

泌阳凹陷干酪根的挥发性裂解产物

童育英 贾凤英 王丽霞*

(石油工业部石油勘探开发科学研究院)

一、干酪根热解产物的获得

样品来自泌阳凹陷渐新统核桃园组二段和三段深灰色和灰色泥岩,此外还采了长庆油田下侏罗统延安组的一个黑色泥质岩样作对比样品(表1)。

表1 岩心样品基本数据

编号	井号	地区	井深 (米)	层位	干酪 根 类型	岩 性	S_1/S_2	C_p/C_{OT} (%)	T_{max}	H/C	O/C
B-1	泌80	泌阳	1859— 1661	二—二段中 部	I	深灰色泥岩	50.28	70	433	1.45	0.15
B-2	下14—114	泌阳	978— 987	二—二段中 部	I	深灰色泥岩	19.04	41	430	1.50	0.33
B-3	下找14	泌阳	1117— 1117.25	二—二段 上部	I	浅灰色深灰色 泥岩	9.78	30	434	1.16	0.29
B-4	泌80	泌阳	2167.57 2169.85	三—三段上 部	I	深灰色泥岩	4.07	22	437	1.04	0.19
E-5	岭11	长庆	980	延安组七 段	II	黑色泥岩	3.41	10.16	441	0.62	0.08

C_p —有效碳(即能生油的有机碳), C_{OT} —总有机碳, S_1/S_2 —类型指数, T_{max} —最高热解温度。

把岩样粉碎后,混合均匀,用真空干燥瓶使之干燥,再用有机溶剂抽提,把可溶组分分离出去,然后用盐酸和氢氟酸的混合液进行处理,并在比重为2.1的溴化锌水溶液中进行浮选。取悬浮部分用水清洗,再用有机溶剂抽提并使之干燥,从而得到干酪根试样。

取15mg干酪根,装入样品管。把样品管挂在热解炉的钩上,并把冷阱浸入液态氮中。两分钟后将样品快速升温到300°C,随即在10分钟内从300°C升到500°C,再保持恒温10分钟,然后撤去冷阱外液氮而代之以350°C的加热套,加热2分钟后,模拟色谱进样,进行色谱-质谱测定。

二、干酪根热解产物的鉴定

在上述实验条件下,干酪根热解所产生的化合物最初都进入冷阱U形管中,在样品

*参加实验的还有姜乃煜、赵聚、沈晓明。干酪根样品由安昭宜、王国建制备。

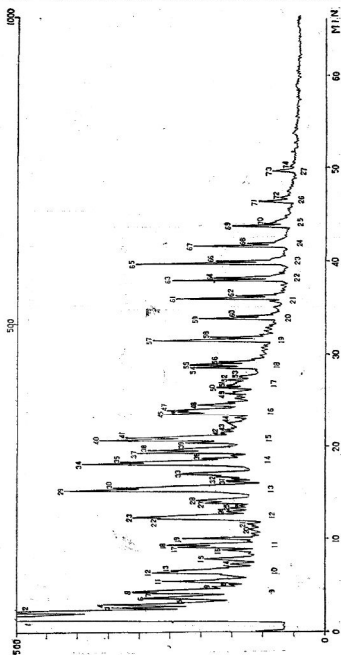


图1 沈阳阳路(B-3样品)干酪根裂解—色谱—质谱图

管中剩下的是干酪根残渣。在U形管中冷凝的裂解产物,一部分加热至350℃也不再挥发,而另一部分则在350℃挥发并进入色谱-质谱仪,得到鉴定。本文所称“热解产物”,仅指这部分挥发性产物。

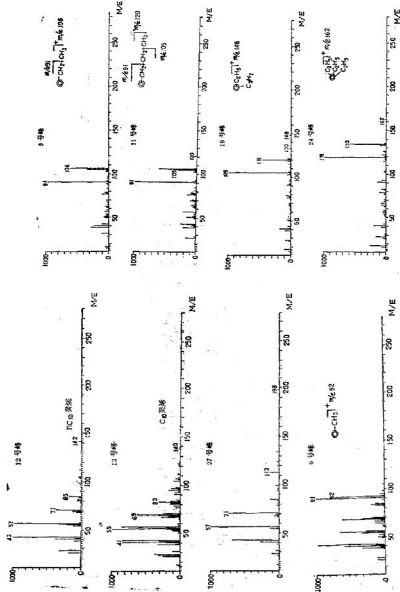


图2-a 干酪根裂解产物质谱图

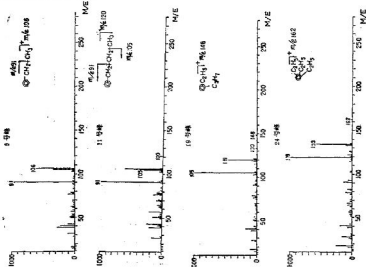


图2-b 干酪根裂解产物质谱图

表2 涪阳凹陷B-3样品干酪根裂解产物各峰的确证

峰号	化合物	分子量	峰号	化合物	分子量
1	二氧化碳等气体及烃类		34	正十四烷	198
2	C ₄ —C ₆ 烃类		35	十四烷-1	196
3	辛烷	114	36	异十五烷	210
4	辛烷-1	112	37	异十六烷	228
5	苯	78	38	C ₈ -苯	190
6	甲苯	92	39	烷基萘	173
7	壬烷	128	40	正十五烷	212
8	壬烷-1	126	41	十五烷-1	210
9	乙基苯	106	42	二甲苯	156
10	未知		43	未知	
11	丙基苯	120	44	丙基-苯	170
12	癸烷	142	45	正十六烷	226
13	癸烷-1	140	46	十六烷-1	224
14	苯酚	94	47	甲基-乙基苯	170
15	四甲基苯	134	48	C ₉ -苯	204
16	甲基丙基苯	134	49	异十八烷	254
17	正十一烷	156	50	正十七烷	240
18	十一烷-1	154	51	十七烷-1	238
19	乙基丙基苯	148	52	烷酸-1	266
20	苯甲酚	108	53	烷酸-2	266
21	萘	128	54	异二十烷(植烷)	282
22	正十二烷	170	55	正十八烷	254
23	十二烷-1	168	56	十八烷-1	252
24	三乙基苯	162	57	正十九烷	268
25	丙基-苯酚	136	58	十九烷-1	268
26	甲基萘	142	59	正二十烷	282
27	异十四烷	198	60	二十烷-1	280
28	二乙基丙基苯	176	61	正二十一烷	296
29	正十三烷	184	62	二十一烷-1	294
30	十三烷-1	182	63	正二十二烷	310
31	丁基-苯酚	150	64	二十二烷-1	308
32	C ₉ -苯	176	65	正二十三烷	324
33	异十五烷	212	66	二十三烷-1	322

续表 2

67	正二十四烷	338	71	正二十六烷	366
68	二十四烷-1	336	72	二十六烷-1	364
69	正二十五烷	352	73	正二十七烷	380
70	二十五烷-1	350	74	二十七烷-1	378

三、不同类型干酪根裂解产物的比较

图 3 是不同类型干酪根裂解产物的再现离子色谱图。该图显示 3 种类型干酪根裂解产物均具双峰型分布这一共同特征(如图中虚线所示)。C₇ 以前的烃类混在裂解产生的其他气体中(出现在 1 号峰和 2 号峰中), 未被分离出来。从 C₇ 到 C₁₈ 的峰群分布组成了第一个峰型, 而 C₁₉ 之后(可见到 C₂₇) 的峰群分布恰好又是一个峰型。产物主要是正构烷烃和正构烯烃, 而且二者总是成对地出现。

不同类型干酪根裂解产物的区别主要显示在 C₁₉ 以前峰群的组成。由图 3 可见, I 型干酪根(B-1) C₁₉ 之前的裂解产物以正构烷烃和正构烯烃同系物对的峰占优势(77.9%), 烷基苯、萘、酚类占很次要的地位(20.3%)。而 II 型干酪根(E-5) C₁₉ 以前的产物不是以正构烷烃和正构烯烃同系物对的峰占优势(48.2%), 而是以芳烃和酚类及其他含氧化合物之和占主要地位(50.7%)。I 型干酪根(B-3) 的参数介于 I 型和 II 型之间, 正构烷烃和正构烯烃之和占 74.9%, 芳烃和酚类之和占 23.5%。

表 3 不同类型干酪根裂解产物的参数比较

样品	井号	类型	参数 1	参数 2	参数 3	参数 4	参数 5	参数 6
B-1	泌 80 井	I	77.9	20.3	13.6	6.7	56.4	38
B-3	下流 14 井	II	74.9	23.5	20.3	3.2	49.1	32
E-5	岭 11 井	II	48.2	50.7	25.9	24.8	39.9	47.3

参数 1—C₁₉ 以前(正构烷烃+正构烯烃)/C₁₉以前产物各峰总和

参数 2—C₁₉ 以前(芳烃+酚类及其他含氧化合物)/C₁₉以前产物各峰总和

参数 3—C₁₉以前芳烃/C₁₉以前产物各峰总和

参数 4—C₁₉以前酚类及其他含氧化合物/C₁₉以前产物各峰总和

参数 5—(C₉—C₁₈)(正构烷+正构烯)/裂解产物各峰总和

参数 6—(C₁₉—C₂₇)(正构烷+正构烯)/裂解产物各峰总和

表 3 表明, I 型干酪根 B-1 产物中以 C₉—C₁₈ 短链烃占优势, II 型干酪根 E-5 以 C₁₉—C₂₇ 长链烃占优势, I 型干酪根则介于二者之间。

由图 3 和表 3 参数 4 可以明显看出, E-5 热解产物中富含酚类及含氧化合物, 是 B-1 和 B-3 的 4—7 倍。酚类化合物如此丰富, 可能是由于样品来自煤系地层, 母质为陆生植物。B-1 样品取自泌阳凹陷赵凹地区较深水湖相核二段沉积岩, 地层中有较多的淡水藻——盘星藻(*Pediastrum*), 还有典型淡水鲤科鱼类化石, 其干酪根主要起源于藻类

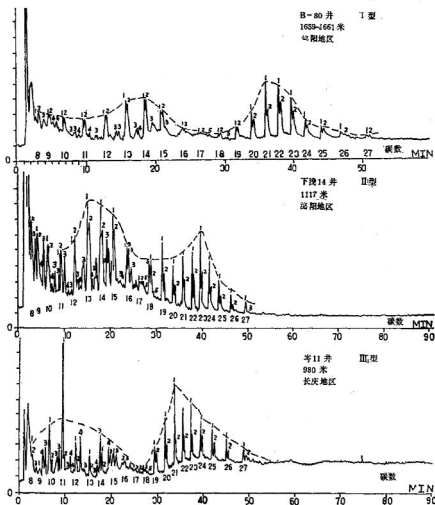


图3 不同类型干酪根热解产物的 RIC 图

1—正构烷烃, 2—正构烯烃, 3—芳烃, 4—含氧化合物, 苯酚系列化合物, 5—异戊二烯类化合物

等水生生物, 富含脂族结构, 所以能产出较多的脂肪烃。而B-5取自鄂尔多斯盆地地下侏罗统延安组浅湖沼泽相含煤沉积, 高等植物是主要的母源物质, 故产物中芳烃和酚类化合物占优势。II型干酪根B-3, 取自泌阳凹陷下二门地区以浅湖相为主的沉积, 沉积物中有机质很大部分来自水生藻类, 也有较多的陆生植物输入, 因此, 参数1和2均处于I型和II型干酪根之间。

四、结 论

不同类型干酪根的裂解产物中 C_{10} 以前的化合物有以下特点: (1) I 型干酪根主要是正构烷烃和正构烯烃; (2) II 型干酪根主要是芳烃和酚类及其他含氧化合物; (3) III 型干酪根则介于二者之间。

致谢: 本文在成稿过程中得到了黄第藩、李晋超、张大江等同志的热情帮助, 在试验(色谱进样, 干酪根制备)过程中葛修丽、安绍宣、邵立言等同志给了许多帮助, 在此一并致以衷心感谢!

(收稿日期 1994年7月9日)

参 考 文 献

- [1] D. van de Meent et al., 1989, Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas Chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol.44, P.999-1013.
- [2] 张大江等, 1984, 油页岩和低阶煤干酪根裂解产物的组成及其地质意义, *石油实验地质*, 第6卷, 第1期。

VOLATILE PYROLYTIC PRODUCTS OF KEROGEN IN BIYANG DEPRESSION

Tong Yuying Jia Fengying Wang Lixia

(Scientific Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing)

Abstract

350°C-volatile pyrolytic products, obtained from Oligocene kerogen of Biyang depression, Nanxiang Basin, are identified with PY-GC/MS. It is shown clearly that the compounds before C_{10} within the products yielded from type-I kerogen are mainly N-alkane and N-alkene, aromatic hydrocarbon and phenolic products are yielded from type-II kerogen, whereas products yielded from type-III are between those of type-I and type-II.