



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201439531 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：102145379

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 10 日

(51)Int. Cl.：

G01N27/62 (2006.01)

G01N33/28 (2006.01)

H01J49/16 (2006.01)

H01J49/26 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/17 美國

13/716,358

2013/03/15 美國

13/832,564

(71)申請人：艾克頌美孚研究工程公司 (美國) EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING CO. (US)

美國

(72)發明人：曼尼陀 安東尼 MENNITO, ANTHONY S. (US)；錢匡南 QIAN, KUANGNAN (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：14 共 62 頁

(54)名稱

石油飽和烴之特徵化方法

CHARACTERIZATION OF PETROLEUM SATURATES

(57)摘要

一種將包括沸點為 1000°F(538°C)或更高的化合物之石油或烴樣本的飽和烴部分特徵化之方法，其包括使用雷射脫附離子化(LDI)將石油飽和烴脫附並氣化至氣相中。在離子化之後，可使用質譜法偵測飽和烴化合物陽離子。然後藉由對展現其強度較定義之信噪比閾值大之峰的任何「經偵測」的質量指定分子式，而將該經離子化飽和烴化合物所產生的質譜特徵化。在完成該等分子指定後，根據質譜中該等峰的信號大小，可決定每一種指定分子的豐度。然後根據多種因子可將該等指定分子及相對應的豐度群組化。

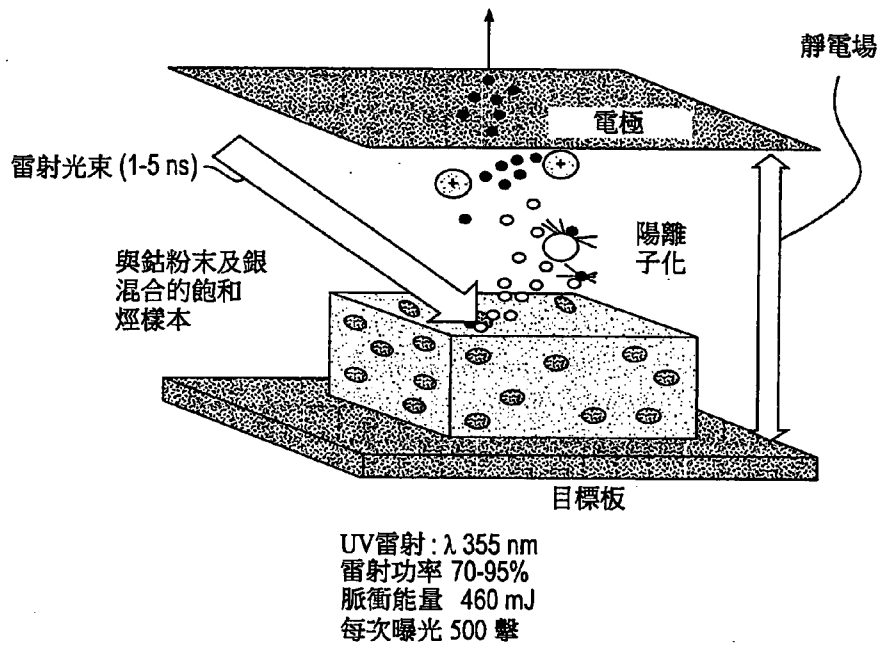


圖 1A



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201439531 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：102145379

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 10 日

(51)Int. Cl.：

G01N27/62 (2006.01)

G01N33/28 (2006.01)

H01J49/16 (2006.01)

H01J49/26 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/17 美國

13/716,358

2013/03/15 美國

13/832,564

(71)申請人：艾克頌美孚研究工程公司 (美國) EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING CO. (US)

美國

(72)發明人：曼尼陀 安東尼 MENNITO, ANTHONY S. (US)；錢匡南 QIAN, KUANGNAN (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：14 共 62 頁

(54)名稱

石油飽和烴之特徵化方法

CHARACTERIZATION OF PETROLEUM SATURATES

(57)摘要

一種將包括沸點為 1000°F(538°C)或更高的化合物之石油或烴樣本的飽和烴部分特徵化之方法，其包括使用雷射脫附離子化(LDI)將石油飽和烴脫附並氣化至氣相中。在離子化之後，可使用質譜法偵測飽和烴化合物陽離子。然後藉由對展現其強度較定義之信噪比閾值大之峰的任何「經偵測」的質量指定分子式，而將該經離子化飽和烴化合物所產生的質譜特徵化。在完成該等分子指定後，根據質譜中該等峰的信號大小，可決定每一種指定分子的豐度。然後根據多種因子可將該等指定分子及相對應的豐度群組化。

發明摘要

※申請案號：102145379

※申請日：102 年 12 月 10 日

※IPC 分類：

H01J49/16(2006.01)

H01J49/26(2006.01)

G01N33/28(2006.01)

G01N27/62(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

石油飽和烴之特徵化方法

Characterization of petroleum saturates

○ 【中文】

一種將包括沸點為 1000°F (538°C)或更高的化合物之石油或烴樣本的飽和烴部分特徵化之方法，其包括使用雷射脫附離子化(LDI)將石油飽和烴脫附並氣化至氣相中。在離子化之後，可使用質譜法偵測飽和烴化合物陽離子。然後藉由對展現其強度較定義之信噪比閾值大之峰的任何「經偵測」的質量指定分子式，而將該經離子化飽和烴化合物所產生的質譜特徵化。在完成該等分子指定後，根據質譜中該等峰的信號大小，可決定每一種指定分子的豐度。然後根據多種因子可將該等指定分子及相對應的豐度群組化。

【 英文 】

A method for characterizing the saturates portion of a petroleum or hydrocarbon sample that includes compounds with boiling points of 1000°F (538°C) or higher includes use of laser desorption ionization (LDI) to desorb and vaporize petroleum saturates into the gas phase. After ionization, the saturate compounds cations can be detected using mass spectrometry. The mass spectrum generated from the ionized saturated compounds is then characterized by assigning molecular formulas to any “detected” masses that exhibit a peak with an intensity greater than a defined signal to noise threshold. After making the molecular assignments, the abundance of each assigned molecule can be determined based on the signal magnitude of the peaks in the mass spectrum. The assigned molecules and the corresponding abundances can then be grouped based on a variety of factors.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1A)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

石油飽和烴之特徵化方法

Characterization of petroleum saturates

【技術領域】

[0001] 本發明提供將例如飽和烴化合物之石油餾份中的化合物特徵化的方法。

【先前技術】

[0002] 石油樣本為含有石蠟、環狀石蠟(環烷)、多環芳族、及多種雜原子烴(最常見為 O、S、及 N)的複雜烴混合物。原生的石油原油含有自高揮發性 C₄ 烴至非揮發性瀝青烯之廣泛沸點範圍的分子。多種沸點範圍的石油組成之分析對於增進許多後續方法的操作很有價值。

[0003] 根據至少一些習用的定義，真空氣油(VGO)為介於約 343°C(約 650°F)至 538°C(約 1000°F)沸騰的原油餾份。真空殘渣油(VR)為藉由將原油真空蒸餾並在約 538°C 的溫度以上沸騰所獲得的殘渣油。

[0004] U.S.專利 6,275,775 說明藉由使用層析技術進行測量的習用方法決定相關特性之方法。所述的方法由使用習用的方法決定一組樣本化合物的特性開始，例如使用決定十六烷的 ASTM 方法。然後可使用與另一光譜技術結

合的層析法以相對於沸點將化合物特徵化，而將參考化合物組特徵化。然後使用對參考化合物的該二種測量建立模型。然後使用層析法及光譜技術測量未知樣本，並使用該模型以決定未知樣本與對未知樣本之預測沸點剖面有關之相關特性值。

[0005] 陳等人於美國質譜法學會期刊中的文章(1186 - 1192 頁，第 12 冊，第 11 期，2001，11 月)說明使用基質輔助雷射脫附離子化，以產生供使用質譜法偵測的聚乙烯蠟的離子。該文章說明使用含有硝酸銀溶液的銅或鈷基質，以形成蠟的離子。

【發明內容】

[0006] 在一具體實例中，提供一種將烴樣本特徵化的方法。該方法包括獲得包含至少約 90 重量%的飽和烴化合物之烴樣本；在軟路易士酸(Lewis acid)存在下，以雷射脫附離子化形成飽和烴-離子加成物；使用具有至少約 10,000 的解析力之質譜法偵測該等飽和烴-離子加成物，該等經偵測的飽和烴-離子加成物構成一質譜，其為準確質量群及相對應質量群之強度的列表；根據肯德里克(Kendrick)質量缺陷值，選擇該等經偵測的飽和烴-離子加成物，使得維持介於約 0.150 至約 0.400 的肯德里克質量缺陷值；對該質譜中該等經選擇的飽和烴-離子加成物指定分子式；及根據該等飽和烴-離子加成物的強度，決定該石油或烴樣本中之各化合物的重量百分比。

[0007] 在另一具體實例中，提供用於發展重烴樣本組成模型之方法。該方法包括將 T5 沸點至少為約 350°C 的重烴樣本分離，以形成多個組成群組，包括至少一個飽和烴群組；測量藉分離該重烴樣本所形成之組成群組的重量百分比；使用質譜法決定經分離的組成群組內之化合物的元素式及相對量，該等用於質譜法的離子係使用軟離子化方法所形成；及根據所測量之該等組成群組的重量百分比、在該等經分離的組成群組內之化合物的所決定元素式、及在該等經分離的組成群組內之化合物的所決定相對量，計算該重烴樣本的組成模型，其中係使用雷射脫附離子化來形成該等至少一個飽和烴群組之用於質譜法的離子。

【圖式簡單說明】

[0008] 圖 1A 示意地顯示與 Ag 陽離子化(LDI-Ag)組合之雷射脫附離子化的概念。

[0009] 圖 1B 顯示因為 C30 烷的質譜中不同的銀離子同位素而將波峰解析的實例。

[0010] 圖 2 顯示藉由 LDI-Ag 之聚合蠟(polywax)655 與聚合蠟 1000 的質譜。

[0011] 圖 3 顯示聚合蠟 1000 的質譜片段(m/z 1023 至 1046)。C66 烷的離子化實例。

[0012] 圖 4 顯示肯德李克(Kendrick)質量缺陷(KMD)圖的實例。KMD 的 y 軸中係乘以 1000。

[0013] 圖 5 顯示聚 α 烯烴 6 的質譜。

[0014] 圖 6A 比較以 LDI-Ag 所獲得真空殘渣油(VR)的寬譜帶質譜對以場脫附低解析質譜法所獲得者。

[0015] 圖 6B 顯示圖 6A(上方)中 VR 的寬譜帶質譜(m/z 500 至 1300)及該質譜的片段(m/z 805.5 至 805.7)，及對該質譜片段中的質量峰的元素式之指定。

[0016] 圖 7 顯示 VR 及真空氣油(VGO)的飽和烴之 Z 數目分佈。

[0017] 圖 8 顯示用於產生 VGO 飽和烴質譜之兩種離子化技術之比較。(上方：LDI-Ag MS，下方：GC-FI-TOF MS)

[0018] 圖 9 顯示飽和烴樣本中的多種化合物之峰強度的實例。

[0019] 圖 10 示意地顯示產生組成模型的方法流程。

[0020] 圖 11 示意地顯示 APPI 用於將樣本離子化的基本原理。

[0021] 圖 12 顯示使用多重離子化方法以將樣本特徵化的實例。

[0022] 圖 13 顯示相當於多種環類別之質譜實例。

[0023] 圖 14 顯示以 FTICR 質譜儀所產生輸出的實例。飽和烴數據係藉由 LDI-AG 所產生，而其他餾份的數據係由 APPI 所產生。

【實施方式】**概要-飽和烴特徵化**

[0024] 石油流為含有大量的個別不同分子物種之烴的複雜混合物。石油含有純的烴及含有雜原子的烴。雜原子通常包括 S、N、O、Ni 及 V。術語石油及烴在本說明書的上下文中可交換使用。石油流包括、但不限於來自改變石油的分子組成份之方法的任何烴流。特別是，重石油係指石油餾份較重的部份，例如相當於真空氣油或真空殘渣油的石油餾份之部份，其中大量的個別不同化合物增加將石油餾份準確特徵化的困難度。為促進化學及分子特徵化，重石油通常分離成類似種類的分子餾份。分離成餾份的常見選擇為將重石油區分成飽和烴、1-環芳族、2-環芳族、3-環芳族、4-環以上芳族、硫化物、極性物及/或瀝青烯。飽和烴包括直鏈石蠟、異烷烴、1 至 6 以上環石蠟或環烷。VGO 環烷最常為 1 至 6 環。VR 環烷可含有 1 至 14 環結構。石油飽和烴為潤滑油系及石油蠟的主要組份。石油飽和烴的組成份及結構具有對最終產物的成效特性之明顯意涵。例如，多圓環分佈可大幅影響潤滑油的冷流特性。例如來自殘渣油萃取方法的亮滑油料之高沸點石油飽和烴因為其高分子量而具有高黏度特性。在燃料的應用中，飽和烴視為高價值分子。目前藉由場離子化質譜法(FIMS)對 VGO 分子或以場脫附離子化質譜法(FDMS)對 VR 分子分析石油飽和烴。然而，FDMS 的低離子產量及需要在數據收集期間將 FD 發射器的溫度斜坡處理，使其

難以將 FDMS 與高解析 MS 的操作連接(其需要將經過一段延長期程的時間之圖譜共同加入)。結果，FDMS 無法決定 VR 分子的多圓環分佈。

[0025] 在多種具體實例中，提供一決定石油飽和烴的組成之新方法，且特別是沸點高於 538°C 的石油飽和烴。石油飽和烴通常為烷(石蠟)以及環狀與多環烷(環烷)的混合物。圓環的數目對 VGO 分子在自 1 至 6 的範圍，且對 VR 分子為 1 至 14。烷可為分支鏈或直鏈(異或直鏈石蠟)。該方法含有以下的關鍵部份。(1)以液體層析法分離石油飽和烴(除非該樣本已經是藉由精煉或其他方法所產生的飽和烴餾份)。(2)使用雷射脫附離子化(LDI)將石油飽和烴脫附及氣化至氣相中。(3)使用軟路易士酸，以在氣相中與該飽和烴分子形成離子錯合物。(4)使用高解析質譜法，以決定所形成錯合離子的精確質量。(5)使用肯德里克質量缺陷窗，以移除背景雜訊及不感興趣的離子錯合物。(6)使用 0.6 mDa 的質量容忍度，對高於定義的信噪比閾值之質量指定分子化學式。僅容許 C、H、N、S、O、Ag。N、S、O 的最大數目限制為 4。Ag 的最大數目限制為 1。(7)根據相對應的錯合物離子之 MS 信號大小，決定分子的豐度。(8)以雜原子含量、同系物系(Z-數目)、及分子量將分子及其豐度群組化。

[0026] 更具體而言，在一些具體實例中，具有 Ag 離子錯合的雷射脫附(LDI-Ag)係用以將石油 VR 飽和烴分子離子化而未碎裂該分子離子的結構。超高解析傅立葉轉換

離子迴旋共振質譜法 (Ultra-high resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry)係使用以決定該飽和烴-Ag 陽離子的精確元素式及相對應的豐度。以同系物系及分子量排列該飽和烴餾份組成。

[0027] 一些具體實例也可包括藉由使分子組成與總體組成及特性的測量一致化，產生飽和烴餾份的 MoC 之方法，其包括以 FDMS 的分子量分佈，以 NMR 的總體結構測量、以 GC 的沸點分佈、元素分析、API 重力、黏度等。石油流是如此複雜，且具有如此多之個別不同的分子物種，組成的任何分子近似化基本上皆為模型，亦即組成的模型(MoC)。對於 MoC 的輸入需要詳細的石油分析。

[0028] 進一步的其他具體實例也可包括將飽和烴部份的組成加入至重石油的 MoC 之方法。使用大氣壓光子離子化(APPI)及電噴霧離子化(ESI)將非飽和烴石油化合物離子化。以傅立葉轉換離子迴旋共振質譜法決定分子離子或擬分子離子的元素組成。將飽和烴及非飽和烴組成組合，以形成重石油系統的分組成。

[0029] 而其他具體實例可進一步包括使分子組成與總體組成及特性的測量一致化，產生重石油系統的 MoC 之方法。用於一致化的特性可包括以 FDMS 的分子量分佈、以 NMR 的總體結構測量、以 GC 的沸點分佈、元素分析、API 重力、黏度等。

[0030] 在更進一步的其他具體實例中，提供一種包括沸點為 1000°F (538°C)或更高的化合物之石油或烴樣本

的飽和烴部分特徵化的增進方法。該方法包括使用雷射脫附離子化(LDI)將石油飽和烴脫附並氣化至氣相中。藉由使用例如 Ag 陽離子之軟路易士酸，以形成在氣相中脫附及氣化之具有飽和烴分子之飽和烴 Ag 陽離子錯合物，而可促進該離子化。在離子化之後，可使用質譜法偵測該飽和烴化合物陽離子。較佳的是使用高解析質譜法，其容許具有不同分子組成但類似質量之形成的錯合物離子之間的分辨，例如在氮原子對 ^{13}CH 基的質量之間辨別，或在 CH_4 對 O 之間辨別。然後藉由對展現其強度較定義之信噪化閾值大之峰的任何「經偵測」的質量指定分子式，而將該經離子化飽和烴化合物所產生的質譜特徵化。在完成該等分子指定後，根據質譜中該等峰的信號大小，可決定每一種指定分子的豐度。然後根據多種因子可將該等指定分子及相對應的豐度群組化，例如雜原子含量、同系物系(Z-數目)、及/或分子量。

[0031] 在本說明書中，將參考烴流或烴混合物。如前述，烴流或混合物在此係定義為包括含有雜原子的流或混合物。如熟悉本技藝者所瞭解，一般的礦物石油進料常包括含有雜原子的化合物，例如(但不限於)含有硫、氮、微量金屬、及/或氧的化合物。除非特別另外指示，烴流或烴混合物係定義為包括含有包括這類雜原子之化合物的流或混合物。

[0032] 在沸點為 1000°F (538°C)或更高的石油餾份中的烴(包括含有雜原子的化合物)於特徵化期間可帶來特別

的挑戰。這些烴化合物常稱為「桶底渣」，因其無法藉由習用的真空蒸餾塔予以蒸餾。此非可蒸餾的餾份更常見的名稱為真空殘渣或真空殘渣油 (VR)。相對於真空氣油 (VGO)，真空殘渣展現個別不同的化學及物理特徵。

[0033] 沸點在 1000°F 以上的化合物與較低沸騰的化合物相比呈現困難的分析挑戰，特別是在分子水準的特徵化領域。對於該化合物的一些挑戰係與高沸點及相對應的高分子量有關。一般而言，真空殘渣分子的沸點高於 1000°F。真空殘渣分子的分子量可在自 300 Da 至 3000 Da 的範圍(對照真空氣油分子的 100 至 800 Da)。真空殘渣的高分子量來自於烷基鏈延伸(CH₂ 片段)及多元芳環成長二者。傳統的熱氣化及離子化方法無法有效將真空殘渣分子轉化成供偵測的完整分子離子。其他挑戰則關於真空殘渣餾份中至少一些化合物的低溶解度。真空殘渣通常含有瀝青烯(本說明書中定義為正-庚烷不溶者)。瀝青烯含量的範圍自 0 至 40%。真空殘渣的低溶解度及高瀝青烯含量大部份來自於該餾份富含雜原子含量(N、S、O)及低 H/C 比例。進一步的其他挑戰係關於真空殘渣中的大量分子(以質量可辨別之物種而言比真空氣油多 50 至 100 倍)且在氮、硫、氧、及金屬雜原子的貢獻明顯增加。為考量真空殘渣中的所有分子，質譜法的成效在質量解析、質量準確度及動態範圍方面需要最大化。最後，真空殘渣分子可能含有多重核心結構(對照真空氣油中大多為單核心)，使得結構的指定困難。

[0034] 在對真空殘渣餾份特徵化的額外困難為在餾份中不同類型的化合物對特徵化技術的感應不同。使用質譜法以相對直接的方式可研究真空殘渣餾份中的一些化合物，例如芳族及極性化合物。然而，真空殘渣餾份中的飽和烴化合物帶來額外的挑戰。對石油飽和烴特徵化的一個選項為對於 1000°F 以下的分子使用場離子化質譜法 (FIMS) 且對 1000°F 以上的分子使用場脫附離子化質譜法 (FDMS)。然而，FDMS 的低離子產量及需要在數據收集期間將場脫附發射器的溫度斜坡處理，使其難以將 FDMS 與高解析的質譜法操作連接，部份因為需要將經過一段延長期程的時間之圖譜共同加入。結果，FDMS 無法決定 1000°F 以上飽和烴分子的多圓環分佈。

[0035] 因為飽和烴分子上缺乏形成電荷的位址，大氣壓光離子化 (APPI)、大氣壓化學離子化 (APCI) 及電噴霧離子化 (ESI) 無法有效將石油飽和烴離子化。對於石油芳族，APPI 為較佳的離子化方法。對於石油極性物，ESI 為較佳的離子化方法。

用於分析的重飽和烴餾份

[0036] 在多種具體實例中，在此所述的方法適用於對例如重烴樣本的飽和烴部份之石油進料飽和烴部份的詳細特徵化。重烴樣本可為來自相當於重烴餾份之一種或多種進料、產物、及/或中間進料或產物之樣本。除非另外指定，在此所定義的重烴餾份、樣本、進料、或產物係要

涵蓋包括除了碳及氫以外的雜原子(例如氮、硫、氧、或金屬)之餾份、樣本、進料、或產物。除非另外指定，所謂的重烴樣本代表部份的重烴餾份、進料、產物，或使用以將重烴來源的特性特徵化之其他重烴來源。

[0037] 在一些態樣中，重烴樣本(及所以衍生該樣本之重烴來源)相當於真空氣油、真空殘渣、或其組合。不論樣本是否相當於重烴之另一決定方式為根據沸點。對於根據真空氣油原料的重烴樣本，該樣本可具有至少約 343°C 的初始沸點、至少約 343°C 的 T5 沸點、或至少約 343°C 的 T10 沸點。所謂「Tx」沸點相當於「x」重量百分比的樣本會在該溫度處沸騰。藉由例如 ASTM D86 之適合的 ASTM 蒸餾方法可決定重烴的沸點剖面。

[0038] 在其他態樣中，重烴樣本可具有至少約 375°C 的初始沸點、或至少約 375°C 的 T5 沸點、或至少約 375°C 的 T10 沸點。在更進一步的其他觀點中，重烴樣本可具有至少約 400°C 的初始沸點、或至少約 400°C 的 T5 沸點、或至少約 400°C 的 T10 沸點。在一些具體實例中較佳為重烴樣本之這些較高沸騰範圍的規格，因為使用在此所述的技術可更佳地將這些較高沸騰範圍的樣本予以特徵化。特別是，較低沸騰範圍的飽和烴帶來特徵化中的一些困難。使用場離子化質譜法可完成較低沸點飽和烴的特徵化。

[0039] 例如蠟、特定的潤滑油系及光滑油料之一些石油流含有>90%的石油飽和烴。這些物質可無須進一步

分餾而以該方法直接特徵化。

[0040] 對於飽和烴部份或樣本的特徵化，若樣本尚未與飽和烴部份相對應時，自例如重烴樣本之石油樣本可將飽和烴部份分離。液體層析為自樣本中的其他類型化合物將樣本的飽和烴部份予以分離之適合的方法。飽和烴部份、餾份、或樣本係定義為包含例如至少約 95 重量%的飽和烴化合物、且較佳至少約 98 重量%的飽和烴化合物之至少約 90 重量%的飽和烴化合物的樣本。

[0041] 在一些具體實例中，飽和烴部份相當於來自重烴樣本的飽和烴。較佳的是，該樣本的飽和烴部份具有至少約 343°C 的初始沸點，例如至少約 375°C 或至少約 400°C；及/或至少約 343°C 的 T5 沸點，例如至少約 375°C 或至少約 400°C；及/或至少約 343°C 的 T10 沸點，例如至少約 375°C 或至少約 400°C。

[0042] 在其他具體實例中，用於特徵化的飽和烴部份可相當於具有至少約 950F (510° C)、例如至少約 975F (524°C)、或至少約 1000F (538°C)的初始沸點之飽和烴部份。此相當於帶來額外挑戰的飽和烴部份，因為難以形成可使用質譜法加以特徵化之蒸氣相分子離子或擬分子離子。對飽和烴部份特徵化的進一步另一選項為根據該飽和烴部份的分子量分佈。較佳的是，約 10 重量%或更低的飽和烴部份具有 400 道耳吞或更低之分子量，例如約 5 重量%或更低。

雷射脫附離子化及陽離子錯合物的形成

[0043] 雷射脫附離子化在先前已使用於將非揮發分子脫附至氣相中。隨後再藉由質子化或電荷轉移將該氣相樣本分子離子化。在雷射脫附離子化中，局部的集中加熱導致待測物分子的快速氣化。相對於高沸點分子、特別是對於含有芳族的分子之其他脫附方法，碎裂通常會降低或最小化。然而，在雷射脫附離子化期間，飽和烴分子對於碎裂具有相對高的感受性。

[0044] 雖然使用直接雷射脫附離子化可將石油飽和烴脫附，已發現多種其他組份的添加可增進雷射脫附離子化技術的效用。可添加之一種類型的組份為可與該飽和烴分子形成離子加成物或錯合物。藉由雷射脫附離子化之石油飽和烴的直接離子化通常不夠有效。另外，直接以飽和烴分子形成離子容易也導致實質量的分子離子碎裂。為克服此困難，在脫附期間可將軟路易斯酸添加至該飽和烴樣本及/或含有該酸以輔助離子的形成。銀離子(Ag^+)為適合的軟路易斯酸實例，其可與飽和烴分子形成離子錯合物。未將該飽和烴分子離子化，而是形成飽和烴分子與銀離子的加成物，以使銀離子容納該離子電荷。與強迫該飽和烴化合物直接攜帶該離子電荷相比(例如以高能量電子撞擊離子化)，此導致飽和烴化合物實質上較低的碎裂率。相信其他的軟路易斯酸可如同銀陽離子作為相同的用途。其他適合的軟路易斯酸實例包括多種貴金屬離子，以及一些額外的過渡金屬離子。以「+1」的氧化狀態之適合的軟路

易士酸實例包括 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Tl^+ 、及 Cs^+ 。以「+2」的氧化狀態之適合的軟路易士酸實例包括 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Cd^{2+} 、及 Hg^{2+} 。要注意的是含有適當的軟路易士酸離子的有機金屬也適合，例如 CH_3Hg^+ 。 Tl^{3+} 以及 $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$ 也適合。

[0045] 另一額外類型的組份為提供可促進脫附、氣化、及/或離子化的基質之組份。鈷粉末為增進脫附或氣化的效率之適合的基質物質實例。假設鈷粉末有效率地吸收熱且作為熱傳送的載具。鈷粉末的適合粉末尺寸為自約 $5\text{ }\mu\text{m}$ 至約 $100\text{ }\mu\text{m}$ ，例如約 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0046] 另一可能類型的基質化合物為有機酸，例如 2, 5-二羥基苯甲酸。在雷射脫附離子化期間，含有有機酸可輔助樣本的離子化。有機酸可與鈷粉末基質分開或混合使用。

[0047] 要注意的是芳族分子具有較高傾向與 Ag 及/或其他軟路易士酸形成離子分子加成物或錯合物。結果，自任何芳族或極性化合物將飽和烴化合物分離同樣有利，以避免芳族分子及/或極性分子的優勢脫附及離子化。

[0048] 除非另外指定，對於以質譜法分析的飽和烴部份，使用以下程序開始製備飽和烴樣本。將細的鈷粉末(直徑 $30\text{ }\mu\text{m}$)溶解於異丙醇中，以形成濃度為 150 mg Co/ml 的漿料。將至少 31 g 的硝酸銀溶解於 1000 g 的 190 度乙醇中，製備乙醇中的飽和硝酸銀。約 25 mg/ml 的飽和烴樣本於甲苯中稀釋。以三個約 $1\text{-}\mu\text{l}$ 液體為一組的鈷

漿料沈積在供雷射脫附離子化的目標板上。將二至三個 1- μ l 液體 1:1 比例的硝酸銀及飽和烴樣本溶液沈積在該乾燥的鈷床上。一旦該沈積的樣本混合物乾燥後，將目標板插入至質譜儀來源區域並使用 UV 雷射予以脫附。

[0049] 以下為使用雷射脫附離子化可進行將例如使用高壓液體層析法將飽和烴部份分離出來之樣本或一部份樣本如何軟離子化之實例。圖 1A 顯示在此所述的基質輔助雷射脫附離子化(MALDI)-Co-Ag FTICR MS 測量之觀念。將細的鈷粉末(取自歐德理奇(Aldrich)，直徑 30 μ m)溶解於異丙醇中，以形成濃度為 150 mg/ml 的漿料。將 >31g 的硝酸銀溶解於 1000g 的 190 度乙醇(取自雅博(Aaper))中，製備乙醇中的飽和硝酸銀(取自西格碼(Sigma))。至於使用 MALDI FTICR MS 研究的樣本，以約 25 mg/ml 的樣本於甲苯中稀釋。此包括標準樣本，例如聚乙烯蠟、或石油飽和烴樣本。以三個(大致)1- μ l 液體為一組的鈷漿料沈積在 MALDI 的目標板上。通常，然後將 1:1 比例的硝酸銀及樣本混合並沈積在該乾燥的鈷床上。一旦該沈積的樣本混合物乾燥後，將目標板插入至質譜儀來源區域並使用 UV 雷射予以脫附。

以質譜法決定元素式及分子離子的豐度

[0050] 在多種具體實例中，提供一種使用高解析質譜法及相關的分析技術將自石油樣本衍生的(例如重烴樣本)飽和烴部份特徵化的方法。習用地，已使用扇形磁場

質譜儀決定石油組成。然而，通常，扇形質譜儀提供有限的質量解析。當使用電子離子化(EI)模型通常可達到 10K 至 50K 的解析力，且當使用場離子化(FI)模型則為 1K 至 5K。近來與 FI 連接之具有解析力約 5K 的飛行時間(TOF)質譜法已使用以決定 VGO 範圍分子的石油組成。不幸的是，EI 在離子化方法期間製造太多碎裂且無法用以決定分子離子的組成。FI 模型中的低質量解析禁止石油中許多重疊質量的解析。當要對分子離子進行獨特的分子式指定時，此會產生困難。

[0051] 在多種具體實例中，石油樣本係藉由高解析質譜法(HRMS)分析，以解析或部份解析樣本中的外觀質量重疊。在此的質量解析係定義為 $R = M / \Delta M_{FWHM}$ ，其中 ΔM_{FWHM} 係定義為在 50%峰高度處的質量峰寬。本說明書中交換使用質量解析力(RP)及質量解析。要解析例如 12 個氫原子的質量對一個碳原子質量之間的分辦之重要重疊需要的最低質量解析為 10,000。較佳的是，質量解析可至少為 50,000、例如至少 65,000，以解析 $^{107}\text{Ag} \text{ H}_2$ 對 ^{109}Ag 。該配對之間的質量差異為約 16 mDa。更佳的是，使用具有質量解析($R = M / \Delta M_{FWHM}$)大於 100,000 的傅立葉轉換離子迴旋共振質譜法以解析重疊的質量，例如 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ 對 $^{13}\text{C}_2$ 、及 $^{13}\text{C}_2^{107}\text{Ag}$ 對 $^{12}\text{C}_2^{109}\text{Ag}$ 。該二配對的質量差異分別為 8.9 及 7.0 mDa。

[0052] 用以獲得在此提供之結果的雷射脫附離子化裝置為適合的雷射脫附裝置實例。使用具有基質輔助雷射

脫附能力之 Bruker Apex -Qe FTICR Apollo II 來源，收集在此所述該雷射脫附離子化結果。雷射來源為具有波長 355 nm 之 NG/YAG 雷射。雷射能源控制在 460 mJ 之最大脈衝能量之 70 至 95% 之間。在數據收集期間，每次曝光進行 500 擊，且將高解析數據共同加入一個圖譜中。對感興趣的分子質量範圍微調 FTICR-MS 的條件。雷射板設定在 300 V，以將來自板的離子推進引導至供質量分析之 FTICR 槽的離子斗中。

[0053] 在此所提供的實例中，通常以寬譜帶擷取模型(300 Da 至 3000 Da 的質量範圍)收集數據。較佳的是，使用具有平均質量解析力($RP > 300K$)的傅立葉轉換離子迴旋共振質譜法(FTICR-MS)以分析。FTICR-MS 容許具有高準確度(誤差 < 0.2 ppm)的質量解析與決定。藉由相對應質量的信號大小決定質量的濃度。在質量分析窗的準確度及雜原子組合的限制中可無混淆地決定經驗化學式。藉由將飽和烴與石油樣本中的其他化合物分離，可使用層析分離以形成用於分析的飽和烴部份。根據經驗式完成分子結構的指定。最後，可使組成一致化以使平均組成及特性與以例如 NMR 及元素分析之總體測量技術所測量者一致。

[0054] 在 FTICR MS 中，在接收板上偵測離子的激發迴旋運動，作為含有已被激發之所有迴旋頻率的時間領域信號。時間領域信號的傅立葉轉換產生可轉化成質譜之頻率領域信號。在本說明書中，質量範圍設定在 m/z 300 至 3000，且數據組的大小設定為 4 百萬字元。離子累積

時間為 0.5 至 2 秒。共同加入 1000 個數據組以產生最終的圖譜。使用布魯克(Bruker)數據分析(DA)軟體，以尋找信噪比(S/N)大於 6 的質量峰名單。進一步分析該質量峰名單以供烴分子的辨識。使用涵蓋自約 350 至 1800 Da 的質量範圍之 8 個內部合成的芳族化合物摻合物進行外部質量校正。通常，以外部校正可達到 2 ppm 的質量準確度。布魯克 DA 分子式工具輔助辨識主要的同系物系。然後使用經辨識的同系物系進行內部校正。平均而言，以內部質量校正可達到約 0.2 ppm 的質量準確度。

[0055] FTICR MS 對石油系統提供三層的化學資訊。第一階為雜原子等級(或化合物等級)，例如烴(HC)、1 硫分子(1S)、1 氮分子(1N)、2 氧分子(2O)、1 氮 1 氧分子(1N1O)等。第二階為在每一化合物等級中的 Z 數目分佈(或同系物系分佈)。Z 係定義為以如化學通式 $C_cH_{2c+Z}N_nS_sO_o$ 的缺氫率。Z 數目越負，分子越不飽和。資訊的第三階為總碳數目分佈或每一同系物的分子量分佈。若已知化合物的核心結構，藉由扣除核心的碳數目可衍生總烷基側鏈的資訊。

[0056] 石油飽和烴含有最低量的雜原子，例如 S、N、O。因為氧化而可在離子化步驟中形成一些加氧劑。通常，對於 1000F 以下的分子，Z-幅度以 2 的間隔區間在自 2 至 12 以下的範圍，相對應的結構為非環狀的烷、1 至 6 個環的環烷。對於 1000F 以上的分子，Z-幅度在自 2 至 24 以下的範圍。相對應於烷及 1 至 12 個環的環烷。

[0057] 較佳的是，使用 0.6 mDa 的質量容忍度，將經偵測的飽和烴化合物分子式指定給大於信噪比閾值之質量峰。較佳的是，該指定係作假設在經偵測的離子中僅含有 C、H、N、S、O、及 Ag 原子。在指定分子式期間，例如 N、S、及 O 之特定種類原子的數目可限制為每原子的最大數目。例如，將化合物中的 N 原子、S 原子、及 O 原子每一者的數目可限制為 4 或更低。同樣地，Ag 原子的最大數目可限制為 1。

飽和烴分析的實例

[0058] 研究許多樣本以確認 FTICR-MS 用於飽和烴樣本的特徵化之適合性。一應用係研究聚合蠟 655 及 1000。聚合蠟 655 及 1000 為具有多種分子量分布的乙烯之完全飽和同聚物。因為聚合蠟 655 及 1000 為最常用的石蠟分子，所獲得的質譜具有很少或無來自其他等級分子的干擾。商業的聚合蠟 655 及 1000 標準品分別具有橫跨 30 至 80 及 45 至 100 的碳數目。聚合蠟 655 及 1000 樣本的分析結果如圖 2 所示。該二聚合物的平均分子量分別與聚合蠟 655 及 1000 的商業規格一致。因為 FTICR-MS 技術的高解析，質譜中增加的基線量低(指示因為不足的質量解析而無質量重疊)，其促進決定樣本中多種飽和烴物種的相對重量。

[0059] 圖 3 顯示聚合蠟之一個樣本在 m/z 1033 處的放大質譜。如圖 3 所示，使用於特徵化的高解析質譜法容

許以飽和烴物種所形成多種類型的 Ag 加成物之正面辨識。例如，圖 3 顯示對於大多數化合物，質量峰實際上以質量差異約 2 Da 的成對峰出現。此係因為大致相等的 ^{107}Ag 及 ^{109}Ag 之同位素濃度。然而，對於烷與烯於質量中的差異相當於二個氫原子，所以烷與烯之間於質量中的差異也約為 2 Da。為了解析例如 $\text{C}_{66}\text{H}_{132} + ^{109}\text{Ag}$ 與 $\text{C}_{66}\text{H}_{134} + ^{107}\text{Ag}$ 之間的 16.0 mDa 差異，需要 65,000 的質量解析力。圖 1B 顯示 Ag 加成物之間的分辨之類似解析。

[0060] 以高解析質譜法所提供的區別也容許排除因為包含超過僅單一 Ag^+ 離子的錯合物或加成物之峰。在雷射脫離子化期間可形成的其他加成物包括例如 $[\text{Ag}_2\text{NO}_3]^+$ 、 $[\text{Ag}_3(\text{NO}_3)_2]^+$ 。較佳的是，相當於這些具有二個或更多 Ag 原子的加成物之質量峰可予以辨識，以簡化質譜的分析。

[0061] 辨識具有大量 Ag 原子之該加成物的一種習用方式為經由肯德里克質量缺陷的分析。標準的 IUPAC 質量尺度定義 ^{12}C 原子的質量為精確的 12 Da。然而，在烴樣本中，最常見的原子群為 CH_2 單元。為了辨識烴同系物，可使用修改的質量尺度以使 CH_2 單元的質量定義為精確的 14。此可藉由將化合物的 IUPAC 質量乘以因子 $14 / 14.01565$ 而完成。

[0062] 在使用 CH_2 單元重量為精確的 14 之肯德里克尺度調整分子量之後，可計算圖譜中每一峰的肯德里克質

量缺陷。肯德里克質量缺陷(KMD)係以方程式(1)加以定義。

$$(1) \text{ KMD} = (\text{外觀質量} - \text{肯德里克質量})$$

[0063] 在方程式 1 中，基於碳或氫原子之外觀質量與肯德里克質量之間的差異對於石油飽和烴、甚至對於達 100 個碳原子的分子會很小。結果，會因為含有雜原子而有超過約 0.200 的肯德里克質量缺陷。額外地，在肯德里克質量缺陷對肯德里克質量的圖中，具有相同雜原子的同系物之化合物應該會排成一行。

[0064] 圖 4 顯示聚合蠟 1000 的肯德里克質量缺陷圖。如圖 4 所示，在飽和烴錯合物中具有多個銀原子的化合物排成一行，例如僅一個銀原子的化合物排列在介於 0.200 及 0.300 之間。相反地，具有二個銀原子的化合物排列在肯德里克質量缺陷數接近 0.500 處。藉由選擇 0.200 至 0.300 的肯德里克質量缺陷窗，可有效地移除具有不要的質量之化合物，因此簡化質譜的分析。

[0065] 分析合成的潤滑油聚- α -烯烴 6，作為飽和烴樣本特徵化的另一實例。圖 5 顯示藉由該技術的 PAO 6 質譜。C30、C40 及 C50 聚- α -烯烴的 Ag 加成物皆有觀察到。雖然未顯示於圖 5 中，我們觀察到 $[(M-2) + Ag]^+$ 離子以及 $[M + Ag]^+$ 。 $[M-2 + Ag]^+$ 相對於 $[M + Ag]^+$ 的含量為約 1:10。

[0066] 作為進一步的另外實例，分析來自真空殘渣

油樣本所分離的飽和烴部份，以供比較雷射脫附離子化 FTICR-MS 及低解析場脫附飛行時間質譜法(FDMS)二者。圖 6 比較以該二種技術所獲得的 VR 之質譜。該二個質譜彼此抵銷大約 100 g/莫耳，其大約相當於 Ag 離子的質量(約 108 g/莫耳)。在雷射脫附離子化 FTICR-MS 質譜中觀察到具有分子量為 500 至 1300 g/莫耳的分子，其相當於如 FDMS 質譜中所示之具有 400 至 1200 g/莫耳的中性分子量之分子。同樣地，雷射脫附離子化 FTICR-MS 的中心為約 850，而場脫附飛行時間 MS 則為約 750。如圖 6A 所示，與場脫附飛行時間 MS 相比，雷射脫附離子化方法製造具有類似形狀的圖譜。然而，與 FTICR-MS 連接的雷射脫附離子化方法提供約 300,000 的解析力，相較於場脫附飛行時間 MS 則約 2000 的解析力。

[0067] 用於飽和烴的特徵化較佳為高解析質譜法。圖 6B 顯示在約 805 的質量對電荷比(m/z)處之完整的質譜及放大的質譜。總共 8 個成份為經質量解析且正面鑑別為 805 的外觀質量。峰 1 及 3 之間的質量差異為 16 mD ($^{109}\text{Ag}/\text{H}_2$ ^{107}Ag)，其需要約 50K 的質量解析力 ($RP=M/\Delta M_{\text{FWHM}}$)以供分離。峰 2 及 3 之間的質量差異為 7 mD，其需要 110K 的質量解析力以供分離。質量解析力的需求隨著質量而線性增加。

[0068] 除了烷基飽和烴之外，具有 FTICR-MS 的雷射脫附離子化也對於具有一或多種環烷環類之飽和烴特徵化有效。圖 7 顯示自真空殘渣油樣本及真空氣油樣本二者

衍生之飽和烴部份的質譜的 Z 數目分佈(密度值)。 Z 為如 C_cH_{2c+z} 的缺氫率值。非環狀烷或石蠟的 Z 數目為 2。1 環的環烷的 Z 數目為 0。6 環的環烷的 Z 數目為 -10。對於真空氣油飽和烴部份，觀察到 Z 數目在自 2 至 -12 的範圍(0 至 7 個環烷環)，其大致與傳統的烴分析結果一致。對於真空殘渣油飽和烴部份，觀察到 Z 數目在自 2 至 -24 的範圍(0 至 12 個環烷環)。圖 7 比較真空氣油及真空殘渣油飽和烴部份的 Z 分佈。因為飽和烴部份中的烯烴及芳族含量很低，相信大的 Z 數目相當於多個環烷的核心結構，例如烷基架橋的多環烷。

[0069] 雖然 LDI-Ag 技術容許飽和烴的更詳細特徵化，該方法顯示對於含有分子量在 400 道耳吞以下的化合物之樣本較為無效。圖 8 顯示對於真空氣油樣本之雷射脫附離子化 FTICR MS 及場離子化飛行時間 MS 的比較，其中高於 10 重量%的樣本相當於分子量在 400 道耳吞以下的化合物。再次地，移動上方圖譜以解釋雷射脫附離子化技術中銀離子的質量。然而，圖 8 的上方及下方圖譜的形狀並不相似。該 LDI-Ag 技術顯示對於形成分子量在約 400 道耳吞或更低的化合物之離子加成物較為無效。結果，這些較輕的化合物便未以適當的比例呈現於圖 8 中樣本的雷射脫附離子化圖譜中。根據較輕化合物在以雷射脫附離子化所產生的質譜中降低的代表性，對於含有低於 10 重量%之分子量為 400 道耳吞或更低的化合物之飽和烴樣本，例如含有低於 5 重量%之分子量為 400 道耳吞或更

低的化合物之樣本，較佳係使用雷射脫附離子化 FTICR MS。因為分子量與沸點有關，較佳為選擇具較高沸點的樣本，例如飽和烴樣本或 T5 沸點至少 375°C 或至少 400°C 之其他樣本，用以進行雷射脫附離子化 FTICR MS 特徵化。

[0070] 雷射脫附離子化也顯示對於不同類型的化合物具有不同的離子化能力。圖 9 顯示對於類似分子量的三類型化合物之雷射脫附離子化 FTICR MS 圖譜。該圖譜顯示相當於 C₂₄ 正-石蠟(飽和烷)、十九基環己烷(C₂₅ 飽和環烷)及十九基苯(C₂₅ 芳族)的信號峰。初始樣本中使用可相比較量的每一化合物。如圖 9 所示，對於該芳族的峰強度遠大於該飽合烴分子的峰強度。圖 9 顯示將雷射脫附離子化 FTICR MS 施用至整個石油(原油)樣本會帶來困難，因為會較有利地偵測到芳族。此導致以較高外觀芳族含量及較低外觀飽合烴含量的形式之相對組成中的誤差。

[0071] 達較低程度地，圖 9 中的環烷也顯示比石蠟分子的峰強度更大的峰強度。為解釋此事，需要感應因子或權重因子以調整不同類型飽合烴如何容易地形成離子加成物之差異。

概要-組成的模型

[0072] 基於前述，具有高解析質譜法(例如 FTICR-MS)的雷射脫附離子化可用以將飽合烴樣本或石油樣本的一部份予以特徵化。如前述將飽合烴樣本特徵化的方法可

與其他分析技術組合，以發展石油樣本的組成模型。

[0073] 將重烴樣本餾份特徵化的一種選擇為建構該餾份的組成模型。組成模型係根據餾份中的個別化合物，但使該化合物以容許該組成更多有意義的分析之方式予以分類及/或群組化。例如，石油油品及高沸騰石油餾份常包括許多同系物系烴的成員。同系物系的一個實例為烴的烷基鏈中僅含有或不含一或多個 CH_2 基之不同的一系列烴。烷基鏈可為類似的或同系物分子的側鏈或主鏈。在根據同系物分子類型的模型中將化合物特徵化，使錯合物組成以更可利用的方式表達，而仍然保留完整組成中大部份的基本資訊。

[0074] 對重烴樣本建構組成模型時的困難之一為無單一光譜技術容許詳細蒐集樣本的所有部份之資訊。即使對於質譜法，要求許多技術以控制的方式產生離子，以供質譜儀的最終偵測。特別是，因為重烴樣本中已經含有大量的化合物，希望能選擇不會導致碎片的形成及/或或是實質上增加質譜中所含的峰數目之離子化技術。因此，通常較佳為以降低或最小化離子形成期間的碎裂之「軟」方法予以特徵化的離子化方法。

[0075] 藉由使用多種軟離子化技術，可決定組成群組內的化合物之相對量。也可藉由其他方法決定每一組成群組的總重量百分比，例如在將樣本分離成組成群組後之習用的質量分析。然後根據每一組成群組的重量百分比將每一組成群組內的相對量訂出比例，以發展總組成模型。

任意地，根據其他測量可將組成模型進一步精細化。例如，可決定總樣本的硫含量及/或一或多個組成群組的硫含量。在根據重量百分比將組成群組訂出比例後，根據組成模型之組成群組及/或總組成的硫量可與測量值相比較。若該值無法匹配，可將組成模型精細化以更接近地匹配該測量值。

[0076] 在一較佳具體實例中，使用一種或多重軟離子化方法以產生不同極性和等級的石油分子之分子離子或擬分子離子。擬分子離子包括質子化離子、去質子化離子、或重石油或烴樣本的母分子之陽離子或陰離子加成物。要注意的是，擬分子離子的形成明確地包括在將樣本離子化用於經由質譜法測量的定義中。

產生組成模型的一般流程

[0077] 以下說明使用高解析質譜法產生石油的組成模型之操作方法。首先，進行一次或多次分離，以將石油或重烴樣本中的化合物分離成相似的物種、分子團、或組成群組。例如，使用溶劑脫瀝青方法可在初始時將重烴樣本分離成瀝青烯部份及脫瀝青的油部份。然後該脫瀝青的油可分離成多種類型的組成群組，包括飽和烴、芳族、硫化物及極性物。在分離期間可形成超過一種給定類型的組成群組，例如相當於不同芳環等級之多重組成群組。在較佳的具體實例中，在質譜分析之前將芳族分離成多個芳環等級 (ARC)，例如 1--環形芳族 (ARC1)、2--環形芳族

(ARC2)、3--環形芳族 (ARC3)、及 4--環形芳族以上 (ARC4+)。高壓液體層析法為適合於將脫瀝青的油分離成多個組成群組的方法實例。

[0078] 圖 10 顯示產生重烴餾份的組成模型之方法流程實例。若該樣本的初始沸點為或高於 1000°F (538°C) 時，使用溶劑脫瀝青法以自樣本的剩餘物將瀝青烯分離。使用高效能液體層析(HPLC)技術將剩餘脫瀝青的油(DAO)進一步分離。由此 HPLC 技術沖提的餾份包括：飽和烴、芳環等級 (ARC) 1-4、硫化物及極性物。包括瀝青烯之這些餾份的每一者可藉由一種或多種多樣的技術予以分析，包括：FTICR MS、場脫附質譜法 (FDMS)、核磁共振 (NMR)、元素分析、及其他總體特性。使用 APPI FTICR MS 以估計 ARC 1-4、硫化物、及瀝青烯餾份內的化學式分佈。極性餾份的分子組成已知受含有鹼性氮、及含有有機酸官能基的分子所支配。在此，化學式的分佈係藉由 NESI (負離子 ESI)FTICR MS 及藉由 PESI(正離子 ESI)FTICR MS 分析 DAO 再將該二分析重疊而加以估計。使用雷射脫附離子化 FTICR MS 以決定飽和烴餾份的分子組成，且可任意地用以取代瀝青烯的 APPI FTICR MS(或在 1300°F 以上沸騰的其他化合物)。要注意的是，使用多種軟離子化方法以產生使用 FTICR-MS 測量的分子離子或擬分子離子。該軟離子化方法包括例如基質輔助雷射脫附離子化以將飽和烴分子離子化；APPI/APCI 以將芳族石油分子離子化；正離子 ESI (PEST)以將鹼性氮分子離子化；

負離子 ESI (NESI)以將酸性分子離子化；及雷射脫附離子化或基質輔助雷射脫附以將高沸騰分子離子化(例如在 1300°F 以上沸騰的分子)。

[0079] 在獲得多種組成群組的 FTICR-MS 數據後，藉由結合組成的數據而組合完整的組成。較佳的是，組成群組係根據樣本中相對應的組成群組之重量百分比而予以權重。在以液體層析法或其他技術將組成群組分離後，可藉由任何方便的方法決定每一組成群組的重量百分比。然後較佳使所得的組成模型與其他分析數據一致化，例如 a) 用於分子量(MW)分佈的場脫附 MS；b)例如元素組成、高溫模擬蒸餾(HT-SIMDIS)、微碳殘渣(MCR)或殘餘碳素殘渣(CCR)之總體特性；c)藉由 NMR 的平均結構，例如%芳族碳(Ca)、平均芳族團簇尺寸(C#)、長鏈中的 C 量、或鏈分支的程度；及 d)藉由 X 射線光電子光譜法(XPS)的雜原子類型，例如硫的有機形式、或吡咯、吡啶、及四級氮。

以 APPI 的非飽和烴之軟離子化

[0080] 以下為使用 APPI 可進行樣本或樣本的一部份(例如使用 HPLC 將組成群組分離出來)如何軟離子化的實例。對於在此所述使用 APPI 進行的軟離子化，通常係將約 4 mg 的石油(亦即重烴)樣本溶解於 20 ml 的甲苯中以形成 200 ppm 溶液。使用科帕爾曼(Cole-Palmer)針筒泵浦與 250 μ l 針筒將該溶液導入至 APPI 來源。流量通常控制在 120 μ l/hr。該來源係由司亞京(Syagen)所製造且包含加熱

的毛細針頭及具有 10.6 eV 的離子化能量之氮 UV 燈。霧化氣體及乾燥氣體皆使用氮。霧化氣體流量通常介於 1 至 3 L/分鐘之間，同時乾燥氣體流量通常介於 2 至 7 L/分鐘之間。調整流量以使 APPI-FTICR 信號最大化。對於一些測量，霧化氣體溫度自 350°C 至 450°C 變化。對於真空殘渣油的特徵化，通常使用 450°C 以將高沸騰分子的信號最大化。使用甲苯作為溶劑及化學離子化試劑二者。在 APPI 用於離子化期間未觀察到熱化學。此相信主要係因為樣本離子的短暫滯留時間。

[0081] 圖 11 示範 APPI 的基本原則。藉由與霧化氣體經由加熱的不銹鋼針頭共同噴霧，將樣本溶液分散成細微小滴並氣化。藉由乾燥氣體的相反流將樣本分子進一步溶合。氣相溶劑及待測物分子經由 UV 光離子化而離子化。因為含有的待測物分子濃度很低 (200 ppm)，氣相主要含有溶劑分子。結果，直接的光離子化製造大多數為溶劑分子離子及極少的待測物離子。後者大多數係在來源區域中以二次離子-分子反應而離子化。在目前的應用中，甲苯係用作為溶劑因其可溶解包括瀝青烯之大部份的樣本類型。甲苯的離子化電位 (IP) 為 8.8 eV 且可以氮光子來源 (10.6 eV) 予以直接離子化。另一方面，甲苯的 IP 高於大多數的芳族分子。(離子化電位為 9.2 eV 的苯為少數例外之一)。甲苯分子離子經由離子-中性碰撞與待測物分子反應。對於大多數的芳族分子，藉由首先將甲苯分子離子化，接著在目標分子與離子化甲苯之間的碰撞期間目標分

子隨之離子化，而會發生電子轉移。對於幾乎所有芳族分子，此能量沈積方法足夠低，目標(待測物)分子離子以無碎裂地形成。因為樣本組成的複雜性，此軟離子化對於 VR 分析很重要。已觀察到低分子量極性分子的低程度質子化。當使用更極性的溶劑時(例如甲醇及乙腈)時，質子化會明顯。

以 ESI 的極性物之軟離子化

[0082] 以下為使用 ESI 可進行樣本或樣本的一部份(例如使用 HPLC 將組成群組分離出來)如何軟離子化的實例。對於在此所述使用 ESI 進行的軟離子化，最佳的樣本濃度與鹼及酸濃度有關。在一般的正離子 ESI 中，首先將約 20 mg 的樣本溶解於 20 ml 甲苯中。以 17 ml 的甲苯/ACN 混合物(15%甲苯)稀釋 3 ml 的該溶液。最終的待測物濃度為約 150 ppm。最終的甲苯濃度為約 30%。將 20 至 100 μ l 的甲酸添加至溶液中以提升液體的導電性。電噴霧電流維持在大於 10 μ A，以維持噴霧的穩定性。在一般於負離子模型的 ESI 中，首先將約 20 mg 的 VR 樣本溶解於 20 ml 甲苯中。以 17 ml 的甲苯/甲醇混合物(15%甲苯)稀釋 3 ml 的該溶液。最終的樣本濃度為約 150 ppm。添加 20 至 100 μ l 的 NH_4OH 以提升液體的導電性及達到 >10 μ A 之所欲的電噴霧電流。藉由流量為 120 μ l/小時的針筒泵浦將液體樣本傳送進入至 ESI 來源。霧化氣體及乾燥氣體皆使用氮。霧化溫度為周溫且乾燥氣體溫度設在

200°C。

[0083] 通常相信正離子 ESI (PESI)經由質子化將鹼性氮化合物選擇性離子化，而負離子 ESI (NEST)經由脫質子化將酸、酚及非鹼性氮化合物選擇性離子化。在 ESI 中，將大致 2,000 至 4,000 V 的大電位施用至毛細針頭，經由其導入含有電解質(例如用於正離子的甲酸或用於負離子的 NH_4OH)的樣本溶液。相反電極維持在 0 V，因此在其與該毛細管之間產生強電場。該電場使毛細針頭針尖處之該液體滲透並導致溶液中的離子分離。在正離子條件中，負離子往毛細管的中心移動，而正離子則富集在毛細針尖的液體表面處。表面處過剩電荷的排斥及電場的牽引在毛細針尖處形成「泰勒(Taylor)圓錐」。因為該電荷排斥克服液體的表面張力，產生帶電小滴的細微噴霧。當該小滴通過質譜儀內加熱的毛細管時，溶劑蒸發，而增加表面的電荷密度。庫侖(Coulombic)排斥導致小滴連續地分裂成更小的子小滴，導致所有溶劑分子的最終移除，而產生未水合的氣相離子(電荷殘留模型)或將離子直接排出進入氣相中(離子蒸發模型)。

[0084] 對於 ESI 在石油中的應用，溶劑通常為含有石油友善地溶劑及 ESI 友善地溶劑之二元混合物，例如甲苯/乙腈(正離子模型)或甲苯/甲醇(負離子模型)。對於 VGO 樣本，甲苯含量可低至 5%而無明顯的樣本沈積。對於 VR DAOs 及瀝青烯，使用 VGO 分析所採用之習用混合時，我們已觀察到大的固體沈積。所有 VR 樣本皆可溶於

100%甲苯中。然而，甲苯無法在 ESI 的條件下噴霧。為獲得穩定的 ESI 流，可使用最大的 50%甲苯。

[0085] 雖然已經瞭解對於多種氮化合物類型在正離子 ESI 感應中有明顯變化，對 ESI 假設一致的感應因子。在酸的負離子 ESI 中，一致的感應假設與真實相去不遠。先前的研究已顯示根據硬脂酸的 TAN 測量與總酸的滴定匹配良好。與 APPI 的應用類似，FTICR 主要用以提供石油樣本中同系物的 Z 分佈及極性物種的雜原子分佈。可將氮濃度對元素氮歸一化且酸可對 TAN 測量歸一化。正及負離子 ESI 可用以偵測 VR 中的鹼及酸。然後使用這些分子建構鹼性氮及酸的組成。

[0086] 圖 12 顯示多重離子化方法的使用，分別以 APPI、PESI 及 NESI 產生中性、鹼及酸之分子離子。圖 13 顯示藉由 APPI 的芳環等級之質譜。圖 14 顯示多種化學及溶解度餾份的 Z 數目及分子量分佈之影像繪圖，其中大部份的餾份係以 APPI-FTICR MS 分析且飽和烴餾份係以 LDI-Ag FTICR MS 分析。該圖顯示自飽和烴至 arc1、arc2、arc3 及 arc4 餾份在組成中平順的轉換。LDI-Ag 方法填補整個重油的組成模擬之重要空隙。

組合完整的組成及將關鍵分析目標一致化

[0087] 以上述經分離的餾份之 FTICR MS 分析所決定的化學式分佈可與如圖 10 所示之進階分析協定中的其他分析一致化。例如，每一組成群組的 FTICR MS 分析可

外插至較高分子量及較低的缺氫率等級(Z 數目)，以匹配 FDMS 分析所預測的分子量分佈(或對個別化合物為較低解析的其他技術)。也可將以 FTICR MS 衍生的化學式所預測之每一餾份中例如碳、氫、硫、氮、氧、鎳、及釩之元素總豐度與元素分析所測量者一致化。此一致化較佳為使用強制熵最大化之程序予以完成。藉由在上述程序中適當的特性目標之使用及藉由將沸點溫度與化學式關聯的相關性之使用，對高溫的一致化為可行的。藉由例如微碳殘渣、NMR、及以 X 射線光電子光譜法(XPS)所鑑別的雜原子類型之其他測量的特性幫助將分子的指定(例如結構定向團(SOL))歸併至每一化學式。

[0088] 在一具體實例中，一致化方法包括藉由每一組成群組的餾份重量將 FTICR-MS 數據混合，然後自動調整以滿足特性的限制。這些特性的限制可包括：組成群組的重量及氫、硫、氮、鎳、及釩的重量百分比皆為全面且在有可取得數據之每一組成群組內。

[0089] 用作為輸入之經選擇的組成群組或餾份的元素特性包括：氫、硫、氮、鎳、及釩含量。瀝青烯及以下 DAO 組成群組或餾份的氮含量係以焚化予以測量(ASTM D 5291)：飽和烴、芳族、硫化物及極性物。使用 ASTM D 5291 技術，也測量瀝青烯及 DAO 的芳族、硫化物及極性餾份的氮含量。目前，除了 DAO 飽和烴以外之所有組成群組或餾份的硫含量係以 ASTM D 2622 X-射線螢光法測量。在其他金屬中，鎳及釩含量通常使用 ASTM D 5708

技術以總殘渣油、瀝青烯、及 DAO 餾份予以測量。

額外的具體實例

[0090] 具體實例 1. 一種將烴樣本特徵化的方法，其包含：獲得包含至少約 90 重量%的飽和烴化合物之烴樣本；在軟路易士酸存在下，以雷射脫附離子化形成飽和烴-離子加成物；使用具有至少約 10,000 的解析力之質譜法偵測該等飽和烴-離子加成物，該等經偵測的飽和烴-離子加成物構成一質譜，其為準確質量群及相對應質量群之強度的列表；根據肯德里克質量缺陷值，選擇該等經偵測的飽和烴-離子加成物，使得維持介於約 0.150 至約 0.400 的肯德里克質量缺陷值；對該質譜中之該等經選擇的飽和烴-離子加成物指定分子式；及根據該等飽和烴-離子加成物的強度，決定該石油或烴樣本中之各化合物的重量百分比。

[0091] 具體實例 2. 具體實例 1 的方法，其中獲得包含至少約 90 重量%的飽和烴化合物之烴樣本係包含以液相層析法分離石油樣本。

[0092] 具體實例 3. 任一前述具體實例的方法，其中該烴樣本含有低於 10 重量%之質量為 400 Da 或更低的飽和烴化合物。

[0093] 具體實例 4. 任一前述具體實例的方法，其中係使用傅立葉(Fourier)轉換離子迴旋共振(FTICR)質譜法偵測該等飽和烴-離子加成物。

[0094] 具體實例 5. 任一前述具體實例的方法，其中以雷射脫附離子化形成該等飽和烴-離子加成物係進一步包含在基質物質存在下形成該等飽和烴-離子加成物，該基質物質較佳為包含金屬粉末及有機酸之至少一者，該金屬粉末較佳為粒度 $30\ \mu\text{m}$ 的鈷粉末，該有機酸較佳為 2,5-二羥基苯甲酸。

[0095] 具體實例 6. 任一前述具體實例的方法，其中若該等經偵測的飽和烴-離子加成物的肯德里克質量缺陷值為約 0.200 至約 0.300，則將其保留。

[0096] 具體實例 7. 任一前述具體實例的方法，其中對該等經偵測的飽和烴-離子加成物指定分子式包含指定僅含有 C、H、N、S、O、及 Ag 原子的分子結構，其中在一經指定的分子結構中之 N 原子數目為 4 或更少，在一經指定的分子結構中之 S 原子數目為 4 或更少，在一經指定的分子結構中之 O 原子數目為 4 或更少，且在一經指定的分子結構中之 Ag 原子數目為 2 或更少。

[0097] 具體實例 8. 任一前述具體實例的方法，其進一步包含根據雜原子數目、Z 等級、及經偵測的分子量中之至少一者，將該等經過濾的飽和烴-離子加成物群組化。

[0098] 具體實例 9. 任一前述具體實例的方法，其中該軟路易士酸為 Ag^+ 、 Au^+ 、 Cu^+ 、 Tl^+ 、 Hg^+ 、 Cs^+ 、 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Hg^{2+} 、 CH_3Hg^+ 、 Tl^{3+} 、及 $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3^+$ 中之至少一者，該軟路易士酸較佳為包含 Ag^+ 。

[0099] 具體實例 10. 任一前述具體實例的方法，其中該用於將烴樣本特徵化的方法係用作發展重烴樣本之組成模型的方法的一部份，其包含：將 T5 沸點至少為約 350°C 的重烴樣本分離，以形成多個組成群組，包括至少一個飽和烴群組；測量藉分離該重烴樣本所形成之組成群組的重量百分比；使用質譜法決定經分離的組成群組內之化合物的元素式及相對量，該等用於質譜法的離子係使用軟離子化方法所形成；及該根據所測量之該等組成群組的重量百分比、在該等經分離的組成群組內之化合物的所決定元素式、及在該等經分離的組成群組內之化合物的所決定相對量，計算該重烴樣本的組成模型，其中係使用前述具體實例中任一項之雷射脫附離子化來形成該等至少一個飽和烴群組之用於質譜法的離子。

[0100] 具體實例 11. 具體實例 10 的方法，其進一步包含藉由將該組成模型配合該重烴樣本的一或多種額外特性，來調整該經計算的組成模型。

[0101] 具體實例 12. 具體實例 11 的方法，其中該重烴樣本之一或多種額外的經測量特性係選自總硫含量、一組成群組的硫含量、總氮含量、一組成群組的氮含量、總芳族含量、一組成群組的芳族含量、該重烴樣本之氫對碳比例、或一組成群組之氫對碳比例。

[0102] 具體實例 13. 具體實例 11 或 12 的方法，其中至少一個該重烴樣本及該至少一個飽和烴族群具有至少約 400°C 的起始沸點。

[0103] 具體實例 14. 具體實例 11 至 13 之任一者的方法，其中低於約 5 重量%的該重烴樣本及/或低於約 5 重量%之該至少一個飽和烴組成群組包含分子量低於 400 道耳吞的化合物。

[0104] 具體實例 15. 具體實例 11 至 14 之任一者的方法，其中分離該重烴樣本係包含將該重烴樣本脫瀝青，以形成瀝青烯組成群組及脫瀝青的油，及將該脫瀝青的油分離，以形成該至少一個飽和烴組成群組、該至少一個芳族組成群組、及該至少一個極性組成群組。

申請專利範圍

1.一種將烴樣本特徵化的方法，其包含：

獲得包含至少約 90 重量%的飽和烴化合物之烴樣本；

在軟路易士酸(Lewis acid)存在下，以雷射脫附離子化形成飽和烴-離子加成物；

使用具有至少約 10,000 的解析力之質譜法偵測該等飽和烴-離子加成物，該等經偵測的飽和烴-離子加成物構成一質譜，其為準確質量群及相對應質量群之強度的列表；

根據肯德里克(Kendrick)質量缺陷值，選擇該等經偵測的飽和烴-離子加成物，使得維持介於約 0.150 至約 0.400 的肯德里克質量缺陷值；

對該質譜中之該等經選擇的飽和烴-離子加成物指定分子式；及

根據該等飽和烴-離子加成物的強度，決定該石油或烴樣本中之各化合物的重量百分比。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中獲得包含至少約 90 重量%的飽和烴化合物之烴樣本係包含以液相層析法分離石油樣本。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烴樣本含有低於 10 重量%之質量為 400 Da 或更低的飽和烴化合物。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中係使用傅立葉(Fourier)轉換離子迴旋共振(FTICR)質譜法偵測該等飽和

烴-離子加成物。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中以雷射脫附離子化形成該等飽和烴-離子加成物係進一步包含在基質物質存在下形成該等飽和烴-離子加成物，該基質物質較佳為包含金屬粉末及有機酸之至少一者，該金屬粉末較佳為粒度 30 μm 的鈷粉末，該有機酸較佳為 2,5-二羟基苯甲酸。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中若該等經偵測的飽和烴-離子加成物的肯德里克質量缺陷值為約 0.200 至約 0.300，則將其保留。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中對該等經偵測的飽和烴-離子加成物指定分子式包含指定僅含有 C、H、N、S、O、及 Ag 原子的分子結構，其中在一經指定的分子結構中之 N 原子數目為 4 或更少，在一經指定的分子結構中之 S 原子數目為 4 或更少，在一經指定的分子結構中之 O 原子數目為 4 或更少，且在一經指定的分子結構中之 Ag 原子數目為 2 或更少。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含根據雜原子數目、Z 等級、及經偵測的分子量中之至少一者，將該等經過濾的飽和烴-離子加成物群組化。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該軟路易斯酸為 Ag^+ 、 Au^+ 、 Cu^+ 、 Tl^+ 、 Hg^+ 、 Cs^+ 、 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Hg^{2+} 、 CH_3Hg^+ 、 Tl^{3+} 、及 $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3^+$ 中之至少一者，該軟路易斯酸較佳為包含 Ag^+ 。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該用於將烴樣本特徵化的方法係用作發展重烴樣本之組成模型的方法的一部份，其包含：

將 T5 沸點至少為約 350℃的重烴樣本分離，以形成多個組成群組，包括至少一個飽和烴群組；

測量藉分離該重烴樣本所形成之組成群組的重量百分比；

使用質譜法決定經分離的組成群組內之化合物的元素式及相對量，該等用於質譜法的離子係使用軟離子化方法所形成；及

根據所測量之該等組成群組的重量百分比、在該等經分離的組成群組內之化合物的所決定元素式、及在該等經分離的組成群組內之化合物的所決定相對量，計算該重烴樣本的組成模型，其中係使用如前述申請專利範圍中任一項之雷射脫附離子化來形成該等至少一個飽和烴群組之用於質譜法的離子。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其進一步包含藉由將該組成模型配合該重烴樣本的一或多種額外特性，來調整該經計算的組成模型。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該重烴樣本之一或多種額外的經測量特性係選自總硫含量、一組成群組的硫含量、總氮含量、一組成群組的氮含量、總芳族含量、一組成群組的芳族含量、該重烴樣本之氫對碳比例、或一組成群組之氫對碳比例。

13.如申請專利範圍第 11 或 12 項之方法，其中至少一個該重烴樣本及該至少一個飽和烴族群具有至少約 400°C 的起始沸點。

14.如申請專利範圍第 11 或 12 項之方法，其中低於約 5 重量%的該重烴樣本及/或低於約 5 重量%之該至少一個飽和烴組成群組包含分子量低於 400 道耳吞的化合物。

15.如申請專利範圍第 11 或 12 項之方法，其中分離該重烴樣本係包含將該重烴樣本脫瀝青，以形成瀝青烯組成群組及脫瀝青的油，及將該脫瀝青的油分離，以形成該至少一個飽和烴組成群組、該至少一個芳族組成群組、及該至少一個極性組成群組。

圖式

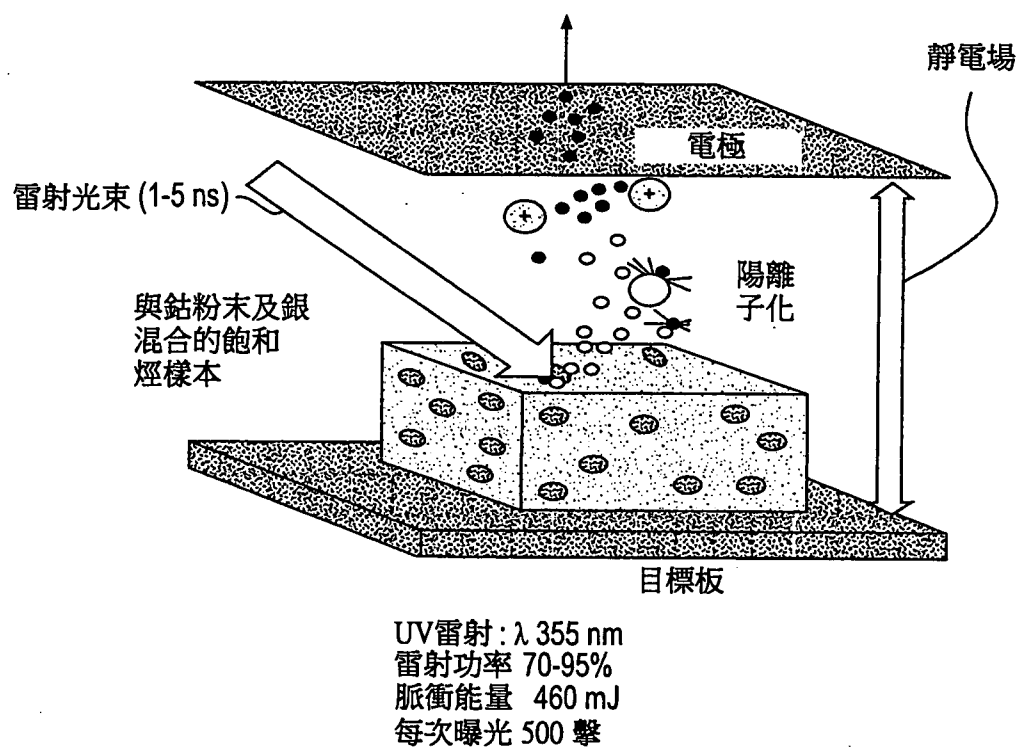


圖 1A

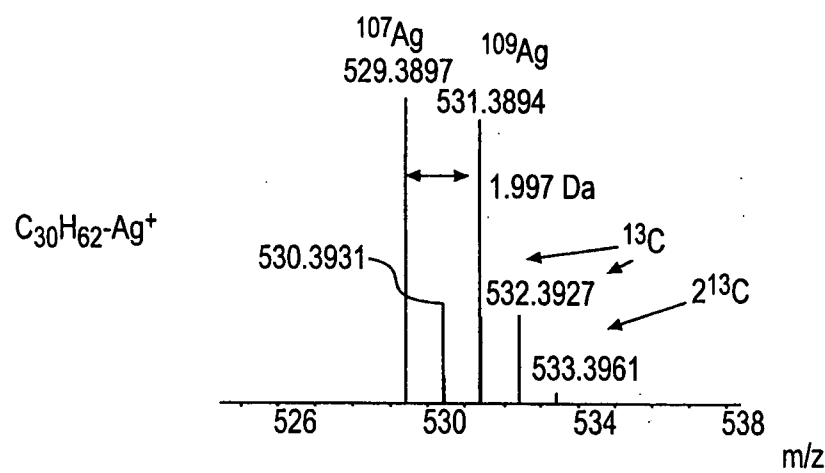


圖 1B

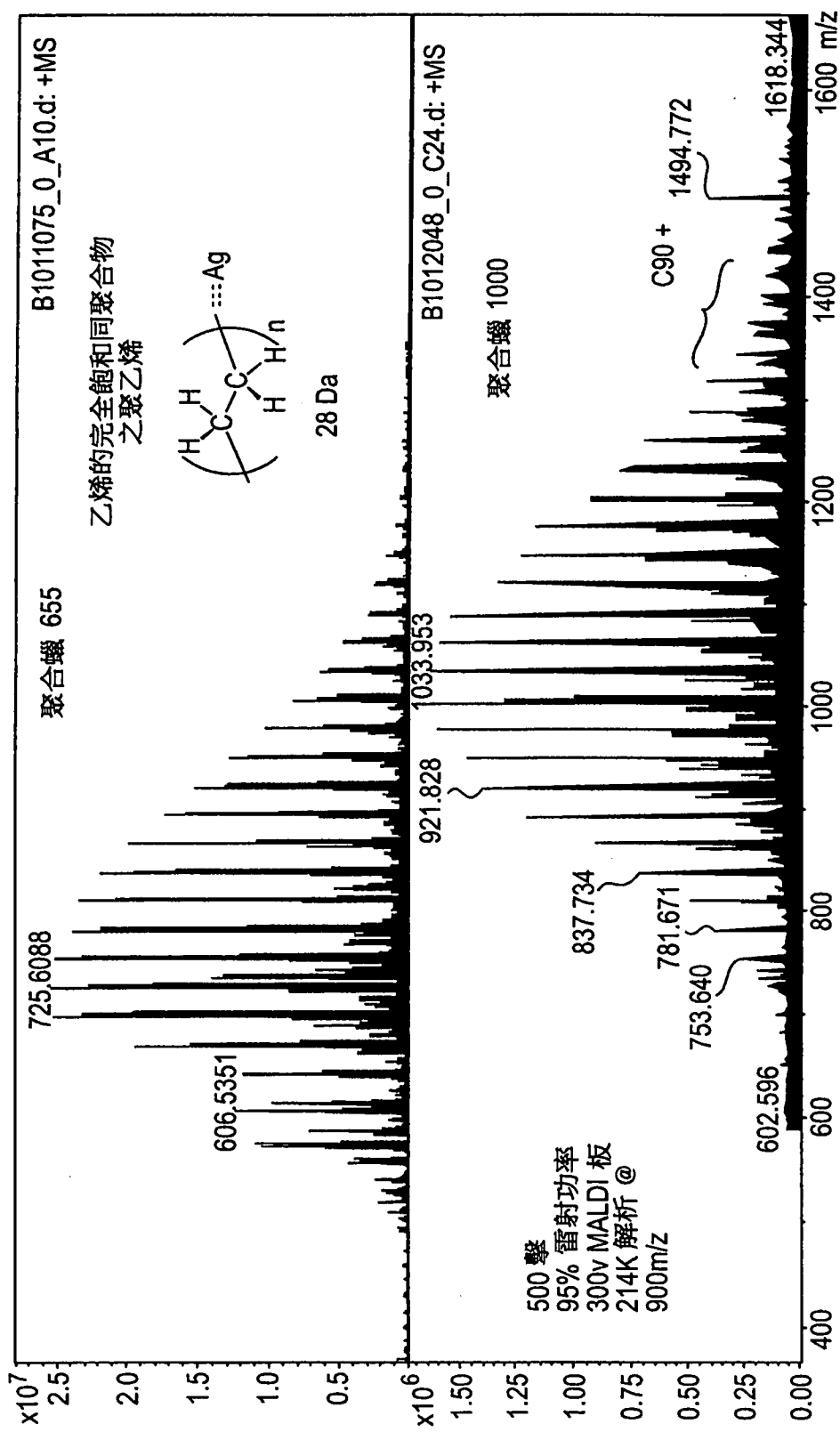


圖 2

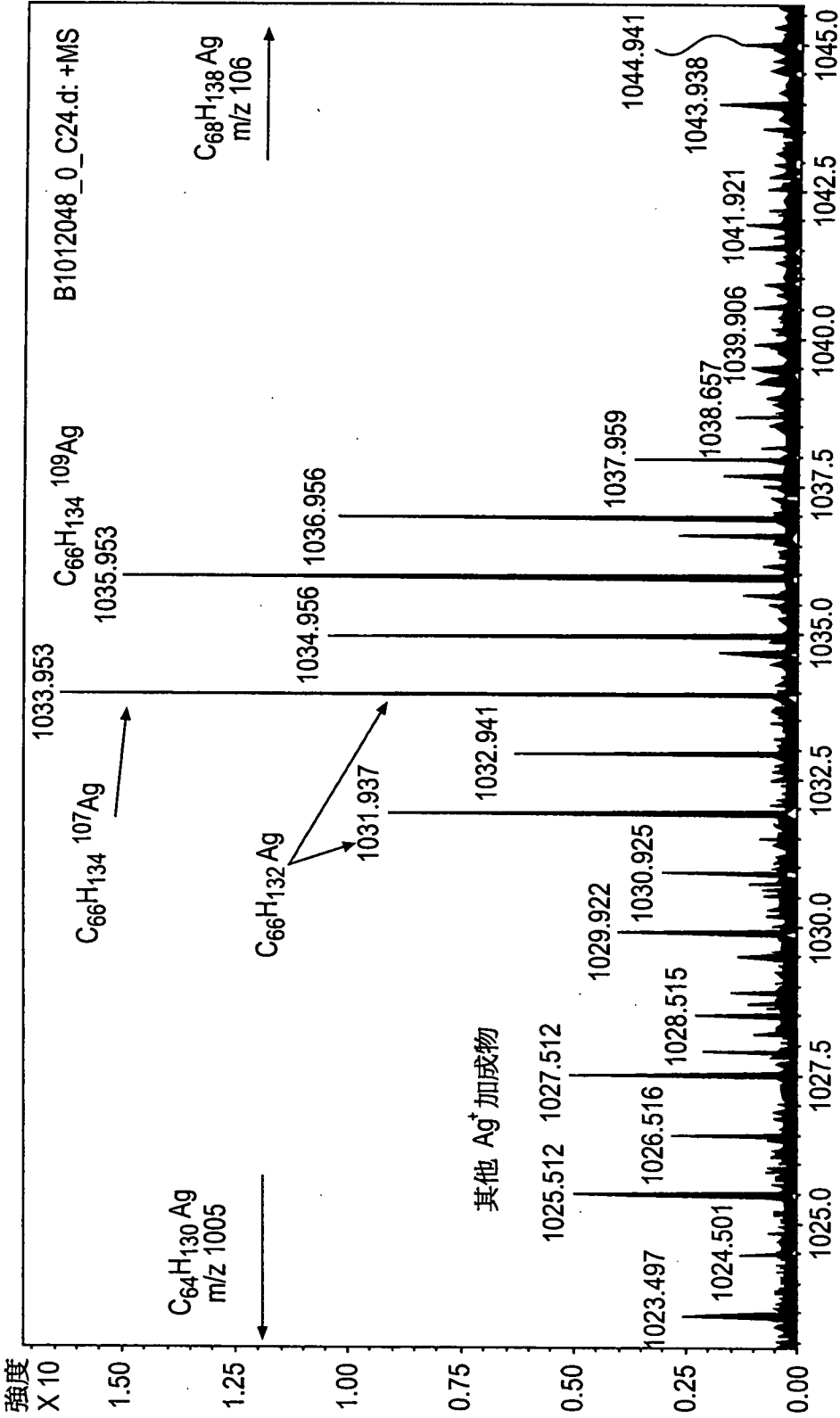


圖 3

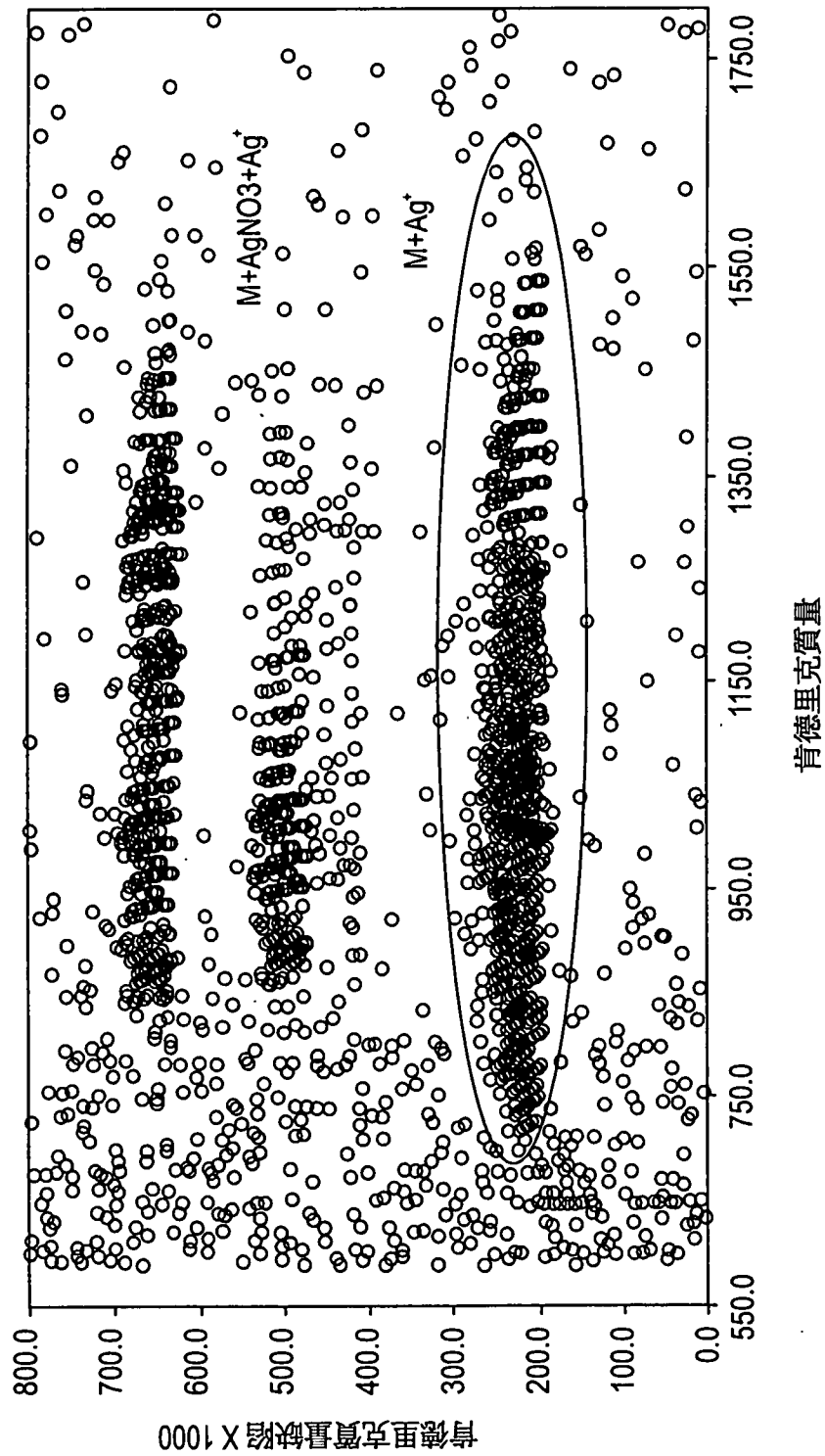


圖 4

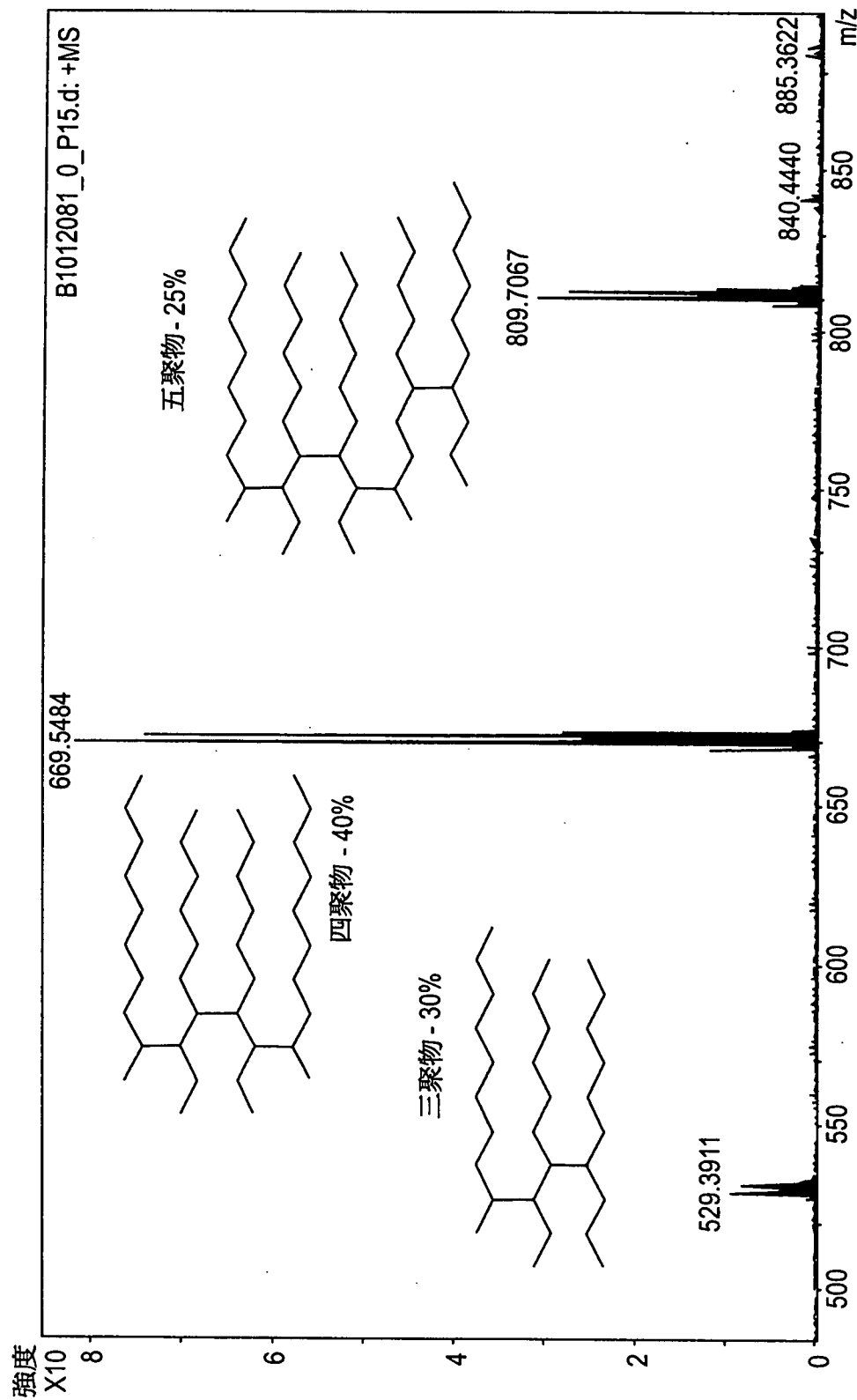


圖 5

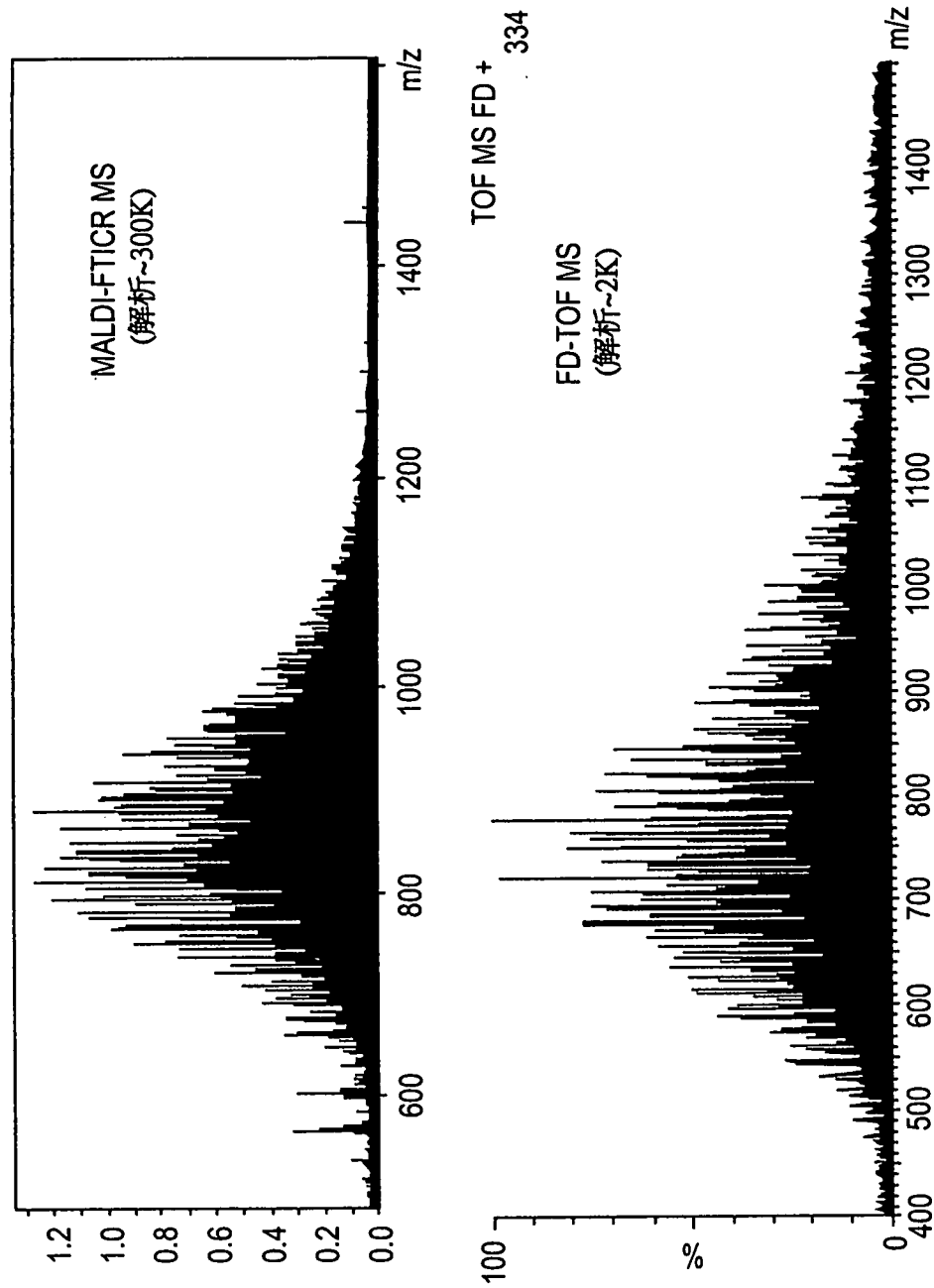
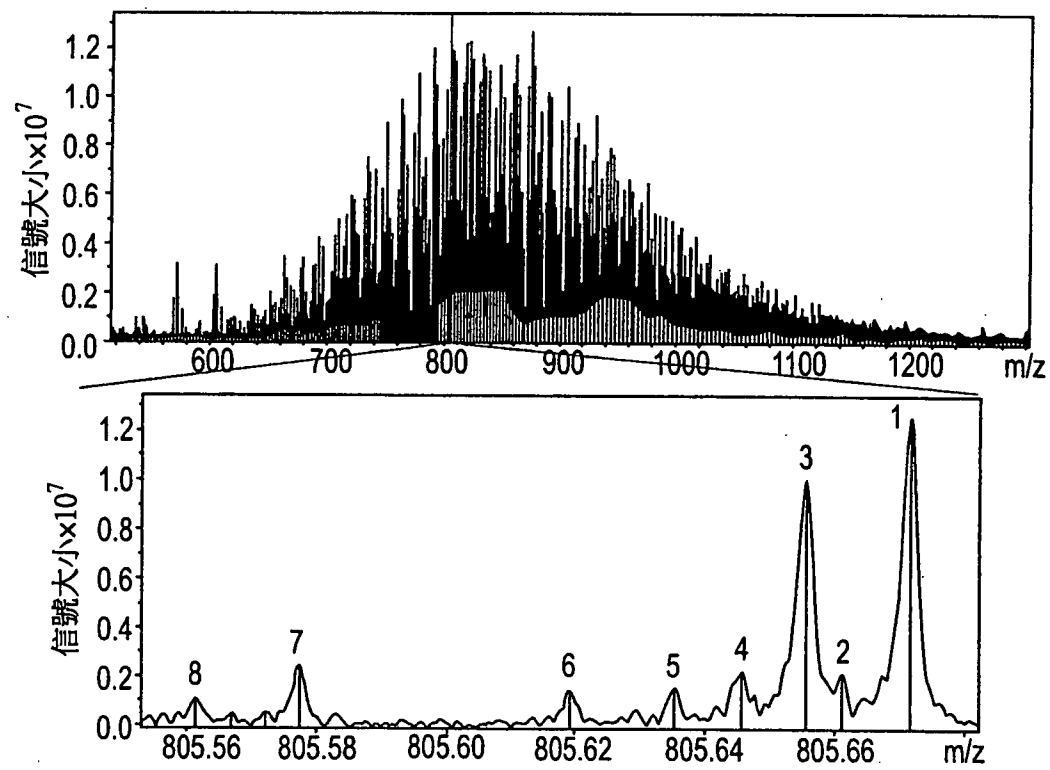


圖 6A



峰編號	實驗質量	化學式	理論質量	質量誤差	強度	質量解析	S/N	Z	雜原子種類
	DA		DA	mDA					種類
1	805.6713	$^{12}\text{C}_{50}\text{H}_{98}^{107}\text{Ag}$	805.6714	-0.1	12670122	295091	166.7	-2	HC
2	805.6609	$^{12}\text{C}_{48}^{13}\text{C}_2\text{H}_{96}^{107}\text{Ag}$	805.6625	-1.6	2230440	296764	27.9	-4	HC
3	805.6553	$^{12}\text{C}_{50}\text{H}_{96}^{109}\text{Ag}$	805.6554	-0.1	10145959	284304	133.1	-4	HC
4	805.6455	$^{12}\text{C}_{48}^{13}\text{C}_2\text{H}_{94}^{109}\text{Ag}$	805.6465	-1.0	2308518	212801	29	-6	HC
5	805.6353	$^{12}\text{C}_{49}\text{H}_{94}\text{O}^{107}\text{Ag}$	805.6350	0.3	1639588	299566	20.1	-4	O
6	805.619	$^{12}\text{C}_{49}\text{H}_{92}\text{O}^{109}\text{Ag}$	805.6190	0.0	1580705	334521	19.3	-6	O
7	805.5774	$^{12}\text{C}_{51}\text{H}_{86}^{107}\text{Ag}$	805.5775	-0.1	2532507	357567	32	-16	HC
8	805.5617	$^{12}\text{C}_{51}\text{H}_{84}^{109}\text{Ag}$	805.5615	0.2	1198872	332293	14.2	-18	HC

圖 6B

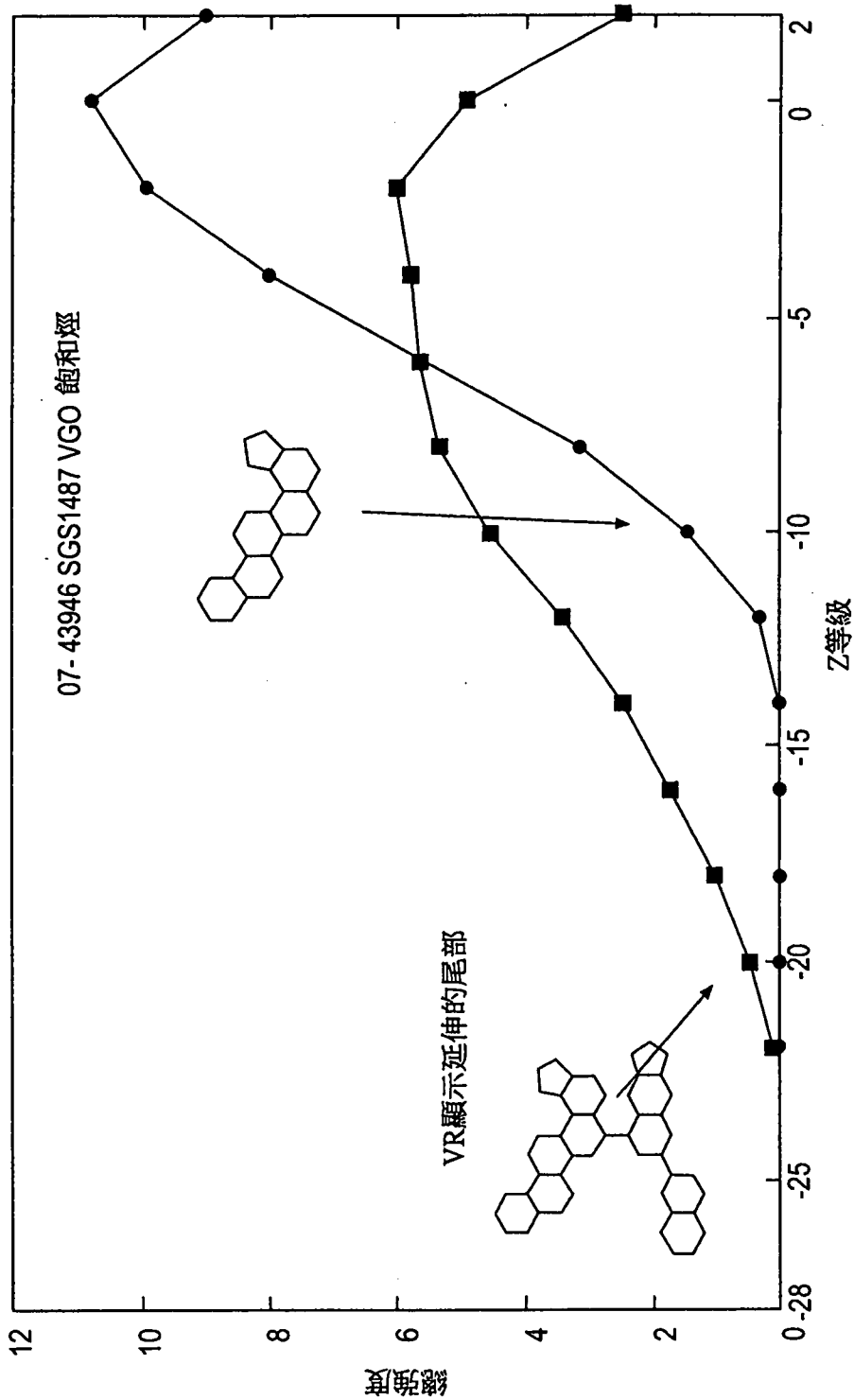


圖 7

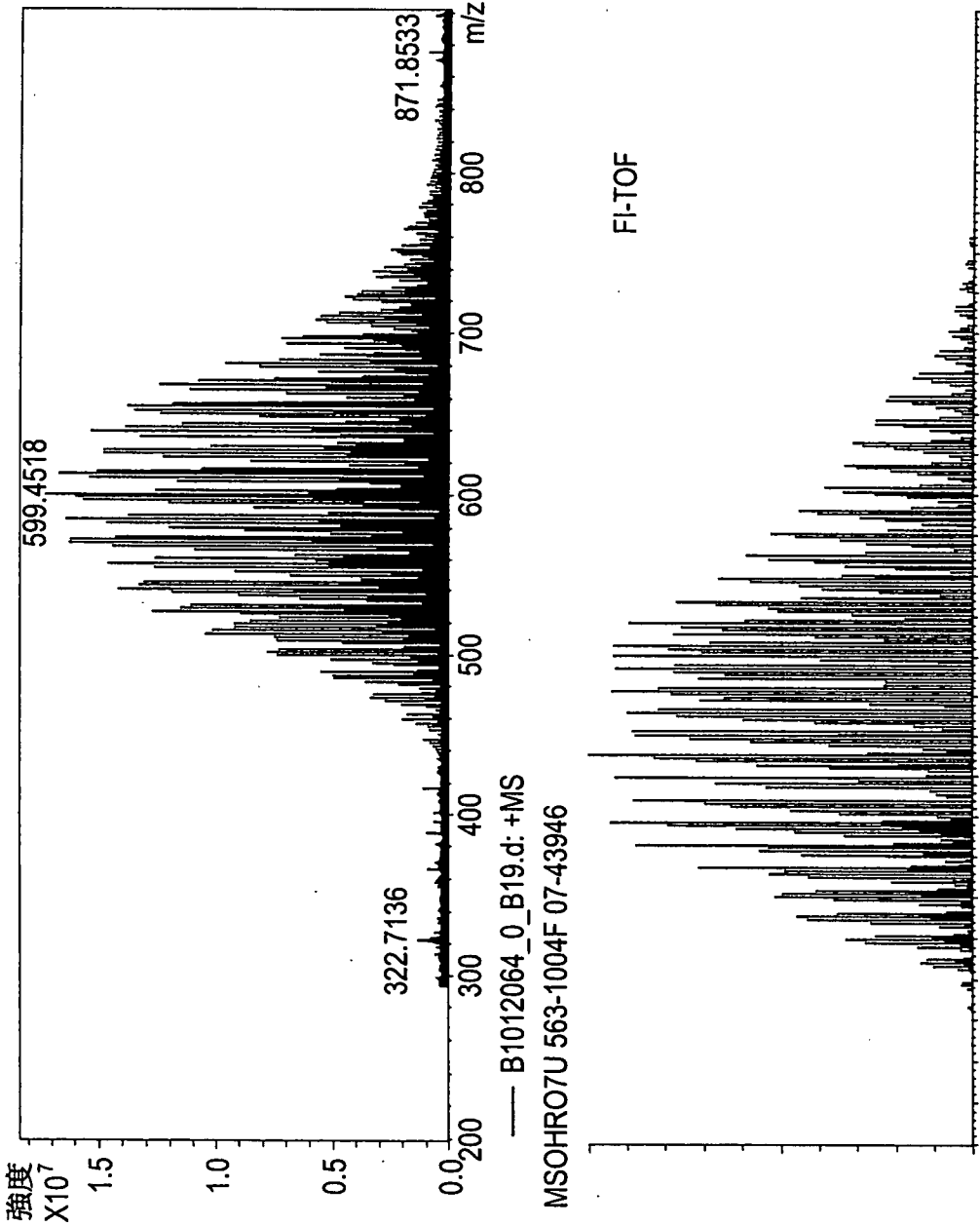


圖 8

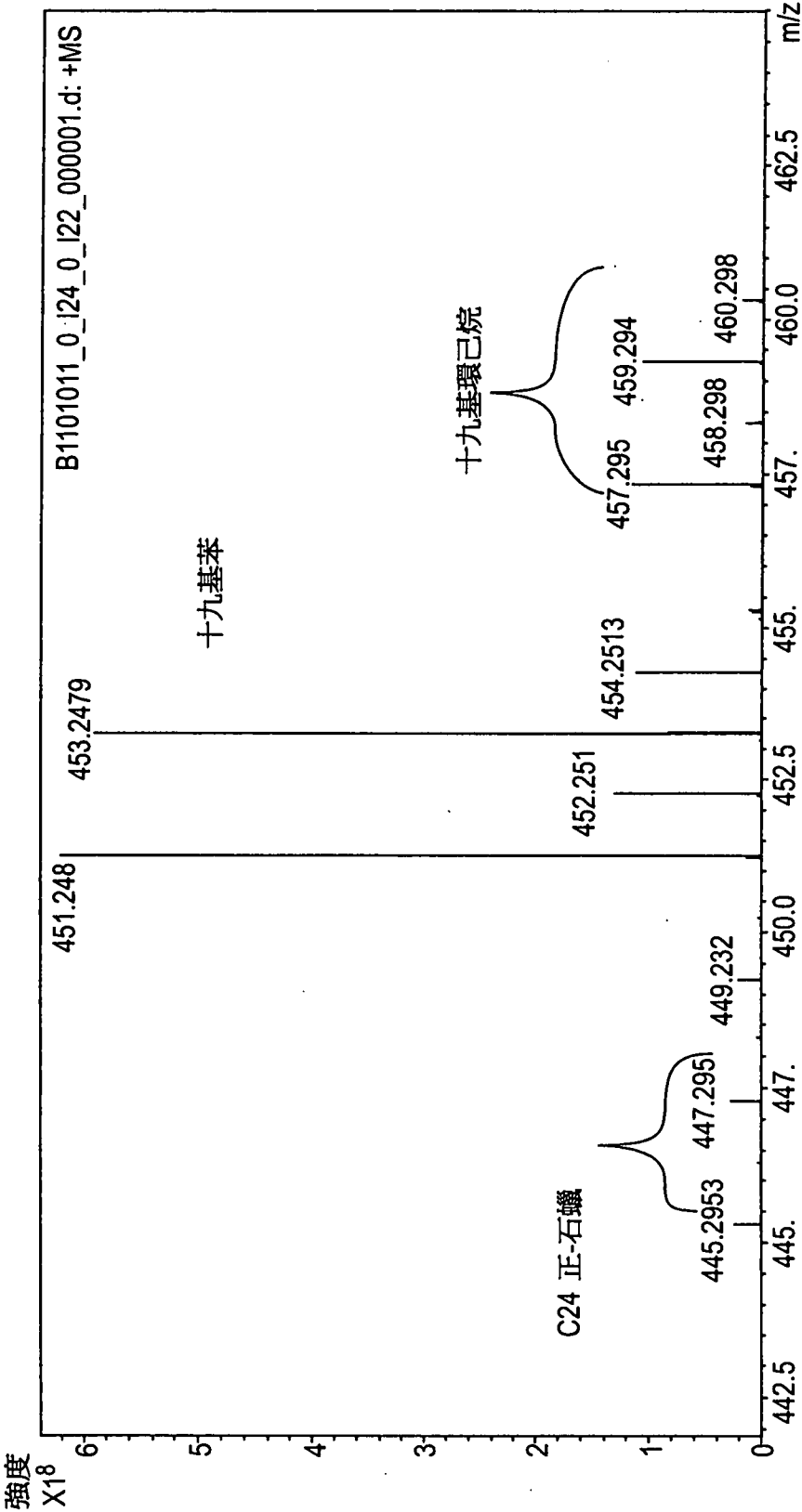


圖 9

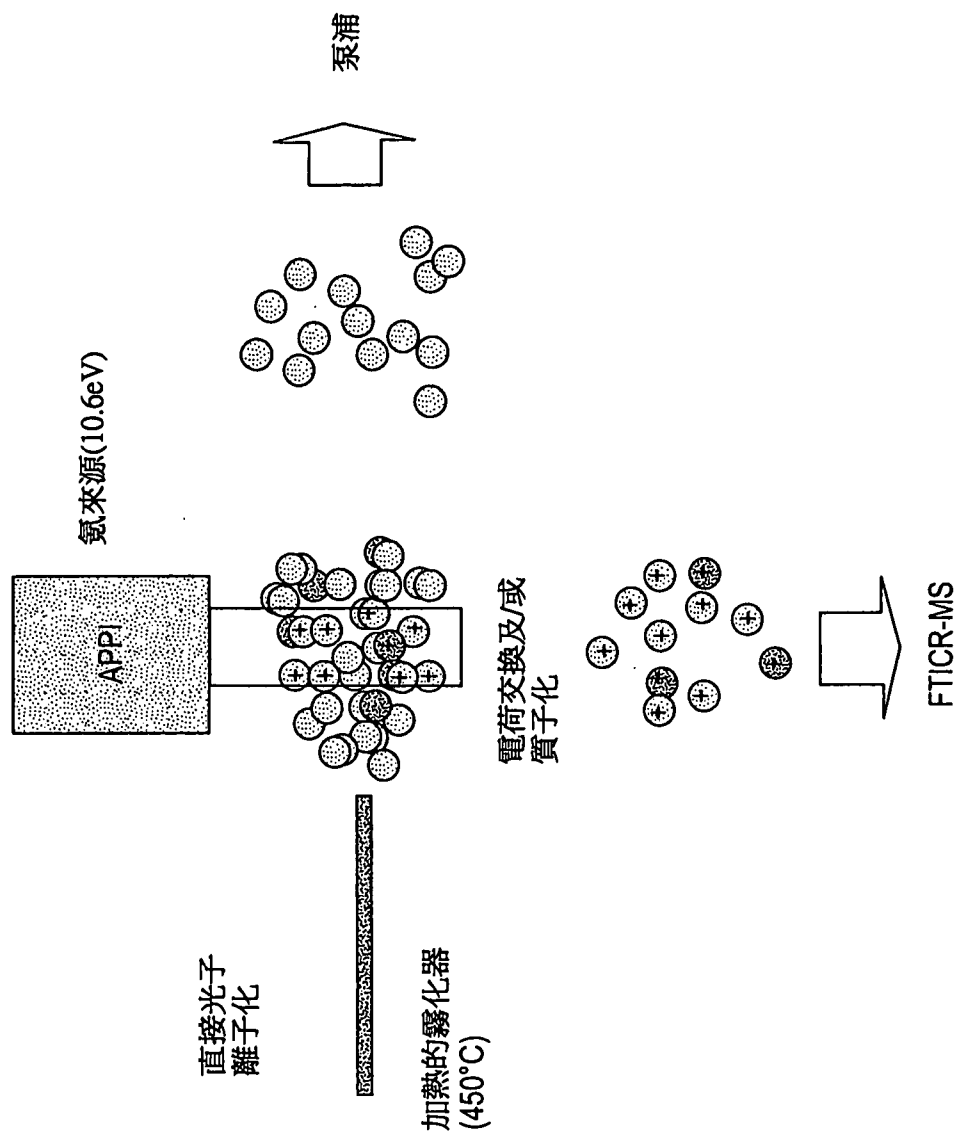


圖 11

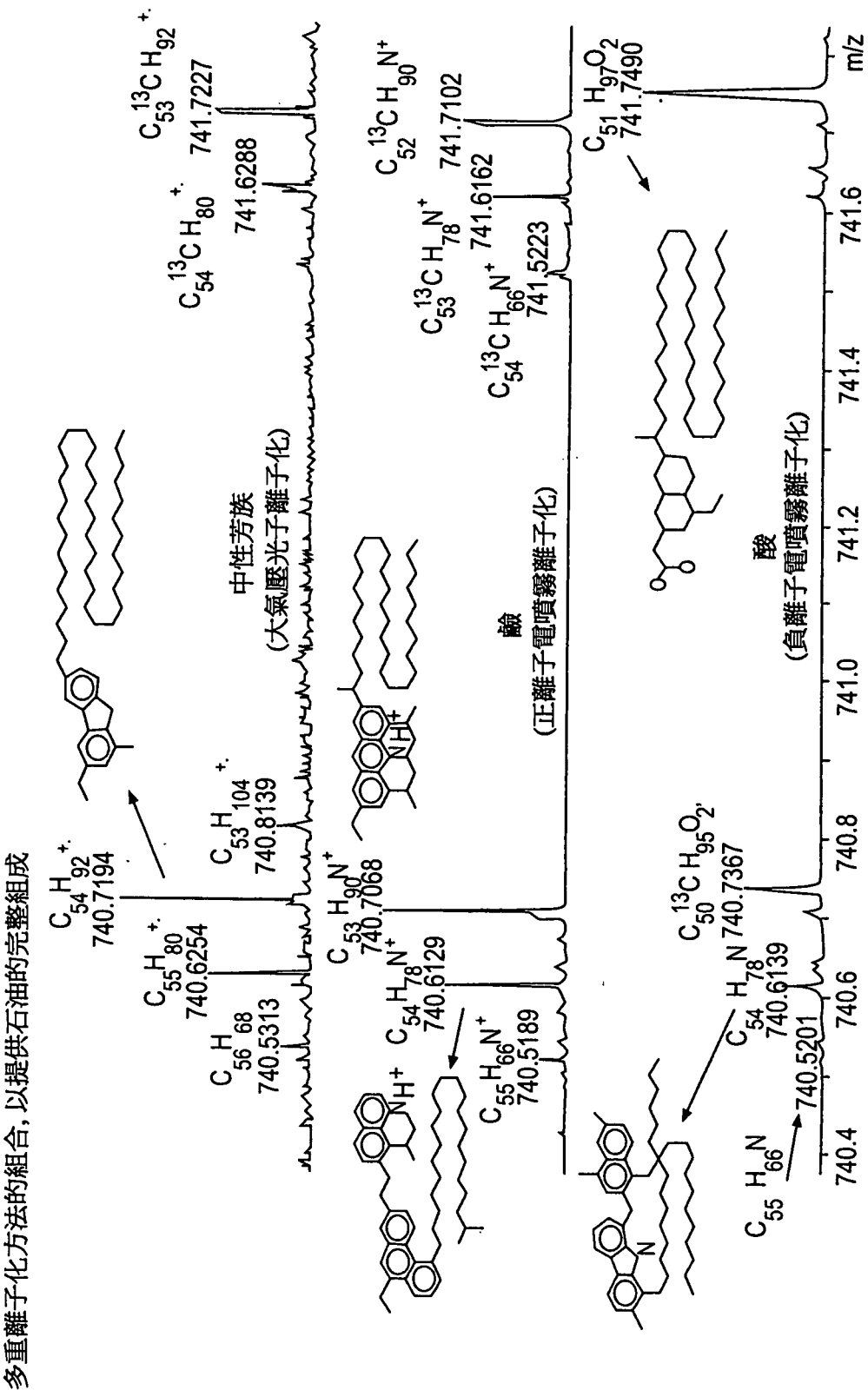


圖 12

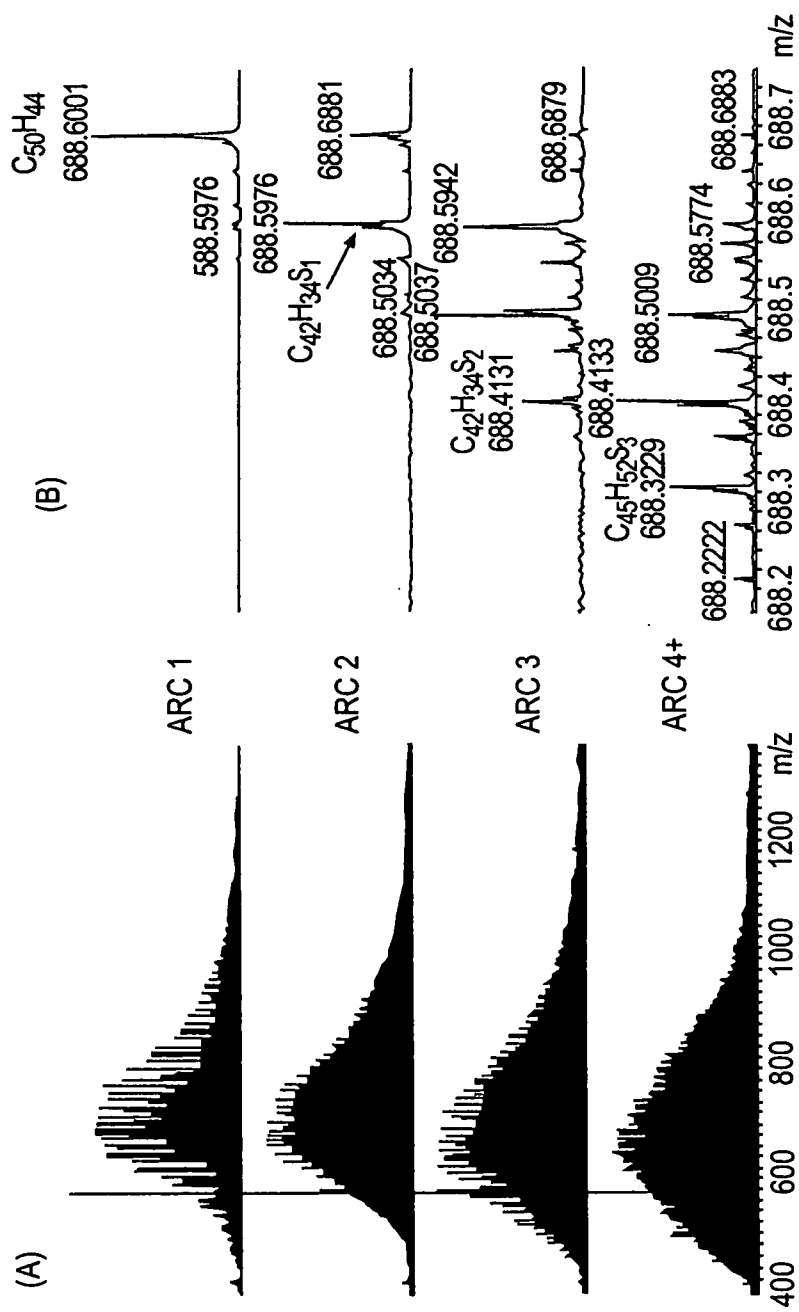


圖 13

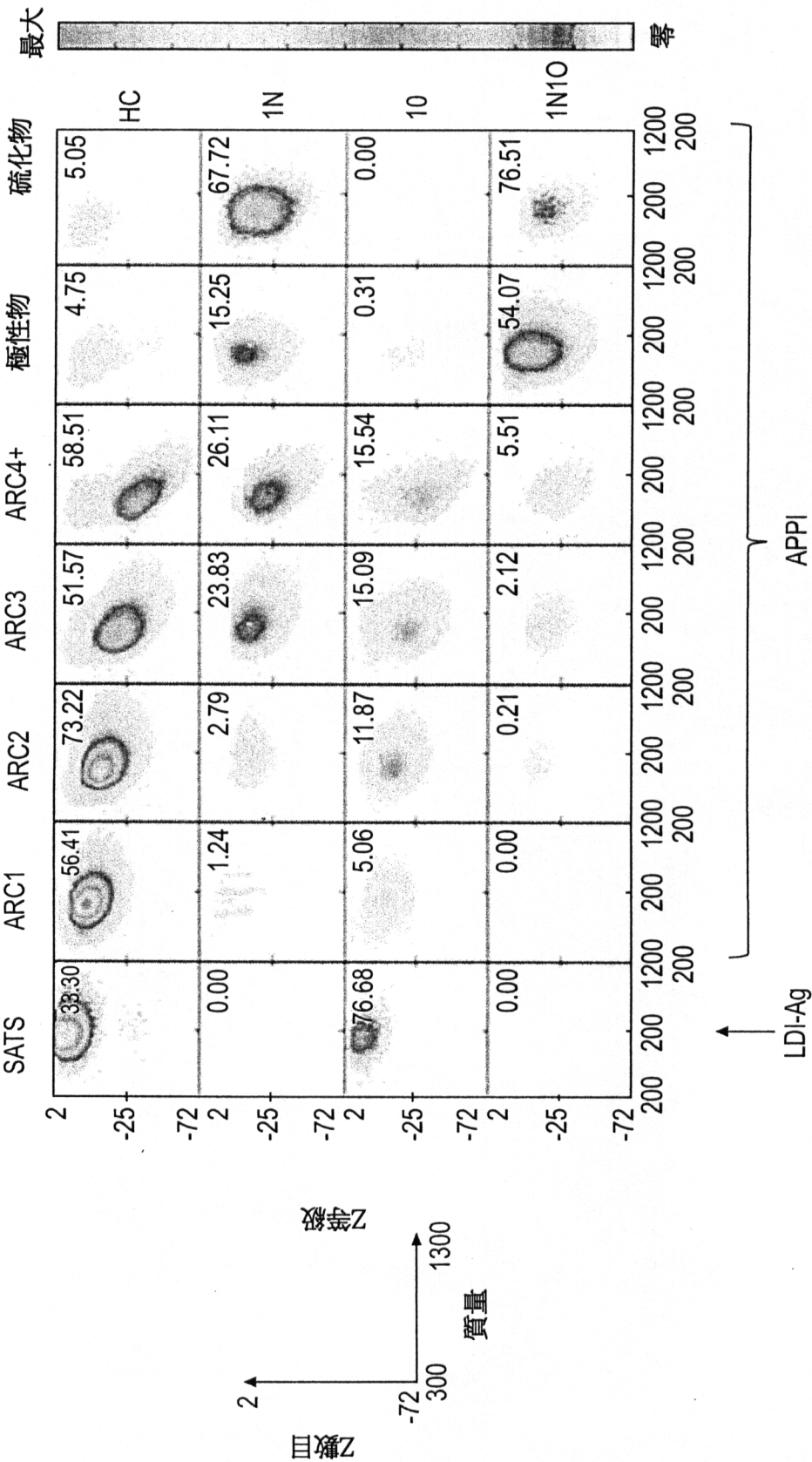


圖 14