中国科学: 化学 2012 年 第 42 卷 第 10 期: 1469 ~ 1478
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

稠油中饱和烃复杂混合物成分解析及其意义

王汇彤[①②*], 张水昌[①②], 翁娜[①], 魏小芳[①②], 朱光有[①②], 于菡[①], 毕丽娜[①], 马文玲[①]

① 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083
② 提高石油采收率国家重点实验室, 北京 100083
*通讯作者, E-mail: wanght@petrochina.com.cn

收稿日期: 2012-01-13; 接收日期: 2012-04-20; 网络版发表日期: 2012-08-01
doi: 10.1007/s11426-012-4699-2

摘要 利用两根极性不同的毛细柱, 在全二维气相色谱上分析辽河油田遭受严重生物降解形成的稠油饱和烃组分, 可以将传统色谱分析时形成的“基线鼓包”即不可分辨的复杂混合物(Unresolved Complex Mixtures)分开. 根据饱和烃全二维气相色谱谱图的族分离特点和瓦片效应, 结合飞行时间质谱提供的质谱信息初步解析不可分辨的复杂混合物主要成分. 发现常规色谱分析时形成的所谓“基线鼓包”是由成千上万、含量相对较低的不同取代基的环状化合物组成, 这些化合物在一维色谱上以分子量递增的顺序排列, 在二维色谱上以极性的差异或者环的多少排列. C_{24} 之前的第一组不可分辨的复杂混合物主要由环己烷为基本单元的单环、双环和三环烷烃类化合物组成, 信噪比在 100 以上的化合物数量约为饱和烃总数量的 75%, 质量分数是饱和烃总量的 80%以上, 是饱和烃的主要组成部分. C_{24} 之后出现的第二组不可分辨的复杂混合物主要由四个环或者五个环为基本单元的化合物组成, 信噪比在 100 以上的化合物数量约为饱和烃总数量的 17%, 质量分数是饱和烃总量的 0.5%. 对稠油中这些不可分辨的复杂混合物的解析有助于对其成因机理的认识和高效开采方案的制定.

关键词
全二维气相色谱
飞行时间质谱
稠油
生物降解原油
饱和烃
不可分辨的复杂混合物

1 引言

稠油因赋存状态、流动性差等因素导致其直接开采效率极低, 被称为储层中的难动用资源. 原生稠油所占稠油的比例十分有限, 绝大部分稠油为次生稠油, 即正常原油经历热液蚀变或遭受生物降解形成. 这类原油在世界各地十分普遍, 在我国的塔里木、渤海湾、准噶尔、松辽等盆地生物降解油超过原油产量的 20%. 受分析条件的限制, 长期以来人们对稠油成分中的化合物认识水平远不及对正常原油的认识水平. 常规的气相色谱-质谱(GC-MS)是分析石油样品的有效手段. 但用它分析稠油时, 其峰容量和分辨率的限制会导致色谱基线抬高而形成一个大鼓包, 被称为“基线鼓包”. 由于长期以来对鼓包中的化合物无法识别, 因此被称为“不可分辨的复杂混合物”(Unresolved Complex Mixture, UCM). 对于饱和烃组分, 浓度高的化合物会在“基线鼓包”上面出峰, 但有时看上去是一个峰, 实际可能是多个化合物的共馏峰; 浓度低的化合物会被抬起的“基线鼓包”掩盖而无法被检出[1]. 一般“基线鼓包”中不可分辨的化合物含量占饱和烃总量的 30%~80%以上. 因此, 有效解析“基线鼓包”中的化合物分子组成不仅是次生蚀变原油研究中的基础科学问题, 而且对稠油的成因机理认识、开发方案的进步、石油炼制方案的制定等有

重要指导意义.

剖析"基线鼓包"中化合物的分子组成一直是分析工作者的追求. 国外有学者尝试用化学方法如分子筛、尿素络合和四氧化钌氧化法来处理 UCM, 再结合 GC-MS 分析化合物组成[2~6], 但这些方法还不能分析 UCM 组成的 10%[7]. 还有些学者采用多种仪器结合的方法分析, 毛细管气相色谱法、傅里叶变换核磁共振谱法(FT-NMR)、傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)、紫外光谱(UV)、薄层色谱法(TLC)、气相色谱-电子轰击离子源-质谱法(GC-EI-MS)、气相色谱-化学电离源-质谱法(GC-CI-MS)、气相色谱-双质谱法(GC-MSMS)等技术都被采用过[8~12], 得到的也是部分化合物的信息.

全二维气相色谱(GC×GC)是一种全新的分析复杂化合物的技术. Frysinger 等[1]利用全二维气相色谱分析 UCM 组分, 发现在 GC-MS 上呈现"基线鼓包"的物质在全二维气相色谱上可以很好地被分开. 但由于当时没有找到和全二维气相色谱搭配的质谱, Frysinger 等只能依靠 GC-MS 的分析结果和全二维气相色谱谱图的特点来推测一些常规的化合物. 全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOFMS)的问世为 UCM 的分析提供了有效手段. Ventura 等用 GC×GC-TOFMS 分析石油沉积物抽提物中的 UCM 组成, 发现在抽提物中环烷烃类化合物种类较多, 从单环到六环烷烃均存在, 这些化合物有异构化的趋势, 作者认为可能与有机质的热液温度改变有关[13]. 2010 年 Tran 等[14]用 GC×GC-TOFMS 分析生物降解油中的 UCM 组成, 发现烷基十氢化萘系列对于 UCM 组分是一个重要的特征. 他在文章中指出十氢化萘系列化合物在 UCM 组分中是规律排列的, 但是只定性出 C_1~C_3 取代的十氢化萘, 对于其他化合物并未给出结构信息.

与国外对 UCM 组成研究的进展相比, 国内在这方面的研究尚未见报道. 本文采用 GC×GC-TOFMS 对辽河油田的严重生物降解原油饱和烃组分进行分析, 利用 GC×GC 的谱图特征和 TOFMS 的质谱图将饱和烃组分的 UCM 进行定性. 从整体上认识 UCM 的组成, 并尝试定性其中单个化合物, 为今后 UCM 的研究提供借鉴和参考.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

全二维气相色谱/飞行时间质谱仪(GC×GC-TOFMS)(美国 LECO 公司), GC×GC 系统由配有氢火焰离子化检测器(FID)的 Agilent7890 气相色谱仪和双喷口热调制器组成; 飞行时间质谱仪为美国 LECO 公司的 PegasusⅣ, 系统为 Chroma TOF 软件. 氮吹仪(美国).

正己烷(分析纯)购自北京化工厂, 使用前进一步提纯. 细硅胶(100~200 目, 200 ℃下活化 4 小时).

$C_{24}D_{50}$ 标准样品, 溶剂为 CH_2Cl_2. 5α-雄甾烷标准样品, 溶剂为 CH_2Cl_2.

2.2 样品

本文样品取自辽河油田东北部凹陷的茨榆坨矿区, 属于经历严重生物降解的原油[15]. 样品处理方法如下: (1) 取原油样品 60 mg 左右, 用适量正己烷(重蒸过的分析纯)溶解; (2) 取细硅胶 6 g 转入玻璃柱中, 振荡压实. 少许正己烷淋洗后, 将原油样品溶液分几次全部转入玻璃柱中; (3) 当柱子下端溶液流出时, 分批加 10 mL 正己烷, 收集饱和烃馏分; 过柱子同时用紫外灯照射, 通过观察荧光来控制加入溶剂的量. 用氮吹仪吹至约 1 mL 转至进样瓶.

2.3 GC×GC-TOFMS 实验条件

一维色谱柱为 Petro 的 50 m × 0.2 mm × 0.5 μm, 升温程序为 40 ℃保持 0.2 min, 以 2 ℃/min 的速率升至 300 ℃保持 0.2 min, 再以 0.5 ℃/min 的速率升至 320 ℃保持 5 min. 二维色谱柱是 DB-17HT 的 2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm, 采用与一维色谱相同的升温速率, 温度比一维色谱高 5 ℃. 调制器温度比一维色谱高 35 ℃. 进样口温度为 300 ℃, 不分流进样模式, 进样量 1 μL. 以 He 气为载气, 流速设定为 1.5 mL/min. 调制周期 8 s, 其中 2 s 热吹时间. 质谱传输线和离子源温度分别为 280 ℃和 240 ℃, 检测器电压 1500 V, 质量扫描范围 40~520 amu, 采集速率 100 谱图/s, 溶剂延迟时间为 11 min.

3 结果与讨论

3.1 实验方法的建立

用 GC×GC-TOFMS 分析正常原油饱和烃组分的方法已建立[16]. 但用该方法分析稠油样品时, 由于其饱和烃中异构体数量相对于正常原油繁多且极性差异小, 部分化合物分离效果不理想, 因此需将原有分

析方法加以改进. 在升温程序上, 高温区域采用梯度升温程序, 使得更多的高沸点化合物可以被检测出. 减少一、二维色谱柱温箱温差, 增加调制器与一维色谱柱温箱温差, 使化合物在二维色谱上分离效果更好.

3.2　饱和烃组分的全二维谱图特征

图 1 是严重生物降解原油饱和烃组分在 GC×GC-TOFMS 下的全二维轮廓图和 3D 图. 从图上可以看出, 与正常原油的饱和烃相比, 该样品中烷烃类化合物含量极低, 常规的甾烷类化合物部分降解, 常规的藿烷类化合物轻微降解, 相对含量最高的是二环倍半萜类和藿烷类化合物. 其他大量的未知低含量化合物聚集在一起, 形成不可分辨的基线鼓包物质. 从图 1(b)的一维投影图上看, 该饱和烃中存在两组 UCM. 一组是由 C_{12}~C_{24} 碳数范围内化合物组成的, 记为 UCM-A. 另一组由 C_{26}~C_{34} 碳数范围内化合物组成, 记为 UCM-B.

3.3　UCM-A 的化合物组成

UCM-A 是指一维出峰时间在 19~119 min 之间, 二维出峰时间在 2~3 s 之间的所有化合物形成的基线鼓包物质. 从图 1 可以看出: 该区域化合物数量众多, 信噪比在 100 以上的化合物在出峰数量上占饱和烃化合物出峰总数量的 75%, 在质量上占饱和烃质量的 80%以上, 是饱和烃的主要组成部分.

根据全二维气相色谱的谱图特点可以看出, 组成 UCM-A 的化合物极性大于烷烃等无环类异戊二烯物质, 小于甾烷等四环烷烃物质, 沸点介于 C_9 和 C_{24} 之间. 将这些化合物细分成以下三大类(如图 2 所示): 极性大于正构烷烃和无环类异戊二烯, 小于十氢化萘和二环倍半萜的化合物为第一类, 在图 2 上以白色表示; 极性大于第一类化合物, 小于金刚烷的化合物为第二类, 在图 2 上以红色表示; 极性大于第二类化合物, 小于 5α-雄甾烷和孕甾烷、升孕甾烷的化合物为第三类, 在图 2 上以黄色表示. 全二维气相色谱谱图有“族分离”的特点, 即同族化合物在二维色谱上保留时间相似. 因此推断第一类化合物与 C_3-环己烷结构相似, 主要为单环烷烃类化合物. 第二类化合物与十氢化萘结构相似, 主要为双环环烷烃类化合物. 第三类化合物与金刚烷和三环萜烷结构相似, 主要为三环环烷烃类化合物. 详细解析如下:

(1) 单环烷烃化合物

根据飞行时间质谱(TOFMS)提供的质谱信息, 将组成 UCM-A 的化合物按照分子量的不同进行划分, 如图 2 所示. 第一类化合物按照分子量递增的顺序被分为 15 小类, 其分子量范围 126~322, 按照相差一个“–CH_2”的规律排列. 根据分子量计算该类化合物的通式为 C_nH_{2n}, 与单环烷烃化合物通式一致. 在这类化合物中, 碎片离子以 *m/z* 55、69、83、97、111、125、139、153、167、181、195 等为主, 这与单环的饱和脂环烃开环后先发生氢重排, 随后发生 rd 反应, 产生 $[M\text{-}C_nH_{2n+1}]^+$ (n = 1, 2, 3, 4…)偶电子离子系列, 即 *m/z* 55, 69, 83, 97, …一致[17]. 因此组成 UCM-A 的第一类化合物主要是单环烷烃类化合物这个推测是正确的.

在单环烷烃化合物中发现有 10 个化合物的分布存在一定规律(如图 2(a)中标记的 a~j). 质谱信息表明它们具有相同的特征离子和碎片离子, 且相邻化合

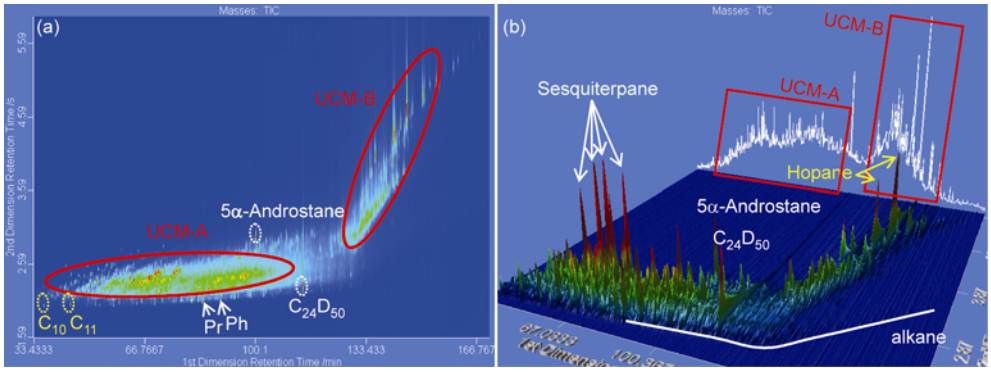


图 1　茨 20-138 的饱和烃组分在 GC×GC-TOFMS 下的全二维谱图. (a) 全二维轮廓图; (b) 全二维 3D 图, 图中白线谱图为全二维 3D 图在一维色谱上的投影图

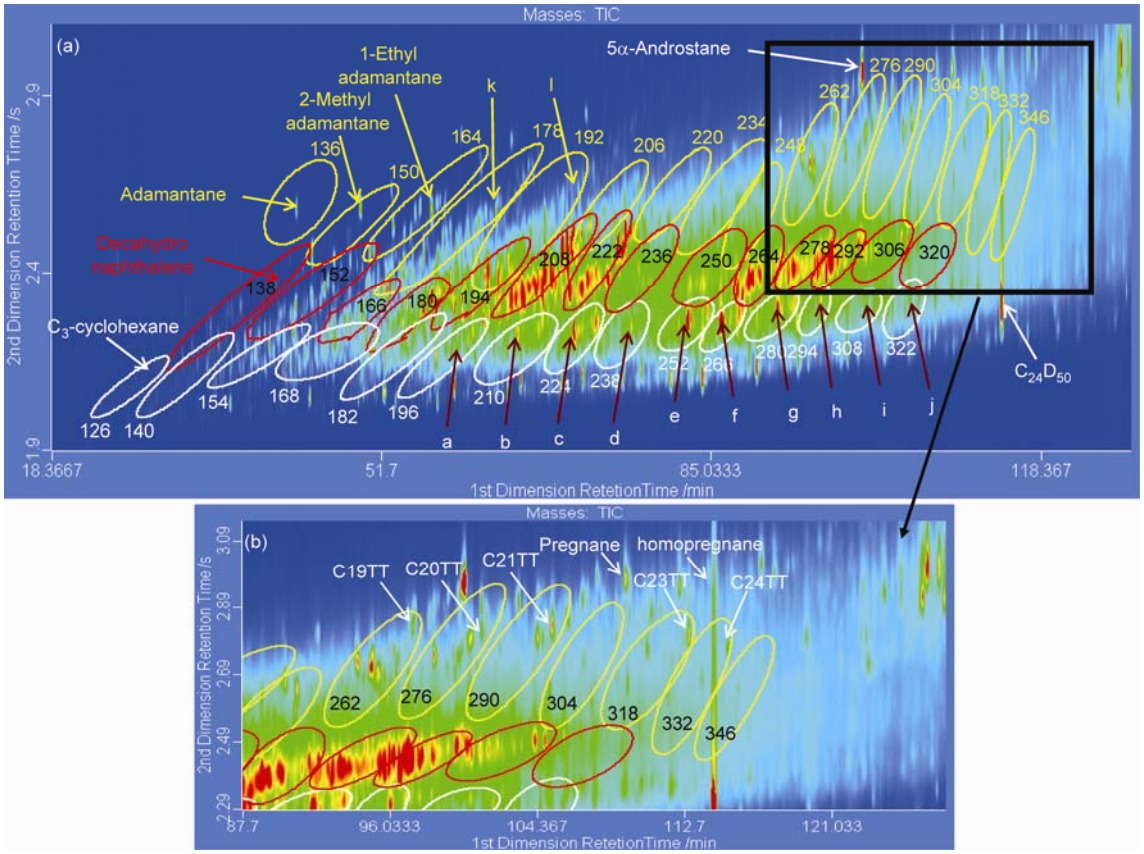


图 2 茨 20-138 的饱和烃组分中 UCM-A 在 GC×GC-TOFMS 下的总离子流全二维谱图. (a) 全二维点阵图; (b) 局部放大图, 图中 C_{19}TT 表示 C_{19}-三环萜烷

物的分子量相差 14, 说明它们是取代基碳数不同的同系列化合物. 图 3 列出了其中 c 和 g 两个化合物的质谱图. 从图 3(a)上看, 该化合物的分子离子峰是 224, 推断出它的分子式是 $C_{16}H_{32}$. 从特征离子 *m/z* 69 和主要碎片离子 *m/z* 83、97、111、125、…, 上看, 该化合物的基本骨架是环己烷结构. 通过 *m/z* 97、111、125 三个碎片离子的丰度相差不大, 推测环己烷上应该有三个甲基的取代基, 取代基位置无法从质谱图上确定. 如图 3(a)中标记, 该化合物的断裂方式是先去掉一个"–CH_3", 再依次断裂一个"–CH_2", 由此推断在环己烷上还有一个长侧链的取代基. 综上分析: c 化合物是三甲基-C_7-环己烷, 同理 g 化合物是三甲基-C_{11}-环己烷, 该系列化合物是三甲基-C_n-环己烷. 图 3 中标记了其可能的化学结构.

(2) 双环环烷烃化合物

仿照单环烷烃的分析方法, 将第二类化合物按照分子量递增的特点分为 14 小类, 如图 2 所示. 其分子量范围 138~320, 计算得到的化合物通式是 C_nH_{2n-2}. 第二类化合物的分子量均比第一类少 2, 说明少了两个 H 原子. 这可能是两个单环烷烃在共用两个相邻的碳原子时掉下两个 H, 或者是一个长链的单环烷烃在发生成环反应时掉下两个 H. 由此验证第二类化合物主要是由双环环烷烃组成的推断成立.

从图 2 上看, 第二类化合物中含量最高的区域是 194、208、222, 该处的化合物主要是二环倍半萜系列. 除此之外, 264、278、292 区域也存在相对含量较高的化合物, 图 4 标记出几个化合物并列出其质谱信息. 图 4(b)是 b 化合物的质谱图, 从分子离子峰上看, 该化合物的分子式是 $C_{20}H_{38}$. 从 *m/z* 151 的碎片上看, 它断开一个 C_9H_{19} 取代基, 生成一个甲基取代的十氢化萘离子, 甲基取代的位置无法从质谱信息中获得. 从 *m/z* 179 碎片丰度高、*m/z* 165, 193, 207, … 碎片丰度低上看, C_9H_{20} 是有一个甲基取代的长侧链,

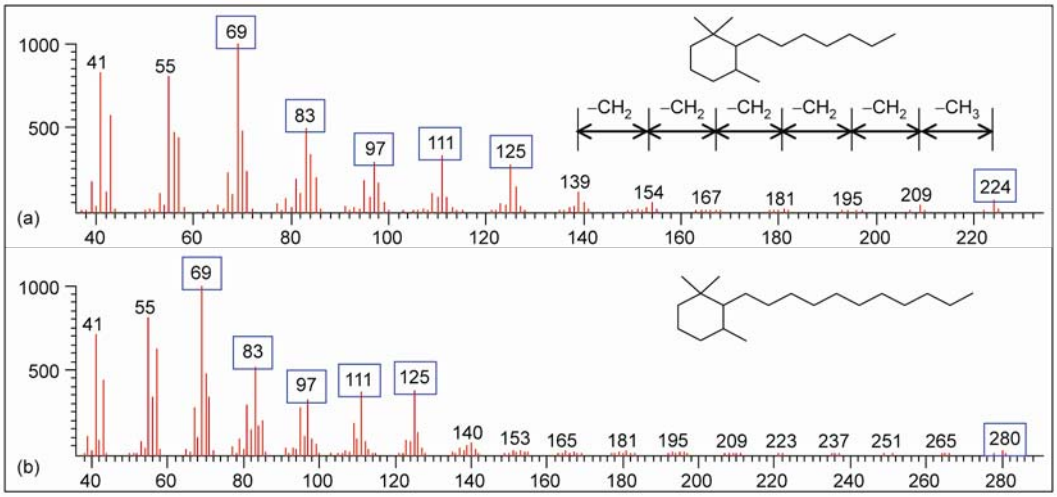
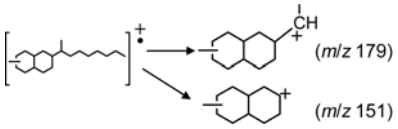


图 3　(a)、(b)分别是 c、g 两个化合物的质谱图

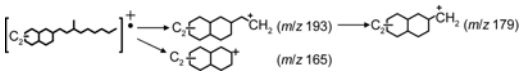
甲基的取代位置应该是在贴近双环环烷烃的一端. 在十氢化萘环上, “α位”取代的十氢化萘 稳定性差, 温度高时易受影响. “β位”取代的十氢化萘 空间阻力小, 一旦生成比较稳定. 由于长侧链取代基是大基团, 因此在“β位”上取代更为稳定. 综上, b 化合物的推测结构如图 4(b)中所示, 它所发生的主要离子碎裂反应如公式(1)所示. a、d 所标记的化合物与 b 有相同的特征离子峰, 分子离子峰分别是 264 和 292, 因此 a、d 化合物与 b 化合物的结构相似, 只是长侧链取代基碳数和取代基位置有差异.

图 4(c)是 c 化合物的质谱图, 从它的分子量是 *m/z* 292 推测出它的分子式是 $C_{21}H_{40}$. *m/z* 151 的碎片表示它也有一个甲基取代的十氢化萘离子, 在 *m/z* 292 和 *m/z* 151 之间的碎片离子丰度低且按相差–CH_2 排列, 说明化合物有一个 C_{10} 的直链取代. 综上, 该化合物的推测结构如图 4(c)中所示.

图 4(d)是 e 化合物的质谱图, 该化合物的分子式是 $C_{22}H_{42}$. 从 *m/z* 165 的碎片上看, 它断开一个 $C_{10}H_{21}$ 取代基, 生成一个 C_2 取代的十氢化萘离子 , 取代基位置无法得知. 根据 *m/z* 179、193 碎片离子推测 $C_{10}H_{21}$ 上的甲基取代位置. 该化合物的推测结构式列于图 4(d), 主要离子的碎裂反应如公式(2)所示.



(1)



(2)

(3) 三环环烷烃化合物

同理, 仿照单环烷烃的分析方法将第三类化合物按照相邻化合物分子量相差“–CH_2”的规律划分成 16 小类, 如图 2 所示. 分子量范围为 136~346, 推测出的化合物通式是 C_nH_{2n-4}. 第三类化合物的分子量又均比第二类少 2, 说明又少了两个 H 原子. 这可能是双环环烷烃和一个单环烷烃共用两个相邻碳原子时掉下的两个 H, 或者发生成环反应时掉下的两个 H. 由此证明第三类化合物主要是由三环环烷烃组成的推断成立.

如图 2 所示, 第三类化合物中相对含量较高的分别是出峰较早的金刚烷类化合物和出峰较晚的三环萜烷类化合物(如图 2 所示). 在这两类化合物之间, 利用质谱解析的方法对两个未知化合物进行鉴定. 图 2 中标记的 k、l 两个化合物的质谱图列于图 5(a)和(b).

从图 5(a)上看, 该化合物不属于三环萜烷和金刚烷类化合物, 因为它没有 *m/z* 123 和 *m/z* 135、149、163、177 的特征离子峰. 从该未知化合物的分子量是 178 推断它的分子式是 $C_{13}H_{22}$, *m/z* 137 碎片的存在意味着可能有 的结构. *m/z* 178 和 137 之间相差 41, 是 C_3H_5 的结构, 不是一个 C_3 的饱和侧链取代, 可能是一个 C_3 的环状取代. 综上推测该化合物的结构如图 5(a)中标注. 该化合物在发生一系列碎裂时能生

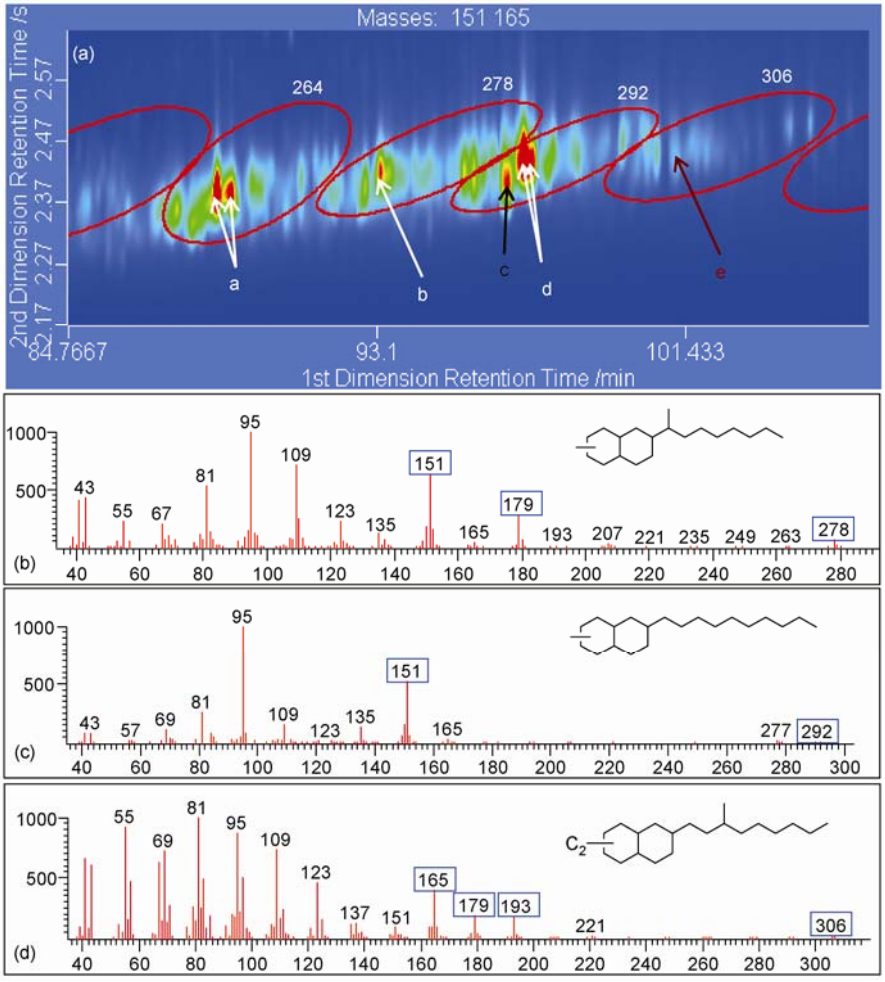


图 4 茨 20-138 的饱和烃组分局部的谱图. 其中(a)是全二维点阵图; (b)、(c)、(d)分别是(a)中标记的 b、c、e 三个化合物的质谱图

成 *m/z* 137、121、107、95 和 81 的碎片(如图 5(c)所示), 因此推测结构可靠性很高.

从图 5(b)上看, 该化合物的特征离子是 *m/z* 135, 与金刚烷类化合物相似. 但是它没有金刚烷 *m/z* 79、93 的特征碎片, 因此排除它是金刚烷类化合物的可能性. 该化合物的分子量是 192, 推测的分子式是 $C_{14}H_{24}$. 从质谱图上看, 它与 k 化合物的质谱图有相似之处, 它们都有 *m/z* 81、95、107、121 的碎片离子, 说明它们在这一部分的碎裂方式一致, 推测 1 化合物也有双环烷烃的结构. 双环烷烃生成的 *m/z* 135 的碎片可能是结构. *m/z* 192 与 *m/z* 135 之间相差一个 C_4H_9, 与 *m/z* 150 之间相差一个 C_3H_6, 说明双环烷烃上的 C_4 取代不是一个饱和的长侧链, 很有可能是一个环状取代, 取代位置是 *m/z* 135 碎片中的双键位置. 综上推测 1 化合物的结构如图 5(b)中所示, 图 5(d)展现了其发生一系列碎裂反应产生碎片的情况.

3.4 UCM-B 的化合物组成

UCM-B 是指一维出峰时间在 123~160 min 之间, 二维出峰时间在 2.5~5.5 s 之间的所有化合物形成的基线鼓包物质. 该区域信噪比在 100 以上的有近千个化合物, 它们虽然在数量上占到饱和烃出峰总量的 17%, 但在质量上仅占 0.5%, 说明多数都是痕量化合物. 根据质谱信息将 UCM-B 中相对含量较高的化合物简单分成五大类(如图 6(a)所示), 分别是烷烃、三环萜烷、甾烷、单芳甾以及藿烷. 在 UCM-B 中, 甾烷附近化合物的出峰情况最为复杂, 除了常规甾烷,

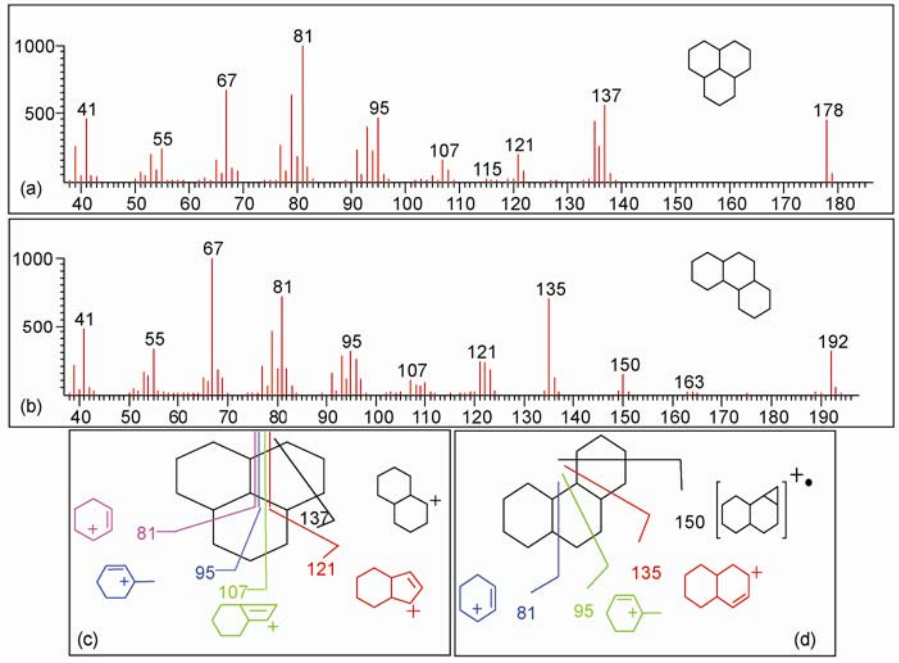


图 5　两个未知化合物的信息. 其中(a)、(b)分别是图 2 中标记的 k、l 化合物的质谱图; (c)、(d)分别展示 k、l 两个化合物的碎裂情况

还有一些特征离子是 *m*/*z* 123、231 和 232 的化合物(如图 6(b)所示). 特征离子是 *m*/*z* 123 的化合物分子量范围是 372~428, 且以"–CH_2"的顺序递增, 说明它们是同一系列的化合物. 图 6(d)是其中一个化合物的质谱图, 该图与 Schmitter 等在 1982 年测得的 $C_{27\text{-}8}$, 14-断藿烷-I 的质谱图相似度很高[18]. 此外该化合物在二维色谱上的出峰时间与甾烷相近, 说明它也是四环环烷烃的结构. 因此推断 *m*/*z* 123 这个系列的化合物是断藿烷系列. 同理, 特征离子是 *m*/*z* 231 和 232 的化合物分子量范围是 386~414, 也是一个系列的化合物. 从质谱图上看(如图 6(e))与 Каюкоьа 等在 1981 年发表的 4α-甲基-5α(H),14β(H), 17β(H)-胆甾烷(20S)相似[18], 因此推断这系列化合物是胆甾烷系列.

以上五类化合物中未知化合物的定性都属于推理定性, 单靠质谱信息无法推断取代基的位置, 还需要借助其它手段. UCM-B 中除了上面鉴定出的五大类化合物, 还有许多特征离子是 *m*/*z* 189, 193, …的化合物, 这些化合物的特征离子峰丰度不高且多数没有得到准确的分子离子峰, 给化合物定性带来很大难度.

4 结论

运用全二维气相色谱-飞行时间质谱对辽河油田东北部凹陷的茨榆坨矿区的严重生物降解原油的饱和烃组分进行分析. 通过饱和烃的全二维图谱特征和质谱解析的手段, 认识到严重生物降解原油饱和烃组分中不可分辨的复杂混合物是由不同取代基的环状类化合物组成; C24 之前的第一组不可分辨的复杂混合物主要是由环己烷为基本单元的单环、双环和三环烷的烃类化合物组成; C24 之后出现的第二组不可分辨的复杂混合物主要由四个环或者五个环的化合物组成. 不同的环状化合物又包含若干种类, 不同的化合物在稠油中所占的比重不同. 这些初步认识有助于稠油开发方案的制定、炼制技术的进步. 对生物降解原油的定量表征, 对探讨经历过生物降解和热蚀变的非正常原油成熟度变化、沉积环境和油源对比等地球化学问题提供有力支持.

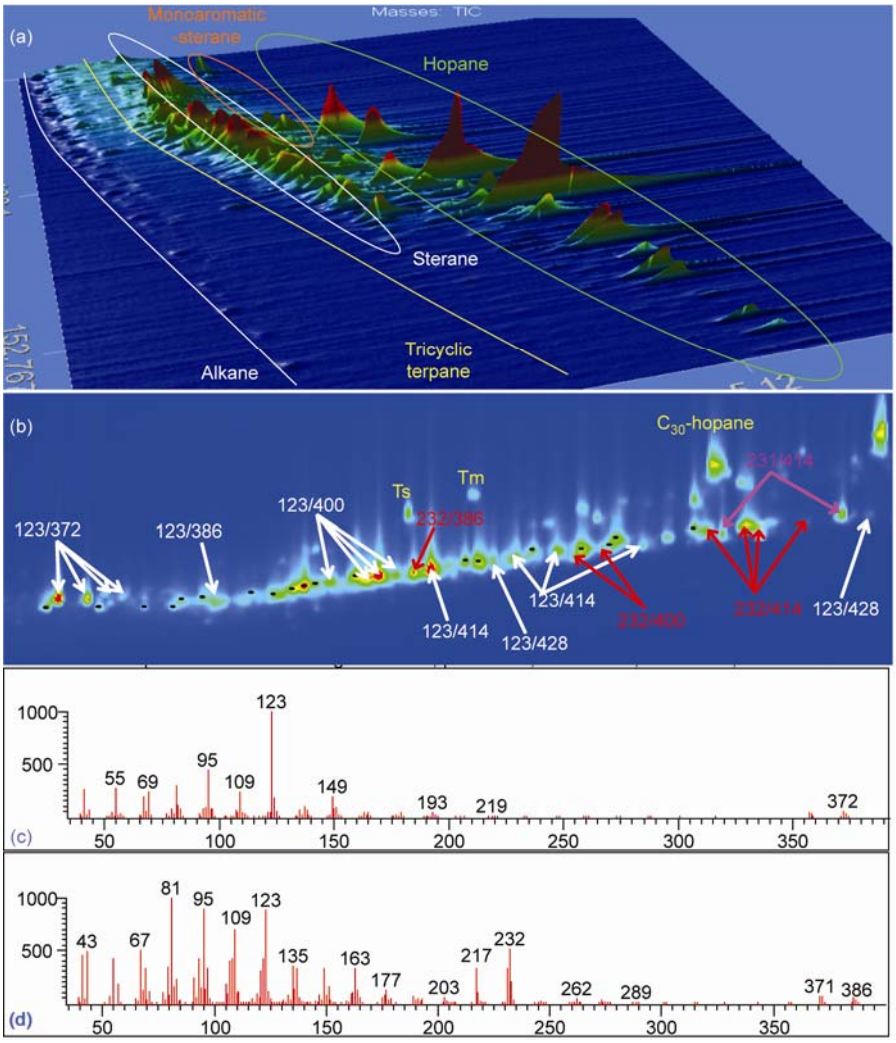


图 6 UCM-B 的全二维谱图, 其中(a)是在总离子流下的全二维 3D 图; (b)是 *m*/*z* 123、217、231、232 下的全二维点阵图, 图中标记的 123/372 表示该化合物的特征离子是 *m*/*z* 123, 分子离子是 *m*/*z* 372; 黑点标记的是 *m*/*z* 217 的甾烷化合物; (c)、(d)是特征离子分别是 *m*/*z* 123、232 的化合物的质谱图

致谢 本工作得到中国石油天然气股份公司科技攻关项目《油气勘探新领域、新理论、新方法研究》(2008A-0603)资助, 特此致谢.

参考文献

1 Frysinger GS, Gaines RB, Xu L, Reddy CM. Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(8): 1653–1662

2 Ellis L, Kagi RI, Alexander R. Separation of petroleum hydrocarbons using dealuminated mordenite molecular sieve. Ⅰ. Monoaromatic hydrocarbons. *Org Geochem,* 1992, 18: 587–593

3 Ellis L, Alexander R, Kagi RI. Separation of petroleum hydrocarbons using dealuminated mordenite molecular sieve——Ⅱ. Alkylnaphthalenes and alkylphenanthrenes. *Org Geochem*, 1994, 21: 849–855

4 Sun H, Shen BX, Liu JC. Oxidative regeneration of deactivated binderless 5A molecular sieves for the adsorption-separation of normal hydrocarbons. *J Fuel Chem Technol*, 2009, 37: 7334–739

5 Revill AT, Carr MR, Rowland SJ. Use of oxidative degradation followed by capillary gas chromatography-mass spectrometry and multi-dimensional scaling analysis to fingerprint unresolved complex mixtures of hydrocarbons. *J Chromatogr A*, 1992, 589: 281–286

6 Warton B, Alexander R, Kagi RI. Characterisation of the ruthenium tetroxide oxidation products from the aromatic unresolved complex mixture of a biodegraded crude oil. *Org Geochem*, 1999, 30: 1255–1272

7 Killops SD, Al-Juboori MAHA. Characterisation of the unresolved complex mixture (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleums. *Org Geochem*, 1990, 15: 147–160

8 Sutton PA, Lewis CA, Rowland SJ. Isolation of individual hydrocarbons from the unresolved complex hydrocarbon mixture of a biodegraded crude oil using preparative capillary gas chromatography. *Org Geochem*, 2005, 36: 963–970

9 Ahsan A, Karlsen DA, Patience RL. Petroleum biodegradation in the Tertiary reservoirs of the North Sea. *Mar Pet Geol*, 1997, 14: 55–64

10 Jacquot F, Doumenq P, Guiliano M, Munoz D, Guichard JR, Mille G. Biodegradation of the (aliphatic + aromatic) fraction of Oural crude oil. Biomarker identification using GC/MS SIM and GC/MS/MS. *Talanta*, 1996, 43: 319–330

11 Bastow TP, van Aarssen BGK, Alexander R, Kagi RI. Biodegradation of aromatic land-plant biomarkers in some Australian crude oils. *Org Geochem*, 1999, 30: 1229–1239

12 Sun YG, Chen ZY, Xu SP, Cai PX. Stable carbon and hydrogen isotopic fractionation of individual n-alkanes accompanying biodegradation: evidence from a group of progressively biodegraded oils. *Org Geochem*, 2005, 36: 225–238

13 Ventura GT, Kenig F, Reddy CM, Frysinger GS, Nelson RK, Van Mooy B, Gaines RB. Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC). *Org Geochem*, 2008, 39: 846–867

14 Tran TC, Logan GA, Grosjean E, Ryan D, Marriott PJ. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74: 6468–6484

15 Wenger LM, Davis CL, Isaksen GH. Multiple Controls on Petroleum Biodegradation and Impact on Oil Quality. SPE 71450, *Soc Pet Eng*, 2001

16 王汇彤, 翁娜, 张水昌, 陈建平, 魏彩云. 全二维气相色谱/飞行时间质谱对饱和烃分析的图谱识别及特征. 质谱学报, 2010, 31(1): 18–27

17 王光辉, 熊少祥. 有机质谱解析. 北京: 化学工业出版社, 2005

18 中华人民共和国石油天然气行业标准 生物标志物谱图 SY5397-91. 北京: 石油工业出版社, 1992-05-01

Insight of unresolved complex mixtures of saturated hydrocarbons in heavy oil via GCxGC-TOFMS analyses

WANG HuiTong[1,2*], ZHANG ShuiChang[1,2] ,WENG Na[1], WEI XiaoFang[1,2], ZHU GuangYou[1,2], YU Han[1], BI LiNa[1], MA WenLing

1 Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China
2 State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery, RIPED, PetroChina, Beijing 100083, China
*Corresponding author (email: wanght@petrochina.com.cn)

Abstract: The saturated hydrocarbon fraction isolated from a heavily biodegraded crude oil from Liaohe oilfield was analyzed by using comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC). The rising baseline or "humps", which are termed as unresolved complex mixtures (UCMs) and displayed in conventional gas chromatographic analysis, were separated for complex compounds identification. Main compounds of UCMs are identified according to the combined information of characteristics of GC×GC chromatogram and time-of-flight mass spectra. It is found that UCMs are mainly composed of great number of ring compounds with extremely low concentration. The ring compounds are ranked according to their boiling point diversity in the first dimension column, then to their polarity or ring number variety in the second dimension column. There are two groups of UCMs in the sample. The compound boiling point of the first group is lees than that of C24 and the second is more than C24. The first group of UCMs mainly is composed of monocyclic, bicyclic and tricyclic ring compounds which are cyclohexane ring isomerides. In the first group of UCMs, the ratio of ring compounds with signal-to-noise ratio above 100 is about 75% of the total quantity of saturated hydrocarbon, while its mass is over 80% of the total saturated hydrocarbon. It is mainly composed of saturated hydrocarbons. The second group of UCMs is mainly composed of tetracyclic and pentacyclic ring compounds. The percentage of UCM compounds whose signal-to-noise ratio was above 100 is about 17% of the total quantity of saturated hydrocarbon, and its mass is about 0.5% of the total saturated hydrocarbon. The complex compounds analyses will benefit heavy oil developing and genesis mechanism understanding.

Keywords: comprehensive two-dimensional chromatography, flight of time mass spectrometry, heavy oil, biodegradable crude oil, saturated hydrocarbons, unresolved complexed mixtures