Faculty of Science
Chemistry Department

Fingerprinting of Some Egyptian Crude Oils via GC-MS in Relations to Their Biomarkers

Thesis Submitted for
Ph.D. Degree of Science in Chemistry

By

Eman Saied Abdullah
(M. Sc. 2009)

Assistant Researcher
Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI)

To
Chemistry Department
Faculty of Science
Ain Shams University
Cairo, Egypt

2016

Faculty of Science
Chemistry Department

Fingerprinting of Some Egyptian Crude Oils via GC-MS in Relations to Their Biomarkers

Thesis Submitted for Ph.D. Degree of Science in Chemistry

By

Eman Saied Abdullah

(M. Sc. 2009)

To

Chemistry Department-Faculty of Science
Ain Shams University

Supervised by

Prof. Dr. Ibrahim H. A. Badr
Prof. of Analytical Chemistry
Faculty of Science-Ain Shams University

Prof. Dr. Seham M. El-Sabbagh
Prof. of Petroleum Chemistry
Egyptian Petroleum Research Institute

Prof. Dr. Ashraf Y. El-Naggar
Prof. of Physical Chemistry
Egyptian Petroleum Research Institut

Prof. Dr. Muhammed M. El-Nady
Prof. of Geochemistry
Egyptian Petroleum Research Institute

Head of Chemistry Department
Prof. Dr. Hamed Ahmed Younes Derbala

2016

Faculty of Science
Chemistry Department

Approval Sheet

Fingerprinting of Some Egyptian Crude Oils via GC-MS in Relations to Their Biomarkers

By
Eman Saied Abdullah
(M. Sc. 2009)

This Thesis for Ph.D. Degree has been Approved by:

كلية العلـــــوم

قسم الكيمياء

تحديد بصمة الدلائل البيولوجيه لبعض الزيوت الخام المصريه عن طريق جهاز كروماتوجرافيا الغاز المتصل بكاشف مطياف الكتله

رسالة مقدمة من

إيمان سعيد عبدالله

(ماجستير العلوم- كيمياء)

باحث مساعد- معهد بحوث البترول

للحصول على درجة دكتوراة الفلسفة في العلوم (كيمياء)

إلى

قسم الكيمياء - كلية العلوم
جامعة عين شمس

2016

كلية العلـــــوم

قسم الكيمياء

صفحة العنوان

اسم الطالب / إيمان سعيد عبدالله

اسم الدرجة / دكتوراة الفلسفة في العلوم كيمياء

القسم التابع له / الكيمياء

اسم الكلية / العلوم

الجامعة / عين شمس

تارخ الحصول على الماجستير/ 2009

سنة المنح /

كلية العلـــــوم

قسم الكيمياء

رسالة دكتوراة

اسم الطالب / إيمان سعيد عبدالله

عنوان الرسالة / تحديد بصمة الدلائل البيولوجيه لبعض الزيوت الخام المصريه عن طريق جهاز كروماتوجرافيا الغاز المتصل بكاشف مطياف الكتله

اسم الدرجة / دكتوراة الفلسفة فى العلوم كيمياء

لجنة الإشراف

ا.د. إبراهيم حسيني علي بدر	أستاذ الكيمياء التحليليه - كلية العلوم – جامعة عين شمس
ا. د. سهام محمد الصباغ	أستاذ كيمياء البترول- معهد بحوث البترول
أ.د. أشرف يحي النجار	استاذ الكيمياء التحليليه - معهد بحوث البترول
أ.د محمد مصطفى النادي	أستاذ الجيوكيمياء- معهد بحوث البترول

لجنة الحكم:

تاريخ البحث :

الدراسات العليا

ختم الإجازة
/ / 2016
موافقة مجلس الكلية
/ / 2016

أجيزت الرسالة بتاريخ
/ / 2016
موافقة مجلس الجامعة
/ / 2016

كلية العلـــــوم

قسم الكيمياء

شكر وتقدير

أتشرف بتقديم جزيل الشكر والعرفان للسادة الأساتذة المشرفين لما بذلوه من جهد كبير فى الاشراف على هذه الرسالة وهم :

ا.د. إبراهيم حسيني علي بدر أستاذ الكيمياء التحليليه- كلية العلوم – جامعة عين شمس

ا. د. سهام محمد الصباغ أستاذ كيمياء البترول- معهد بحوث البترول

أ.د. أشرف يحي النجار استاذ الكيمياء التحليليه - معهد بحوث البترول

أ.د محمد مصطفى النادي أستاذ الجيوكيمياء- معهد بحوث البترول

أ.م محمد عبدالسلام عباس أستاذ مساعد – معهد بحوث البترول

-

كلية العلـــــوم

قسم الكيمياء

تحديد بصمة الدلائل البيولوجيه لبعض الزيوت الخام المصريه عن طريق جهاز كروماتوجرافيا الغاز المتصل بكاشف مطياف الكتله

رسالة مقدمة من

إيمان سعيد عبدالله

(ماجستير العلوم- كيمياء)

باحث مساعد- معهد بحوث البترول

للحصول على درجة دكتوراة الفلسفة في العلوم (كيمياء)

لجنة الإشراف

ا.د. إبراهيم حسيني علي بدر	أستاذ الكيمياء التحليليه - كلية العلوم – جامعة عين شمس
ا. د. سهام محمد الصباغ	أستاذ كيمياء البترول- معهد بحوث البترول
أ.د. أشرف يحي النجار	استاذ الكيمياء التحليليه - معهد بحوث البترول
أ.د محمد مصطفى النادي	أستاذ الجيوكيمياء- معهد بحوث البترول

Dedication

To my Husband
I have to thank Allah
for choosing me to be
your wife even if for this short time

Meet you at the Highest FIRDAUS inshaaAllah

Acknowledgment

*Firstly, the utmost thanks must be for **"ALLAH"** for granting me the power and the patience to accomplish this work.*

*I am deeply indebted to **Prof. Dr. Ibrahim H. A. Badr;** Professor of Analytical Chemistry of Faculty of Science, Ain-Shams University; for curly supervision, encouragement, support, valuable efforts and revising the thesis.*

*I would like to express my grateful thanks and deepest sincere appreciation to **Prof. Dr. Sami Faramawy**, the former Head of Both Central Analytical Lab and Analysis and Evaluation Department, EPRI, for his continuous encouragement, Planning and offering all facilities helping me through this work.*

*Also, I would like to express my sincere gratitude and deepest thanks to **Prof. Dr. Seham M. El-Sabbagh**; Professor of Petroleum Chemistry, Analysis and Evaluation Department, Vic Manger of Central Analytical Lab (CAL), Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI), for her suggesting the problem, planning and valuable discussions, hes direct supervision, guidance and continuous encouragement during all phases of this work.*

*I would like to extend my heartfelt gratitude and grateful thanks to **Associate Prof. Dr. Muhammed A. Ebiad;** Ass. Prof. of Physical Chemistry, Analysis and Evaluation Department, EPRI, for his precious support, helpful discussion, and revising the thesis.*

*Also, my special thanks to **Prof. Dr. Ashraf Y. El-Naggar, Proffessor of** analytical chemistry and **Prof. Dr. Muhammed M. El-Nady** Professor of geochemistry, EPRI, for their support ,advice and supervision.*

Finally, my deeply thanks to all my colleagues and all the team work members in the Gas Chromatographic Lab for their continuous help.

Contents

		Page No.
	Acknowledgment	
	List of Tables	
	List of Figures	
	Abstract	
	Summary	
Chapter 1	**Introduction**	1
1.	Biomarkers and Fingerprint	1
2.	Chemistry of biomarkers	3
	2.1. Chemical Composition of Oil	3
	2.2 Biomarkers Families	7
	2.2.1 Acyclic Terpenoids or Isoprenoids	8
	2.2.2 Cyclic Terpenoids	10
	2.3. Chemical structures and stereoisomerisation of biomarkers	13
	2.3.1 α and β Stereoisomers	17
	2.3.2 R and S Stereoisomers	18
3.	Biomarkers Genesis	20
	3.1 Preservation of organic matter	20
	3.1.1. Diagenesis	21
	3.1.2. Catagenesis	21
	3.1.3. Metagenesis	22
	3.2. Genesis of Hopanes	23
	3.3. Genesis of Steranes	26
	3.4. Genesis of Pristane and Phytane	29

4. Analytical techniques for the characterization of biomarkers 31
4.1. Liquid chromatography 31
4.2. Spectroscopic methods 32
4.3. Biomarkers analysis using GC and GC-MS. 34

Chapter II. Materials and Methods

1. Samples 37
2. Materials and Reagents 37
2.1. Solvents 37
2.2. Stationary Phases 37
2.3. Filter papers 37
3. Bulk Geochemical Analyses 41
3.1. API Gravity 41
3.2. Sulfur Content 41
3.3. Metals (Ni and V) analysis. 42
3.4. Fractionation of Crude Oil samples into Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltene (SARA) Test 42
3.4.1. Toping 42
3.4.2. Precipitation of asphaltene (Deasphaltening) 43
3.4.3. Column chromatography of maltene fraction 43
3.5. Gas chromatographic analysis of saturated fraction. 44
3.5.1. GC-FID 44
3.5.2. GC-MS 44

Chapter III. Results & Discussions

A. Gulf of Suez 46

A.1 Bulk properties of crude oils 46

A.2 Classification of crude oils 52

A.3 Biomarker Characteristics as Indication for Organic Matter Input and Depositional Environments 54

A.3.1 Normal and Isoprenoid Alkanes Distribution 54

A.3.2 Distribution of Hopanes and Steranes 59

a. Hopane biomarkers 59

a.1 C_{35}/C_{34} Homohopane 60

a.2 Homohopane Index 60

a.3 C_{29} 17α(H)30-norhopane/C_{30}17α(H)30-norhopane $C_{29}H/C_{30}H$ 72

a.4 C_{30}17α-diahopane/C_{29}18α (H)-30-norneohopane ($C_{30}D/C_{29}Ts$) 73

a.5 Gammacerane 74

a.6 Oleanane (18α(H)- Oleanane) 75

a.7 Tricyclic and Tetracyclic Terpanes 76

b. Steranes biomarkers 78

b.1 Distribution of C_{27}, C_{28} and C_{29} steranes 87

b.2 The ratio of C_{29} diasteranes /C_{29} steranes 89

A.4 Maturity Assessment 90

A.4.1 Biomarker Parameters 91

• Ts / (Ts + Tm) 91

• C_{29} 20S / (20S + 20R) Sterane 92

• C_{32} 22S / (22S + 22R) Homohopane 93

• Moretane / Hopane 95

• Oleanane / Hopane 97

A.4.2 None-Biomarker Parameters 98

B. WESTERN DESERT CRUDE OILS 99

B.1 Bulk Properties of Crude Oils 99

B.2 Classification of crude oils 103

B.3 Biomarker Characteristics as Indication for Organic Matter Input and Depositional Environments 105

B.3.1 Normal and Isoprenoid Alkanes Distribution 105

B.3.2 Distribution of Hopanes and Steranes 111

a. Hopane biomarkers 111

a.1 C35/C34 Homohopane 111

a.2 Homohopane Index 112

a.3 Ratio of C_{29} 17α(H)30-norhopane/C_{30}17α(H)30-norhopane $C_{29}H/C_{30}H$ 131

a.4 Ratio of C_{30}17α-diahopane/C_{29}18α (H)-30-norneohopane ($C_{30}D/C_{29}Ts$) 132

a.5 Oleanane/Hopane 133

a.6 17β(H),21α(H) Moretane / 17β(H),21α(H) Hopane 134

a.7 Ratio of gammacerane / C30 Hopane 134

a.8 Tricyclic and Tetracyclic Terpanes 135

b. Steranes biomarkers 137

b.1 Distribution of C_{27}, C_{28} and C_{29} steranes 137

b.2 Ratio of C_{29} Diasteranes /C_{29} steranes ratio 139

B.4 Maturity Assessment 139

B.4.1 Homohopane Isomerization Ratio [C_{32} 22S/(22S + 22R)] 139

B.4.2 17α(H), 21β(H)-hopane/(17α(H),21β(H)-hopane + 17β(H), 21α(H)-moretane) 140

B.4.3 Sterane Isomerization Ratios 141

· C_{29} 20S/(20S + 20R) 141

· C_{29} αββ/(αββ + ααα) Ratio 141

Conclusions 144

References 148

Arabic Summary