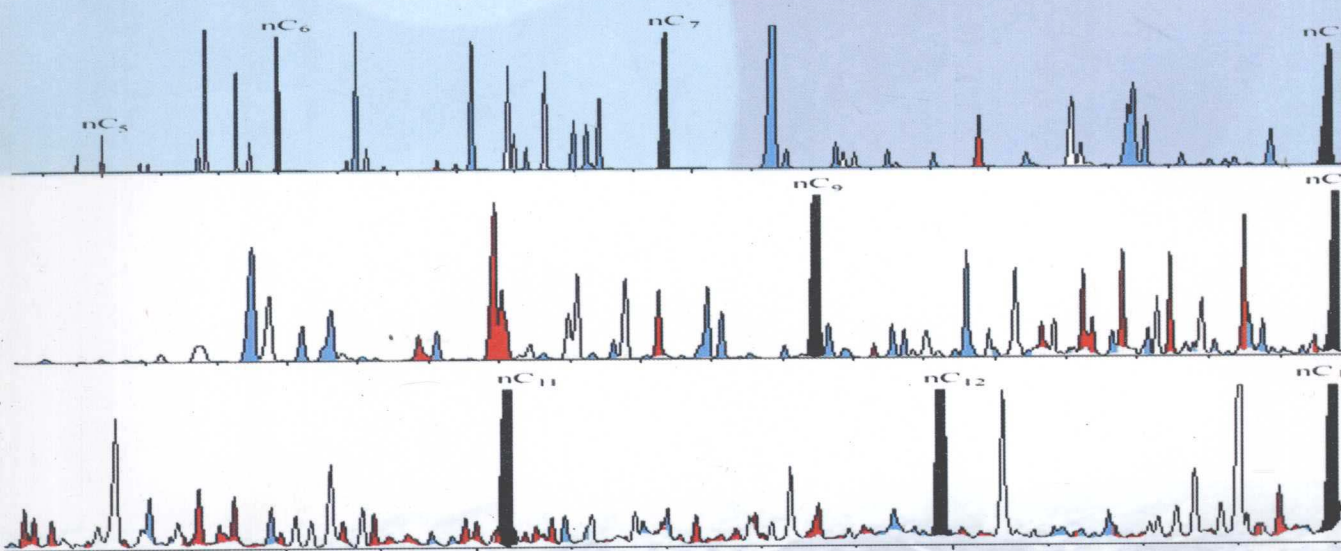




中国石油勘探开发研究院出版物

烃源岩与原油中轻馏分烃测定 及其地球化学应用

王培荣 编著



石油工业出版社

烃源岩与原油中轻馏分烃测定 及其地球化学应用

王培荣 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书分为分析方法篇和地球化学应用篇两部分。分析方法篇介绍了使用色谱、色谱—质谱仪分析原油轻烃的多种方法及其定性,原油轻馏分中单萜类化合物的分离分析方法和定性,烃源岩分散有机质中轻烃的萃取,原油轻烃的碳同位素测定。地球化学篇讨论了轻烃参数在原油成熟度、沉积环境和物源方面的应用,原油次生蚀变对轻烃的影响。

本书对于从事石油地球化学研究、教学和石油勘探、开发的科技工作者具有较强的参考价值,也可作为主修石油地质、环境科学的大学生、研究生的教材。

图书在版编目(CIP)数据

烃源岩与原油中轻馏分烃测定及其地球化学应用 / 王培荣编著.
北京:石油工业出版社, 2011.9
ISBN 978-7-5021-8354-7

I. 烃…

II. 王…

III. 油气勘探; 地球化学勘探—研究

IV. P618.130.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 046431 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: www.petropub.com.cn

编辑部: (010) 64523735 发行部: (010) 64523620

经 销: 全国新华书店

印 刷: 石油工业出版社印刷厂

2011 年 9 月第 1 版 2011 年 9 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 20.25

字数: 515 千字

定价: 85.00 元

(如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换)

版权所有, 翻印必究

序

在烃源岩和原油的烃类中，轻烃馏分（ C_5-C_{13} ）占有重要位置，特别是对于轻质油和凝析油来说，由于 90% 以上是由轻烃馏分构成，就显得更为重要。轻烃馏分与甾、萜类生物标志化合物同样具有单萜和倍半萜类等一些反映母源沉积环境、类型和成熟度方面信息的化合物，因此，在某种意义上其重要性并不亚于生物标志化合物，特别是对于高成熟和经历过蚀变作用的油、岩烃类，由于生物标志化合物已难以检出，就显得更为重要。

在 20 世纪 70—80 年代，轻烃的研究往往被人们忽视而进度缓慢，后来从 90 年代开始，随着 C_7 等有关参数（如正、异庚烷值等）在蒸发分馏作用、蚀变作用以及汽油馏分等中的成功应用，才重新引起人们的重视。

在我国从 20 世纪 90 年代开始，王培荣和徐冠军等一些学者一直关注着轻烃馏分的分析和研究，特别是在这本《烃源岩与原油轻馏分测定及其地球化学应用》一书中，王培荣和徐冠军等对轻烃的分析测定及其应用进行了出色的总结。

全书共分两篇九章，在分析方法篇的五章中，作者对原油和烃源岩中轻馏分及其所含单萜类化合物的气相色谱、色质和单体烃的稳定碳同位素的分析方法和定性所取得的新进展进行了综述，并包含了他们自己在这方面所设计的在线分析装置，为有关地球化学研究取得了新的手段。

在地球化学应用篇的四章中涉及了一个相当广泛的领域，作者选取大量油、岩样品，讨论了轻烃参数，包括正、异庚烷值、金刚烷、DMP、甲基环己烷指数等在原油成熟度、沉积环境、物源、蒸发分馏、蚀变以及油—油、油—岩对比等多方面的应用，基本上覆盖了我国各主要含油气区。

本书主要作者王培荣教授，工作扎实，令人钦佩，近 20 年来在各项课题中长期致力于轻烃的分析、检测和应用，取得了丰富的实践经验和成果，颇多建树，这些均反映在本书中。这必将促使轻烃馏分的研究进一步引起人们的重视，推动轻烃研究的发展，并使之成为有机地球化学研究的有力工具之一。至少在国内这是一本处于学科前沿的好书，对于从事石油地球化学的工作者有着重要的实用价值，值得参考。

黄第藩

2010 年 6 月 2 日

前 言

轻馏分 ($C_5—C_{13}$) 是原油中非常重要的组成部分, 其中仅 $C_1—C_9$ 部分就集中了正常原油中 50% 以上的碳 (Sokolova, 1957); 对于轻质油、凝析油来说, 轻烃几乎占据了全油质量的 90% 以上, 因此, 轻馏分对于原油来说, 尤其是对于轻质油、凝析油具有无可置疑的代表性。

生物标志化合物在原油油源等研究工作中所起的重要作用已为众所周知, 事实上, 属轻馏分范围的单萜、倍半萜类大多为植物来源, 无疑也具有沉积有机质重要的母源信息, 原油轻馏分与生物标志化合物相似同样含有反映母源沉积环境、干酪根类型和成熟度方面的信息, 因此, 轻馏分的研究与甾、萜类生物标志物研究可互为补充。另外, 对于经历过高成熟度条件的原油, 生物标志化合物已难以检出, 烃源岩的显微组成也难以分辨, 而在此演化阶段, 原油中 $C_5—C_{13}$ 馏分成为绝对主要的组分, 在原油的地球化学研究中, 它们可发挥更显著的作用。近年来, 混源油的研究受到人们的重视, 在混源油的研究中轻馏分的研究具有不可替代的作用, 全面地研究原油中“较轻”、“中等”、“较重”组分中的信息, 相对较重的生物标志化合物能有效地用于研究低熟—成熟的原油, 而高成熟原油的有效信息主要反映在轻馏分部分, 将二者综合考虑, 相互佐证, 相互区别, 则可对混源油的油源和混合比例等问题有较清晰的和更可靠的认识。此外, 原油遭受次生蚀变 (生物降解、水洗、蒸发分馏和 TSR 等) 的现象很普遍, 原油遭受蚀变时较轻组分比较重化合物的变化往往更灵敏, 因此, 进行成藏等研究时, 轻烃的研究也是不可忽视的。

事实上, 轻烃研究历史比生物标志化合物研究历史久而曲折, 从 20 世纪 40—50 年代就已经开始 (如 Foriati 等, 1944; Smith 和 Rall, 1953; Mair, 1959 等), 但由于受到分析手段的限制, 研究基本上限于不同类型原油中轻烃的族组成和 $C_1—C_7$ 的对比研究。生物标志化合物是在 20 世纪 70—80 年代随着色谱—质谱分析仪的出现而兴起的, 由于它们的生源较易于确认而普遍受到地球化学家的重视, 这门边缘学科才能兴起并形成热潮 (Seifert, 1973)。在此期间原油中轻质部分在研究过程中常被忽视甚至抛弃 (Mango, 1997), 致使轻烃的研究工作进展缓慢。然而随着生物标志化合物各方面研究工作的不断深入, 其局限性也逐渐凸显, 轻烃的研究从 90 年代开始又日益受到重视。Seifert (1991) 在第十五届国际有机地球化学年会的大会发言中明确指出“研究轻组分是今后有机地球化学研究方向之一”。众多学者均认识到这方面的重要性, 迄今国内外已有众多的研究成果: 如 J. M. Hunt (1975) 报道了有关汽油范围的正构烷烃的母源; 迄今常用的 C_7 两个轻烃参数正庚烷值和异庚烷值, 由 K. F. M. Thompson (1979, 1983) 提出用于研究原油成熟度和母源类型, 后来他又引入了“蒸发分馏”概念 (1987, 1988), 并提出甲苯 / 正庚烷作为研究“蒸发分馏

油”的参数；F. D. Mango(1990)提出了“稳态催化反应”的轻烃成因假说及 K_1 、 K_2 等一系列参数，1997年他对原油中轻烃、天然气的成因、轻烃的组成、分布和应用作了系统的综述；W. O. Bement等(1995)报道用 C_7 轻烃研究原油成熟度的参数；H. I. Halpern(1995)提出用 C_7 轻烃参数组成的星状图来区分原油遭受的各种次生蚀变作用和做油—油对比；H. L. ten Haven(1996)报道了Mango参数的应用和局限性；W. Odden等(1998,2000)分别用烃源岩的 C_4 — C_{13} 热解吸和热裂解数据与油进行了油—岩对比研究；M. J. Whiticar和L. R. Snowdon(1999)用轻烃稳定碳同位素数据研究了西加拿大原油的地球化学特征；S. C. George等(2002)报道了轻至中等生物降解对原油中 C_5 至 C_9 烃类的影响；M. Obermajer等(2002)用轻烃和生物标志化合物研究了美国蒙大拿州中部的原油；Peters等(2005)在其出版的“生标指南”(第二版)的第七章中有 C_7 烃类分析和轻烃的内容；胡惕麟、张义纲等(1990)用烃源岩吸附烃和天然气轻烃进行气—气和气—岩对比，提出了甲基环己烷和环己烷指数等参数；王海清、王廷栋等(1991)用正庚烷值、异庚烷值等研究四川凝析油的油源；王培荣、朱俊章等(1994,1998)用Mango参数等研究了塔里木盆地海、陆相部分原油的油源；肖廷荣等(2001)报道了“PTV—反吹”和“顶空”两种轻烃分析方法的对比研究；王培荣等(2005)报道了中国江汉盆地原油的轻烃地球化学特征；王培荣等(2007)报道了松节油加氢热解产物中单萜烷类化合物的初步研究；徐冠军等(2008)介绍了烃源岩中分散有机质 C_5 — C_{13} 轻馏分分析新方法及其在油源对比中的应用初探；王培荣等(2010)发表了常用轻烃参数正、异庚烷值应用中需注意的问题；王培荣等(2009)报导了用全二维色谱—飞行时间质谱分析平湖四井轻质原油的尝试；张大江等(2010)报道了香精油和原油中单萜类单体化合物稳定碳同位素组成。总之，原油中轻组分的研究正日益受到重视。

在国内外石油化工系统，20世纪80—90年代对汽油馏分的色谱精细分离和定性开展了深入的研究，如N.G. Johansen和L.S. Ettre(1982,1983)报导了轻烃在毛细柱上的保留指数，和用族组成对汽油馏分烃类进行定量分析的方法；N.G. Johansen(1993)报道了用高效毛细柱色谱对汽油馏分中单体烃和化合物的族组成进行精细分析的成果；国内武杰、陆婉珍(1984)发表了 C_4 — C_{10} 烃类在OV-101柱上的保留指数；Zou N. Z.等(1990)在11届国标毛细色谱会议上发表了在高效毛细色谱仪上用程序升温保留指数对PNA、PONA化合物进行自动定性；Zou N. Z.等(1991)在石油炼制和石油化工国际会议上发表了用色谱仪分析汽油的新进展；美国ASTM协会(1998)制订了用毛细色谱精细分析石脑油至 nC_9 的标准分析方法(ASTM D 5134—98)等。

本书是将笔者近20年对原油轻馏分和烃源岩分散有机质中轻馏分的分析和研究成果，加以总结、提高汇编而成。全书分分析方法篇(第一至第五章)和地球化学应用篇(第六至第九章)两篇共九章。第一、第二章是原油中轻馏分烃的气相色谱和色谱—质谱分离分析方法和定性。目前 C_5 — C_{13} 轻馏分色谱精细分析一般存在两个问题：一是全油直接进样对非极性色谱柱的寿命影响非常大，对此可用本章介绍的“反吹”分析技术加以解决；二是目前一般国内、外地球化学界对原油轻烃的研究较多的为 C_7 ，只有少量研究的烃类碳

数范围延至 C_{14} ，但报道在 nC_8 以后的分离和定性程度是较差的，应该说分析定性技术的这种现状限制了有机地球化学界对原油轻馏分中丰富的地球化学信息作更深入的应用研究，本章介绍了在 C_5 — C_{13} 馏分段化合物定性上取得的新进展，为轻馏分烃地球化学的研究奠定了化合物的定性基础。此外，尚对目前最先进的“全二维色谱—飞行时间质谱仪”分析原油中 C_5 — C_{13} 轻馏分的效果和定性成果作了简介。

第三章为原油轻馏分中单萜类化合物的分离分析方法和定性。本章对八种精油：薄荷油、桔子皮油、桂花油、玫瑰油、杂樟油、牡丹油、松节油和香柏油中单萜类化合物作了推测性定性，并对加氢松节油中单萜烷类化合物进行了定性，据此定性了原油中均含有的四种单萜烷类化合物，为进一步研究原油或抽提物轻馏分中单萜烷类化合物的地球化学意义做了一些基础性工作。

第四章为烃源岩分散有机质中轻馏分烃的分离分析方法。本章介绍了中国石化无锡中心实验室研制的 WX-2001 型密闭快速切削、溶剂抽提、挥发、浓缩后进行色谱分析的方法。并分别介绍了自行设计、研制和调试的“冷冻粉碎、加热解析、氦气吹扫和冷阱捕集的色谱在线分析装置”（专利号 2007101194606），和“密闭球磨粉碎、加热解析、氦气吹扫、冷阱捕集的色谱在线分析装置”（专利申请号 201010180205.4），介绍了它们的分析装置、效果和实验方法的重复性，为石油勘探地球化学的油源、残留烃量等研究提供了两种新的研究工具。

第五章是原油轻馏分单体烃的稳定碳同位素测定。本章对原油轻馏分单体烃的稳定碳同位素测定方法做了简介，并通过引用国外应用实例，介绍了原油轻馏分单体烃稳定碳同位素在油—油对比、油源对比、区分原油成熟度、研究“TSR”和做精细对比及含油气系统分析方面的应用，并介绍了中国几个盆地和几个不同沉积环境原油轻烃单体烃稳定碳同位素值的分布特征，报导了六个香精油中单萜类和原油中单萜烷类单体化合物稳定碳同位素值，并对其地球化学意义进行了讨论。

第六章是轻烃参数在原油成熟度方面应用的讨论。共讨论了 3 种有关轻烃的成熟度参数：即正、异庚烷值；金刚烷成熟度参数；2,4-DMP/2,3-DMP 和 BeMent 参数。分别介绍了各参数的由来，用基本上覆盖我国主要油区的 338 个油样的正、异庚烷值与生物标志化合物成熟度参数 C_{29} 甾烷 20S/(20S+20R) 进行相关性的讨论，并研讨了原油次生蚀变和原油混源对正、异庚烷值的重大影响，提出了用正、异庚烷值划分原油成熟度的建议。关于金刚烷成熟度参数，介绍了国内外应用金刚烷成熟度参数的报导，并用模拟实验和莺—琼盆地的成熟度岩样剖面和莺—琼盆地原油成熟度对金刚烷成熟度参数的有效性进行了验证和探讨。对 2,4-DMP/2,3-DMP 和 BeMent 参数，用 232 个中国原油的 2,4-DMP/2,3-DMP 比值与生物标志化合物成熟度参数 C_{29} 甾烷 20S/(20S+20R) 进行了对比。

第七章为轻烃参数在沉积环境和物源方面应用的讨论。介绍了正、异庚烷值，甲基环己烷指数，甲苯和 K_1 值在研究沉积环境和物源方面的应用，并利用 C_6 — C_{13} 馏分族组成和族组成比值、 C_7 轻烃参数（N、P、I）判识烃源岩沉积水体的盐度。

第八章原油次生蚀变对原油轻馏分烃的影响。介绍了3种原油次生蚀变现象：蒸发分馏；生物降解和TSR对原油轻馏分烃的影响。蒸发分馏效应相当普遍，通过国外的模拟实验研究和多个研究实例（台湾西北沿海K油田；塔北沙18井石炭系凝析油；珠三拗陷文昌A凹陷油样；准噶尔盆地南缘油样；四川新场气田凝析油；塔里木盆地库车拗陷原油；柴达木盆地北缘南八仙油气藏油样；东海西湖凹陷油样；莺—琼盆地的原油；渤中拗陷BZ26-2油田的原油和松辽盆地徐家围子深层天然气），讨论了蒸发分馏对原油轻馏分烃和 TOL/nC_7 、 $nC_7/MCYC_6$ 参数值变异的影响，以及发生“蒸发分馏效应”应具备的地质背景和应用 TOL/nC_7 及 $nC_7/MCYC_6$ 两参数应注意的事项。

第九章是轻馏分烃用于油—油和油—岩对比的探索。该章首先介绍了Mango轻烃参数在油—油和油源对比中的应用，包括：Mango的轻烃成因理论假说及Mango参数的由来；两种轻烃的成因理论假说；两种理论假说之间存在的质疑；沉积环境、生物降解和TSR对Mango参数 K_1 值的影响；Mango参数在油源对比研究中的应用和局限性及Mango参数在塔里木盆地原油分类中的应用。其次介绍了4个用轻烃研究油—油对比和油源对比的实例，包括：珠三拗陷油源的综合研究和估算琼海低凸起各原油混源比例的配比实验；轻烃在塔里木盆地库车拗陷油—油对比中的应用；准噶尔盆地南缘原油 $C_6—C_{13}$ 轻馏分的油源研究，并以准噶尔盆地南缘和腹部及胜利油田东营、沾化凹陷为例，用原油、烃源岩 $C_6—C_{13}$ 轻馏分进行油—岩对比的初探。此外，附有第六节烃源岩热演化过程轻馏分排烃实验探索。

本书内容取自近20年来由王培荣为第一负责人或主要研究成员完成的各项课题，包括：罐装岩屑顶部空间轻烃分析及地质应用研究（1983，主要研究人员尚有谈俊雄高级工程师、林壬子教授）；塔里木盆地油源对比及主力油源层确认（1990，国家“八五”攻关课题85-101-01-04-03B，主要研究人员尚有林壬子教授、谈俊雄、赵红高级工程师）；玛北油田原油芳香烃、非烃馏分地球化学特征与油藏注入史关系研究（1995，主要研究人员尚有朱俊章工程师）；莺琼盆地原油及烃源岩生物标记物研究（1996，国家“九五”攻关四级子课题，主要研究人员尚有何文祥工程师）；珠三凹陷油源及油气二次运移方向研究（1999，主要研究人员尚有何文祥工程师）；塔里木盆地轮台断隆带油源与成藏期研究（2000，国家“九五”攻关课题99-111-01-03-03，主要研究人员尚有张俊博士、赵红高级工程师）；哈得逊地区油藏的油源、成藏史和油气注入方向（2000，主要研究人员尚有黄光辉博士、朱翠山工程师）；中国地球化学油气标志物样库建立和研究（2002，中国科学技术部，编号2001DIA10023，课题负责人张大江教授，主要研究人员尚有肖庭荣、蔡冰高级工程师）；渤中拗陷油源指标的建立和混源油研究（2003，主要研究人员尚有宋孚庆博士和徐冠军高级工程师）；青一段烃源岩中非烃及高分子化合物特征研究（2004，主要研究人员尚有赵红、朱翠山高级工程师）； $C_8—C_9$ 轻烃组分分离和应用研究（2004，课题负责人肖庭荣高级工程师，主要研究人员尚有蔡冰高级工程师）；原油中轻馏分精细分离、定性及地球化学应用（2006，自然科学基金项目，项目编号40573030，课题负责人徐冠军高级工程师，主要研究人员尚有肖庭荣高级工程师）；烃源岩轻烃分析新技术及其地球化学意义探索（2007，国家

863 项目 2007AA06Z211, 课题负责人徐冠军高级工程师, 主要研究人员尚有肖庭荣、任冬苓高级工程师), 此外, 引用了大量国内外的文献资料, 这在本书中均已加以注明。现将长期积累的初步成果推介给大家, 以期引起广泛重视, 使轻馏分研究发展成为人们从事相关领域研究工作的得力工具之一。

本书在编写过程中得到了北京石油勘探开发研究院实验研究中心领导的关心和帮助, 自然科学基金和 863 课题负责人徐冠军高级工程师的大力支持和有效的组织协调工作, 张大江教授热情的鼓励和具体的帮助, 实验室肖庭荣、任冬苓、蔡冰高级工程师和孟建华师傅的热情支持, 此外, 工作中得到长江大学地球化学系领导和测试中心赵红、朱翠山、毛治超高级工程师的支持, 尚获中国石油化工科学研究院邹乃忠高级工程师的热情帮助, 在此一并致以衷心的感谢。

王培荣

2009 年 12 月

目 录

分析方法篇

第一章 原油中轻馏分烃的气相色谱分离分析方法和定性	3
第一节 原油中 C_5-C_7 轻烃的气相色谱分离分析方法和化合物的定性	4
第二节 原油中 C_5-C_{13} 轻馏分烃的气相色谱分离分析方法和化合物的定性	14
第二章 原油中 C_5-C_{13} 轻馏分烃的色谱—质谱分离分析方法和定性	25
第一节 “PTV、反吹、微流控”分析方法	27
第二节 原油中 C_5-C_{13} 轻馏分烃的色谱—质谱定性	29
第三节 原油中 C_5-C_{13} 轻馏分的二维色谱—飞行时间质谱分析和定性简介	42
第三章 原油轻馏分中单萜类的分离分析方法和定性	58
第一节 八种香精油的色谱—质谱分析和定性	58
第二节 松节油加氢实验和定性	63
第三节 原油中 C_9-C_{10} 段单萜烷类化合物的分离和定性	66
第四节 部分香精油中生源为高等植物的倍半萜类化合物	67
第四章 烃源岩分散有机质中轻馏分烃的分离分析方法	73
第一节 WX-2001 型密闭快速切削—溶剂抽提—挥发—浓缩后进行色谱分析	73
第二节 冷冻粉碎—加热解析—氦气吹扫—冷阱捕集的色谱在线分析装置	75
第三节 密闭球磨粉碎—加热解析—氦气吹扫—冷阱捕集的色谱在线分析装置	78
第五章 原油轻馏分单体烃的稳定碳同位素测定	84
第一节 原油轻馏分单体烃的稳定碳同位素测定方法简介	84
第二节 原油轻馏分单体烃稳定碳同位素测定的应用实例	90
第三节 六个香精油和原油中单萜类单体化合物稳定碳同位素组成	113
第四节 加氢松节油中单萜烷类化合物的稳定碳同位素测定	120

地球化学应用篇

第六章 轻烃参数在原油成熟度方面的应用	125
第一节 正、异庚烷值在原油成熟度方面的应用	125
第二节 关于金刚烷成熟度参数的讨论——以莺琼盆地原油成熟度的探索为例	137
第三节 2, 4-DMP/2, 3-DMP 和 BeMent 参数与原油成熟度关系的讨论	146

第七章 轻烃参数在判识物源和沉积环境方面应用的讨论..... 152

 第一节 常用轻烃参数在判识物源应用中需注意的问题 152

 第二节 中国典型盐湖相江汉盆地原油轻烃的地球化学特征 158

 第三节 原油 C₅—C₁₃ 轻馏分烃族组成的环境指相意义探索 163

第八章 原油次生蚀变对原油轻馏分烃的影响..... 172

 第一节 蒸发分馏对原油轻馏分烃的影响和国内、外的实例 172

 第二节 生物降解对原油轻馏分烃的影响 201

 第三节 TSR 对原油轻馏分烃的影响 215

第九章 轻馏分烃用于油—油和油—岩对比的探索..... 216

 第一节 Mango 轻烃参数在油—油和油—源对比中的应用 216

 第二节 用轻烃研究珠三坳陷的油源 243

 第三节 轻烃在塔里木盆地库车坳陷油—油对比中的应用 265

 第四节 准噶尔盆地南缘原油 C₅—C₁₃ 轻馏分的油源研究 274

 第五节 原油、烃源岩 C₆—C₁₃ 轻馏分进行油—岩对比应用初探 285

 第六节 烃源岩热演化过程轻馏分排烃实验探索 299

参考文献..... 305

分析方法篇

第一章 原油中轻馏分烃的气相色谱分离分析方法和定性

原油中所谓轻烃 (LHs) 是指 C_1 — C_9 的组分 (Mango, 1997), 轻馏分烃一般指碳数范围更宽的汽油馏分, 它是非常复杂的混合物, 随着碳数增加原油中可能所含化合物个数不断增加, 按理论计算不同碳数可能含有化合物的个数见表 1-1。原油中一般不含烯烃, 仅有个别例外 (Maowen Li, 1998)。迄今分离复杂混合物最有效的是色谱技术, 随着色谱仪和高效气相毛细管色谱柱的发展, 原油轻馏分烃的分离和定性已取得长足的进展, 尤其是 20 世纪 80—90 年代, 国内外石油化工界对汽油馏分的精细分离和定性已做了大量的研究工作, 发展更为迅速。例如, Johansen N. G. (1982, 1983, 1993) 报道了用高性能开口毛细柱气相色谱对汽油组分中单体烃化合物的定性结果和卡瓦 (Kovats) 保留指数; 荷兰 Analytical Controls (AC) 公司 (1992) 产品有高效毛细色谱精细分离 C_1 — C_{13} 的软件系统; 美国 HP 公司产品有 HP5880GC 的 PNA Analyzer 等; 国内武杰、陆婉贞 (1984) 发表 C_4 — C_{10} 烃类在 OV-101 柱上的保留指数; 邹乃忠等 (1990, 1991) 报道汽油气相色谱分析的新进展等; 美国于 1998 年修订了对原油轻烃分析的 ASTM 标准 D5134-98。

表 1-1 不同碳数可能含有化合物的个数 (引自 AC 公司, 1992)

碳数	链烷烃类	环烷烃类	芳香烃类	烯烃类
1	1			
2	1			1
3	1			1
4	2			5
5	3	1		7
6	5	2	1	21
7	9	12	1	52
8	18	38	4	140
9	35	120	8	450
10	75	>400	23	>1000
11	160		53	
12	300		300	

本章第一节介绍了目前已很普及的用 DB-1 或 DB-5 类毛细色谱柱分离原油轻烃的方法及用不同类毛细色谱柱时会产生区别, 此外还介绍了 PTV- 反吹、顶空和萃取稠油中所含轻烃的方法及会引起的失真。第二节重点介绍了 112 种 C_5 — C_{13} 轻烃馏分中正构烷烃、异构链烷烃、环烷烃和芳香烃类标样的分析结果, 美国 ASTM D5134-98 标准的色谱分离条件和定性结果。

第一节 原油中 C₅—C₇ 轻烃的气相色谱分离分析方法 和化合物的定性

一、原油中 C₅—C₇ 轻烃的气相色谱分离分析方法和化合物的定性

由表 1-1 可见，原油中 C₅—C₇ 的烃类化合物个数理论上可能分别有 4、8 和 22 个（不计稀烃），用目前已很普及的非极性毛细色谱柱分析原油轻烃，实际上可得 C₅—C₇ 的烃类化合物峰分别为 4、8、17 个，我国东海平湖 4 井 3805 ~ 3901m 原油 C₄—C₇ 的轻烃色谱见图 1-1，分析时采用的色谱条件为：Agilent 6890N GC，采用恒压模式，载气为氮气，前置压力 110kPa，平均线速度 14cm/s；色谱柱为 HP PONA 柱 50m×0.20mm×0.5μm；炉温程序：35℃ 恒温 10min，以 0.5℃/min 速率升至 60℃，再以 2.0℃/min 升至 200℃，然后以 4℃/min 升至 280℃，恒温 5min，分流比为 100：1。

由图 1-1 可见，C₅—C₇ 的烃类化合物峰大多数可达到基线分离，但仍有 3 个左右的共逸出峰，改变色谱条件会改变各峰的保留位置，George 2002 年报导同一油样分别用非极性的 DB-1 和含 5% 苯基的甲基硅酮柱 DB5MS 测定的结果（图 1-2），用 DB-1 柱分析时的色谱条件为：柱长 60m，柱内径 0.25mm，固定液膜厚 0.25μm，色谱炉温为：始温 10℃ 恒 2min 后，以 4℃/min 升至 300℃。DB5MS 柱的色谱条件为：柱长 60m，柱内径 0.25mm，固定液膜厚 0.25μm，色谱炉温为：始温 -20℃ 恒 6min 后，以 10℃/min 升至 30℃ 恒 15min，再以 4℃/min 升至 310℃。

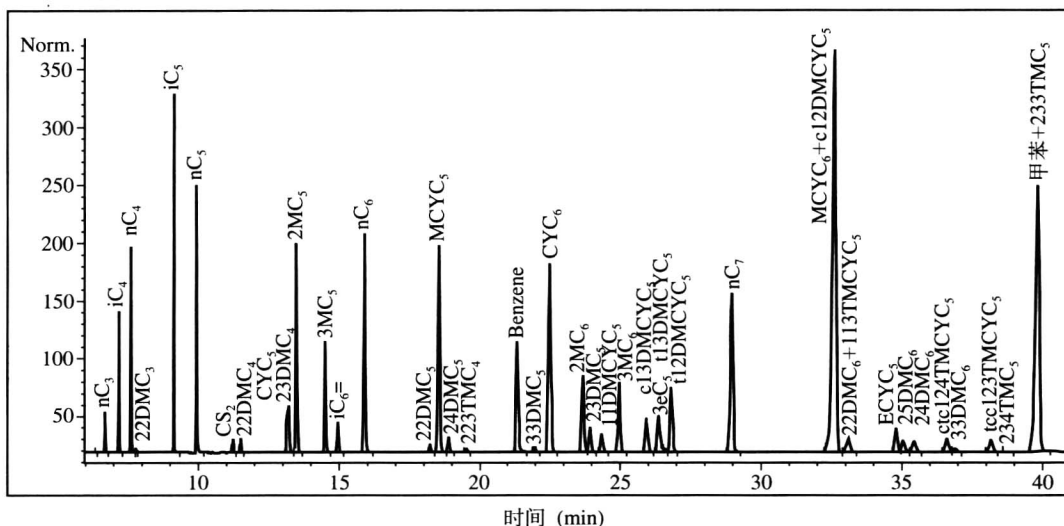


图 1-1 平湖四井原油的轻烃色谱图

22DMC₃—2, 2-二甲基丙烷；CS₂—二硫化碳；22DMC₄—2, 2-二甲基丁烷；2MC₅—2-甲基戊烷；3MC₅—3-甲基戊烷；iC₆=—1=己烯；22DMC₅—2, 2-二甲基戊烷；MCYC₅—甲基环戊烷；24DMC₅—2, 4-二甲基戊烷；223TMC₅—2, 2, 3-三甲基戊烷；Benzene—苯；33DMC₅—3, 3-二甲基戊烷；CYC₆—环己烷；2MC₆—2-甲基己烷；23DMC₅—2, 3-二甲基己烷；11DMC₆—1, 1-二甲基环己烷；3MC₆—3-甲基己烷；c13DMC₆—顺-1, 3-二甲基环己烷；t13DMC₆—反-1, 3-二甲基环己烷；3eC₅—3-乙基戊烷；t12DMC₆—反-1, 2-二甲基环己烷；MCYC₆+c12DMC₆—甲基环己烷+顺-1, 2-二甲基环己烷；22DMC₆+113TMC₆—2, 2-二甲基己烷+1, 1, 3-三甲基环己烷；ECYC₅—乙基环戊烷；25DMC₆—2, 5-二甲基己烷；24DMC₆—2, 4-二甲基己烷；c124TMC₆—顺, 反, 顺-1, 2, 4-三甲基环己烷；33DMC₆—3, 3-三甲基己烷；ttc123TMC₆—反, 顺, 顺-1, 2, 3-三甲基环己烷；234TMC₆—2, 3, 4-三甲基戊烷；甲苯+233TMC₆—甲苯+2, 3, 3-三甲基戊烷

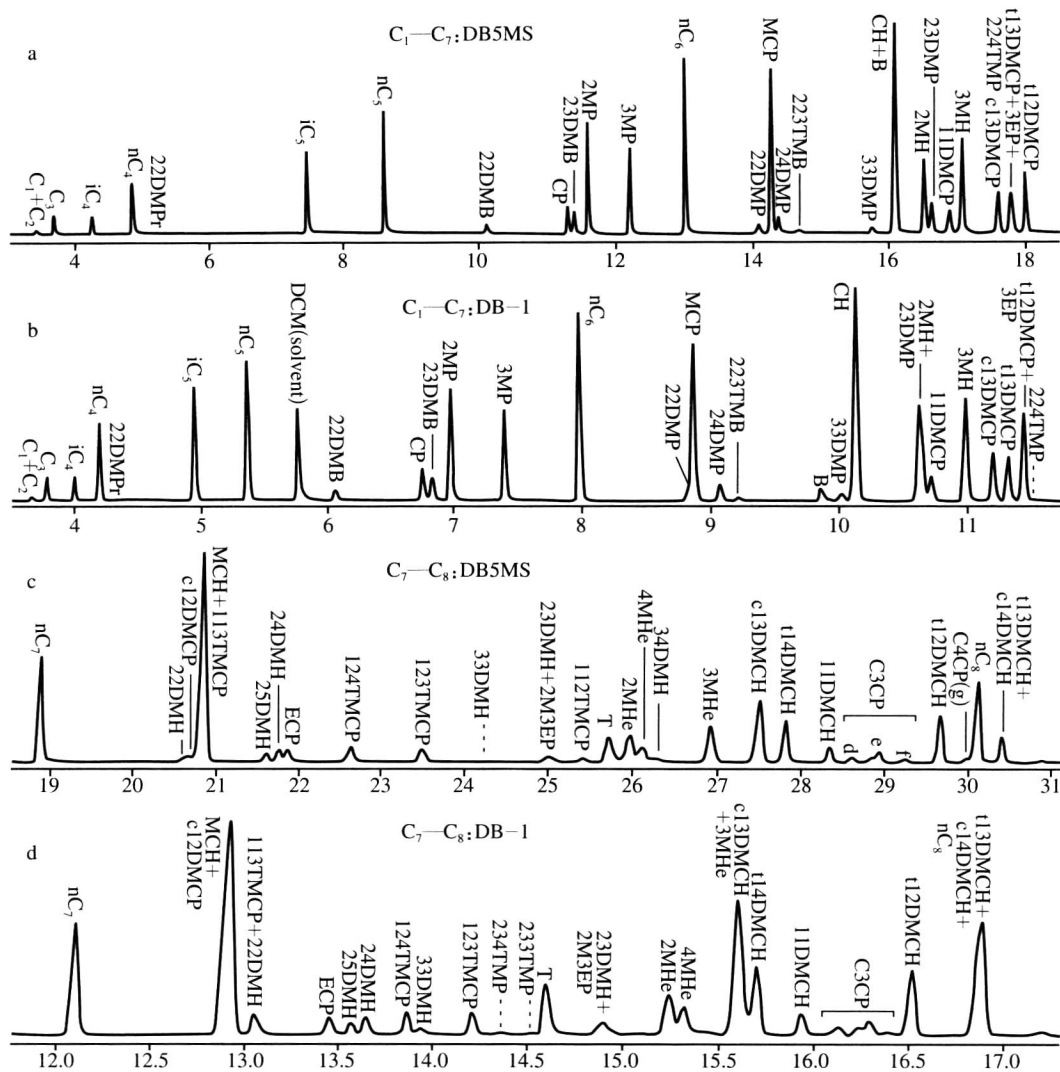


图 1-2 同一油样分别用 DB-1 和 DB5MS 柱分析的对比图 (引自 George, 2002)

22DMP—2, 2-二甲基丙烷; 22DMB—2, 2-二甲基丁烷; CP—环戊烷; 33DMB—3, 3-二甲基丁烷; 2MP—2-甲基戊烷; 3MP—3-甲基戊烷; 22DMP—2, 2-二甲基戊烷; MCP—甲基环戊烷; 24DMP—2, 4-二甲基戊烷; 223TMB—2, 2, 3-三甲基丁烷; 33DMP—3, 3-二甲基戊烷; CH+B—环己烷+苯; 2MH—2-甲基己烷; 23DMP—2, 3-二甲基戊烷; 11DMCP—1, 1-二甲基环戊烷; 3MH—3-甲基己烷; c13DMCP—顺-1, 3-二甲基环戊烷; 224TMP—2, 2, 4-三甲基戊烷; t13DMCP—反-1, 3-二甲基环戊烷; 3EP—3-乙基戊烷; t12DMCP—反-1, 2-二甲基环戊烷; 22DMH—2, 2-二甲基己烷; c12DMCP—顺-1, 2-二甲基环戊烷; MCH—甲基环己烷; 113TMCP—1, 1, 3-三甲基环戊烷; 25DMH—2, 5-二甲基己烷; 24DMH—2, 4-二甲基己烷; ECP—乙基环戊烷; 124TMCP—1, 2, 4-三甲基环戊烷; 123TMCP—1, 2, 3-三甲基环戊烷; 33DMH—3, 3-二甲基己烷; 23DMH—2, 3-二甲基己烷; 2M3EP—2-甲基-3-乙基戊烷; 112TMCP—1, 1, 2-三甲基环戊烷; T—甲苯; 2MHe—2-甲基庚烷; 4MHe—4-甲基庚烷; 34DMH—3, 4-二甲基己烷; 3MHe—3-甲基庚烷; c13DMCH—顺-1, 3-二甲基环己烷; t14DMCH—反-1, 4-二甲基环己烷; 11DMCH—1, 1-二甲基环己烷; C3CP—C3 环戊烷; t12DMCH—反-1, 2-二甲基环己烷; C4CP (g)—C4 环戊烷 (g); c14DMCH—顺-1, 4-二甲基环己烷; t13DMCH—反-1, 3-二甲基环己烷

由图 1-2 可见, 由于色谱条件不同, 化合物的出峰顺序会有明显的变化, 在极性相对较大的 DB5MS 柱上, 极性相对较大的芳香烃类化合物苯、甲苯因在固定液中停留时间相

对较长，而导致其保留时间滞后，苯（B）与环己烷（CH）共逸出，甲苯（T）的保留位置在 23DMH+2M3EP 之后，而在非极性的 DB-1 柱上，苯（B）在环己烷（CH）之前逸出，甲苯也在 23DMH+2M3EP 之前逸出。

图 1-1 采用的色谱柱为 HP PONA 柱 50m×0.20mm×0.5μm，它是专用于分析汽油馏分的非极性色谱柱，因柱内径较细（0.2mm），且固定液膜厚度较大（0.5μm），其柱效很高，例如按正戊烷计算（35℃）可达约 821000 左右的塔板数，2，3-二甲基丁烷和环戊烷的分离度达 0.835，用来分析原油轻烃效果甚好，最明显的是在 C₅—C₇ 段较难分离的 2，3-二甲基戊烷（23DMCP）与 2-甲基己烷（2MH）可达基线分离，3-乙基戊烷在反 1，3-二甲基环戊烷及反 1，2-二甲基环戊烷之间呈肩峰出现，诚然，若采用 PONA100m、150m 色谱柱或二维色谱等方法可得更好的原油轻烃分离效果，但迄今图 1-1 的分离效果已基本上能满足地球化学应用研究的需要。

二、“PTV、反吹”色谱分析法

在分析原油轻烃时，将原油直接注入色谱仪的汽化室是唯一的最佳不产生失真的方法，但同时分子量较重的非烃组分对非极性色谱柱的寿命影响非常大，这可用“反吹”的分析技术加以解决，各公司产品的反吹用装置不同，但基本原理相似，现以美国 Agilent 公司产品为例做一简介。

仪器与色谱条件：

美国 Agilent 6890 气相色谱仪，配有二套电子压力控制器（EPC） p_1 和 p_2 及程序升温进样器装置（PTV）（图 1-3）。

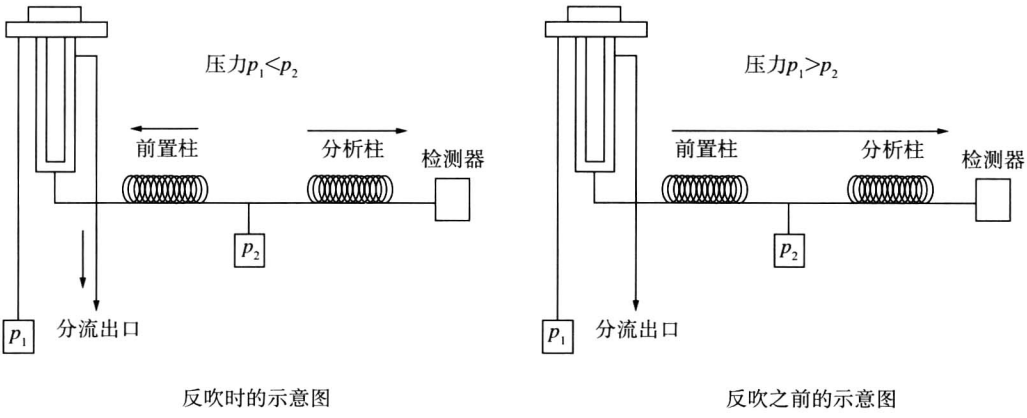


图 1-3 色谱仪载气流系统反吹时和反吹前的示意图

由图 1-3 所示的两套电子压力控制器 p_1 和 p_2 及程序升温进样装置（PTV）的控制原理可以看到，开始设 PTV 为 200℃，压力为 $p_1 > p_2$ ，样品随载气流入色谱柱，当所需的组分全部流入分析柱之后， $p_1 < p_2$ ，此时，分析柱继续分离已流入的较轻组分，而较重的组分全部经前处置柱反冲出去。同时，在汽化室 200℃ 时，样品中未被汽化的重组分也在 350℃ 高温下被汽化后反吹出汽化室，使色谱柱得以保护。

原油直接注入汽化室，采用 Agilent 生产的 50m PONA 柱。载气为氦气。柱温：35℃ 恒 30min 后，以 2℃/min 的升温速率升至 60℃，再以 8℃/min 升至 200℃ 并恒 15min。

PTV 汽化室：200℃ 恒 30min 后，以 50℃/min 的升温速率升至 350℃ 并恒 45min。