

原油中中性氮和烷基酚化合物的 分离制备及分析应用

王汇彤^{1,2}, 徐冠军¹, 游建昌², 王培荣¹, 张大江^{1,2}

(1. 中国石油 油气地球化学重点实验室, 北京 100083; 2. 中国石油 石油勘探开发科学研究院 实验中心, 北京 100083)

摘要: 该文介绍了一种原油中中性氮化合物和烷基酚化合物分离制备的新方法。在自制的 C₁₈非极性填料的层析柱上, 用正己烷淋洗除去沥青质的原油样品, 除去饱和烃、芳烃, 继续用正己烷淋洗, 制备出中性氮化合物; 再用二氯甲烷淋洗得到烷基酚化合物。实验证明, 方法的稳定性和重复性令人满意, 同其它的方法相比, 节省试剂、分析周期短, 中性氮化合物纯度较高。

关键词: 实验方法; 分离制备; 烷基酚; 中性氮; 原油

中图分类号: TE135

文献标识码: A

油气运移过程一直是石油有机地球化学家关注的重点问题之一。随着现代检测技术的发展, 人们认识水平的提高, 从烃类研究油气运移转向从非烃等的纵深领域的探索已成为可能。近年来以 Later、Li Maowen 等为主的有机地球化学研究者开发出了一套分析中性氮化合物的方法^[1,2], 为油气运移的研究提供了一个新的参数, 国内以江汉石油学院、石油大学率先引用这项技术并用于油气运移的研究^[3]。随着中国石油天然气集团公司油气地球化学重点实验室的成立, 为适应现代油气地球化学研究的需要, 我们在引进国内外流行方法的基础上, 对方法进行改进, 在改进的过程中意外发现用 C₁₈非极性填料的(自制)柱子, 在很短的分析流程内可以同时分别分离出中性氮化合物和烷基酚类化合物, 这与文献^[4]报导的方法有根本的区别。实验证明方法的稳定性和重复性令人满意, 同其它的方法相比节省试剂、分析周期短, 所制得的中性氮纯度较高。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器为分析天平、三角瓶、圆底烧瓶、旋转蒸发仪和自制玻璃分离柱; 试剂为分析纯的正己烷、二氯甲烷, 使用前重蒸提纯; 定量用内标化合物为苯基喹、30~ 40 μ mC₁₈非极性填料。

1.2 样品分析

称取样品 0.080 0~ 0.100 0g 于三角瓶中, 分别加入适量的内标化合物; 沉淀过滤沥青质; 将滤液旋转蒸发至 1mL, 加入 0.5g C₁₈吸附。柱子填料为 1.5g C₁₈非极性填料, 用正己烷润湿柱子, 转入样品, 依次加入 1.5mL+ 1.5mL+ 2mL 的正己烷冲洗弃掉饱和烃、芳烃; 换瓶后依次用 5mL+ 5mL+ 5mL 正己烷冲出喹啉类化合物; 最后用 3mL+ 3mL 的二氯甲烷冲出酚类化合物。

中性氮化合物可以直接进行色质分析; 酚类化合物在色质分析前需要硅烷化处理。色质分析谱图见图 1。

2 结果与讨论

2.1 柱填料

选用合适的柱填料是化合物完全分离的基础和保证。据报导, 英国 TSP 公司生产的 C₁₈- Isolute 固相萃取柱可用于原油中烷基苯酚、中性氮等极性较强的化合物的制备, 即其中的柱填料 C₁₈非极性填料对饱和烃、芳烃的吸附较弱, 对烷基苯酚、中性氮化合物的吸附相对较强, 用一定量的正己烷可以将其中的大部分饱和烃、芳烃除去。因此, 我们沿用 C₁₈非极性填料做柱填料, 考虑到分离速度和分离度, 选用粒度为 30~ 40 μ mC₁₈非极性填料。实验证

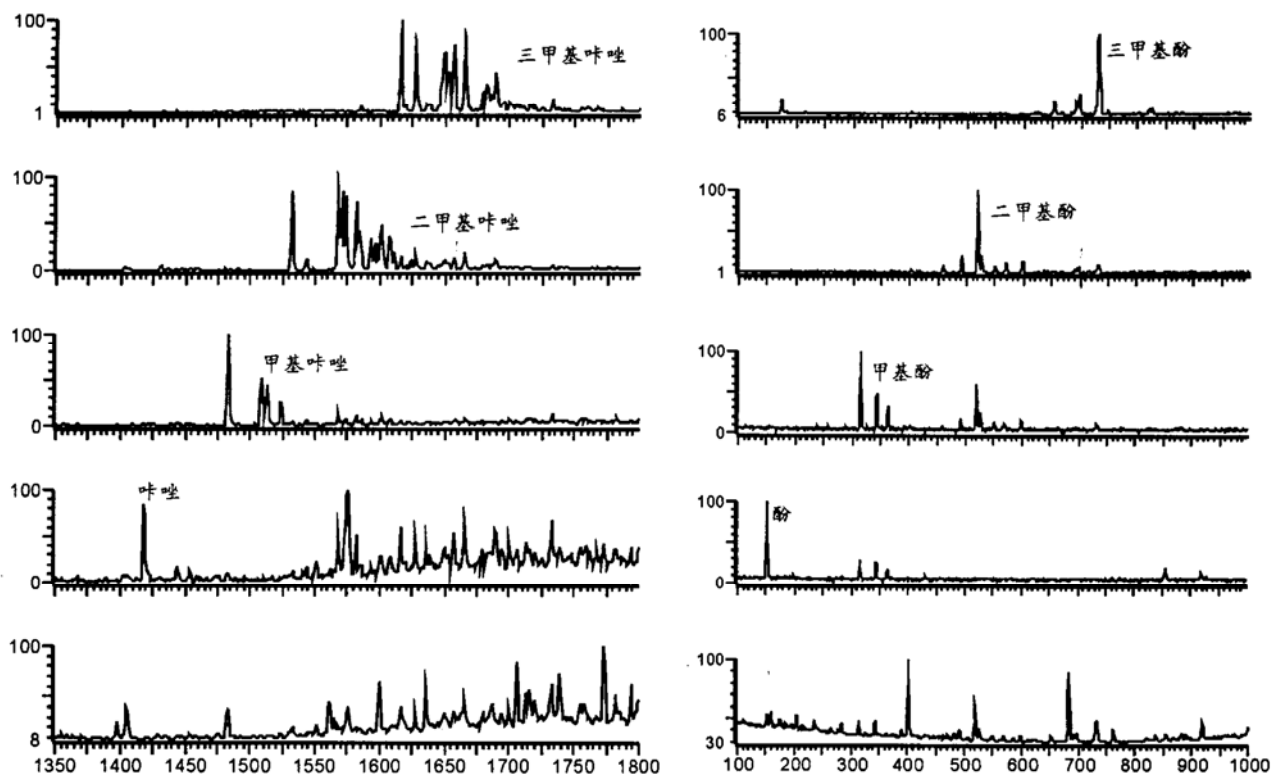


图1 中性氮、烷基酚色谱分析谱图

Fig. 1 The GC-MS chromatograms of neutral nitrogen (left) and alkylphenol (right)

明, 国产的粒度为 30~ 40 μ mC₁₈非极性填料可以很好地满足中性氮化合物和烷基苯酚类化合物的分离制备。

2.2 柱子

根据所选用的柱填料, 综合考虑分离度与溶液的流出速度, 我们设计了图 2 所示的柱子, 柱长 40cm, 内径 0.6cm, 上端可用氮气加压, 控制上端氮气的压力, 试剂以 1.5mL/min 流出。由于柱子较长, 具有较高的分离度。

2.3 淋洗剂的用量

对一定量的柱填料, 在一定的流速下, 各组分流出的时间是基本一致的, 即淋洗下某一组分所用的淋洗液量也是基本固定的。我们分别用正己烷和二氯甲烷对原油样品淋洗, 流出液每 2mL 收集一次, 每次的收集物进行色质的全扫描分析, 各组分的流出情况如表 1 所示。

由表 1 可见 6mL 的正己烷在冲下大量的饱和烃、芳烃的同时没有烷基酚、含氮化合物出现。继续用正己烷淋洗, 含氮化合物开始出现, 15mL 后已被完全冲出。烷基酚只有用二氯甲烷冲洗才会被淋洗下, 3mL 后即被完全冲下。

2.4 重现性实验

现我们对一原油样品做平行实验分析, 结果见表 2、表 3, 从表可以看出, 该方法的重现性非常好。

2.5 中性氮化合物的结果比较

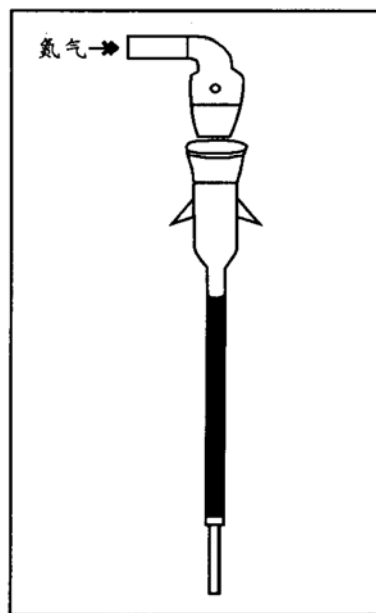


图2 自制分离柱示意图

Fig. 2 Separation column with nitrogen

表 1 淋洗各步骤的冲出物

Table 1 Compounds eluted in every step

序号	试剂及用量	饱、芳	含氮化合物	烷基酚化合物
1	6mL 正己烷	有, 浓度很高	无	无
2	5mL 正己烷	有, 浓度较低	有	无
3	5mL 正己烷	有, 浓度较低	有	无
4	5mL 正己烷	有, 微量	有	无
5	3mL 二氯甲烷	有, 微量	无	有
6	3mL 二氯甲烷	有, 微量	无	无

表 2 烷基酚化合物的平行分析结果

Table 2 Relative deviation of alkylphenol

中性氧化合物	平行实验分析结果/($\mu\text{g/g}$)					相对偏差			
	1	2	3	4	平均	1	2	3	4
苯酚	1.106	1.526	1.043	1.152	1.207	-0.04	0.12	-0.07	-0.02
2- 甲基酚	1.504	1.678	1.567	1.546	1.574	-0.02	0.03	0.00	-0.01
3- 甲基酚	0.829	1.005	0.918	0.857	0.902	-0.04	0.05	0.01	-0.03
4- 甲基酚	0.560	0.615	0.619	0.563	0.589	-0.03	0.02	0.02	-0.02
2- 乙基酚	0.317	0.347	0.286	0.291	0.310	0.01	0.06	-0.04	-0.03
2,5- 二甲基酚	1.143	1.376	1.146	1.108	1.186	-0.02	0.07	-0.02	-0.05
2,4- 二甲基酚	6.392	8.444	6.658	7.145	7.160	-0.06	0.08	-0.04	0.00
2,6- 二甲基酚	1.349	2.099	1.527	1.829	1.701	-0.12	0.10	-0.05	0.04
3,5- 二甲基酚	1.349	2.099	1.527	1.829	1.701	-0.12	0.10	-0.05	0.04
4- 乙基酚	0.468	0.609	0.544	0.528	0.540	-0.07	0.06	0.01	-0.01
2,3- 二甲基酚	0.766	0.875	0.799	0.697	0.784	-0.01	0.05	0.01	-0.06
3,4- 二甲基酚	1.002	1.182	1.088	1.029	1.075	-0.04	0.05	0.01	-0.02

表 3 中性氮化合物的平行分析结果

Table 3 Relative deviation of neutral nitrogen

参 数	平行实验分析结果					相对偏差			
	1	2	3	4	平均	1	2	3	4
DMCA/MCA	3.34	3.31	3.32	3.38	3.34	0.00	0.00	0.00	0.01
DMCA/MCA	4.70	4.71	4.63	4.75	4.70	0.00	0.00	-0.02	-0.00
1- /4- MCA	2.66	2.72	2.52	2.62	2.63	0.01	0.02	-0.02	0.00
3- /4- MCA	1.89	1.86	1.75	1.84	1.84	0.02	0.01	-0.03	0.00
1,8- /2,4- DMCA	2.22	2.52	2.19	2.14	2.27	-0.01	0.05	-0.02	-0.03
1,8- /2,6- DMCA	2.29	2.54	2.42	2.30	2.39	-0.02	0.03	0.01	-0.02
[a]/[c]	0.75	0.77	0.72	0.79	0.76	0.00	0.01	-0.03	0.02
$\Sigma\text{CA}/(\Sigma\text{CA} + \Sigma\text{BCA})$	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.00	0.00	0.00	0.00

用此方法同黎茂稳博士的两步法比较,选择了 N- 51、N- 52、N- 53 三块样品,用两种方法同时做分离并鉴定和计算出两种方法不同参数的相对偏差。从结果看,82% 的参数相差在 20% 之内,而 18% 相差较大的参数亦表现出有规律的变化。对咪唑及分子量较小的中性氮化合物来说,两步法比一步法分离出的量稍高,而对苯并咪唑[a]及分子量较高的中性氮化合物来说,两步法均比一步法分离出的量少。这一有规律的变化说明两种方法之间某些参数存在一定的系统误差,但我们在勘探研究使用这些参数时一般用的相互间的比值,因此,这种系统误差不会影响数据的使用。

2.6 回收实验

由于中性氮化合物和烷基酚化合物的标样不易购买,因此做回收实验时中性氮化合物用仅有的咪唑作标样加入,烷基酚化合物用作标样加入,由于所加入标样的浓度较低,回收率不是很理想,实验结果都不超过 80%,但每次的回收率都在一固定的范围,因此,作为系统误差不影响对地质样品规律性的探讨。

3 应用实例

选择了塔里木盆地塔北隆起东河塘构造带。原油样品采自东河塘地区东河 4 号断背斜、东

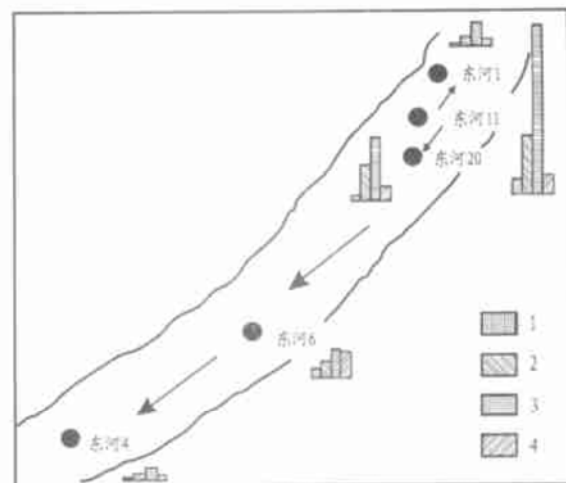


图 3 东河塘地区 C₆₀原油咪唑类绝对丰度与分布特征
1. 咪唑; 2. 甲基咪唑; 3. 二甲基咪唑; 4. 苯并咪唑

Fig. 3 Absolute abundance and distribution of neutral nitrogen from C₆₀oils in Donghetang area

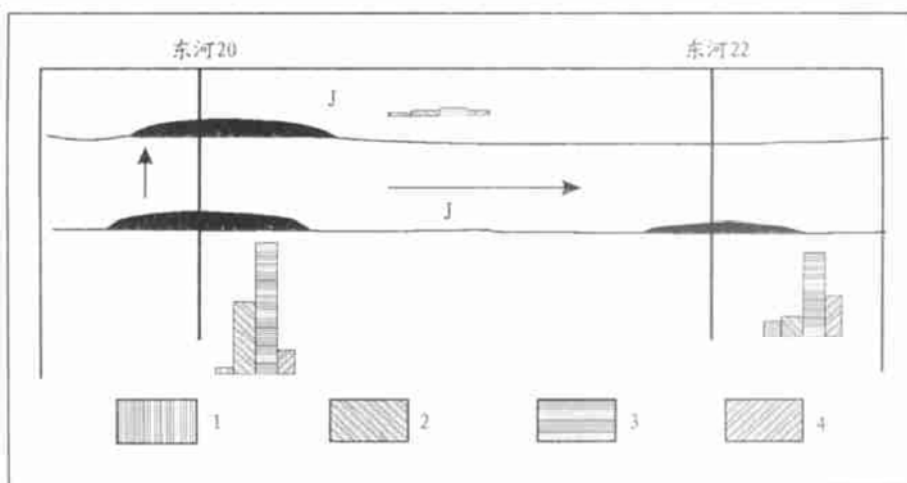


图4 东河塘地区侏罗系原油吡咯类绝对丰度与分布特征
1. 吡咯; 2. 甲基吡咯; 3. 二甲基吡咯; 4. 苯并吡咯

Fig. 4 Absolute abundance and distribution of neutral nitrogen from the Jurassic oils in Donghetang area

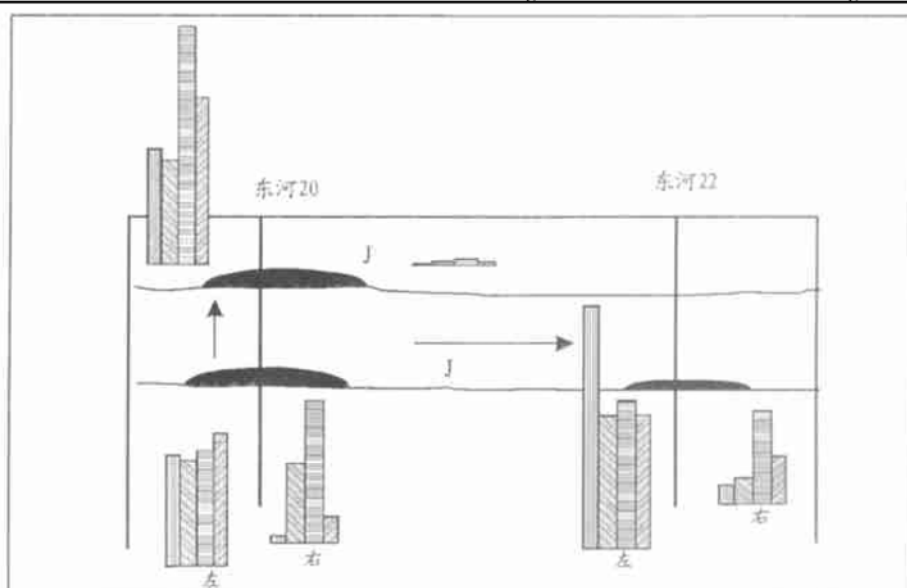


图5 东河塘地区侏罗系原油吡咯类相对及绝对丰度与分布特征
左图为相对含量, 依次为二甲基吡咯/吡咯、1- /4- 甲基吡咯、1, 8- /2, 4- 二甲基吡咯、1, 8/ - 2, 6- 二甲基吡咯;
右图为绝对含量, 依次为吡咯、甲基吡咯、二甲基吡咯、苯并吡咯

Fig. 5 Relative (left) and absolute (right) abundance and distribution of neutral nitrogen from the Jurassic oils in Donghetang area

河6号背斜、东河1号背斜和东河3北构造4个构造带。根据样品中吡咯类化合物的绝对含量推测原油可能的运移途径(图3)。

对于C₂₀原油, 东河1号背斜的东河11井为注入点, 途径东河6号背斜继续向东河4号背斜运移。对于侏罗系原油, 则仍然可以看出原油是以东河1号背斜为注入点, 向位于东河3北构造的东河22井运移(图4、图5)。

参考文献:

[1] Maowen Li, Steve R L. Yeuge B F. Models for Compositional

fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during petroleum migration, adsorptive interaction between nitrogen compounds and organic and/or mineral phases in subsurface rocks[J], *Geochemistry*. 1994. 17: 230- 236.

[2] Maowen Li, Stephen R Larter, Daniel Stoddart. Liquid chromatographic separation schemes for pyrrole and pyridine nitrogen aromatic heterocycle fractions from crude oils suitable for rapid characterization of geochemical samples[J]. *Analytical Chemistry*, 1992, (13): 1337 - 1344.

[3] 刘洛夫. 塔里木盆地群4井原油吡咯类含氮化合物地球化学研究[J]. *沉积学报*, 1997, 15(2): 184- 187.

[4] 包建平, 马安来. 原油中烷基苯酚和中性含氮化合物的快速分离与分析[J]. *江汉石油学院学报*, 1998, 20(2): 1- 5.

(下转第317页)

ANALYSIS OF RESERVOIR ROCKS BY TLC-FID AND ITS APPLICATIONS

WANG Ru-xiang, GE Ying

(*Wuxi Research Institute of Experimental Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China*)

Abstract: Environmental temperature, humidity, chromatobar activity, quantity of samples, loss of sample and correction factors have influenced on analysis results. Under fixed instrument condition, if environmental temperature, humidity and chromatobar activity were controlled and correction factors were used, the analysis results showed that relative deviation is less than 5%. This has proved TLC-FID's feasibility. Comparing with correction samples, the content of the extractives in rocks was calculated. When this technique was applied to describe the geochemistry of oil reservoir of Tahe oilfield, the changes of group composition of fluids were discussed and present oil-water contact was determined.

Key words: experiment; TLC-FID; extract; reservoir

(*continued from page 313*)

SEPARATION AND DETERMINATION OF NEUTRAL NITROGEN COMPOUNDS AND ALKYLPHENOLS IN CRUDE OIL

WANG Hui-tong^{1,2}, XU Guang-jun^{1,2}, YOU Jian-chang², WANG Pei-rong¹, ZHANG Da-jiang^{1,2}

(*1. The Key Laboratory of Petroleum Geochemistry, CNPC, Beijing 100083, China;*

2. Experimental Center, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Beijing 100083, China)

Abstract: A new method to simultaneously separate neutral nitrogen compounds and alkylphenols from crude oil was introduced in this paper. The crude oil in which asphaltane has been removed is put into a non-polar C₁₈ column, and the column is eluted by 15mL of hexane and 15mL of dichloromethane in turn. Most saturated hydrocarbon and aromatic hydrocarbon are eluted out after 5mL of hexane has been used. The neutral nitrogen compounds are separated after 6mL of hexane is added and the alkylphenols are obtained as soon as dichloromethane is added. The experiment results showed that the repeatability and stability of the method were satisfied. There are some advantages such as fewer reagents, shorter processing time and purer neutral nitrogen compounds, compared with other methods.

Key words: experimental method; separation; preparation; alkylphenol; neutral nitrogen; crude oil