

Investigations on Ore-Forming Condition of Yilan Oil Shale and Analyzing in Its Extracts with Petroleum Ether by GC-MS

Guojiang Zhou¹, Yang Zhou², Hongsen Zhang², Shuquan Zhu¹

1. China University of Mining and Technology, Beijing, China, 10083

2. Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin, China, 150027

1.zhgj1963@163.com, 2.zhouyang@163.com

Abstract: Oil shale samples of Yilan were ultrasonic extracted with petroleum ether and the composition of its extracts was analyzed by gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS). The condition for oil shale mineralized was discussed through this analysis. The results showed that petroleum ether presents a great selectivity to n-alkanes of oil shale. During the distribution of n-alkanes, C17 is the main peak in the area of low carbon without significant change regularity of parity; In the high carbon area, C27 and C29 are main peaks with obvious change regularity of parity. This distribution of n-alkanes indicated that it rooted in algae and terrestrial higher woody plants. This research established the foundation of the discussion for mineralized condition and composition of Yilan oil shale.

Keywords: oil shale, solvent extraction, n-alkanes, mineralized conditions

依兰油页岩石油醚提取物 GC-MS 分析及成矿条件初探

周国江^{1,2}, 周 扬², 张宏森², 朱书全¹

1. 中国矿业大学(北京), 北京, 中国, 100083

2. 黑龙江科技学院, 哈尔滨, 中国, 150027

1.zhgj1963@163.com, 2.zhouyang72521@163.com

摘 要: 用石油醚溶剂对依兰油页岩矿样进行了超声萃取, 应用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析了其萃取物的组成, 并通过萃取物的分析对该油页岩成矿条件进行了探讨。结果表明: 石油醚对于油页岩中正构烷烃具有较好的选择性。其正构烷烃分布中, 在低碳区以C17为主峰, 无明显的奇偶变化规律; 在高碳区以C27和C29为主峰, 呈现明显的奇偶变化规律。这种正构烷烃的分布形式说明其来源于低等菌藻类生物和陆生高等木本植物。本研究为进一步探讨依兰油页岩的成矿条件和组成奠定了基础。

关键词: 油页岩, 溶剂萃取, 正构烷烃, 成矿条件

1 引言

随着我国经济社会持续快速发展, 能源已成为制约社会经济发展的重要因素。特别是在“富煤、贫油、少气”的资源赋存特点下, 实施石油替代和燃料多样化战略是支撑我国未来能源可持续发展的战略选择。油页岩以其巨大的储量, 丰富的综合利用层次, 被列为21世纪非常重要的替代能源, 成为了近年来研究的热点^[1-2]。

依兰油页岩产于黑龙江省达连河煤矿, 油页岩与褐煤共生。油页岩形成于早第三纪始新世, 其达连河

组为一套河湖相的含煤含油页岩的沉积组合^[3]。因此开展达连河油页岩的成因和组成的研究, 必将对于该地区油页岩的综合开发产生深远的影响。

矿物的溶剂萃取作为一种获取矿物有机物质组分的重要方法, 在矿物分子水平组成的研究以及揭示油页岩有机物分子结构上发挥了重要作用^[4-5]。目前, 油页岩溶剂萃取的研究主要集中在萃取物的收率和组分的多样性, 而对于提取物的选择性研究相对不足。油页岩的选择性提取, 更有利于系统的分析油页岩的组成和结构, 并且对于油页岩的综合利用具有重要意义。

通过前期工作我们发现在油页岩中含有大量的正

构烷烃^[6-8],而研究表明在这些成矿正构烷烃是一种重要的生物标志物,它能忠实地“记录”不同成矿控矿因素的性质及其变化过程,不同类型的正构烷烃提供了大量有用的成矿信息,对成矿作用具有重要的示踪意义^[9]。本文根据“相似相容”原理,选用石油醚溶剂对于油页岩中的烷烃化合物进行“选择性”提取,应用GC-MS对于提取物进行了系统分析,并对达连河油页岩的成矿原因进行了初步的研究。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

主要仪器:常用标准玻璃仪器;Sartorius BT224S 型电子天平;EYELA—N1001 型旋转蒸发仪;SHIMADZU QP5050A 型气相色谱-质谱联用仪。实验采用石油醚(60-90,分析纯)作为萃取溶剂,采用旋转蒸发器重新蒸馏后使用。

2.2 油页岩样品

本实验研究对象为黑龙江省依兰油页岩。将原矿样粉碎至过200目筛并在75℃下真空干燥24h,保持真空至室温,置于充氮的干燥器内保存备用。油页岩的工业分析和元素分析结果见表1。

Table 1. Proximate analysis and ultimate analysis of Yilan oil shale

表1 依兰油页岩工业、元素分析结果

Proximate analysis (wt%)			Ultimate analysis, daf (wt%)			
M _{ad}	A _d	V _{daf}	C	H	O	S
2.09	61.32	25.90	64.82	7.69	23.60	2.38

2.3 提取方法

称取油页岩矿样 20g,加入石油醚 200ml,置于水浴恒温槽中,超声作用 6h。采用 0.45μm 的微孔膜过滤后,收集滤液。滤渣又加入相同量的石油醚继续萃取。如此反复 5 次。将所有滤液混合后在常压下旋转蒸发浓缩,待检。本实验中所有仪器密封试剂均选用真空硅质。

2.4 检测条件

工作环境:室温25℃相对湿度60%;进样口温度:270℃;送样方式:无分流;载气:He;流速:1.2mL/min;程序升温起始温度:40℃;终止温度:270℃40-160℃升温速率10℃/min;160-270℃升温速率20℃/min;终温稳定时间20min,离子化方式:电子轰击;电子轰击

源能量:70ev;参数采集范围:全扫描:50-450原子质量单位。进行样品检测和溶剂空白检测对照如图1所示,证明提取物来自于油页岩。

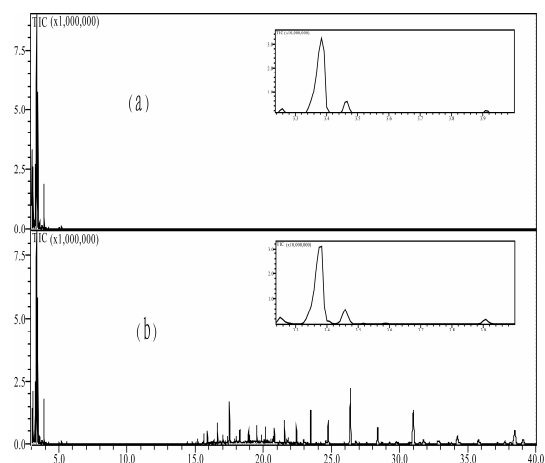


Figure 1. the contrast of solvent blank test TIC (a) and extracts TIC (b)

图1 样品检测 (b) 和溶剂空白检测 (a) 总电子流图对比图

3 结果与讨论

3.1 萃取物的GC-MS分析

以饱和烷烃的特征碎片m/z: 57,71,85,99,113, 127 提取电子流图和总电子流图对比(见图2),该提取物中主要的色谱峰具有饱和烷烃性质。

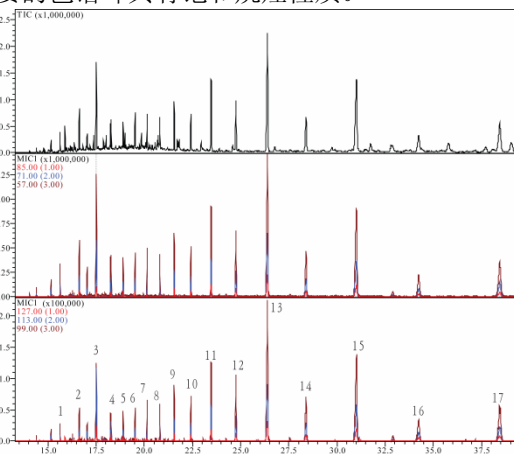


Figure 2. the contrast of TIC of extracts and MIC of extracts

图2 总电子流图和提取电子流图对比图

对于相应色谱峰进行相应的质谱分析。以图2标出3号色谱峰和13号色谱峰为例,所对应的质谱图(图3、图4)具有如下性质:

质量数最大的离子质量数为偶数,其它离子的质

量数为奇数，且最大质量数的同位素离子峰与理论计算值接近，因此认定其为分子离子峰。在硬电离条件下，较好的保存分子离子峰，这是饱和烷烃化合物的性质^[10]。

相对丰度以 57 ($C_4H_9^+$) 低质量离子最强，然后相对丰度随离子质量的增加而依次递减，直至分子离子峰。相邻峰之间相差 14amu，即相差一个亚甲基，且与分子离子峰的质量数相差 $15+14n$ (CH_3+nCH_2)。这符合饱和烷烃化合物的质谱裂解规律。

文献表明：在含有支链的饱和烷烃，与支链相连的键会容易断裂，而且在叔碳处化学键断裂生成的正离子，具有较好的稳定性，相对丰度较高。在谱图中就会出现相应的离子峰比相邻的离子峰突然增高，这是判断饱和烷烃是否含有支链的重要依据。质谱图相对丰度随离子质量的增加而依次递减，形成圆滑曲线，没有发现含有支链饱和烷烃的质谱特征。因此推定该系列化合物为正构烷烃^[11]。

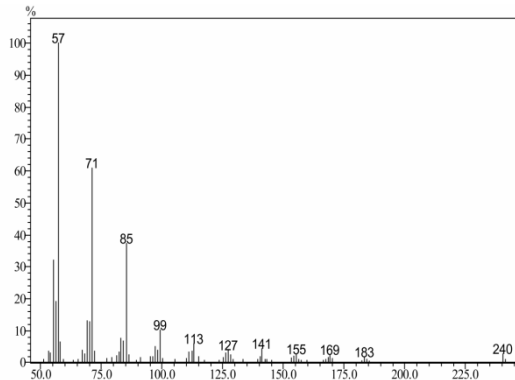


Figure3. Mass Spectra of peak 3
图 3 3 号色谱峰质谱图

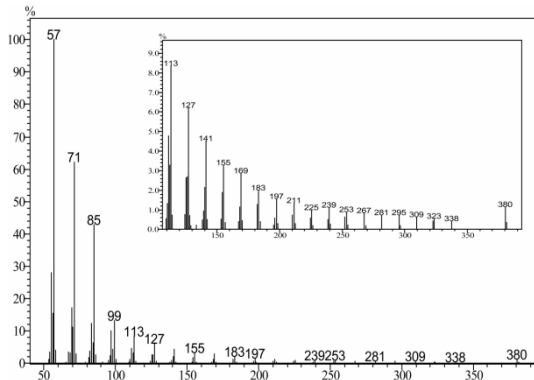


Figure4. Mass Spectra of peak 13
图 4 13 号色谱峰质谱图

表 2 列出相对应的色谱峰的保留时间和分子式。随着保留时间的增加分子量依次增大，所对应的化合物的沸点依次增高。这符合正构烷烃在气相色谱中的分离规律。其中 3、13、15 号色谱峰的面积较高，通过上述分析可知：相应色谱峰所对应的物质均为正构烷烃，其相对面积值可以近似反应相对含量。以相对

含量最高 13 色谱峰为基准，在表 2 中列出相应化合物的相对含量。

Table 2. Chemical constituents of petroleum ether extracts of Yilan oil shale
表 2 依兰油页岩石油醚萃取物的化学组成

序号	保留时间	分子量	分子式	相对含量
1	15.642	212	$C_{15}H_{32}$	6.054766
2	16.625	226	$C_{16}H_{34}$	11.69309
3	17.492	240	$C_{17}H_{36}$	39.85488
4	18.233	254	$C_{18}H_{38}$	7.560154
5	18.908	268	$C_{19}H_{40}$	7.905538
6	19.525	282	$C_{20}H_{42}$	8.923002
7	20.142	296	$C_{21}H_{44}$	10.38635
8	20.843	310	$C_{22}H_{46}$	11.46692
9	21.550	324	$C_{23}H_{48}$	17.71802
10	22.417	338	$C_{24}H_{50}$	16.39904
11	23.467	352	$C_{25}H_{52}$	36.3226
12	24.758	366	$C_{26}H_{54}$	30.55309
13	26.375	380	$C_{27}H_{56}$	100.0000
14	28.400	394	$C_{28}H_{58}$	32.11343
15	30.992	408	$C_{29}H_{60}$	96.24854
16	34.250	422	$C_{30}H_{62}$	18.81826
17	38.425	436	$C_{31}H_{64}$	42.02623

3.2 正构烷烃分布规律

正构烷烃被认为是分子标记物，在有生命存在的物质中，正构烷烃是发生变化的，而一旦生命终止，正构烷烃会保持稳定，不会发生相应的化学变化，因此，通常根据正构烷烃的分布有助于推断成矿原因。

3.2.1 正构烷烃主峰分析

Cranwell 等人研究表明^[12]：在以木本植物为主的流域内，在高碳数的正构烷烃中，C27 和 C29 占优势，而以草本植物为主的流域内 C31 占优势。如图 5 所示，在依兰油页岩高碳数 ($>C_{21}$) 直构烷烃中以 C27 和 C29 为主峰。这一特征表明：当时在依兰河流域存在着以木本植物为主的植被类型。在低碳区 ($<C_{21}$)，其以 C17 为主峰，这符合藻类，菌类等低等植物的正构烷烃分配规律。

3.2.2 正构烷烃色峰奇偶变化规律分析

在高碳区，有明显的奇偶互变规律，这符合高等木本植物正构烷烃分布规律，在低碳区没有相应的奇偶互变规律其符合低等植物的分布规律。

据此推断,该油页岩是由藻类,菌类等低等植物和高等木本植物经过长时期的地质沉淀所形成的,与相关文献报道一致^[3]。

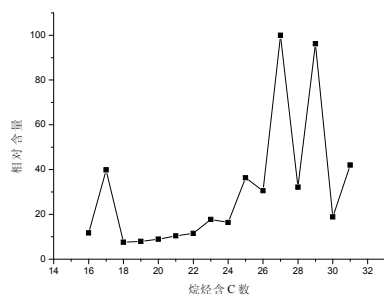


Figure 5 .thechart of n-alkanes relative content
图 5 正构烷烃相对含量图

4 结论

1)石油醚溶剂对于正构烷烃类化合物的提取具有很好的选择性。对于矿物的选择性提取和梯度提取具有借鉴意义

2)黑龙江省依兰地区油页岩由藻类,菌类等低等植物和高等木本植物地质沉淀而成,这对于进一步研究该地区的矿物成矿条件、相应的矿物组成和矿物的综合利用提供了依据。

References (参考文献)

- [1] ShiGuoquan a realistic alternative energy - oil shale[J].Jilin university journals(Earth science edition),2006, 36(6): 888-891. 施国泉一种现实的石油替代能源——油页岩[J].吉林大学学报(地球科学版),2006, 36(6): 888-891.
- [2] James W.Bunger; Peter M.Crawford; Harry R.Johnson. Is oil shale america's answer to peak-oil challenge? [J]. Oil and Gas Journal, 2004, (8): 16—24.
- [3] QianJialin, YinLiang.The oil shale-supplement energy[M]. Beijing: China petrochemical press 2008.
- [4] ZhangYugui,WangBaojun,TianYajun,as.Fushun coal and coal resin lens CS2 Soluble substance of composition and extraction[J]. China mining university journals,2003,32(3):267. 张玉贵,王宝俊,田亚峻,等.抚顺镜煤和树脂煤 CS2 可溶物的族组成和萃取[J].中国矿业大学学报,2003,32(3):267.
- [5] FengJie,WangBaojun,YeCuiping,LiWenying,XieKechang.Smoke extraction solvent, small molecules in the study of structure[J]. Fuel elem.res,2004, 32 (2):160-164. 冯杰,王宝俊,叶翠平,李文英,谢克昌. 溶剂抽提法研究煤中小分子相结构[J]. 燃料化学学报, 2004, 32 (2):160-164.
- [6] ZhuYugao.Shale solvent extraction basic research[D].HaErBin,Heilongjiang institute of science and technology, 2007,5. 朱玉高.油页岩溶剂萃取基础研究[D]. 哈尔滨, 黑龙江科技学院, 2007,5.
- [7] SunJing.microwave-assisted CS2-NMP Extraction of oil shale. Other plants could fully [D].HaErBin,Heilongjiang institute of science and technology 2009,5. 孙静. 微波辅助 CS2-NMP 萃取依兰油页岩的研究[D]. 哈尔滨, 黑龙江科技学院 2009,5.
- [8] ZhouGuojiang,ZhuYugao,WeiXianrong.shale CS2-NMP extract GC/MS analysis[J]. Heilongjiang institute of science and technology journal, 2006, 16 (6): 390-392. 周国江,朱玉高,魏贤勇.油页岩 CS2-NMP 萃取物 GC/MS 分析[J]. 黑龙江科技学院学报, 2006, 16 (6): 390-392.
- [9] HuMingan.Normal alkanes and metallogenic significance[J]. arth science China university of geosciences; 003,28(3):301-304. 胡明安. 正构烷烃的成矿意义[J].地球科学 中国地质大学学报;2003,28(3):301-304.
- [10] F.W. MaLafferty, Interpretation of Mass Spectra, University Science Books, New York (1980).
- [11] CongPuzhu.Mass spectrometry in application of natural organic chemistry[M].BeiJing:Science press,1987. 丛浦珠.质谱学在天然有机化学中的应用[M].北京:科学出版社,1987.
- [12] Cranwell, P.A.. Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change[J]. Freshwater Biology,1973, 3: 259-265