

文章编号: 1001-6112(2010)03-0301-04

噻吩类化合物 GC—PFPD 分析方法的建立及应用

徐大庆^{1,2}

(1. 中国石油化工股份有限公司 胜利油田分公司 地质科学研究院, 山东 东营 257015;

2. 中国石油大学 地球资源与信息学院, 山东 东营 257061)

摘要: 利用气相色谱仪(GC)与脉冲火焰光度检测器(PFPD)联机,通过一系列条件实验,建立了原油和烃源岩中噻吩类化合物的 GC—PFPD 分析方法。该方法能够检测出烃源岩和原油中低丰度的 7 个苯并噻吩类化合物、19 个二苯并噻吩类化合物及其他含硫芳烃,检测质量优于 GC—MS 分析方法。该方法的应用结果表明:渤海湾盆地济阳坳陷原油和烃源岩噻吩类化合物中苯并噻吩系列含量很低,主要是二苯并噻吩系列化合物;且 4 个甲基二苯并噻吩的“V”字形分布并不是碳酸盐岩所固有的分布模式,咸水环境沉积的泥质岩同样具有“V”字形分布特征;另外,烃源岩中这 4 种化合物的不同分布模式受沉积环境和有机质热演化程度的双重影响。

关键词: 噻吩类化合物;含硫芳烃;脉冲火焰光度检测器(PFPD);原油;烃源岩

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

ESTABLISHMENT AND APPLICATION OF GC—PFPD ANALYTICAL METHOD FOR THIOPHENIC COMPOUNDS

Xu Daqing^{1,2}

(1. *Research Institute of Geological Sciences, Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying, Shandong 257015, China;*

2. *School of Resources and Information, China University of Petroleum, Dongying, Shandong 257061, China*)

Abstract: By use of gas chromatograph (GC) and pulse flame photometric detector (PFPD), after series of conditional experiments, the GC-PFPD analytical method for thiophenic compounds in oil and source rock has been established. Thanks to this method, the low-abundance 7 benzothiophenic compounds, 19 dibenzothiophenic compounds and other sulf-aromatic hydrocarbons in oil and source rock are detected, with better precision than the GC-MS method. In application of this method, it has indicated that for the thiophenic compounds of crude oil and source rock in the Jiyang Depression of the Bohai Bay Basin, the dibenzothiophenic compounds are predominant and the content of benzothiophenic compounds is very low. The ‘V’ type distribution of the four methyl-dibenzothiophenic compounds is not only for carbonate rock, but also for mudstone deposited in salt water. And the distribution of the 4 compounds is influenced by both sedimentary environment and thermal evolution of t source rocks.

Key words: thiophenic compounds; sulf-aromatic hydrocarbons; pulse flame photometric detector (PFPD); crude oil; source rock

含硫芳烃是原油及烃源岩有机质中一类重要的杂原子化合物^[1],而噻吩类是目前已检测到的有机硫化物中最常见的一类,对其地球化学意义的研究日益引人注目^[2-4]。如烷基二苯并噻吩类参数 4-1-MDBT, 2,4-1,4-DMDBT 和 4,6-1,4-DMDBT,兼备表征有机质成熟度以及油气运移的属性,可作为示踪油藏充注方向与途径的有效分子参数,而且可应用于不同成熟度的原油,特别是缺乏有效分子参数的高成熟—过成熟原油,也

可应用于遭受过强烈生物降解作用的原油,甚至于同源且两期充注的混合油^[5-6]。然而,国内含硫芳烃的分析多采用色谱—质谱(GC—MS)法和色谱—原子发射光谱(GC—AED)法,除了仪器昂贵外,还存在一些缺陷。如 GC—MS 法,主要检测二苯并噻吩类化合物,而很难检测到苯并噻吩类化合物,原因是高含量的其他芳烃组分掩盖了低含量的噻吩类化合物。这两点可能是国内含硫芳烃分析和广泛应用受到限制的主要因素。针对这种情况,笔

收稿日期: 2010-02-09; 修订日期: 2010-05-18。

作者简介: 徐大庆(1971—),男,硕士,工程师,主要从事油气地球化学实验及研究。E-mail: xudq@slof.com。

者利用美国 OI 公司脉冲火焰光度检测器(PFPD)与 HP6890 气相色谱仪(GC)联机,建立了原油和烃源岩中噻吩类化合物的 GC—PFPD 分析方法。

1 样品及实验

1.1 芳烃样品再制备

一般来说,噻吩类含硫化合物存在于芳烃组分中。虽然 PFPD 检测器对硫的选择能力很强,但由于一般芳烃样品中噻吩类尤其是苯并噻吩(BTs)系列含量较低,而且易受其他含量较高的化合物(如菲类及甾萜类等)影响,从而难以检测。针对这种情况,笔者采取芳烃再制备方法:即称取适量芳烃组分,用少量正己烷(分析纯)溶解后,取一根装有 1 g 中性氧化铝(400 °C 活化)的层析柱,将含有芳烃组分的正己烷溶液由层析柱顶部加入,然后用适量正己烷和甲苯分次冲洗,以达到去除其他化合物影响并提高 BTs 浓度的效果。结果表明,经再制备的芳烃组分在分析中能获得更高的色谱峰强度(图 1)。

1.2 色谱条件实验

原油和烃源岩的芳烃 GC—MS 总离子流图通常包括萘、菲、噻吩、甾烷、萜烷等多种化合物,其中的噻吩类主要是二苯并噻吩。由于其检测器不具备选择性检测含硫化合物的能力,有些噻吩类化合物和其他芳烃组分在检测时易形成共流峰,其中高含量的其他芳烃组分掩盖了大多数噻吩类化合物,因而无法准确检测出完整的含硫化合物系列。而 PFPD 具备选择性检测含硫化合物的能力,通过优化设置硫门限值以及选择合适的色谱柱和分析条件,可以检测出样品中完整的噻吩类化合物系列。

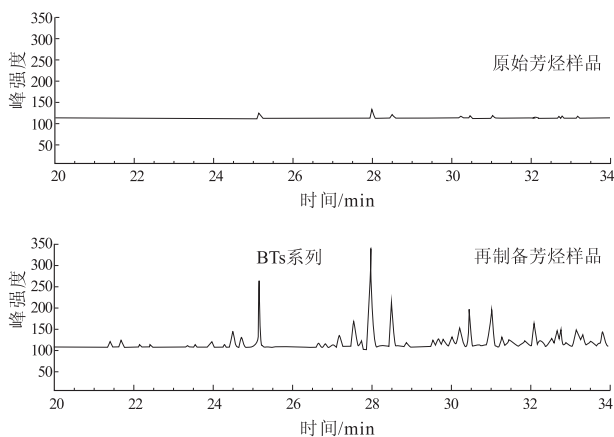


图 1 芳烃样品再制备前后 PFPD 色谱图对比

Fig. 1 Comparison of PFPD chromatograms between original and re-prepared aromatic hydrocarbon samples

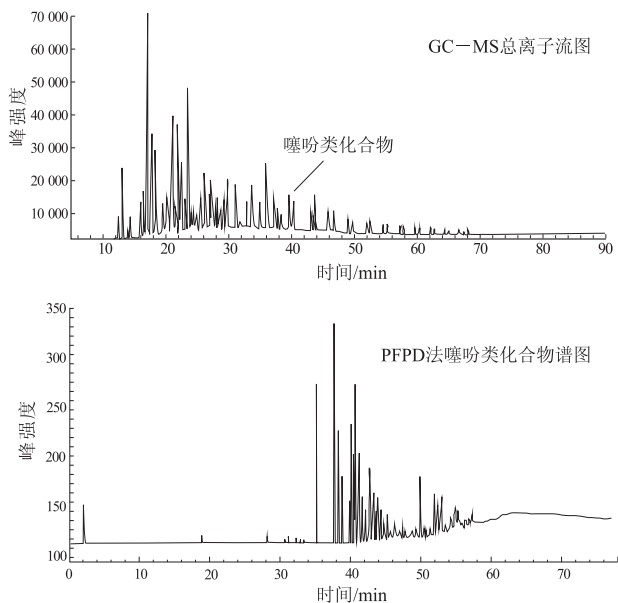


图 2 芳烃样品 GC—MS 总离子流图与 PFPD 色谱图对比

Fig. 2 Comparison of GC-MS total ion current chromatogram and PFPD chromatogram of aromatic hydrocarbon samples

通过多次实验,将硫门限值设置为 11~24 ms 最为合适。与 GC—MS 法相比,原油和烃源岩的 PFPD 芳烃色谱图(图 2)不仅在最大程度上减少了其他化合物的干扰,避免了共流峰的出现,而且又保持了较高的色谱峰强度,完全满足分析需要。

同时,经过多次的分流比、线速和升温速率等条件实验,获得了最佳的色谱分析条件,建立了一套较为完善的含硫化合物 GC—PFPD 分析方法:

仪器:气相色谱仪、脉冲火焰光度检测器(PFPD);

色谱柱:BPX5 型,30 m×0.22 mm;

进样口温度:300 °C;

程序升温:初温 60 °C,以 4 °C/min 升温至 188 °C,再以 3 °C/min 升温至 300 °C 并恒温 15 min;

载气:高纯氮气,线速 30 cm/s,分流比 50:1;

燃烧气:空气 1 流速 10 mL/min,空气 2 流速 15 mL/min,氢气流速 11.5 mL/min;

PFPD 检测器:温度 310 °C,硫门限值 11~24 ms,PVT 电压 600 mV,脉冲频率 3.0~4.0 Hz。

1.3 噻吩类化合物鉴定

原油和烃源岩含硫芳烃色谱图中,其主要组分为苯并噻吩和二苯并噻吩类化合物。经与 GC—MS 分析结果对比,并结合相关文献资料^[7-9],确认了 7 个苯并噻吩类化合物,即:苯并噻吩(BT)、7-甲基苯并噻吩(7-MBT)、2-甲基苯并噻吩(2-MBT)、3+4-甲基苯并噻吩(3+4-MBT)、2,5+2,6-二甲基苯并噻吩(2,5+2,6-DMBT)、2,4-二甲

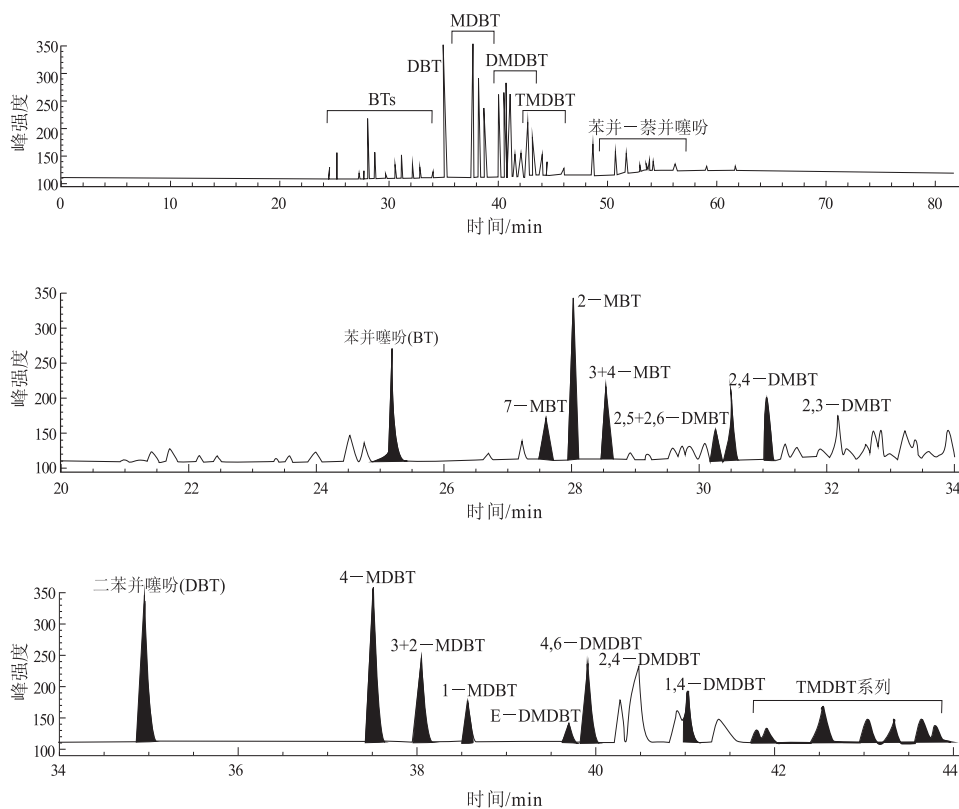


图 3 噻吩类化合物 PFPD 色谱图

Fig. 3 PFPD chromatogram of thiophenic compounds

基苯并噻吩(2,4-DMBT)和 2,3-二甲基苯并噻吩(2,3-DMBT)。同时,还确认了 8 个二苯并噻吩系列化合物,即:二苯并噻吩(DBT)、4-甲基二苯并噻吩(4-MDBT)、2+3-甲基二苯并噻吩(2+3-MDBT)、1-甲基二苯并噻吩(1-MDBT)、4-乙基二苯并噻吩(E-MDBT)、4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)、2,4-二甲基二苯并噻吩(2,4-DMDBT)和 1,4-二甲基二苯并噻吩(1,4-DMDBT);还有 4 个二甲基二苯并噻吩化合物虽不能确定甲基的取代位置,但可以定性地确认为 C₂-取代的同系物;另外 7 个三甲基二苯并噻吩(TMDBT)也定性地确认为 C₃-取代的同系物。

其定性分析结果如图 3 所示。

1.4 重复性实验

为了验证该方法的可靠性,选择渤海湾盆地济阳坳陷车 571 井原油样品做重复性实验,其结果如表 1 所示。可以看出,所建立的含硫化合物 GC-PFPD 分析方法具有很好的重复性。

2 应用及讨论

应用所建立的分析方法对济阳坳陷不同地区、不同层位的近 50 个烃源岩和原油样品进行了含硫化合物 PFPD 色谱分析。结果表明,这些样品中苯并噻吩类化合物含量较少,其中 60% 的样品检测

表 1 渤海湾盆地济阳坳陷车 571 井原油样品重复性实验数据

Table 1 Data of experimental repeatability of oil samples from Well Che571 in Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

参数	MDR1	MDR2,3	MDR4	MDR	MDR'	2,4-DMDBT/ 1,4-DMDBT	4,6-DMDBT/ 1,4-DMDBT	2-MBT/ 3+4-MBT	BT/DBT
实验 1	0.42	1.14	1.76	4.18	0.81	0.90	1.13	2.60	0.09
实验 2	0.43	1.07	1.80	4.23	0.84	0.85	1.05	2.40	0.08
实验 3	0.37	0.98	1.83	4.41	0.83	0.92	1.17	2.85	0.07
标准偏差	0.032	0.080	0.035	0.121	0.015	0.036	0.061	0.225	0.006
相对标准偏差/%	7.8	7.5	1.9	2.8	1.8	4.0	5.3	8.4	7.2

注:相应地化参数计算公式如下:MDR1=1-MDBT/DBT;MDR2,3=2+3-MDBT/DBT;MDR4=4-MDBT/DBT;MDR=4-MDBT/1-MDBT;MDR'=4-MDBT/(1-MDBT+4-MDBT)。

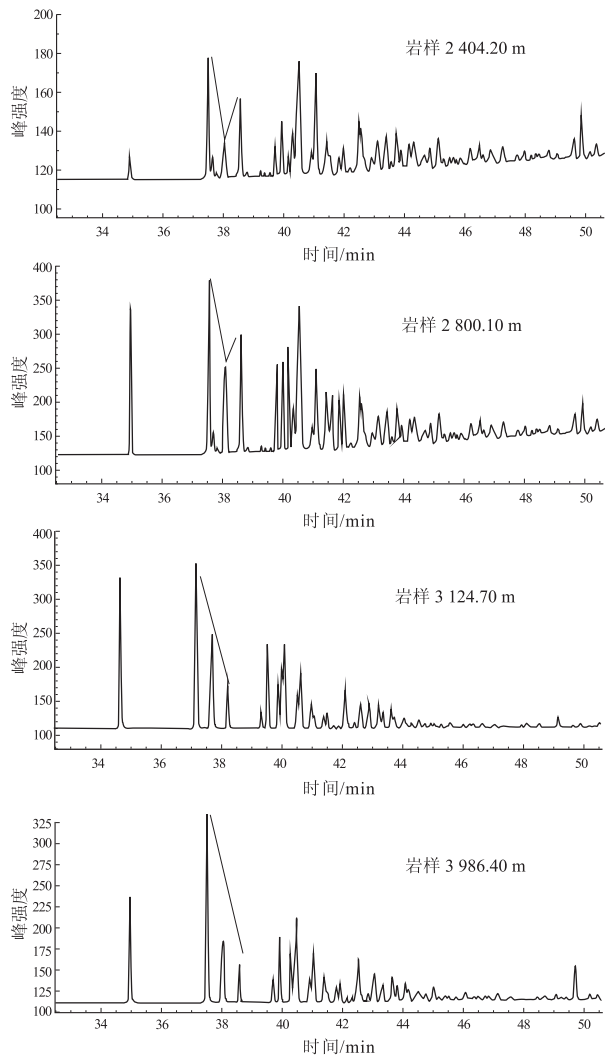


图 4 渤海湾盆地济阳拗陷原油及烃源岩样品 PFPD 色谱图

Fig. 4 PFPD chromatograms of crude oil and source rock samples in Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

不到该类化合物。即使是半咸水—咸水环境的 E_s^1 和 E_s^4 段样品, 尽管其含硫量较高, 但可检测到的苯并噻吩类化合物丰度也远远小于二苯并噻吩类。而沉积于淡水环境且受成熟度影响较小的 E_s^3 段烃源岩和原油则几乎检测不到苯并噻吩类化合物。前人研究已表明^[10], 泥质烃源岩及其原油中苯并噻吩类化合物含量低, 甚至没有, 主要以二苯并噻吩类化合物为主。济阳拗陷烃源岩和原油中噻吩类化合物的分布与此观点一致。

地质研究中常用甲基二苯并噻吩的分布模式来判断岩性, 以化合物之间的比值来研究样品成熟度。已有研究认为, 从低成熟到成熟阶段, 在碳酸盐岩及其生成的原油中, 甲基二苯并噻吩的 4 个异构体分布呈“V”字形; 而在泥质岩及其生成的原油中, 这 4 个异构体的丰度依次递减^[7]。然而本次研究表明, 甲基二苯并噻吩的 4 个异构体的“V”字形

分布模式并不是碳酸盐岩所固有的特征。济阳拗陷半咸水—咸水环境下沉积的 E_s^1 和 E_s^4 段泥质烃源岩及其生成的原油中, 这 4 个异构体均表现出“V”字形分布, 但该分布模式又与有机质演化程度密切相关。如在东营凹陷 E_s^4 段地质剖面上, 深度从 1 849~2 730 m 是较强的“V”字形分布, 而到 2 908 m 则变成弱的“V”字形分布, 至 3 052 m 又呈“阶梯状”分布, 而 R_o 达到 0.75% 以后则完全变成“阶梯状”分布(图 4)。而淡水环境沉积的 E_s^3 段烃源岩虽然其成熟度很低 ($R_o = 0.38\%$), 也呈“阶梯状”分布。可见烃源岩和原油中甲基二苯并噻吩的分布模式受沉积环境和有机质演化程度的双重影响。

3 结论

利用 GC—PFPD 分析方法可以很好地检测出烃源岩或原油含硫芳烃中的噻吩类化合物, 且其灵敏度要高于 GC—MS 法, 再加之该方法费用相对低廉、易于普及, 因此对于噻吩类化合物分析而言, 该方法可以替代 GC—MS 法。

对济阳拗陷烃源岩和原油的分析结果表明, 其含硫芳烃中苯并噻吩系列化合物的含量很低, 主要是二苯并噻吩系列化合物; 4 个甲基二苯并噻吩异构体的“V”字形分布并不是碳酸盐岩所固有的分布模式, 咸水环境沉积的泥质岩同样具有“V”字形分布特征; 此外, 烃源岩中这 4 个化合物的不同分布模式受沉积环境和有机质热演化程度的双重影响。

参考文献:

- [1] 倪春华, 包建平, 顾忆. 生物降解作用对芳烃生物标志物参数的影响研究[J]. 石油实验地质, 2008, 30(4): 386—389.
- [2] 贾存善, 王延斌, 顾忆, 等. 塔河油田奥陶系原油芳烃地球化学特征[J]. 石油实验地质, 2009, 31(4): 384—388.
- [3] 罗健, 程克明, 付立新. 烷基二苯并噻吩: 烃源岩热演化新指标[J]. 石油学报, 2001, 22(3): 27—31.
- [4] 魏志彬, 张大江, 张传祿. 甲基二苯并噻吩分布指数(MDBI)作为烃源岩成熟度标尺的探讨[J]. 地球化学, 2001, 30(3): 242—246.
- [5] 王铁冠, 何发岐, 李美俊, 等. 烷基二苯并噻吩类: 示踪油藏充注途径的分子标志物[J]. 科学通报, 2005, 50(2): 176—182.
- [6] 张义纲. 油气地球化学的若干展望[J]. 石油实验地质, 2005, 27(5): 484—488.
- [7] SANTAMARIA-OROZCO D, HORSFIELD B, DI PRIMIO R, et al. Influence of maturity on distributions of benzo- and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico[J]. Organic Geochemistry, 1998, 28(7): 423—439.

3 结论

1)评价结果显示,经过近 30 年的勘探,马里卜—夏布瓦盆地的同裂谷系成藏组合已接近成熟,今后的发现预计以中小型油气田为主,待发现可采资源量初步估算为 1.02×10^8 t 油当量。

2)结合勘探发现趋势分析,基底裂缝型成藏组合可能具有较大的勘探潜力,有望成为未来的勘探热点,进而成为盆地中新的增长点。

3)马里卜—夏布瓦盆地作为也门境内油气资源最丰富的地区,加之中国油公司近年来的努力开拓,在未来这里仍将是中国的一个海外油气基地。

参考文献:

[1] USGS. U. S. Geological Survey World Petroleum Assessment 2000;Description and results by World Energy Assessment Team [DB]. USGS Digital Data Series DDS - 60, 4 CD-ROM set,2000.

[2] SCHMOKER J W, KLETT T R. U. S. Geological Survey assessment model for undiscovered conventional oil, gas, and NGL resources: The seventh approximation[CD]//U. S. Geological Survey World Petroleum Assessment 2000; Geological Survey Digital Data Series DDS-60, 4 CD-ROMs, 2000.

[3] CHARPENTIER R R, KLETT T R. Monte Carlo simulation model [CD]//U. S. Geological Survey Assessment Methodology Team, eds. U. S. Geological Survey World Petroleum Assessment 2000; U. S. Geological Survey Digital Data Series DDS-60, 4 CD-ROMs, 2000.

[4] METROPOLIS N, ULAM S. The Monte Carlo Method[J]. Journal of the American Statistical Association, 1949, 44 (247): 335-341.

[5] JOEY MECHELLE DAWES. EC Approves Project Methodology[J]. AAPG Explorer, 1999 May Issue.

[6] 周总瑛,白森舒,何宏. 成因法与统计法油气资源评价对比分析[J]. 石油实验地质,2005,27(1): 67-73.

[7] KLETT T R, CHARPENTIER R R, SCHMOKER J W. Assessment operational procedures[CD]// U. S. Geological Survey World Petroleum Assessment Team, eds. U. S. Geological Survey World Petroleum Assessment 2000; U. S. Geological Survey Digital Data Series DDS - 60, 4 CD-ROMs, 2000.

[8] AHLBRANDT T S, CARPENTIER R R, KLETT T R. et al. Global Resources Estimates from Total Petroleum Systems , AAPG Memoir 86 [M]. Tulsa : AAPG, 2005;1-323.

[9] AHLBRANDT THOMAS S. Chapter Introduction[CD]// U. S. Geological Survey Assessment Methodology Team, eds. U. S. Geological Survey World Petroleum Assessment 2000; U. S. Geological Survey Digital Data Series DDS-60, 4 CD-ROMs, 2000.

(编辑 徐文明)



(上接第 304 页)

[8] CHAKHMAKHCNEV A, SUZUKI M, TAKAYAMA K. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments [J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(7-8):483~490.

[9] CHAKHMAKHCHEV A, SUZUKI N. Saturate biomarkers and aromatic sulfur compounds in oils and condensates from different source rock lithologies of Kazakhstan, Japan and Russia[J]. Organic Geochemistry,1995,23(4):89-299.

[10] HUGHES W B. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliclastic sources[M]// PALACAS J B, ed. Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks, AAPG studies in geology 18. Oklahoma: AAPG Press, 1984: 181-196.

(编辑 韩 或)