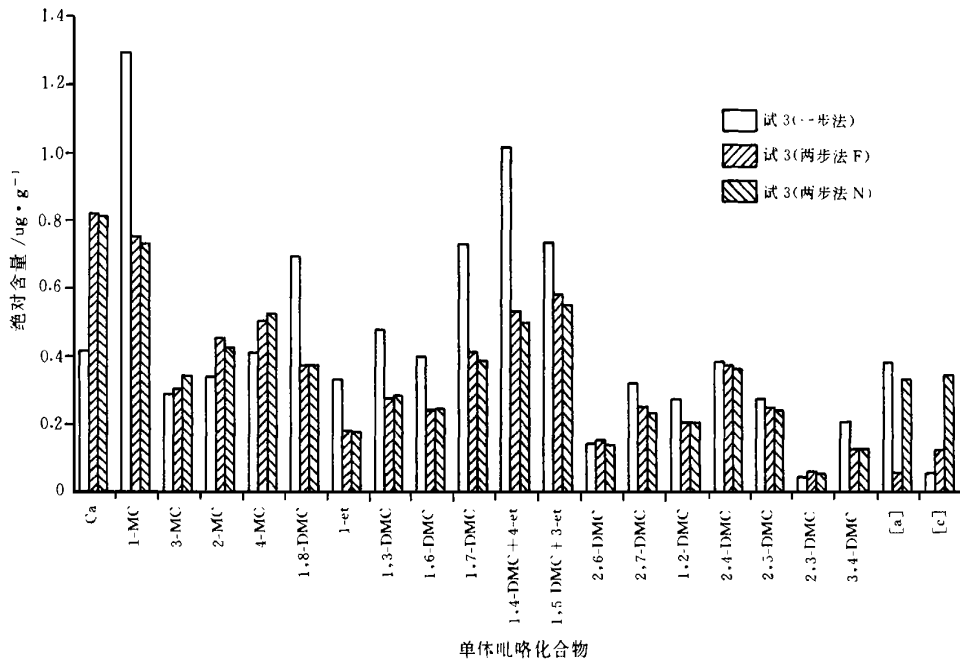


图3 分离程序影响吡咯类化合物的分布(图中代号同图2)

Fig 3 Influence of separation processing on distribution of pyrrolic nitrogen compounds

国产化的条件已具备。总结前人国产化失败的教训及本研究的实验经验认为国产化的关键是控制氧化铝的活性(与含水量有关),其由实验之前的活化温度决定。由于一步、两步法分离出的吡咯类含氮化合物的丰度和相对分布有明显的差异。因此在分析讨论及应用吡咯类化合物时应注意分离方法的一致性。一步、两步法如何影响吡咯类化合物的相对分布,还需进行大量对比实验并作统计分析。

致谢:感谢包建平教授对实验方法的精心指导;朱雷助工、朱丹讲师在实验过程中给予的大力支持与协助。

参考文献:

[1] Cubitt J M 著.王铁冠,张枝焕译.油藏地球化学[M].北京:石油工业出版,1997,20~31.

油工业出版,1997,20~31.

[2] Later D W, Lee M L, Bartle K D, Kong R C & Vassilaros D L. Chemical class separation and characterisation of organic compounds in synthetic fuels [J]. Analytical Chemistry, 1981, 53: 1612~1620.

[3] Li M, Larter S R, Stoddart D & Bjorøy M. Practical liquid chromatographic separation schemes for pyrrolic and pyridinic nitrogen aromatic heterocycle fractions from crude oils suitable for rapid characterisation of geochemical samples [J]. Analytical Chemistry, 1992, 64: 1337~1344.

[4] Schmitter J M, Ignatladis I & Arpino P J, et al. Selection extraction of nitrogen bases from petroleum [J]. Anal. Chem., 1983, 55: 1685~1688.

[5] 向廷生,朱扬明,梅博文,等.塔里木盆地原油中氮化合物的分离与鉴定[J].江汉石油学院学报,1996,18(4):31~35.

SEPARATION METHODS OF PYRROLIC COMPOUNDS IN CRUDE OIL

LI Su-mei¹, ZHANG Ai-yun¹, WANG Tie-guang², GU Sao-hui², SHI Quan²

(1 *China University of Geoscience, Beijing 100083, China*; 2 *Petroleum University, Beijing 10220, China*)

Abstract: Two isolation methods of pyrrolic nitrogen fractions in crude oils are introduced and evaluated. The emphasis is placed on the experimental result of the method of column liquid chromatography using native and foreign solvent. The result showed that it was practicable to use native solvents instead of foreign ones to separate pyrrolic nitrogen fractions.

Key words: pyrrolic compounds; isolation; one-step; two-step.

本刊加入 ChinaInfo 网络信息系统及 “中国期刊网”的声明

为了实现科技期刊编辑、出版发行工作的电子化,推进科技信息交流的网络化进程,本刊已先后入网“万方数据(ChinaInfo)系统《科技期刊群》”和“中国期刊网”。因此,被本刊录用发表的稿件,将由编辑部统一纳入上述两个网络系统,进入因特网提供信息服务。凡不同意将自己稿件纳入因特网交流的作者,请在来稿中注明。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再另付。

欢迎广大读者上因特网查询检索本刊内容。网址为:

<http://www.chinainfo.gov.cn/periodical>

<http://www.chinajournal.net.cn>

《石油实验地质》编辑部

1999年9月