

凝析油的气相色谱分析

武 杰 张以珈

(石油工业部石油勘探开发科学研究院)

石油有机地球化学研究中,凝析油的成因热演化程度及母质来源的探讨,需要更为详细的凝析油组成数据⁽¹⁾。随着毛细管色谱技术的快速发展,为石油烃类复杂混合物分离提供了可行的途径⁽²⁾。本方法主要采用高效石英毛细柱,OV-101固定相,选择适当的实验条件,较好地分离了凝析油全烃和轻油馏份正辛烷以前的单体烃63个组份,同时使用程序升温及Van Den Dool保留指数值进行轻油单体烃谱峰的定性分析。

一、仪器和实验条件

1. 仪器:

Σ-2型气相色谱仪(美国P.E.公司)、带Σ-10数据处理机。3760型气相色谱仪(美国Varian公司)、带3390A型色谱数据处理机(美国H·P·公司)。

056型台式记录器(日本日立公司)。

2. 色谱柱:

①OV-101石英毛细柱,柱长12米,内径0.22毫米(凝析油全烃分析);

②OV-101石英毛细柱,柱长65米,内径0.18—0.22毫米,由二根石英毛细柱用套管法粘结而成⁽⁶⁾(用于轻油单体烃组成分析)。

3. 试验条件:

如表1所列,分为凝析油全烃和轻油单体烃二部分,轻油馏份是采用原油蒸馏装置切割初-130℃馏份。

表1 凝析油全烃和轻油单体烃实验条件表

项 目		凝析油全烃	轻油馏分 单体烃
条 件	柱		
	初始温度(°C)	40	40
	升温速率 (°C/分)	8	1 (nC8后4)
	终止温度(°C)	280	130
温 (°C)	后恒时间(分)	15	0
检 测 器		FID10 ¹⁰ ×16	FID 10 ¹⁰ ×4
载 气 (N ₂) 线速 (cm/秒)		16	18
分 流 比		1 : 100	1 : 150
汽化室温度(°C)		280°C	250°C
检测室温度(°C)		300°C	250°C
尾吹(N ₂)流量(ml/分)		25	25
进 样 量 (μl)		1.0	1.5

二、分析方法

1. 凝析油全烃分析

凝析油色谱峰如图1所示，其定性 $C_1—C_5$ 用天然气标样， $nC_6—nC_{25}$ 采用正构烷烃标样及正构烷碳数与保留温度线性关系。定量方法根据全烃分布数据要求，对数据处理机得到正构烷峰积分值进行归一法计算，得到正构烷烃分布规律。

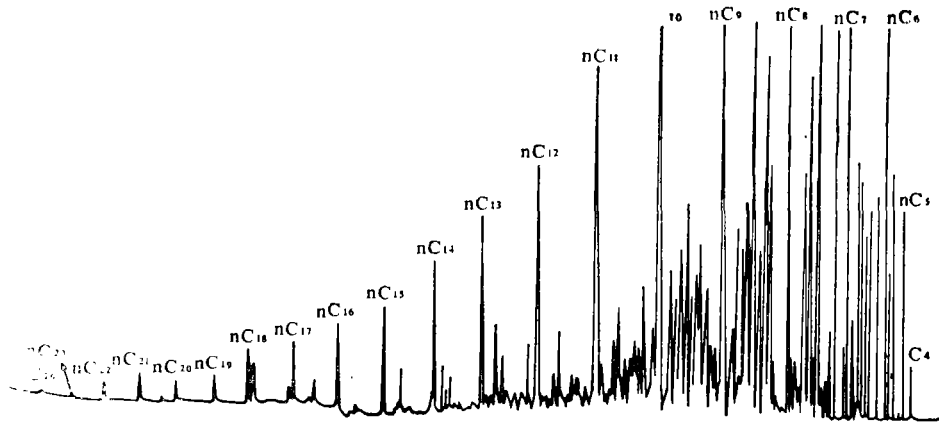


图1 凝析油色谱图

2. 轻油单体烃组成分析

①定性：按上述所列试验条件进行轻油馏份单体烃色谱分析（图2）。利用表2所列 Van Den Dool保留指数值与计算值对照定性各组份。各峰的 Van Den Dool保留指数按下列公式由保留时间计算⁽⁷⁾：

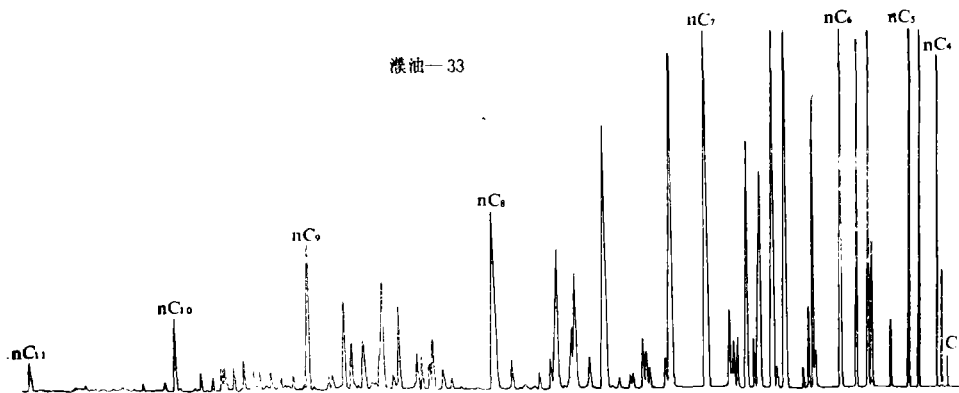


图2 凝析油轻油馏份单体烃色谱图

表2 C₃—C₈烃程升保留指数(I_{PT}) [5]

序号	化 合 物	I _{PT}	序号	化 合 物	I _{PT}
1	正 丙 烷	300.0	33	1, 1, 3 —三甲基环戊烷	721.6
2	2 —甲基丙烷	354.2	34	乙基环戊烷	729.7
3	正 丁 烷	400.0	35	2, 5—二甲基己烷	729.7
4	2, 2—二甲基丙烷	415.0	36	2, 4—二甲基己烷	731.7
5	2 —甲基丁烷	466.1	37	1 反 2, 顺4—三甲基环戊烷	737.8
6	正 戊 烷	500.0	38	3, 3—二甲基己烷	739.2
7	2, 2—二甲基丁烷	528.5	39	1 反 2, 顺3—三甲基环戊烷	744.9
8	环 戊 烷	556.6	40	2, 3, 4 —二甲基己烷	747.6
9	2, 3—二甲基丁烷	557.7	41	甲 苯	751.5
10	2 —甲基戊烷	562.0	42	2, 3—二甲基己烷	757.9
11	3 —甲基戊烷	578.6	43	2—甲基, 3—乙基戊烷	759.7
12	正 己 烷	600.0	44	1, 1, 2 —三甲基环戊烷	759.7
13	2, 2—二甲基戊烷	620.5	45	2 —甲基庚烷	764.1
14	甲基环戊烷	623.0	46	1 顺 2, 反4—三甲基环戊烷	764.1
15	2, 4—二甲基戊烷	625.8	47	4 —甲基庚烷	765.6
16	2, 2, 3 —三甲基丁烷	631.4	48	3, 4 —二甲基己烷	767.6
17	苯	645.0	49	1顺2, 顺4—三甲基环戊烷	772.1
18	3, 3—二甲基戊烷	650.5	50	3 —甲基庚烷	772.1
19	环 己 烷	654.6	51	1 顺 3 —二甲基环己烷	775.0
20	2 —甲基己烷	662.9	52	1 顺 2, 反3—三甲基环戊烷	775.0
21	2, 3—二甲基戊烷	665.0	53	3 —乙基己烷	775.0
22	1, 1—二甲基环戊烷	668.5	54	1 反 4 —二甲基环己烷	776.7
23	3 —甲基己烷	672.2	55	1, 1—二甲基环己烷	782.5
24	1 顺 3 —二甲基环戊烷	679.9	56	1甲基, 顺3乙基环戊烷	785.5
25	1 反 3 —二甲基环戊烷	683.0	57	2, 2, 5 —三甲基己烷	785.5
26	3 —乙基戊烷	684.5	58	1甲基, 反3乙基环戊烷	787.8
27	1反2—二甲基环戊烷	686.0	59	1甲基, 反2乙基环戊烷	789.2
28	2, 2, 4 —三甲基戊烷	688.0	60	1 甲基, 乙基环戊烷	791.6
29	正 庚 烷	700.0	61	2, 2, 4 三 甲基己烷	791.6
30	甲基环己烷	719.4	62	1 反 2 —二甲基环己烷	795.1
31	1顺2—二甲基环戊烷	719.4	63	正 辛 烷	800.0
32	2, 2—二甲基己烷	721.6			

保留温度 (T): $T_i = T_0 + \delta \cdot t_{Ri}$

式中: T_0 —初始柱温 (°C), δ —升温速率, t_{Ri} — i 组分保留时间 (分);

Van Den Dool 指数: $I_{PT} = \frac{T_i - T_N}{T_{(N+1)} - T_N} \times 100 + 100 \cdot N$

式中: T_i 、 T_N 、 $T_{(N+1)}$ 分别为组份 i 、碳数 N 和 $(N+1)$ 的正构烷的保留温度 (°C)。

② 定量: 采用面积归一化法, 校正因子为 1, 用数据处理机进行归一化计算并列出各组份重量百分含量结果。

三、结果与讨论

1. 对东濮地区几口井凝析油全烃分析表明, 主峰碳为 8—12, C_8 以后重烃占凝析油 $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$, 最高碳数达 C_{25} 。方法定量相对误差为 10% 以内。

2. 轻油单体烃定性保留指数偏差文献值在二个单位以内。由于仪器分流采用针伐, 不能象气阻管那样随程序升温调节毛细柱内流速, 我们将针伐改装成气阻管以改善流速稳定性, 从而进一步提高了保留指数的重现性。

3. 轻油单体烃按目前地化研究需要定性正辛烷前 63 种化合物, 对 C_8 — C_{11} 烃采用加快升温方法逐出。文献^[5]保留指数值可定性到 C_{12} 烃。用本方法也可以研究原油轻油馏份单体烃组成, 本方法定量相对偏差在 10% 以内。

致谢: 本院地质所程克明、实验中心顾信章等同志在提供样品和方法研究等方面给予指导并审阅全文特此致谢。

(收稿日期: 1985 年 1 月 24 日)

参 考 文 献

- [1] Snowdon, L. R. and Powell, T. G., 1982, Immature Oil and Condensate Modification of Hydrocarbon Generation Model for Terrestrial Organic Matter, AAPG, Vol. 66, No. 6.
- [2] Klous, H., Altgelt, 1981, Chromatography in Petroleum Analysis, USA.
- [3] 顾侃英、陆婉珍, 毛细管色谱技术, 第一届全国石油化工色谱学术报告会文集 (上册), 1984 年。
- [4] 石油化工科学研究院, 初馏-130°C 直馏汽油单体烃组成色谱分析, 石油炼制, 第 9 卷第 4 期, 1978 年。
- [5] 武杰、陆婉珍, C_4 — C_{12} 烃类保留指数的研究, 分析化学, 第 12 卷第 7 期, 1984 年。
- [6] 武杰、陆婉珍, 石英毛细管柱的连结方法, 分析化学, 第 12 卷第 9 期, 1984 年。
- [7] H Van Den Dool and D. P. Kratz, 1963 J. Chromatogr, 11, 463.

CONDENSATE ANALYSIS BY GAS CHROMATOGRAPHY

Wu Jie Zhang Yijia

(Research Institute of Petroleum Exploration and Development,
Ministry of Petroleum Industry.)

Abstract

Fused capillary column coated with OV—101 is used in this new method. The distribution of hydrocarbons in some condensates samples has been studied with 15 m column.

For the prefractionization (below 130°C) of condensates, the separation was carried out on a 50 m column. More than 63 peaks (up to NC_8) are identified with their corresponding Van Den Dool indices.

The analytical conditions are listed. The results and their geochemical applications have been discussed.