

文章编号: 1001-6112(2009)03-0303-04

原油中烷基酚类化合物的分离分析研究

张渠¹, 雍洪², 宋晓莹¹, 郑伦举¹, 钱志浩¹

(1. 中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151;

2. 中国石油天然气集团公司 国际事业部, 北京 100007)

摘要: 运用硅胶三氧化二铝柱+硅酸柱分离原油中的烷基酚类化合物, 用 BSTFA 试剂硅烷化, 然后进行色谱分析。比较了 3 种分离方法的优劣, 进行了硅烷化等实验条件的试验。研究表明, 用硅胶三氧化二铝柱可以对原油中的烷基酚进行富集, 由于硅胶的极性较强, 因而减少了苯酚和甲酚的损失, 同时也降低了非烃中其它极性组分对分析的干扰, 延长色谱柱的寿命。烷基酚的含量与水洗和氧化作用有关, 水洗和氧化作用越大, 烷基酚的含量损失越大。本方法的最大相对偏差小于 15%, 标样回收率达到 89.60%。

关键词: 烷基酚; 硅烷化; 硅酸; 色谱分析

中图分类号: TE122.3

文献标识码: A

SEPARATION AND ANALYSIS OF ALKYLPHENOL COMPOUND IN CRUDE OIL

Zhang Qu¹, Yong Hong², Song Xiaoying¹, Zheng Lunju¹, Qian Zhihao¹

(1. *Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China;*

2. *CNPC International Department, Beijing 100007, China*)

Abstract: The alkyphenol compound in crude oil was separated by the silica gel alumina and silicic column and silanized with BSTFA, and then was analyzed with GC-MS. Three ways of separation were compared in this study, and the conditions of silanization were tested. It was concluded that alkyphenol compound could be enriched with silica gel alumina column, and the loss of phenol and cresol could be reduced because of the polarity of silicic acid, so that the influence of other polar component in non-hydrocarbon would be reduced. The content of alkyphenol had something to do with the water washing and oxidation action, the more water washing and oxidation action, the more loss of the content of alkyphenol. The max relative deviation in this method was less than 15%, and the recovery rate of the standard sample reached 89.60%.

Key words: alkyphenol; silanization; silicic acid; GC-MS

原油中的烷基酚类化合物可显示与吡咯类含氮化合物类似的运移分馏效应, 但控制的酚类化合物分布的因素不完全等同于含氮化合物。除了母源、油气运移因素外, 原油中烷基酚类化合物的分布还可能与成熟度、油-水-岩的相互作用和生物降解作用有关^[1]。原油中含氧化合物的分离分析已有诸多报道, 主要运用 C₁₈ SPE 柱或化学试剂萃取来进行分离^[2~8], 本文通过硅胶三氧化二铝柱+硅酸柱来分离原油中的烷基酚类化合物, 探讨了色谱分析和层析柱分离的条件, 为原油中烷基酚类化合物的分离分析提供了一种稳定的方法。

1 仪器与试剂

分析仪器包括 TRACE MS 四极杆台式质谱仪, Q201 旋转蒸发仪, J180-213 离心机, 蒸馏纯化装置; 氮气吹干装置, 真空浓缩装置。

所用试剂为正己烷(AR), 二氯甲烷(AR), 氯仿(AR), 甲醇(所用试剂均需精馏纯化)。

用于分离原油的层析柱材料包括层析用中性氧化铝(0.149~0.075 mm, 100~200 目), 层析用硅胶(0.177~0.149 mm, 80~100 目), 以及层析用硅酸(0.149 mm, 100 目)。

收稿日期: 2008-11-23; 修订日期: 2009-05-06。

作者简介: 张渠(1956-), 男, 高级工程师, 主要从事有机地球化学方面的分析和研究工作。E-mail: zhangqu@mail.wuxisuo.com。

基金项目: 中国石化科技项目(P04037)。

2 实验方法

2.1 烷基酚类化合物的化学分离

把浓缩液移入装填有氧化铝(4 g)和硅胶(2 g)的内径 7.5 mm、长 400 mm 的层析柱中。分别用 20 mL 正己烷分 4~5 次淋洗饱和烃;20 mL 二氯甲烷/正己烷(体积比 1:1)分 4~5 次淋洗芳香烃;20 mL 二氯甲烷/甲醇(体积比 90:10)分 4~5 次淋洗非烃组分。非烃组分用氮气吹干或真空抽干浓缩溶液至 2 mL 左右后备用。

在内径 10 mm、长 200 mm 的层析柱中装入 1.5 g 硅酸,轻击柱壁使吸附剂填充均匀,并立即加入 5 mL 二氯甲烷润湿层析柱。非烃组分用少量(大约 3 mL)二氯甲烷溶解,转入装有 1.5 g 硅酸的层析柱中使其充分吸附在固定相中。用 20 mL 二氯甲烷分 5~6 次清洗装样瓶与柱子,用 20 mL 小烧杯承接馏分,即为烷基酚类化合物组分。

烷基酚类化合物组分用氮气吹干至大约 500 μL 并转入 1.5 mL 色谱瓶,用 100 μL BSTFA 试剂在 60 $^{\circ}\text{C}$ 衍生 1 h,然后进行 GC-MS 分析。

2.2 烷基酚类化合物的色谱-质谱分析

2.2.1 色谱分析条件的选择

烷基酚类化合物的色谱分离选用 30 m \times 0.25 mm 的 HP-5 石英毛细柱,色谱条件为:进样温度 300 $^{\circ}\text{C}$,载气(He)流量 0.8 mL/min,炉温 40 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)-2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -120 $^{\circ}\text{C}$ (0 min)-3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -310 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)。

2.2.2 质谱条件的选择

烷基酚类化合物的质谱分析条件如下:电子轰击能量 70 eV,离子源温度 230~250 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度 250 $^{\circ}\text{C}$,光电倍增管电压 350 V,扫描方式 SIM。

2.2.3 烷基酚类化合物的质谱定性定量分析

含氧化合物的定性依据质谱或质量色谱图及保留时间与标准图谱对比、依据文献资料定性,分别提供苯酚、甲基苯酚、二甲基苯酚(C_2 -苯酚)和三甲基苯酚(C_3 -苯酚)的质量色谱图和定性结果(图 1,表 1)。

以苯酚、2,4 二甲基酚为标准,2,4 二甲基酚(d_3)为内标物,用内标法分别对苯酚、烷基酚化合物进行定量分析。

配置苯酚、2,4 二甲基酚和 2,4 二甲基酚(d_3)的混合标准溶液,用 100 μL BSTFA 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 衍生 1 h。将衍生好的标准溶液和样品分别进行色谱-质谱分析,用式(1)分别计算苯酚和 C_1 - C_3 烷基酚的含量 $X_i(\mu\text{g}/\text{g})$ 。

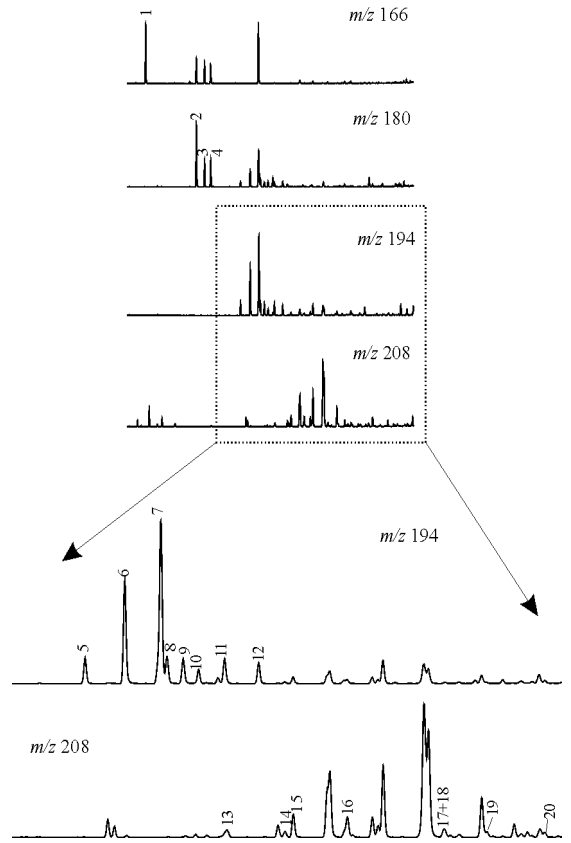


图 1 苯酚和 C_1 - C_3 烷基酚质量色谱

Fig. 1 Mass spectrogram of phenol and C_1 - C_3 alkylphenol

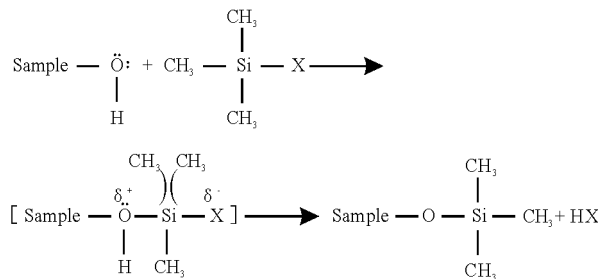
$$X_i = \frac{M_s \cdot F_i \cdot A_i}{M \cdot F_s \cdot A_s} \quad (1)$$

式中: A_i, F_i 分别代表组分峰面积和相对校正因子; M_s, A_s, F_s 分别代表内标物 S 的质量(μg)、峰面积和相对校正因子; M 为试样的质量(称样量 mg)。

3 结果与讨论

3.1 衍生化试验

烷基酚与 BSTFA[N,O-双(三甲基硅烷基)三氯乙酰胺+1% TMCS(三甲基氯硅烷)]进行硅烷化的反应机理如下:



其中: $\text{X} = \text{CF}_3 - \overset{\text{O}}{\text{C}} = \text{N} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$

表1 烷基酚类化合物定性结果

Table 1 Qualitative results of alkylphenol compound

峰号 ¹⁾	分子式	分子量	化合物	
			英文名称	中文名称
1	C ₆ H ₆ O	94	Phenol	苯酚
2	C ₇ H ₂₀ O	108	o-Cresol	邻-甲酚
3	C ₇ H ₂₀ O	108	m-Cresol	间-甲酚
4	C ₇ H ₂₀ O	108	p-Cresol	对-甲酚
5	C ₈ H ₃₄ O	122	2-Ethylphenol	2-乙基苯酚
6	C ₈ H ₃₄ O	122	2,5-Dimethylphenol	2,5-二甲基苯酚
7	C ₈ H ₃₄ O	122	3-Ethylphenol+ 2,4-Dimethylphenol	3-乙基苯酚+2,4-二甲基苯酚
8	C ₈ H ₃₄ O	122	2,6-Dimethylphenol	2,6-二甲基苯酚
9	C ₈ H ₃₄ O	122	3,5-Dimethylphenol	3,5-二甲基苯酚
10	C ₈ H ₃₄ O	122	4-Ethylphenol	4-乙基苯酚
11	C ₈ H ₃₄ O	122	2,3-Dimethylphenol	2,3-二甲基苯酚
12	C ₈ H ₃₄ O	122	3,4-Dimethylphenol	3,4-二甲基苯酚
13	C ₉ H ₄₈ O	136	2-Isopropylphenol	2-异丙基苯酚
14	C ₉ H ₄₈ O	136	2-n-Propylphenol	2-正丙基苯酚
15	C ₉ H ₄₈ O	136	3-Isopropylphenol	3-异丙基苯酚
16	C ₉ H ₄₈ O	136	4-Isopropylphenol	4-异丙基苯酚
17	C ₉ H ₄₈ O	136	2,4,6-Trimethylphenol	2,4,6-三甲基苯酚
18	C ₉ H ₄₈ O	136	2,3,5-Trimethylphenol	2,3,5-三甲基苯酚
19	C ₉ H ₄₈ O	136	2,3,6-Trimethylphenol	2,3,6-三甲基苯酚
20	C ₉ H ₄₈ O	136	3,4,5-Trimethylphenol	3,4,5-三甲基苯酚

1)峰号见图1。

将配置好的苯酚、2,4-二甲基酚和2,4-二甲基酚(d3)的混合标准溶液,加入100 μL的BSTFA,在60℃下衍生1 h,分别放置1~5 d,每天5个平行样。实验结果表明,2,4-二甲基酚在2 d内数值没有变化,第5 d的变化也不大,从0.219 4 μg变为0.214 5 μg,降幅为2.23%;苯酚则随着时间的增加而降低,从0.162 8 μg下降到0.142 9 μg,降幅达12.22%(图2),这可能与苯酚衍生物的稳定性比烷基酚衍生物的稳定性差,从而产生部分可逆反应有关;所以烷基酚类化合物衍生化后的最佳放置时间应为1 d,即样品最好在1 d内分析完毕。

3.2 分离方法的选择

我们对塔里木某原油用3种分离方法进行了烷基酚类化合物的分离:(1)硅胶三氧化二铝柱+硅胶柱分离法;(2)硅胶三氧化二铝柱+SPE柱分离法;(3)SPE柱分离法。

实验结果表明,硅胶三氧化二铝柱+硅胶柱分离的苯酚和甲酚的含量最高,硅胶三氧化二铝柱+SPE柱分离的苯酚和甲酚的含量其次,SPE柱分离的苯酚和甲酚的含量最低。烷基酚的总含量也依次减少,分别为28.52,25.88,23.74 μg/g,因此我们选择硅胶三氧化二铝柱+硅胶柱来分离原油中的烷基酚类化合物。

3.3 重复性与回收率

用上述条件对某地区原油进行分离分析,再用

色谱-质谱仪测定含量,6次测定的最大相对偏差小于15%。用2,4-二甲基酚标准样品进行回收率试验,平均回收率达89.60%,结果见表2。

4 结论

用硅胶三氧化二铝柱+硅胶柱分离原油中的

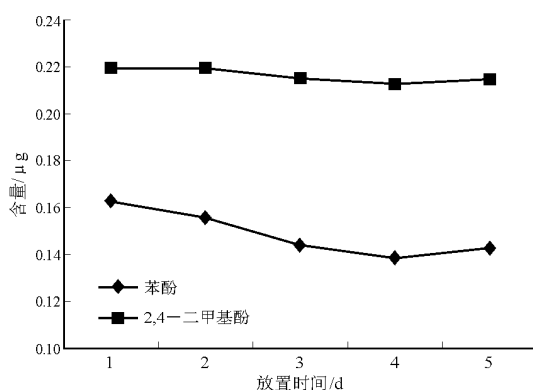


图2 苯酚和2,4-二甲基酚衍生化放置时间数据
Fig. 2 Derivatization time of phenol and 2,4-dimethylphenol

表2 2,4-二甲基酚回收率试验结果

Table 2 Recovery rate of 2,4-dimethyl phenol

指标	试验次数						平均值
	1	2	3	4	5	6	
回收率,%	88.15	90.86	89.04	89.53	91.01	89.02	89.60
相对偏差,%	-1.62	1.40	-0.62	-0.08	1.57	-0.64	

烷基分类化合物,可以对原油中的烷基酚进行富集,由于硅酸的极性较强,因而减少了苯酚和甲酚的损失,同时也降低了非烃中其它极性组分对分析的干扰,延长色谱柱的寿命。烷基酚的含量与水洗和氧化作用有关,水洗和氧化作用越大,烷基酚的含量损失越大。因此,它是分析原油中烷基酚类化合物的一种稳定的方法。

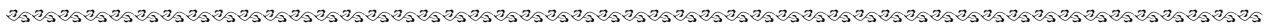
参考文献:

- 1 候读杰,张敏,赵红静等. 油藏及开发地球化学导论[M]. 北京:石油工业出版社,2001. 49~70
- 2 李素梅,王铁冠,郭绍辉等. 原油中含氧化合物:烷基酚类[J].

石油学报,2000,21(1):44~48

- 3 陈茂齐,刘有邦,张世英. 原油中含氧化合物的质谱分析[J]. 分析测试通报,1992,11(2):82~85
- 4 张世英,刘有邦,陈茂齐. 河南油田原油中含氧化合物的分离与鉴定[J]. 石油学报,1993,9(4):100~106
- 5 汪双清,林壬子. 部分辽河稠油油藏中含氧化合物的分布[J]. 石油勘探与开发,2000,27(5):36~39
- 6 王漫,郭绍辉,阮竹等. 页岩油轻馏分中含氧化合物的分析(I):含氧化合物的分离[J]. 石油学报,1993,9(3):10~15
- 7 王漫,阮竹,张履芳. 页岩油轻馏分中含氧化合物的分析(II):含氧化合物的鉴定[J]. 石油学报,1993,9(3):16~26
- 8 张世英,刘有邦,陈茂齐. 河南油田原油中含氧化合物的分离与鉴定[J]. 石油学报,1993,9(4):100~106

(编辑 叶德燎)



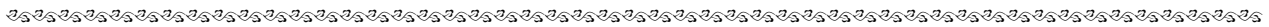
(上接第 295 页)

参考文献:

- 1 盛志伟. 关于油气聚集量问题[J]. 石油实验地质,1989,11(3):228~233
- 2 唐振宜,翁维瑾,贾维同. 多元回归在油气资源量计算中的应用[A]. 见:油气资源评价方法研究与应用编委会编. 油气资源评价方法研究与应用[C]. 北京:石油工业出版社,1988. 304~312

- 3 周总瑛. 统计法在石油资源定量评价中的应用[J]. 石油实验地质,2007,29(2):207~211
- 4 徐旭辉,朱建辉,江兴歌. 区带资源定量评价方法及在苏北盆地溱潼凹陷的应用[J]. 石油与天然气地质,2007,28(4):449~457
- 5 王俊玲,郑和荣. 中国东部成熟探区剩余油气资源潜力及重点勘探领域[J]. 石油与天然气地质,2003,24(3):296~300

(编辑 徐文明)



(上接第 302 页)

- 5 张文正,斐戈. 烃源岩排烃生成与演化的热压模拟实验研究[J]. 石油勘探与开发,1991,18(3):7~15
- 6 邹艳荣,帅燕华,孔枫等. 油气生成过程实验研究的思考与展望[J]. 石油实验地质,2004,26(4):375~381
- 7 王兆明,罗晓荣,陈瑞银等. 有机质热演化过程中地层压力的作用与影响[J]. 地球科学进展,2006,21(1):39~46
- 8 陈晓东,王先彬. 压力对有机质成熟和油气生成的影响[J]. 地球科学进展,1999,14(1):31~36
- 9 大庆石油学院. 有机质地化演化模拟实验装置[P]. 中国, CN 87 100 918. 1988
- 10 石油大学(北京)盆地与油藏研究中心,石油天然气成藏机理教育部重点实验室. 压实成岩作用与油气生成和排驱模拟实验装置[P]. 中国, CN 01 264 260. 6. 2002
- 11 石油大学(北京)盆地与油藏研究中心,石油天然气成藏机理教育部重点实验室. 油气生成、运移和聚集模拟实验装

置[P]. 中国, CN 01 136 031. 3. 2003

- 12 杜洪文,方伟,霍秋立等. 高温高压热模拟装置的研制[J]. 石油仪器,2001,15(6):16~19
- 13 刘全有,刘文汇,王晓锋等. 不同烃源岩实验评价方法的对比[J]. 石油实验地质,2007,29(1):88~94
- 14 秦建中,李志明,刘宝泉等. 海相优质烃源岩形成重质油与固体沥青潜力分析[J]. 石油实验地质,2007,29(3):280~285
- 15 郑伦举,王强. 海相古油藏及可溶有机质再生烃气能力研究[J]. 石油实验地质,2008,30(4):390~395
- 16 刘光祥. 塔里木盆地 S74 井稠油热模拟实验研究(二)——沥青生烃潜力探讨[J]. 石油实验地质,2008,30(4):382~385
- 17 关德范,王国力,张金功等. 成盆成烃成藏理论思维:从盆地到油气藏[M]. 北京:石油工业出版社,2004
- 18 吕秀阳,何龙,郑赞胜等. 近临界水中的绿色化工过程[J]. 化工进展,2003,22(5):477~481

(编辑 韩 或)