

文章编号: 0253-9985(2000) 02-0118- 05

原油中吡咯类含氮化合物的分布型式*

李素梅^{1,2}, 张爱云², 王铁冠¹

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

摘要: 不同类型原油的实验结果表明: 原油中存在咔唑、苯并咔唑及二苯并咔唑 3 类吡咯类化合物, 且以前两类为主。两大系列同系物的相对丰度呈正态分布。咔唑、苯并咔唑的分布型式除与原油母质类型有关外, 还受油气运移及热成熟作用的影响。高等植物输入较多的原油相对富集烷基苯并咔唑和二苯并咔唑; 油气运移距离增加, 咔唑系列相对富集; 成熟度增加, 低分子量化合物富集。由于原油中吡咯类化合物的取代位优先且局限于某些特定的部位, 所以其分布型式存在多种同分异构体。不同的同分异构体可能与干酪根先质的结构有关。

关键词: 原油; 吡咯类化合物; 同分异构体; 分布型式

第一作者简介: 李素梅, 女, 32 岁, 博士, 有机地球化学与油藏地球化学

中图分类号: TE135 文献标识码: A

由于油藏地球化学的兴起, 非烃地球化学也越来越为人们所重视。现有研究表明, 非烃技术可作为油气勘探开发的有效工具。含氮化合物是非烃的重要组成部分, 相关的研究不仅可弥补当前非烃基础研究的薄弱环节, 了解其在地质体中分布型式、形成机制及其地球化学意义, 而且有助于充分发挥其在油气勘探与开发中的作用。

1 样品与实验

分析样品包括塔里木盆地轮南相原油、松辽盆地新站淡水湖相原油、朝阳沟-长春岭(简称朝长)淡水-半咸水相原油及柴达木盆地尕斯库勒盐湖相原油, 分别为正常成熟、低熟-临界成熟、低熟-

成熟和低熟油。

吡咯类化合物的分离大多采用 C_{18} 固相萃取法^[1]。新站油样采用两步液相色谱法^[2]。实验表明: 两种方法可进行对比分析。化合物的检测采用 GC/MS。GC/MS 分析在 Finnigan 公司 SSQ710 型仪器上进行, 使用 $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm i. d.}$; SE54 弹性石英毛细管柱。两步法分析程序: 初温 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (恒温 3 min), 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 速率升至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 再以 $4\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 速率升到 $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ (恒温 27 min); 一步法分析程序: 始温 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (恒温 5 min), 以 $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 速率升至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 再以 $4\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 速率升至 $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ (恒温 15 min)。载气为氮气, 电子轰击源; MID 方式检测。吡咯类化合物质量色谱图及化合物鉴定见表 1, 图 1。

表 1 化合物鉴定表

Table 1 Identification of compounds

峰号	分子式	化合物名称	类型	峰号	分子式	化合物名称	类型
1	$C_{12}H_9N$	咔唑	全暴露	12	$C_{14}H_{13}N$	1, 5-二甲基咔唑	部分屏蔽
2	$C_{13}H_{11}N$	1-甲基咔唑	部分屏蔽	12'	$C_{14}H_{13}N$	3-乙基咔唑	暴露
3	$C_{13}H_{11}N$	3-甲基咔唑	暴露	13	$C_{14}H_{13}N$	2, 6-二甲基咔唑	暴露
4	$C_{13}H_{11}N$	2-甲基咔唑	暴露	14	$C_{14}H_{13}N$	2, 7-二甲基咔唑	暴露
5	$C_{13}H_{11}N$	4-甲基咔唑	暴露	15	$C_{14}H_{13}N$	1, 2-二甲基咔唑	部分屏蔽
6	$C_{14}H_{13}N$	1, 8-二甲基咔唑	屏蔽	16	$C_{14}H_{13}N$	2, 4-二甲基咔唑	暴露
7	$C_{14}H_{13}N$	1-乙基咔唑	部分屏蔽	17	$C_{14}H_{13}N$	2, 5-二甲基咔唑	暴露
8	$C_{14}H_{13}N$	1, 3-二甲基咔唑	部分屏蔽	18	$C_{14}H_{13}N$	2, 3-二甲基咔唑	暴露
9	$C_{14}H_{13}N$	1, 6-二甲基咔唑	部分屏蔽	19	$C_{14}H_{13}N$	3, 4-二甲基咔唑	暴露
10	$C_{14}H_{13}N$	1, 7-二甲基咔唑	部分屏蔽	20	$C_{16}H_{11}N$	苯并[a]咔唑	未定
11	$C_{14}H_{13}N$	1, 4-二甲基咔唑	部分屏蔽	21	$C_{16}H_{11}N$	苯并[b]咔唑	未定
11'	$C_{14}H_{13}N$	4-乙基咔唑	暴露	22	$C_{16}H_{11}N$	苯并[c]咔唑	未定

* 石油大学(北京)校基础研究基金资助项目(编号: 昌 97-

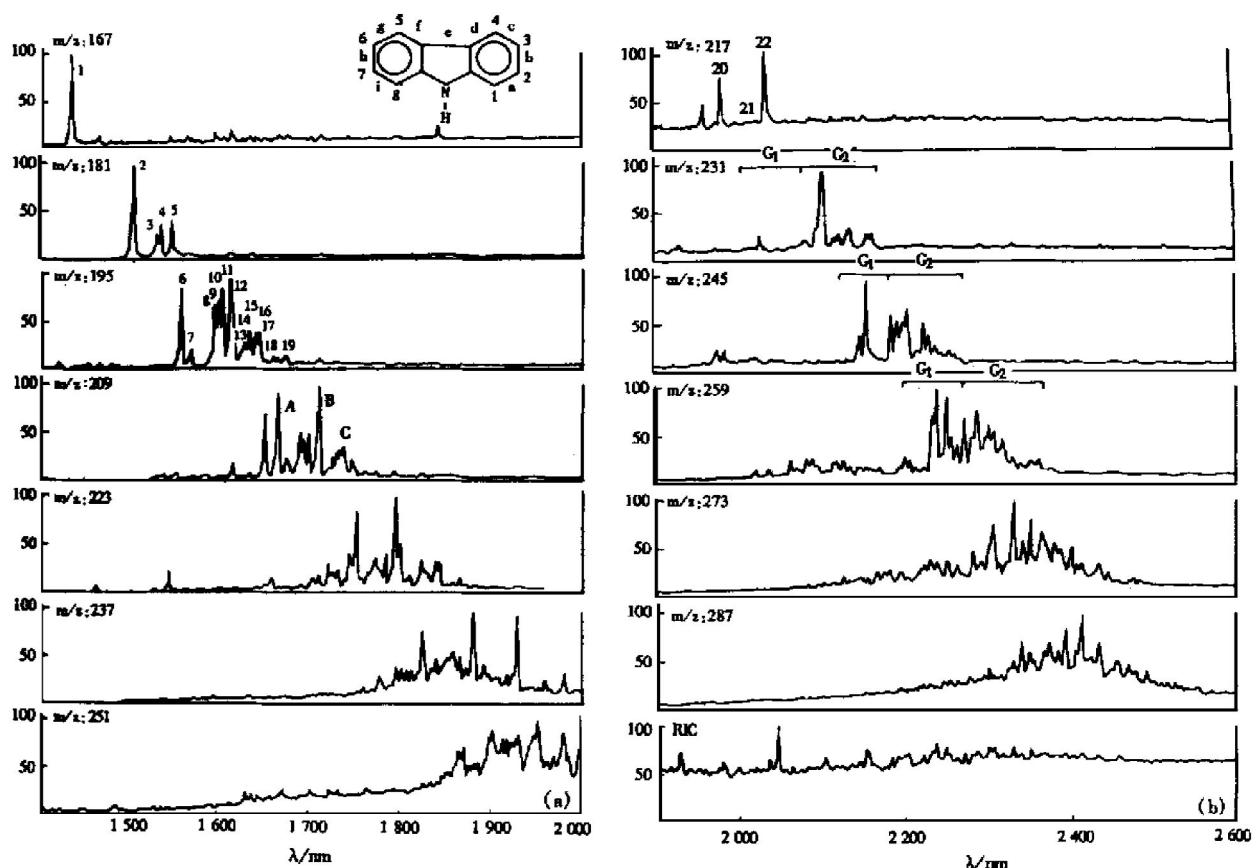


图1 咔唑苯并咔唑系列质量色谱图(以轮南1井, O, 5 038~ 5 052 m 原油为例)

Fig. 1 Mass spectrogram of carbazole and benzocarbazole series

(化合物代号见表1; a. 咔唑系列; b. 苯并咔唑系列)

2 结果与讨论

2.1 总体分布型式

在MID方式检测条件下, 原油中吡咯类化合物在GC-MS总离子图上按保留时间顺序依次馏出咔唑、苯并咔唑、二苯并咔唑系列(图2), 3个系列

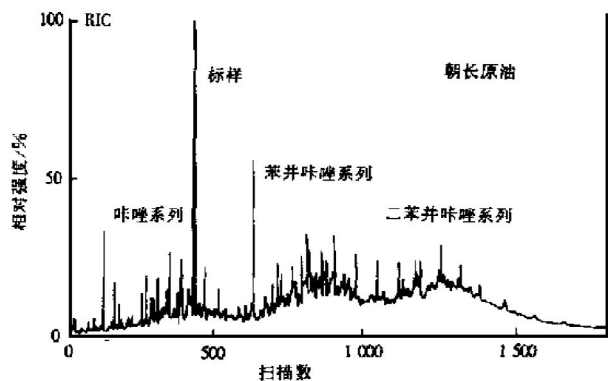


图2 原油中吡咯类化合物总离子流图(以长10井原油为例)

Fig. 2 Flow chart of general ion in pyrrolic compounds in crude oil 的相对分布与原油的成因类型有关。不同类型原油中普遍包含前两个系列。二苯并咔唑系列在松辽盆地新站原油中较为常见, 但丰度较低; 在尕斯

库勒、轮南原油中仅有个别样品含此类化合物。

多数原油以烷基咔唑系列为主, 少数以烷基苯并咔唑系列占优(如新站原油, 图3)。轮南海相原油中咔唑系列丰度大于苯并咔唑系列(平均比值3.05); 新站淡水湖相原油中咔唑系列与苯并咔唑系列丰度相当(平均比值1.07)。尕斯库勒原油界于其间(平均比值1.97); 朝长原油相对较高(2.71)。咔唑、苯并咔唑系列的这种相对分布型式可能与多种因素有关: 如油气运移作用, 随着油气运移距离的增加, 咔唑系列相对富集^[3]; 又如热成熟作用, 推测随着成熟度的增加, 低分子量化合物系列可能相对富集, 这在烃类的演化中较为常见。此外, 原始母质也可能是重要的影响因素: 高等植物输入较多的陆源原油可能相对富集烷基苯并咔唑乃至二苯并咔唑。轮南原油中烷基咔唑的相对富集可能与较远的油气运移距离、较高的热演化程度及较好的海相原始有机质类型有关。

烷基咔唑一般以C₃、C₄取代为主峰, 个别以C₂、C₅取代为主峰; 烷基苯并咔唑以C₂或C₃苯并咔唑为主峰。咔唑、苯并咔唑各系列同系物呈近似

正态峰分布(图3)。本研究仅检测了C₀—C₆咔唑系列、C₀—C₅二苯并咔唑系列,但从分布趋势来看,咔唑系列的最高取代碳数可达C₇—C₈,苯并咔唑系列可达C₆—C₇。C₂—C₅咔唑、C₂—C₅苯并咔唑分别为咔唑系列、苯并咔唑系列的主要成分。

Li等^[2]曾报道,北海、美国原油中吡咯类化合

物的分布非常相似,咔唑衍生物为主要成分,苯并咔唑衍生物也是一重要组成部分,并用色谱、质谱分析证实所分析原油中咔唑系列多数以C₄和C₅烷基咔唑为主,烷基苯并咔唑衍生物以C₂和C₃取代物为主。其它研究者也有相似的结果^[4-6]。

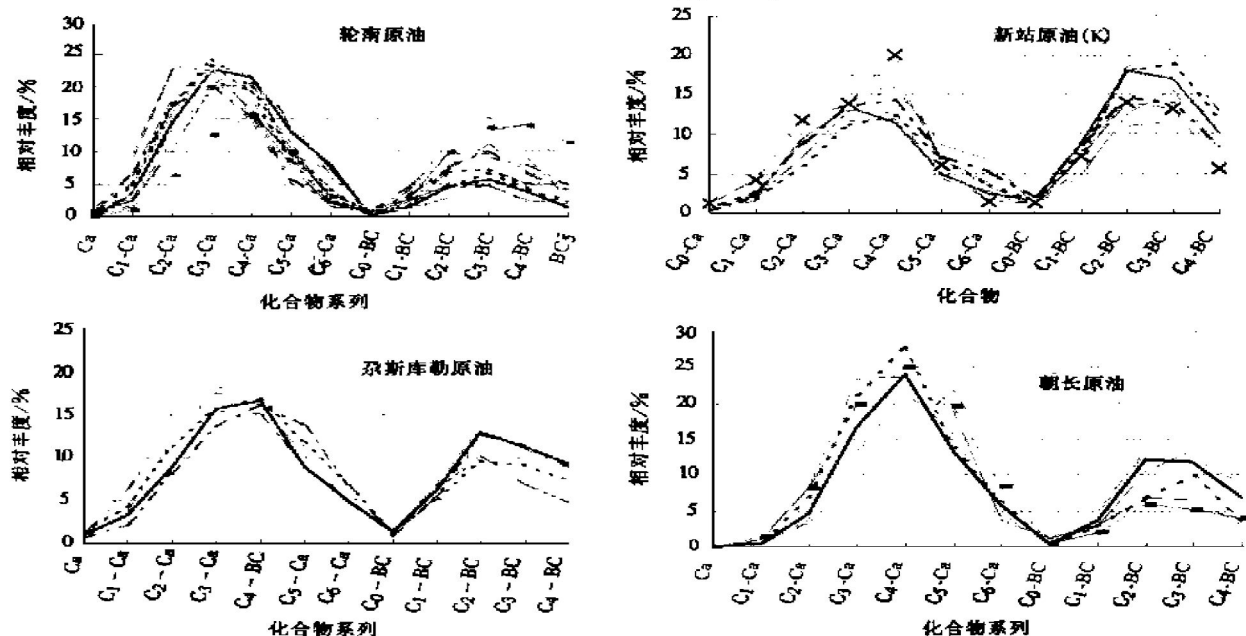


图3 咔唑、苯并咔唑同系物相对分布图

Fig. 3 Relative distribution of carbazole and benzocarbazole homologues

(Car-咔唑; BC-苯并咔唑; C₀—C₆烷基总碳数)

2.2 异构体的分布型式

2.2.1 咔唑系列

C₁-咔唑同分异构体系列包括1-, 3-, 2-和4-甲基咔唑共4个化合物,并且依次馏出,所有原油均以1-甲基咔唑为主(图4)。尕斯库勒8个原油、轮南21个原油的甲基咔唑系列相对分布型式相似,以1-甲基咔唑占绝对优势,4-甲基咔唑次之,3-甲基咔唑丰度最低为特征;新站15个原油中1-甲基咔唑相对丰度最高,其次为3-甲基咔唑。盐湖相、海相原油中甲基咔唑相对分布的相似性及其与淡水湖相原油分布型式的差异性指示甲基咔唑系列的相对分布型式可能与原油的成因类型有关。

C₂-咔唑同分异构体系列共有15个可以定性的C₂-咔唑化合物,按馏出顺序分别为1, 8-、1, 3-、1, 6-、1, 7-、1, 4-、1, 5-、2, 6-、2, 7-、2, 4-、2, 5-、2, 3-、3, 4-二甲基咔唑以及4-3-乙基咔唑(图1, 4),其中4-3-乙基咔唑分别与1, 4-、1, 5-二甲基咔唑共逸出。C₂-咔唑系列以二甲基取代为主,乙基取代的咔唑所占比例极低。原油中二甲基咔唑同系物分

布型式具有以下特征(图4): (1) 二甲基咔唑系列依次按氮官能团屏蔽异构体、半屏蔽异构体、暴露异构体馏出,表现出氮原子被烷基侧链遮蔽的异构体比暴露异构体有较短的保留时间。(2) 具有C-1位取代的化合物有6个,且相对丰度占绝对优势;具有C-2位取代的化合物有5个,相对丰度低于C-1位取代。原油中屏蔽异构体、半屏蔽异构体丰度一般相对高于暴露异构体。在15个C₂-咔唑系列单体化合物中有11个C-1及C-2位取代,推测C₂-咔唑分子结构中C-1和C-2位为主要的活性取代位。(3) 结构相似的异构体相邻馏出,如1, 6-与1, 7-; 1, 4-与1, 5-; 2, 6-与2, 7-二甲基咔唑,指示结构相似异构体化学性质相似。(4) 邻位取代的化合物2, 3-, 3, 4-二甲基咔唑丰度极低,可能指示邻位取代结构的相对不稳定性。(5) 所有原油中,1, 8-, 1, 5-取代位含量相对都较高;2, 6-取代位丰度总是低于2, 7-取代位;2, 7-、2, 4-、2, 5-、2, 3-二甲基咔唑丰度依次降低。

原油中C₂-咔唑同系物的异构体(乃至范围更广的吡咯类化合物)组成、相对含量可能与原始生

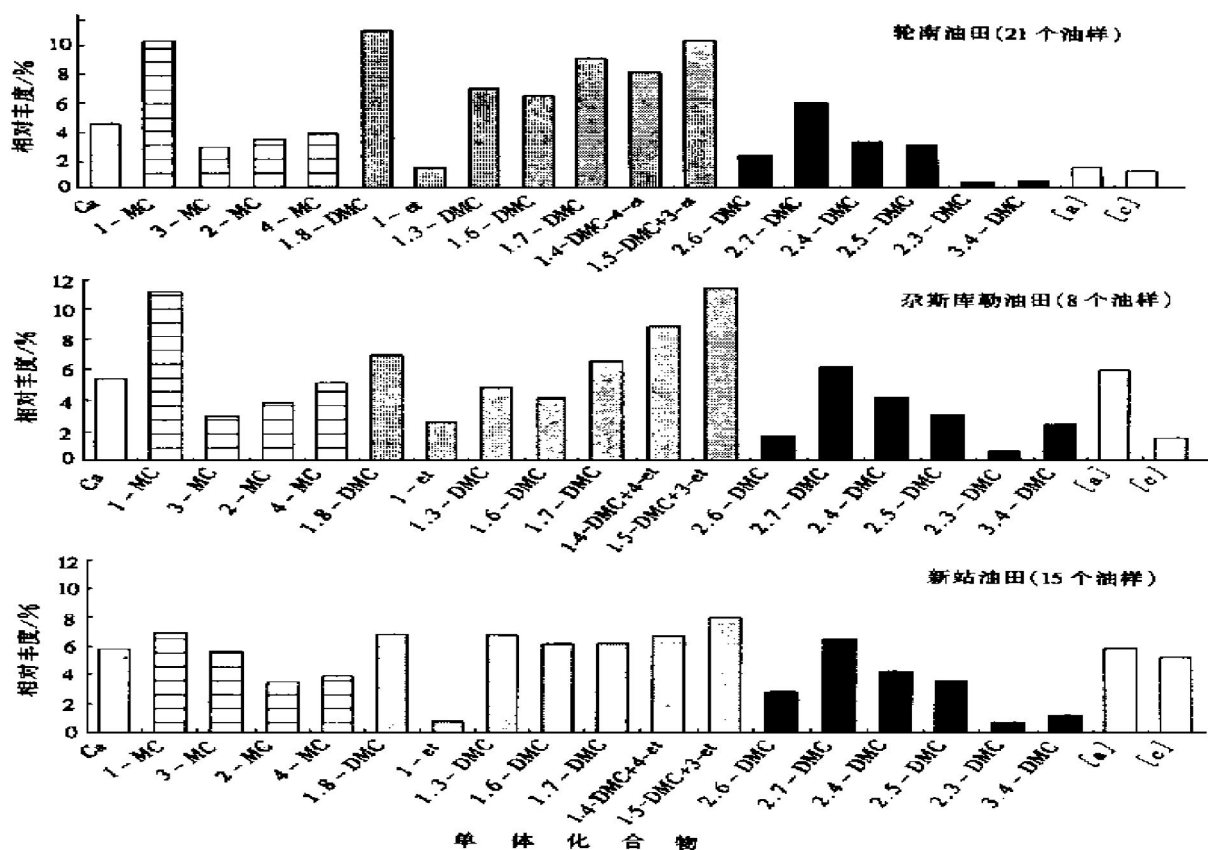
图4 可定性化合物相对分布图(主要为C₂吡唑)

Fig. 4 Relative distribution of qualitative compounds

(Ca—吡唑; MC—甲基吡唑; DMC—二甲基吡唑; et—乙基吡唑; [a]—苯并[a]吡唑; [c]—苯并[c]吡唑,下同)

物先质体性质、干酪根的降解机制(多数非烃可能来自干酪根的降解)及化合物的化学性质有关。吡咯类化合物特定的取代位推测是对干酪根原始结构的继承;干酪根的结构可能更多地与屏蔽型吡咯类化合物相关,不大可能是后期热演化过程中烷基取代位的重排转换或烷基化作用的结果。因吡唑及其苯并物这类芳香结构上的重排与烷基化需要非常苛刻的条件,如在实验条件下需要一定的光、热以及催化条件。吡咯类含氮化合物一经生成,基本是不可能发生烷基变位作用的。但已定取代位的链长可以有变,因热演化过程中脂链的断裂易于进行。原油中吡咯类化合物的异构体相对丰度一方面可能反映该结构在干酪根中的含量;另一方面也可能与化合物的化学稳定性有关。分解能低的化合物可能易于从干酪根中断裂生成。从空间效应角度,C₂-吡唑中的1,8及1,5等取代位异构体结构的稳定性不及某些非邻位取代异构体,优先从干酪根中断裂是可能的,因而在原油中表现为相对富集。此外,化合物的极性大小也是影响原油中异构体相对丰度的重要因素,这主要与油气运移过程中的分馏效应有关。

Smirnov 等^[7]用¹H NMR 光谱研究了 Samotlor 原油中的烷基吡唑,发现原油中1-和1,8-取代位的甲基吡唑异构体丰度最高,约占甲基官能团取代位的50%,但仅有小于30%的乙基和小于20%的nC₃⁺烷基官能团分布在C-1及C-8位;缺少3个或更多个邻位取代的甲基官能团和4,5位同时取代的化合物。非甲基取代物的分布具有另一种特征,因链长而异。还发现C₃⁺-取代的化合物(正丙基、正丁基和nC₅⁺) 在 Samotlor 原油中占C₁-C₅-吡唑馏出物的0~1/8。本文所述原油样的分布特征与 Samotlor 原油样有类似之处。Smirnov 等^[7]对有关异构体也作了定量计算,取代偏差参数结果表明C-1及C-8位是甲基官能团的优先取代位,乙基官能团的取代位具有任意性,长侧链nC₃⁺的优先取代位似乎是C-2和/或C-3位。以上发现与实际原油中吡咯类含氮化合物的分布型式吻合,可能指示吡咯类化合物的烷基取代位优先且局限于某些特定的位置,这对探讨吡咯类化合物的成因有一定的指导意义。

目前还未能逐一定性出C₃-取代以上的较高分子量吡唑系列。对C₃-吡唑系列主要化合物的相对

分布型式所作的分析表明,相同地区原油中的 C_3 -咔唑异构体相对分布型式极为相似,且不同地区原油间的变化也较小。与 C_1 -和 C_2 -咔唑相比, C_3 -咔唑较为稳定,在同类样品间分异极小。从 C_3 -咔唑的相对分布型式推测随着烷基取代总数的增加,吡咯类化合物的稳定性可能增加。推测较高分子量化合物所隐藏的结构与地球化学信息要多于低分子量同系物,因更接近于干酪根的原始结构。这对讨论吡咯类化合物的形成机制、在地质体中的循环演化过程及其生物先质体特性极有意义。从质量色谱图来看,不同类型原油高分子量咔唑系列分布范围与峰型大致相同,可能反映共同的成因机制。

2.2.2 苯并咔唑系列

C_6 -苯并咔唑同分异构体系列共有 3 个无侧链取代的苯并咔唑:苯并[a]咔唑、苯并[b]咔唑、苯并[c]咔唑(图 1)。所有原油都以带角的苯并[a]咔唑、苯并[c]咔唑结构为主,且苯并[a]咔唑丰度普遍高于苯并[c]咔唑,线性排布的苯并[b]咔唑仅在少数原油中可检测。对于这一点,其他研究人员也有类似的发现^[8]。这种分布规律可能反映原始生物先质体中角状的苯并[a]、[c]咔唑结构的含量高于线状的苯并[b]咔唑。自然界中带角结构相对于线状结构普遍具有优先选择性,例如甾醇类。此外,也可能反映苯并[a]、[c]咔唑的结构稳定性高于苯并[b]咔唑。在所分析原油中,轮南海相原油中苯并[a]、[c]咔唑相对含量远低于尕斯库勒盐湖相原油、新站陆相原油;新站陆相原油中无侧链取代苯并咔唑的相对含量与大多数可定性化合物相当(图 4)。该区大多数油样中可定性检测到二苯并咔唑系列,并且普遍检测到苯并[b]咔唑。苯并[a]、[b]、[c]咔唑的相对丰度及分布型式可能与特定原始沉积环境下的生物母质有关,结合烷基苯并咔唑、二苯并咔唑系列的相对含量,推测陆相原油比海相原油相对富集芳构化程度高的异构体。因其较高的聚合芳香度,在正常油藏温度下,3 个无侧链取代苯并咔唑异构体不可能发生苯环结构变化,芳香碳键的断裂需要的分解能大于 2 000 kJ/mol。在热演化过程中,烷基苯并咔唑可发生脱烷基化作用,先生成短链取代物,后生成甲基链取代物,在热演化的后期阶段,甲基键可断裂生成取代芳核及甲烷气。

不同原油中 C_1 - C_5 -苯并咔唑分布范围相

同、峰型相似。随着碳数增加,同系物异构体数目增多。不同原油间苯并咔唑系列的分布有一定的变化,其变化规律有待进一步研究。

3 结论

(1) 原油中吡咯类化合物一般包括 C_0 - C_7 咔唑、 C_0 - C_6 -苯并咔唑、 C_0 - C_6 -二苯并咔唑三大系列,以前两大系列为主,三大化合物系列相对丰度各自呈正态峰分布;不同类型原油中吡咯类化合物的总体面貌相似,具有相同的化合物种类与相似的相对强度。

(2) 原油中吡咯类化合物的取代位可能优先且局限于某些特定的取代位。

(3) 不同类型原油中吡咯类化合物相对分布稍有差异,这与原油的成因类型及某些后生作用,如油气运移、热成熟作用等有关。

参 考 文 献

- 1 Bowler B F, Larter S R, Clegg H, et al. Dimethylcarbazoles in crude oils: comment on "liquid chromatographic separation schemes for pyrrole and pyridine nitrogen aromatic heterocycle fractions from crude oils suitable for rapid characterization of geochemical samples" [J]. *Analyt Chem*, 1997, 69: 3 128~ 3 129
- 2 Li M, Larter S R, Stoddart D, et al. Practical liquid chromatographic separation schemes for pyrrolic and pyridinic nitrogen aromatic heterocycle fractions from crude oils suitable for rapid characterisation of geochemical samples[J]. *Analyt Chem*, 1992, 64: 1 337~ 1 344
- 3 Li M, Larer, S R, Stoddart D, et al. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration - Derivation of migration related geochemical parameters[A]. In: Cubitt J M, England W A, eds. *The Geochemistry of Reservoirs*[C]. Geological Society Special Publication, 1995, 86: 103~ 123
- 4 Dorbon M, Schmitter J M, Garrigues P, et al. Distribution of carbazole derivatives in petroleum[J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 7: 111~ 120
- 5 Frolov E B. HPLC fractionation of petroleum carbazoles[A]. In: Grimalt J O, Dorronsoro C. eds. *Organic geochemistry: development and applications to energy, climate, environment and human history*[C]. Donostia-San Sebastian: European Associations of Organic Geochemists. 1995. 794 ~ 795
- 6 Chen M. Response of pyrrolic and phenolic compounds to petroleum migration and in-reservoir processes[M]. Tyne, U K: Thesis University of Newcastle upon Tyne U. K. 1995, 46~ 121
- 7 Smirnov M B, Frolov E B. A study of petroleum alkylcarbazoles using 1H NMR spectroscopy[J]. *Org Geochem*, 1997, 26: 33~ 42
- 8 Snyder L R, Buell B E. Nitrogen and oxygen compound types in petroleum: a general separation scheme[J]. *Analytical Chemistry*, 1968, 40: 1 295~ 1 302

(下转第 132 页)

越粗,在孔隙间形成的喉道就越大,渗透率也越高。颗粒分选对孔隙度和渗透率均有影响,但它对渗透率的影响大于对孔隙度的影响。颗粒的圆度和分布尖度对孔隙度和渗透率影响较小。颗粒成分对孔隙度和渗透率无影响。

(4) 压实作用对孔隙度和渗透率都有影响,它对渗透率的影响大于对孔隙度的影响。

上述结论与我们的定性分析结果和本区的实际情况十分吻合,也符合石油地质的有关理论,说明该方法有一定的优越性和实用性。

3 结论

多因素偏相关分析与多因素逐步回归相结合的方法在砂岩储层物性影响因素定量分析中,与常规多因素简单相关分析及其类似的其他方法相比,

不失为较为有效的方法,它能够在错综复杂关系的多因素中把握事物的本质,区别哪些是主要因素,哪些是次要因素,而且能对各因素进行定量排序。

参与本文研究工作的还有新疆石油管理局研究院薛新克、李新兵、王建等高级工程师,西南石油学院颜其彬教授、张帆副教授,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 钟大康. 冀中廊固凹陷下第三系砂岩储层物性影响因素[J]. 天然气工业, 1993, 13(6): 27~30
- 2 钟大康, 陈景山, 林维澄. 新开地区油气储层物性影响因素评价[J]. 西南石油学院学报, 1998, 20(1): 21~24
- 3 张万选, 张厚福. 石油地质学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1992. 108~114
- 4 成都地质学院数学地质编写组. 概率论与数理统计[M]. 北京: 地质出版社, 1981. 216~231

QUANTITATIVE ANALYSIS METHOD OF FACTORS AFFECTING PHYSICAL PROPERTIES FOR SANDSTONE RESERVOIRS

Zhong Dakang¹, Zhang Chongjun², Wen Yingchu³

(1. Petroleum University, Beijing; 2. Oil Recovery Plant, Huabei Oilfields Baxian, Hebei; 3. Sichuan Petroleum Administration, Chengdu, Sichuan)

Abstract: The partial correlation analysis of multiple factors combined with multiple regression is used to find the essence of the problem, and seriate the factors. This paper introduces the basic concepts and analysis steps of this method through the case study of Jurassic sandstone reservoirs in Fubei Slope of east Junggar Basin, and discusses the primary and secondary factors influencing sandstone reservoirs' physical properties in this area. The results coincide with the actual state.

Key Words: sandstone; physical properties; influencing factor; quantitative analysis; method

(上接第122页)

DISTRIBUTION PATTERN OF PYRROLIC NITROGEN COMPOUND IN CRUDE OILS

Li Sumei^{1,2}, Zhang Aiyun², Wang Tieguan¹

(1. Petroleum University, Beijing; 2. China University of Geosciences, Beijing)

Abstract: Test results of different types of crude oils show that pyrrolic compounds such as carbazole, benzocarbazole and dibenzocarbazole are found, and the first two types are predominant. The relative abundance of the homologues of these two types show normal distribution, which is closely related to source material types and the effect of oil and gas migration and thermal maturation. The crude oil that was mainly derived from high plant contains relatively more alkylbenzocarbazole and dibenzocarbazole: the increase of oil and gas migration distance could result in the enrichment of carbazole series; the increase of maturity could increase the enrichment of low molecular weight compounds. The pyrrolic compounds have various isomers, this might be related to different mother materials of kerogen.

Key Words: crude oil; pyrrolic compound; isomer; distribution pattern