

应用高分辨率质谱分析苏丹高酸值原油成因*

程顶胜¹ 窦立荣² 万仑坤¹ 史权³

CHENG DingSheng¹, DOU LiRong², WAN LunKun¹ and SHI Quan³

1. 中国石油勘探开发研究院,北京 100083

2. 中国石油天然气勘探开发公司,北京 100034

3. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室,北京 102200

1. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Petrochina, Beijing 100083, China

2. China National Oil and Gas Exploration and Development Corporation, CNPC, Beijing 100034, China

3. China University of Petroleum, Beijing 102200, China

2009-06-04 收稿,2010-02-20 改回.

Cheng DS, Dou LR, Wan LK and Shi Q. 2010. Formation mechanism analysis of Sudan high acidity oils by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Acta Petrologica Sinica*, 26(4):1303–1312

Abstract Crude oils produced from the Muglad and Melut basins, which are hydrocarbon-rich basins in Sudan, even in the Central-West African Shear Zone (CASZ), display unusually high total acid number values (TAN, up to 16 mg KOH/g oil) with high wax content and asphaltene. In order to probe the formation mechanism of Sudan high TAN oils, the authors picked up 18 oils with different TANs to analyze the composition of organic acids of crude oil by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. The research results indicated that the organic acid is consisted mainly of naphthenic acid which relative molecular weight increased gradually with the increment of biodegradation degree. The naphthenic acid of high TAN oils is consisted mainly of mono-cyclic, bi-cyclic, tri-cyclic naphthenic acid. The key reason for forming high TAN oils is only biodegradation.

Key words Sudan; Muglad and Melut basins; High TAN oils; ESI FT-ICR MS; Biodegradation

摘要 苏丹 Muglad 和 Melut 盆地是苏丹乃至整个中、西非剪切带最富含油气的盆地,所发现的原油主要为中质油(重度为 20°~34°API),其次为重质油(重度小于 20°API),普遍高含沥青质、高含蜡、高酸值、低含硫。为了探讨高酸值原油的成因,选择了苏丹地区 18 个不同酸值的原油样品,尝试高分辨率质谱分析上述原油有机酸的组成。结果表明,高酸值原油的有机酸主要由环烷酸组成;环烷酸的平均相对分子质量随降解作用程度增加而增大,分子碳原子数分布范围变宽;环烷酸以一环、二环、三环环烷酸为主。生物降解作用是形成高酸值原油的主要原因。

关键词 苏丹;Muglad 和 Melut 盆地;高酸值原油;高分辨率质谱;生物降解作用

中图法分类号 P618.13

1 引言

石油中含有硫、氮、氧等杂原子的化合物含量一般很低,但却对加工工艺和产品质量产生很大影响。长期以来,杂原子化合物,尤其是大分子杂原子化合物组成一直是石油地球化学研究的重点和难点,虽然应用多种物理、化学分离技术

和各种现代分析技术,但在较长时间内没有实质性进展。近年来,电喷雾技术(ESI)与傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)结合为重质油中的极性杂原子化合物分析带来突破性进展(Marshall and Rodgers, 2004; Rodgers *et al.*, 2005; 史权等, 2008a, b)。

Qian *et al.* (2001)使用负离子 ESI-FT-ICR-MS 从南美重质原油中鉴定出 3000 多种具有不同元素组成的酸性化合物,

* 本文受中国石油天然气集团公司国际合作项目(05D90101)资助。

第一作者简介:程顶胜,男,1966年生,博士,高工,从事油气地球化学研究,E-mail:chengdingsheng@cnpcint.com

表1 原油样品信息及物理性质

Table 1 Information of analyzed oil samples

盆地	井号	井深(m)	层位	总酸值 (mgKOH/g)	硫含量 (wt%)	含蜡量 (wt%)	重度 (20°C)	
Muglad	Fula NE-1	467 ~ 469	Aradeiba	7.63	0.1		14.9	
		536 ~ 544	Bentiu	10.2	0.11		17.2	
	Fula NE-3	1936.5 ~ 1939.5	Abu Gabra	0.15	0.04		36	
	Fula C-2	1233.5 ~ 1247.5	Aradeiba	7.76	0.11		19	
	Fula N-21	2361 ~ 2364.6	Abu Gabra	0.08	0.04		44	
	Suf-1	1500 ~ 1509	Bentiu	4.68			21.9	
		3290.5 ~ 3312	Abu Gabra	0.18			40	
	Kela N-1	1521 ~ 1525	Aradeiba	0.63			25.4	
	Anbar-1	1415 ~ 1430			1.44	0.06	29.97	30.2
		1445 ~ 1459	Yabus		2.28	0.07	30.67	28.4
2383 ~ 2402.5				0.13	0.05	18.9	32.7	
Gumry-1		2689.5 ~ 2704	Samma		0.21	0.04		
		2020 ~ 2023			0.49	0.11		
Melut		2030 ~ 2040			0.63	0.06		28
	Zarzor-1	2097.5 ~ 2100	Yabus	0.11	0.05		32	
	2175.4 ~ 2185.3			0.11	0.06		26.3	
	2127.2 ~ 2162.4			0.13	0.06		22	
	2205.2 ~ 2208.5	Samma		0.21	0.06			

发现石油酸中的杂原子含有 O_2 , O_3 , O_4 , O_2S , O_3S , O_4S 多种类型。Barrow *et al.* (2003) 在 FT-ICR-MS (BioApex II 9.4-T) 上使用纳升喷雾电离源分析两种原油, 结果表明 FT-ICR-MS 非常适合分析原油中环烷酸组成, 环烷酸分子通式 $C_nH_{2n+Z}O_2$ 中的 Z 值分布在 0 ~ -26 之间, 两种原油中环烷酸的组成类型、碳数分布存在明显差异。

Kim *et al.* (2005) 详细研究了六个相同油源具有不同生物降解程度的原油, 不同类型化合物元素组成信息为选择性生物降解作用提供了证据, 中度和重度生物降解原油 NSO 杂环化合物烷基侧链消失, 轻微降解原油中 O_1 , O_3 及 $SO_{3,9}$ 等原子组化合物相对含量低。生物降解早期阶段藿烷酸类对应的五环环烷酸增加, 一环环烷酸降解初期富集, 随后逐渐降低, 2~4 环环烷酸是进一步降解作用的主要产物。脂肪酸和 2~4 环环烷酸的比值可以作为一个新的地球化学参数来定义原油的生物降解程度, Hughey *et al.* (2007) 引用这一参数分析了在地表土壤和油藏环境的降解原油, 说明该参数数值大小基本能够反映原油遭受生物降解的程度。

本文通过 ESI FT-ICR MS 技术研究苏丹高酸值原油中石油酸及非碱性氮化物组成特征, 结合地质、地球化学信息分析高酸值原油成因机理。

2 实验样品和方法

2.1 样品

苏丹 Muglad 和 Melut 盆地分别位于中非剪切带中、东部南侧, 均是在中非剪切带斜向张裂作用诱导下发育起来的

中-新生代陆内裂谷盆地, 其形成及演化与非洲板块、特别是中西非剪切带的演化密切相关(童晓光等, 2004; 窦立荣等, 2006)。同时, 两盆地也是苏丹乃至整个中、西非剪切带最富含油气的盆地, 所发现原油主要为中质油(重度为 $20^\circ \sim 34^\circ$ API), 其次为重质油(重度小于 20° API), 普遍高含沥青质、高含蜡、高酸值、低含硫(窦立荣等, 2006; Dou *et al.*, 2008)。为了探讨高酸值原油的成因, 选择了 18 个不同酸值、分别来自苏丹 Muglad 和 Melut 盆地不同地质层位的原油样品, 进行 ESI FT-ICR MS 分析, 样品信息见表 1。

2.2 实验条件

样品制备: 约 10g 原油溶于 1mL 甲苯中, 取其中 25 μ L 用甲苯/甲醇(1:1/V) 混合溶液稀释至 1mL, 加入 15 μ L 28% 氢氧化铵, 轻轻振荡使其混合均匀。

ESI FT-ICR MS 分析: 使用仪器为 Bruker 公司 Apex IV 型 FT-ICR MS, 磁场强度 7.0T; ESI 源, 负离子模式, 极化电压 4500V, 毛细管出口电压 160V, 进样速度 150 μ L/h; 激发能量 9 db, 采样频率 1s, 质量范围 200Da ~ 1200Da, 谱图叠加 128 次以提高信噪比。数据处理方法见文献(史权等, 2007, 2008a; 陆小泉等, 2008)。

3 结果与讨论

3.1 苏丹原油酸性化合物组成

通过 FT-ICR MS 实验分析苏丹原油样品, 鉴定出 7 种杂原子组成类型, 分别为 N、 N_1O_1 、 N_1O_2 、 O_1 、 O_2 、 O_3 和 O_4 (见表 2), 其

表2 苏丹原油石油酸组分杂原子类型相对丰度(wt%)

Table 2 The relative abundance of heteroatom type of organic acid in Sudan oils (wt%)

盆地	井名	深度(m)	层位	TAN	N ₁	NO	NO ₂	O	O ₂	O ₃	O ₄
Muglad	Fula NE-1	467 ~ 469	Aradeiba	7.63	7.42	0.10			79.53	0.92	12.04
	Fula NE-1	536 ~ 544	Bentiu	10.20	7.46				81.73		10.81
	Fula NE-3	1936.5 ~ 1939.5	Abu Gabra	0.15	38.32	5.74	1.50	2.06	41.52	3.81	7.06
	Fula C-2	1233.5 ~ 1247.5	Aradeiba	7.76	5.82	0.43			83.90	1.06	8.80
	Fula N-21	2361 ~ 2364.6	Abu Gabra	0.08	55.32	0.34		13.78	26.96	1.47	2.14
	Suf-1	1500 ~ 1509	Bentiu	4.68	6.27	0.18			93.22	0.33	
	Suf-1	3290.5 ~ 3312	Abu Gabra	0.18	43.13	0.57		22.49	32.78	1.02	
	Kela N-1	1521 ~ 1525	Aradeiba	0.63	60.43	1.55		6.96	30.47	0.60	
	Anbar-1	1415 ~ 1430.5		1.44	29.20	0.47		3.10	65.98	1.25	
	Anbar-1	1445 ~ 1459	Yabus	2.28	19.40	0.21			79.66	0.74	
Melut	Gumry-1	2383 ~ 2402.5		0.13	63.64			11.45	23.07	1.85	
	Gumry-1	2689.5 ~ 2704	Samma	0.21	68.29	1.72		11.49	16.01	2.50	
	Zarzor-1	2020 ~ 2023		0.49	43.26			1.60	53.89	1.26	
	Zarzor-1	2030 ~ 2040		0.63	35.77	7.00			61.44	1.96	
	Zarzor-1	2097.5 ~ 2100	Yabus	0.11	56.04	0.41		14.02	27.53		2.00
	Zarzor-1	2175.4 ~ 2185.3		0.11	57.89	0.80		12.23	26.35	2.72	
	Zarzor-1	2127.2 ~ 2162.4		0.13	67.30	0.67		14.02	14.47	3.54	
	Zarzor-1	2205.2 ~ 2208.5	Samma	0.21	57.18	1.31		8.79	22.61	10.11	

中 N₁ 和 O₂ 在所有样品中普遍存在且相对丰度较高,大多数原油中 N₁ 和 O₂ 之和占 80% 以上,但不同原油间化合物类型差异明显,以 O₂ 为例,其相对丰度分布在 14.47% ~ 93.22% 之间,即使类型丰度接近的原油,石油酸的分子缩合度和碳数分布也存在很大差异。O₂ 和 N₁ 类化合物包含较宽的分子缩合度范围,以 Z 值表示 O₂ 和 N₁ 类化合物缩合度分布的数据见表 3 和表 4。

O₂ 类化合物分子通式以 C_nH_{2n+z}O₂ 表示,其中 Z 值反映分子的缩合度,Z 值分布范围在 0 到 -34 之间,不同缩合度化合物相对丰度趋于正态分布,但每一种缩合度化合物的碳数分布规律并不一致。O₂ 类化合物在大多数原油中显示最强丰度,分子中含有两个氧原子的化合物可能为羧酸或二元醇,醚和酮在负离子 ESI 条件下难以电离,可以认为 O₂ 类化合物分子中至少含有 1 个羟基,由于二元醇的最小分子缩合度为 Z = -2,而实际样品中 Z 值最大为 0,可以推断 O₂ 类化合物以羧酸为主。

O₁ 类化合物在大部分样品中含量不高,鉴定出的 C_nH_{2n+z}O₁ 类化合物中 Z 值最大值一般为 -6,而这一缩合度正好与烷基酚类一致,而石油中普遍存在苯酚类化合物,说明 O₁ 类主要为酚类贡献。

O₃ 和 O₄ 类化合物在石油酸中含量一般较低,分子中含有 1 个羟基和 1 个羧基,或 2 个羧基,但在负离子 ESI 模式下 O₃ 和 O₄ 类化合物的鉴定需要考虑小分子 O₁ 和 O₂ 有两个 O₂ 之间的缔合所形成的电子倍体(Dimer),当样品浓度增大时,Dimer 形成的机率增加。

极轻微降解原油(包括 Muglad 盆地 FN-21 井、Kela N-1 井和 Suf-1 井(Abu Gabra 组)原油以及 Melut 盆地 Gumry-1

井和 Zarzor-1 井(深层)原油)以 N₁ 类化合物最丰富,次为 O₂ 类化合物;轻度降解原油(包括 Muglad 盆地 FNE-3 井(Abu Gabra 组)和 Melut 盆地 Zarzor-1 井(浅层)原油)以 O₂ 类化合物最丰富,同时含有较为丰富的 N₁ 类化合物;严重降解原油(包括 Muglad 盆地 FNE-1、Fula C-2 和 Suf-1 井(Bentiu 组)和 Melut 盆地 Anbar-1 井原油)以 O₂ 类化合物占绝对优势,同时含有较低含量的 N₁ 类化合物。

3.2 O₂ 类化合物的分布特征

O₂ 类化合物的相对丰度数据见表 3,缩合度 Z 值分布在 0 ~ -34 之间。不同样品间表现出不同分布特征,未降解原油均表现为脂肪酸(Z = 0)相对丰度最高,降解原油中 1 环环烷酸丰度最高,2 环环烷酸次之,再次为三环环烷酸和脂肪酸,其它多环环烷酸丰度随环数增加逐渐降低。只有 Anbar-1 降解原油例外,其 2 环环烷酸丰度最高,1 环环烷酸丰度次之,再次为三环环烷酸和脂肪酸。苏丹地区原油羧酸类化合物 Z 值分布主要集中在 0 ~ -20 之间,除 0 ~ -10(对应 0 ~ 5 环环烷酸)外,其它 Z 值对应化合物仍然占有一定比例。

不同盆地原油 O₂ 类化合物 Z 值分布还存在差异,Muglad 盆地原油 O₂ 类化合物 Z 值分布范围较宽,最大可达 -34,而 Melut 盆地 O₂ 类化合物 Z 值最大只有 -26,这可能与原油的原始母质组成的差异有关。

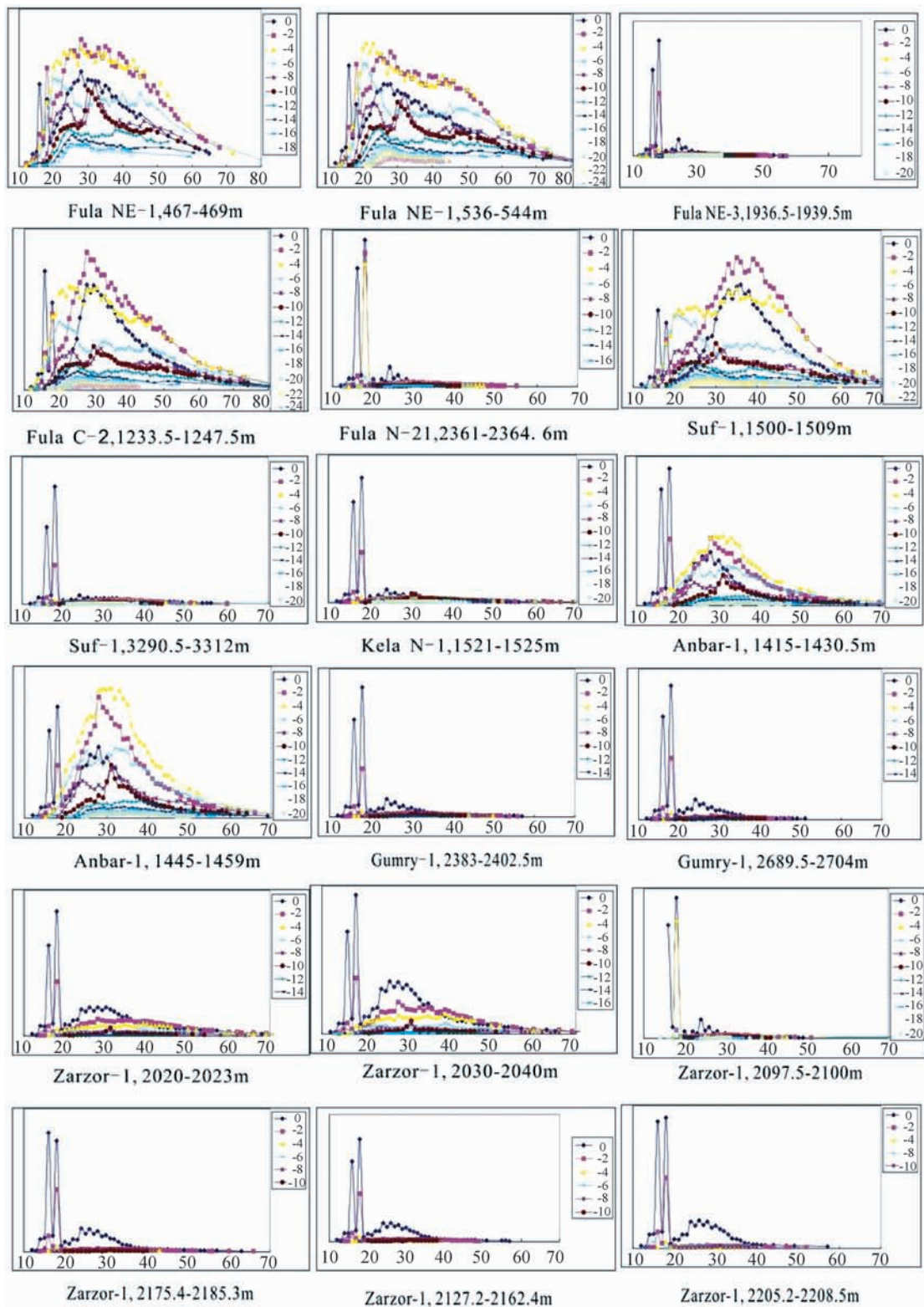
除了酸性化合物杂原子类型和缩合度分布数据,FT-ICR MS 分析结果还能提供某一缩合度化合物的碳数分布信息,苏丹地区原油 O₂ 类化合物碳数分布如图 1 所示。结合原油常规生物标志化合物分析,不难发现生物降解程度对羧酸类化合物组成的影响。轻微降解时脂肪酸仍占绝对优势,一

表3 O₂类化合物缩合度分布(wt%)Table 3 The degree of ring condensation distribution of O₂-compounds (wt%)

盆地	井名	深度(m)	TAN	0	-2	-4	-6	-8	-10	-12	-14	-16	-18	-20	-22	-24	-26	-28	-30	-32	-34	
Muglad	Fula NE-1	467~469	7.63	12.08	21.18	18.81	12.29	8.55	7.84	5.40	3.52	2.26	1.93	1.68	1.21	0.95	0.85	0.56	0.43	0.27	0.20	
	Fula NE-1	536~544	10.20	12.97	19.27	17.94	13.28	9.48	8.44	6.33	3.62	2.07	1.66	1.31	1.07	0.82	0.69	0.47	0.35	0.22		
	Fula NE-3	1936.5~1939.5	0.15	48.30	18.05	6.54	4.31	5.42	4.48	2.57	1.68	1.42	1.36	1.32	1.06	1.27	0.94	0.58	0.40	0.31		
	Fula C-2	1233.5~1247.5	7.76	16.06	22.18	20.15	12.59	7.97	7.33	5.37	2.43	1.67	1.33	1.01	0.72	0.54	0.42	0.19	0.03			
	Fula N-21	2361~2364.6	0.08	42.17	23.36	19.28	5.11	3.51	2.85	1.50	0.92	0.62	0.41	0.28								
	Suf-1	1500~1509	4.68	16.64	22.36	20.44	12.68	7.28	6.35	4.70	3.06	1.65	1.48	1.31	0.72	0.63	0.39	0.21	0.10			
	Suf-1	3290.5~3312	0.18	44.42	17.16	10.21	7.23	6.30	4.90	3.02	1.86	1.54	1.24	1.02	0.57	0.53						
	Kela N-1	1521~1525	0.63	32.59	15.10	12.36	11.26	10.07	7.24	4.39	2.71	1.77	1.41	0.92	0.20							
	Anbar-1	1415~1430.5	1.44	17.41	19.73	22.41	15.28	8.50	6.24	3.89	2.34	1.52	0.99	0.79	0.50	0.38						
	Anbar-1	1445~1459	2.28	12.32	19.91	25.56	16.19	8.68	6.40	4.00	2.47	1.54	0.98	0.88	0.46	0.39	0.22					
Melut	Gummy-1	2383~2402.5	0.13	50.51	17.36	9.57	5.48	8.78	4.33	2.26	0.74	0.64	0.32									
	Gummy-1	2689.5~2704	0.21	57.62	17.64	5.69	3.24	7.28	3.71	1.89	0.85	0.96	0.46	0.66								
	Zarzor-1	2020~2023	0.49	40.92	25.38	15.41	7.60	5.35	3.38	1.41	0.38	0.16										
	Zarzor-1	2030~2040	0.63	39.73	24.81	16.52	7.82	5.29	3.26	1.39	0.62	0.33	0.13	0.09								
	Zarzor-1	2097.5~2100	0.11	48.86	9.01	23.13	6.36	3.82	3.57	2.23	1.20	0.71	0.60	0.50								
	Zarzor-1	2175.4~2185.3	0.11	64.66	18.97	4.68	2.04	6.11	2.52	0.92				0.10								
	Zarzor-1	2127.2~2162.4	0.13	65.62	17.46	4.05	1.38	7.53	2.94	1.02												
	Zarzor-1	2205.2~2208.5	0.21	70.19	16.72	3.22	5.98	2.84	1.04													

表4 N₁类化合物缩合度分布(wt%)Table 4 The degree of ring condensation distribution of N₁-compounds (wt%)

盆地	井名	深度(m)	TAN	-15	-17	-19	-21	-23	-25	-27	-29	-31	-33	-35	-37	-39	-41	-43	
Muglad	Fula NE-1	467~469	7.63	3.31	4.13	2.50	16.43	12.67	7.18	25.33	9.29	6.62	7.94	2.76	1.84				
	Fula NE-1	536~544	10.20	3.07	4.12	2.09	20.69	12.42	6.15	27.75	8.06	5.62	6.82	1.89	1.30				
	Fula NE-3	1936.5~1939.5	0.15	20.75	12.41	6.54	21.12	10.31	5.62	10.88	5.10	3.16	2.96	1.15					
	Fula C-2	1233.5~1247.5	7.76	6.33	4.73	27.57	7.67	5.54	28.65	7.45	4.03	6.53	1.52						
	Fula N-21	2361~2364.6	0.08	15.97	11.06	5.96	19.06	11.79	7.31	10.86	5.81	4.29	3.65	1.89	1.41	0.94			
	Suf-1	1500~1509	4.68	5.19	6.55	3.62	22.70	13.83	6.80	20.42	8.37	4.72	5.80	2.00					
	Suf-1	3290.5~3312	0.18	19.81	10.47	4.84	21.09	11.33	6.10	10.37	5.70	3.40	3.56	1.70	1.04	0.59	1.96	1.02	0.90
	Kela N-1	1521~1525	0.63	7.67	7.06	5.55	14.95	11.30	8.35	14.61	7.74	6.42	6.64	3.13	2.69	1.96	1.02	0.90	
	Anbar-1	1415~1430.5	1.44	13.42	8.23	6.18	19.71	11.42	8.14	13.09	6.34	4.67	4.47	2.21	1.36	0.77			
	Anbar-1	1445~1459	2.28	10.68	6.97	4.56	21.33	11.14	8.48	14.82	7.47	5.41	4.82	2.44	1.35	0.53			
Melut	Gummy-1	2383~2402.5	0.13	18.96	8.90	5.76	20.84	10.25	7.26	11.04	5.20	4.11	3.70	1.75	1.41	0.81			
	Gummy-1	2689.5~2704	0.21	18.44	9.38	6.60	19.95	10.37	6.93	10.66	5.36	4.12	3.65	1.74	1.38	0.88	0.38	0.15	
	Zarzor-1	2020~2023	0.49	18.71	8.98	6.46	20.48	9.86	7.03	10.72	5.66	4.41	3.61	2.11	1.34	0.63			
	Zarzor-1	2030~2040	0.63	17.87	7.98	6.08	20.92	9.60	7.11	11.32	5.90	4.29	4.25	2.06	1.42	0.83	0.37		
	Zarzor-1	2097.5~2100	0.11	18.01	10.51	4.43	19.54	11.30	7.23	10.49	6.56	4.16	3.40	1.86	1.54	0.97			
	Zarzor-1	2175.4~2185.3	0.11	25.61	9.94	4.69	23.61	9.82	5.32	9.39	4.06	3.09	2.58	1.20	0.70				
	Zarzor-1	2127.2~2162.4	0.13	24.72	10.34	4.78	22.19	9.74	5.57	9.68	4.22	3.06	2.79	1.41	0.98	0.52			
	Zarzor-1	2205.2~2208.5	0.21	28.64	9.88	4.72	22.29	10.13	5.37	8.91	3.66	2.91	2.40	1.10					

图1 苏丹地区原油 O_2 类化合物碳数分布Fig.1 The carbon number distribution of O_2 -compounds of Sudan oils

环、二环的环烷酸丰度增加,如 Zarzor-1 井浅层的两个原油,其酸值并不高(但明显高于深层未降解原油的酸值);降解程

度较高原油,如 Fula NE-1、Fula C-2 和 Suf-1 井(Bentiu 或 Aradeiba 组)原油,脂肪酸大部分被降解,环烷酸成为石油酸

的主要成分,其重要特征为具有较高丰度的 $Z = -8$ 和 $Z = -10$ 两类化合物, $Z = -10$ 系列在 $C_{30} \sim C_{35}$ 附近出现一个较强峰,一般认为其对应藿烷酸富集, $Z = -8$ 类化合物可能对应四环环烷酸(如甾烷酸)或单环芳羧酸。Anbar-1 原油既存在较高丰度的脂肪酸,又有较高丰度的一环、二环环烷酸,以及相对较高丰度的多环环烷酸,表明该井原油经历了两次油气充注过程,早期充注的原油,由于构造抬升而遭受生物降解,原油富集了环烷酸;后来,构造沉降,新生成的正常原油,富含脂肪酸,再次充注该油藏,而造成了两期充注原油的混合。其它原油均为未降解原油,以脂肪酸为主,尤以 C_{16} 和 C_{18} 脂肪酸占绝对优势。

3.3 N 类化合物的分布特征

原油中的含氮化合物可以分为碱性氮和非碱性氮化物,其中碱性氮化物在负离子 ESI 条件下不发生电离,因此在负离子条件下得到的质谱图中,所有含 1 个氮原子的氮化物属于非碱性氮。 N_1 类化合物分子式 Z 值分布在 $-9 \sim -43$ 之间,绝大部分样品的最大 Z 值为 -15 ,为此,这里只分析 Z 小于或等于 -15 的化合物类型分布。 $Z = -15$ 对应于咪唑类化合物, $Z = -21$ 、 $Z = -27$ 化合物表现明显的相对丰度优势,其对应结构主要为苯并咪唑和二苯并咪唑类化合物,由于最大 Z 值和 Z 值分布与化合物理论构型表现出完全一致的特点和规律,可以认为 $Z = -15$ 、 $Z = -21$ 和 $Z = -27$ 分别主要由烷基咪唑、烷基苯并咪唑和烷基二苯并咪唑组成。

N_1 类化合物缩合度分布特征与生物降解程度存在一定相关性,未降解原油中咪唑类化合物($Z = -15$)的相对丰度最高,或苯并咪唑类化合物($Z = -21$)丰度最高,且二者丰度较为接近,如 Fula NE-3、Fula N-21、Suf-1 (Abu Gabra 组)、Gumry-1 和 Zarzor-1 井原油,但 Zarzor-1 井 2100m 以上的原油较 2100m 以下的原油含有相对较高丰度的高缩合度含氮化合物,说明该井 2100m 以上的油藏遭受过轻微生物降解。同样地,Fula NE-3 和 Fula N-21 井原油也遭受了轻微生物降解。随着生物降解程度增加,高缩合度含氮化物的相对丰度逐渐增大,如 Kela N-1 和 Anbar-1 井原油苯并咪唑类化合物($Z = -21$)丰度最高,次为二苯并咪唑($Z = -27$),再次为咪唑类化合物($Z = -15$),及含较高丰度的高缩合度含氮化合物。Suf-1 井(Bentiu 组)原油降解程度有所增大,其含氮化合物组成中以苯并咪唑为主,二苯并咪唑丰度稍低于苯并咪唑,但咪唑类化合物丰度已经很低。降解程度相对更高的 Fula NE-1 和 Fula C-2 井原油含氮化合物组成中,以二苯并咪唑为主,次为苯并咪唑,而咪唑类化合物仅占很少的比例。

N_1 类化合物碳数分布如图 2 所示,通过碳数分布可以更加清晰地描述不同生物降解程度原油中氮化物的组成特征。未降解原油中高碳数($>C_{25}$)氮化物相对丰度较高,氮化物碳数分布范围较宽;降解后的原油中高碳数氮化物相对含量降低, $<C_{25}$ 的 $Z = -21$ 和 $Z = -27$ 类化合物显示非常高的相对丰度,其分子结构对应苯并咪唑和二苯并咪唑类

化合物,而咪唑类化合物在遭受生物降解的原油中相对丰度降低。

FT-ICR MS 分析表明咪唑、苯并咪唑、二苯并咪唑类含氮化合物是原油中最主要的非碱性氮化物,未降解原油中氮化物的分子量分布范围与含氧化合物基本一致,但在降解原油中氮化物组成发生很大变化,首先是分子烷基侧链长度随降解程度加深而减小,大多数苯并咪唑、二苯并咪唑类化合物分子中碳原子数降低到 C_{25} 以下,而咪唑类化合物丰度严重降低,其它缩合度化合物在较宽范围内分布比较均匀,推测其分子结构中包含多个环状结构单元。

3.4 酸性化合物分子量分布

高酸值原油一般为重质原油,其平均相对分子质量也比较大。高分辨质谱分析结果提供每一个质谱峰的精确质量和相对丰度,由此可以得到每一类化合物或全部酸性化合物的分子量分布。平均分子量由公式(1)来计算。

$$M_n = \sum_i (N_i M_i) / \sum_i N_i \quad (1)$$

其中 M_i 为某个化合物的分子量, N_i 是该化合物的分子个数,在实际计算过程中以化合物质谱图相对丰度值代替。

苏丹地区原油中酸性化合物的平均相对分子质量数据见表 5。平均相对分子质量分布范围:酸性化合物在 471 ~ 620 之间, N_1 类化合物在 331 ~ 560 之间, O_2 类化合物在 349 ~ 530 之间。

3.5 高酸值原油成因探讨

O_2 类化合物的平均相对分子质量与酸值的相关性如图 3 所示。显然,原油中 O_2 类化合物的相对分子质量与原油酸值具有很好的半对数正相关性,即随着原油酸值的增大, O_2 类化合物分子量呈对数关系增大。随生物降解程度增加(酸值增加), N_1 类化合物的平均相对分子质量表现出明显减小的趋势,高缩合度的二苯并咪唑类化合物($Z = -27$)随酸值变化趋势如图 4 所示。前面已经讨论过 N_1 类化合物不同缩合度类型的分布特征,随生物降解程度增大,咪唑类化合物($Z = -15$)相对含量降低,而苯并咪唑($Z = -21$)和二苯并咪唑($Z = -27$)类化合物相对含量增加。相对分子质量数据显示高缩合度的非碱性氮化物在生物降解过程中分子趋于减小,即生物降解程度增加,缩合度增大,相对分子质量减小,说明生物降解过程使非碱性氮化物的烷基侧链降解,生成小分子化合物,而缩合度低的小分子化合物随降解作用部分损失。根据这一规律,通过 FT-ICR MS 得到的 N 类化合物碳数分布图可以快速确定原油的生物降解程度;未降解原油中咪唑类化合物的碳数分布范围宽,且相对丰度较高;降解原油中咪唑类化合物相对丰度降低,低碳数苯并咪唑和二苯并咪唑类化合物丰度很高,其碳数分布范围集中在 $C_{17} \sim C_{27}$ 之间。

石油酸中杂原子化合物组成类型复杂,不同类型化合物

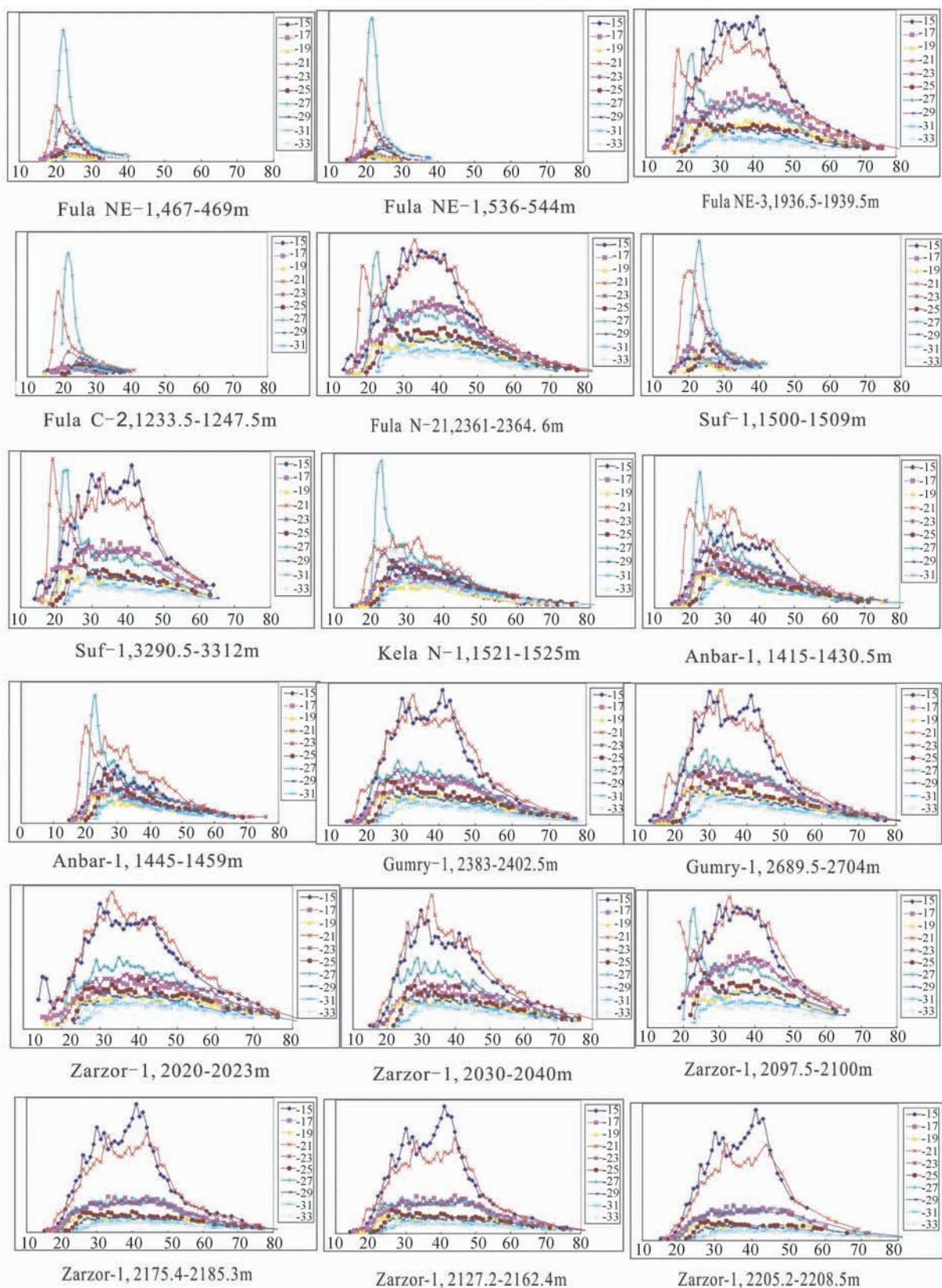
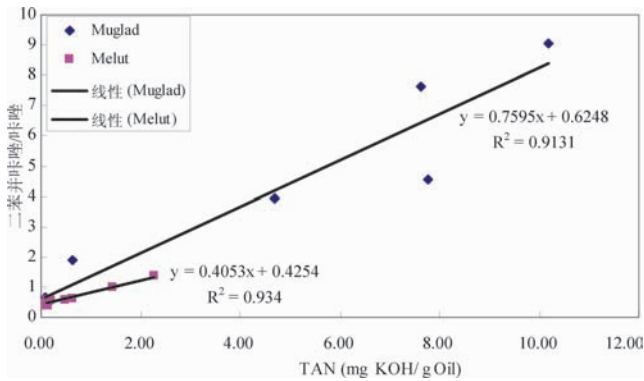
图2 苏丹原油 N_1 类化合物碳数分布Fig.2 The carbon number distribution of N_1 -compounds of Sudan oils

表 5 杂原子化合物平均相对分子质量

Table 5 Average relative molecular weight of heteroatom compounds

盆地	井名	深度 (m)	层位	TAN	平均相对分子质量					
					酸性组分	O ₂ 类化合物	N ₁ 类化合物	咔唑类化合物	苯并咔唑类化合物	二苯并咔唑类化合物
Muglad	Fula NE-1	467 ~ 469	Aradeiba	7.63	598	498	354	330	328	334
	Fula NE-1	536 ~ 544	Bentiu	10.20	620	530	331	298	297	318
	Fula NE-3	1936.5 ~ 1939.5	Abu Gabra	0.15	471	357	523	515	520	496
	Fula C-2	1233.5 ~ 1247.5	Aradeiba	7.76	603	518	345	330	325	331
	Fula N-21	2361 ~ 2364.6	Abu Gabra	0.08	530	349	529	510	514	504
	Suf-1	1500 ~ 1509	Bentiu	4.68	575	520	360	328	336	361
	Suf-1	3290.5 ~ 3312	Abu Gabra	0.18	528	416	481	495	471	433
	Kela N-1	1521 ~ 1525	Aradeiba	0.63	516	440	498	476	479	452
Melut	Anbar-1	1415 ~ 1430.5		1.44	528	479	492	474	475	464
	Anbar-1	1445 ~ 1459	Yabus	2.28	532	489	467	441	456	439
	Gumry-1	2383 ~ 2402.5		0.13	555	392	545	526	536	537
	Gumry-1	2689.5 ~ 2704	Samma	0.21	556	361	530	514	516	508
	Zarzor-1	2020 ~ 2023		0.49	565	485	560	529	560	542
	Zarzor-1	2030 ~ 2040		0.63	552	476	538	525	530	505
	Zarzor-1	2097.5 ~ 2100	Yabus	0.11	530	368	496	502	487	445
	Zarzor-1	2175.4 ~ 2185.3		0.11	544	376	554	536	553	546
	Zarzor-1	2127.2 ~ 2162.4		0.13	575	369	543	525	534	535
	Zarzor-1	2205.2 ~ 2208.5	Samma	0.21	564	361	507	497	494	497

图 3 原油酸值与 O₂ 类化合物平均相对分子质量分布Fig. 3 The relationship between the average relative molecular weight of O₂-compounds and TANs

的酸性强弱不同,因此,通过某一类化合物组成或浓度数据预测原油的总酸值,理论上是行不通的。但是可以通过酸性化合物的组成特征可以定性描述总酸值的高低,如羧酸类化合物是石油酸的重要组成部分且具有相对较强酸性,羧酸含量高的原油肯定具有较高的酸值。

不同原油中 7 类杂原子化合物类型的相对丰度存在很大差异,但总酸值与杂原子类型相对丰度表现出一些规律性,总体来看,高酸值原油中 O₂ 类相对丰度较高而 N₁ 类相对丰度较低。苏丹地区原油的酸值差异很大, O₂ 类化合物的相对丰度与总酸值之间存在一定正相关性,而 N₁ 类化合物则相反,说明 O₂ 类化合物是决定酸值的主要因素,而 N 类

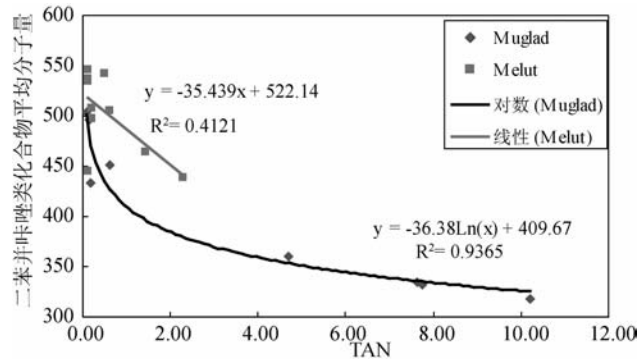


图 4 不同酸值原油二苯并咪唑类含氮化合物的分子量分布

Fig. 4 The relationship between average relative molecular weight of dibenzocarbazole compounds and TANs

化合物的酸值贡献较小(图 5,图 6)。除 O₂ 和 N₁ 类化合物外, O₁ 类化合物在部分样品中的含量也比较高,其分子氢亏损最大 Z 值为 -6, 对应酚类化合物, O₁ 类化合物含量较高的原油大多数酸值较低,但其相对含量与总酸值之间呈指数负相关性(图 7)。原油二苯并咪唑与咪唑的比值与酸值具良好的线性关系(图 8)。

4 结论

通过 ESI FT-ICR MS 分析手段,系统地研究了苏丹高酸值原油中石油酸的组成,取得以下一些认识:

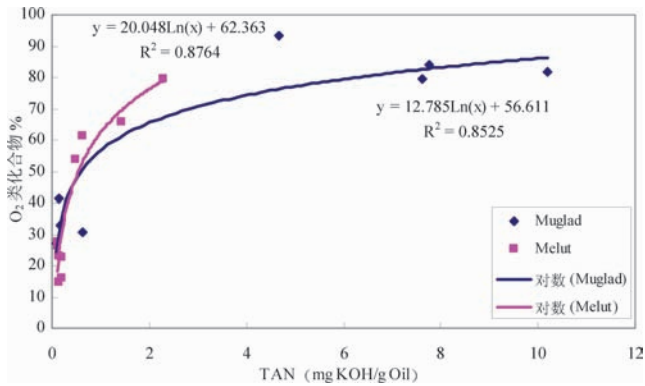
图5 苏丹原油 O₂ 类化合物含量与酸值的关系

Fig. 5 The relationship between the content of O₂- compounds of Sudan oils and TANs

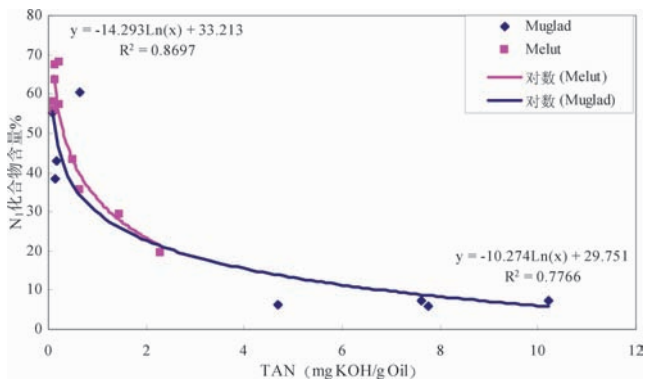
图6 苏丹原油 N₁ 类化合物含量与酸值的关系

Fig. 6 The relationship between the content of N₁- compounds of Sudan oils and TANs

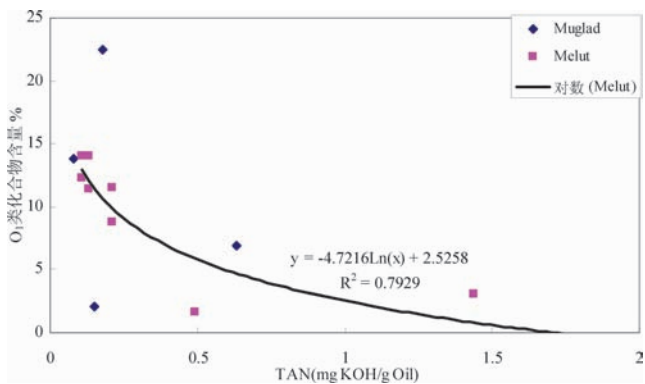
图7 苏丹原油 O₁ 类化合物含量与酸值的关系

Fig. 7 The relationship between the content of O₁- compounds of Sudan oils and TANs

(1) 苏丹地区原油中酸性化合物相对分子质量集中在 470 ~ 620 之间,石油酸性组分主要由含氧、氮的杂原子化合物组成,分子中主要杂原子类型有 N₁, O₁, O₂, N₁O₁,

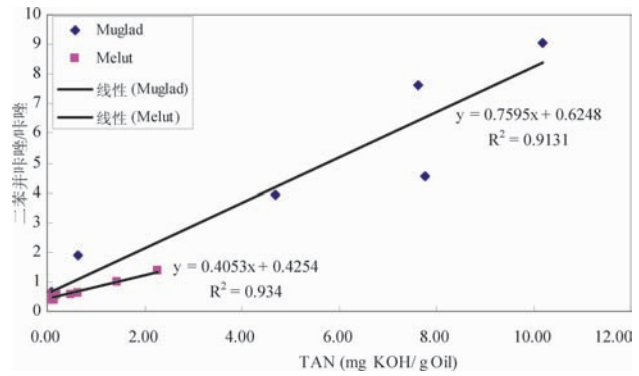


图8 苏丹原油二苯并咔唑对咔唑的比值与酸值的关系

Fig. 8 The relationship between the ratio of dibenzocarbazole to carbazole of Sudan oils and TANs

N₁O₂, O₃ 和 O₄ 等,对应的化合物类型主要是咔唑类非碱性氮化物、酚类、羧酸、含氮酚类、含氮羧酸、羟基羧酸和二元羧酸。其中 N₁ 和 O₂ 是丰度最高的化合物类型,多数原油中含有酚类化合物,但其含量在不同原油中差异很大。高酸值原油 O₂ 类化合物相对丰富,羧酸含量对酸值高低起主要决定作用。

(2) 生物降解原油酸值一般较高,酸性化合物以环烷酸为主,1~6 环环烷酸相对丰度较高,但不同降解程度原油中环烷酸组成仍有很大差异。随降解程度增加,环烷酸与脂肪酸的相对含量比值增大,一元羧酸类化合物在酸性组分中的相对含量增加,环烷酸中多环环烷酸相对含量增加,2~3 环环烷酸成为相对丰度最高的羧酸类化合物。非碱性氮化物在生物降解过程中分子缩合度增大,苯并咔唑、二苯并咔唑类化合物相对分子质量分布与生物降解程度呈现较好的相关性,随降解程度增加,其平均分子量减小,即烷基侧链变短。

总之,苏丹地区高酸值原油的形成,主要是由于原油遭受强烈的生物降解作用,酸值的主要贡献来自环烷酸。

References

- Barrow MP, McDonnell LA, Feng X *et al.* 2003. Determination of the nature of naphthenic acids present in crude oils using Nanospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: The continued battle against corrosion. *Anal. Chem.*, 75 (4): 860 - 866
- Dou LR, Pan XH, Tian ZJ *et al.* 2006. Hydrocarbon formation and distribution of rift basins in Sudan; A comparative analysis of them with rift basins in East China. *Petroleum Exploration and Development*, 33 (3): 255 - 261 (in Chinese with English abstract)
- Dou LR, Cheng DS, Li MW, Xiao KY, Shi BQ and Li Z. 2008. Unusual high acidity oils from the Great Palogue Field, Melut Basin, Sudan. *Organic Geochemistry*, 39: 210 - 231
- Hughey CA, Galasso SA and Zumberge JE. 2007. Detailed compositional comparison of acidic NSO compounds in biodegraded reservoir and surface crude oils by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Fuel*, 86 (5 - 6): 758 - 768
- Kim S, Stanford LA, Rodgers RP *et al.* 2005. Microbial alteration of the

- acidic and neutral polar NSO compounds revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 36(8):1117–1134
- Lu XQ, Shi Q, Zhao SQ *et al.* 2008. Composition and distribution of acidic compounds in Duba extracts: Revealed by negative electrospray ionization-Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 36(5): 614–618 (in Chinese with English abstract)
- Marshall AG and Rodgers RP. 2004. Petroleomics: The next grand challenge for chemical analysis. *Acc. Chem. Res.*, 37(1): 53–59
- Qian KN, Robbins WK, Hughey CA *et al.* 2001. Resolution and identification of elemental compositions for more than 3000 crude acids in heavy petroleum by negative-ion microelectrospray high-field Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 15(6):1505–1511
- Rodgers RP, Schaub TM and Marshall AG. 2005. Petroleomics; MS returns to its roots. *Anal. Chem. A-Pages*, 77(1):20A–27A
- Shi Q, Zhou YC, Hou DJ *et al.* 2007. Analyses on naphthenic acids of Liaohe crude oils by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Journal of Instrument Analysis*, 26 (Supp. 1): 317–320 (in Chinese with English abstract)
- Shi Q, Deng ZY, Zhang YH *et al.* 2008a. Data processing of crude components by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Journal of Instrument Analysis*, 27 (Supp. 1): 246–248 (in Chinese with English abstract)
- Shi Q, Zhao SQ, Xu CM and Hou DJ. 2008b. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and its application in petroleum analysis. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 29(6): 367–378 (in Chinese with English abstract)
- Tong XG, Dou LR, Tian ZJ, Pan XH and Zhu XD. 2004. Geological mode and hydrocarbon accumulation mode in Muglad passive rift basin of Sudan. *Acta Petrologica Sinica*, 25(1): 19–24 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 窦立荣,潘校华,田作基,肖坤叶,张志伟. 2006. 苏丹裂谷盆地油气藏的形成与分布——兼与中国东部裂谷盆地对比分析. *石油勘探与开发*,33(3):255–261
- 陆小泉,史权,赵锁奇,高金森,张亚和,何俊辉. 2008. 碱液萃取前后原油中酸性化合物组成的高分辨质谱分析. *分析化学*,36(5): 614–618
- 史权,周寅驰,侯读杰等. 2007. 负离子电喷雾-傅里叶变换离子回旋共振质谱分析辽河原油中的环烷酸. *分析测试学报*,26(增1): 317–320
- 史权,董智勇,张亚和等. 2008a. 石油组分高分辨质谱数据处理. *分析测试学报*,27(增1):246–248
- 史权,赵锁奇,徐春明,侯读杰. 2008b. 傅立叶变换离子回旋共振质谱仪在石油组成分析中的应用. *质谱学报*,29(6):367–368
- 童晓光,窦立荣,田作基,潘校华,朱向东. 2004. 苏丹穆格莱特盆地的地质模式和成藏模式. *石油学报*,25(1):19–24