

毛细管柱上收集法 测定岩石中 C_5 — C_{35} 残余烃

武 杰 张以珈

(北京石油勘探开发科学研究院)

本方法主要采用毛细柱上烃类凝聚新技术,其要点以色谱仪进样器的石英内衬管为样品管,利用控温的气化室(250℃)及载气将岩样中的 C_5 — C_{35} 残余烃逐出,在毛细柱头上凝聚,然后程序升温进行色谱分析。试验证明,本方法提供的谱图和数据,对判别油、气、水层具有实际意义,同时本方法还可进行原油 C_5 — C_{35} 全烃分析。

一、概 述

岩石中含烃的数量、碳数范围及生物标记化合物等不仅提供了地球化学研究的数
据,而且对石油钻井过程中识别地层流体也有重要意义。用电测井方法判断油、气、水层
时,由于工程及地质上的原因,某些岩层的油水层电阻率相近,干层、油层难以区别,使
电测数据存在多解性。为避免漏失油气层,弥补电测方法不足,探索新的判别地层的方法
很有意义。美国岩芯公司采用色谱法测定残余烃(Mabre Maness等,1977)对密执
安盆地330口井预测了油气水层,成功率达88%,说明可用于研究井内流体及生产层
段。

气相色谱法,尤其是毛细管色谱法在石油分析上已广泛应用(Klows, H.A.等,
1979; W. Jennings, 1980)。本方法的要点是在色谱仪进样器的石英内衬管装上岩屑
样品,利用控温的气化室温度及载气将岩样中 C_5 — C_{35} 残余烃逐出,在毛细柱头凝集,
然后再程序升温分离,即可得到岩石中 C_5 — C_{35} 残余烃定性定量结果。从东濮文109井、
文248井等典型干层、水层、油砂样品的分析表明,本方法提供的谱图与数据,为判断
油气水层提供了依据。同时,本方法还可以进行原油的 C_5 — C_{35} 全烃分析。

二、实验部分

1. 仪器

3760型气相色谱仪(美Varian公司—北京分析仪器厂组装)、3390A型色谱数据处
理(美H-P公司)、056型记录仪(日立公司)。

2. 装置改进

仪器装置改进如图1所示,利用毛细柱进样器分流直通式石英内衬管为样品管(长75mm、外径6mm、内径4mm),管内岩样二端塞一段石英棉(350℃处理过)。冷凝收集段是在石英毛细柱前端弯成“双8”字型(长约150mm),用细铜丝固定,置于装有液氮浴中。

3. 实验条件

岩石样品量30—500mg,粒度60—120目。色谱仪汽化室温度250℃,载气He,分流比1:40,石英毛细柱12米OV-101(内径0.22mm, S.G.E公司产品),残余烃收集时间10—15min,柱恒温箱程序升温40℃—290℃(10℃/min),并恒温至 $nC_{3.6}$ 出峰。检测器为FID,检测器温度300℃,衰减 $10^{11} \times 4$ 。3390A积分仪积分方式5(保持在原基线上积分)。分析时间:50min。

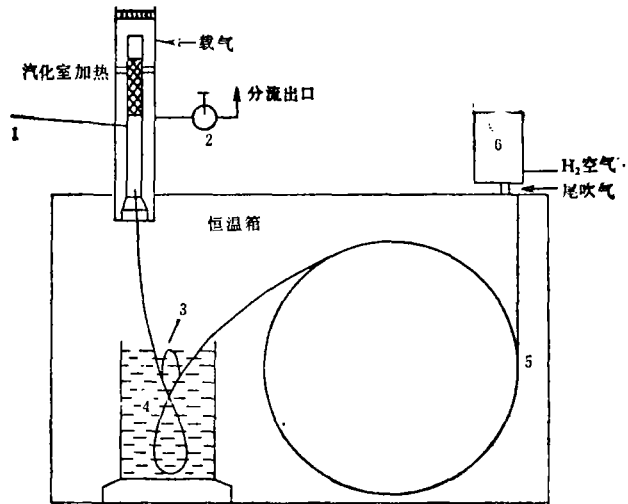


图1 装置流程示意图

1. 石英样品管 2. 分流阀 3. 毛细柱冷凝段
4. 液氮浴 5. 毛细柱 6. FID检测器

4. 定性

按上述条件所得到的 C_5-C_{14} 残余烃色谱图中, C_7 前用天然气定性, C_8-C_{14} 用标样定性, $C_{14}-C_{15}$ 以及生物标记物(姥鲛烷、植烷)用原油饱和烃组份对照保留时间定性。

5. 毛细管柱上收集效率验证

利用约150mm长毛细柱前段作为 C_5-C_{14} 残余烃的收集阱。天然气、凝析油、原油样品与普通进样方式得到的色谱图相吻合,定量结果基本一致。收集过程中没有谱峰馏出,证明基本上达到完全收集。用已知样配制的正己烷到正十四烷标样,用直接分流进样与冷凝柱上收集各三次,其定量结果在色谱误差(10%)以内,如表1所列。

表1 毛细柱上收集定量验证数据表

组份含量(%) 方法	组份含量(%)								总峰面积 (万单位)
	正己烷	正壬烷	正癸烷	正十一烷	正十二烷	正十二烯	正十三烷	正十四烷	
分流进样	67.35	2.70	3.05	4.31	4.07	4.48	4.60	6.79	18878
毛细柱上收集	68.22	2.77	3.10	4.32	4.10	4.37	4.36	6.49	17461

注:表中的数据为三次的平均值,进样1 μ m。

6. 定量计算

准确称取岩样, 以正十四烷(5%正己烷溶液)为外标, 计算出每克岩石中含有的每碳数烃含量。计算方法如下:

$$\text{计算系数 } f = \frac{\text{标准进样量} \times \text{正十四烷含量} \times \text{比重}}{\text{正十四烷峰积分值} (A_s)} \quad (\text{单位: ng/万积分单位})$$

$$\text{某组份在岩石中含量: } (\text{ng/g}) C_i = A_i \times f \times \frac{1}{\text{试样} (\text{g})}$$

$$\text{岩石中 } C_5-C_{35} \text{ 总烃含量: } (\text{ng/C} \cdot \text{g}) = \sum A_i \times f \times \frac{1}{\text{试样}}$$

7. 离线色谱数据的计算机处理

简单的含量结果已不能完全满足研究人员对分析结果的要求, 为此利用 Z-80 计算机 Basic 简单程序(略), 将定性后各烃组份峰面积值输入微机, 以表格形式对每个样品提供 C_5-C_{35} 各碳数烃与岩石相关的含量 ($\mu\text{g/g}$), 所有烃的归一化百分数, 累积百分数, C_5-C_{10} 段含量及百分数, $C_{11}-C_{18}$ 段含量及百分数, $C_{19}-C_{35}$ 段含量及百分数, 总烃含量等十种数据, 以及每个样品烃碳数累积曲线, 全井样品给出井深及各种烃含量及总烃含量关系曲线。利用微机以更详尽资料提供分析结果(表格与曲线略)。

三、结果与讨论

1. 利用本分析方法对中原油田几口探井130块岩石样品分析表明, 对油层、气层及无产能水层、干层岩石中 C_5-C_{35} 残余烃在谱图轮廓、碳数范围、含烃量上均有各自的特征, 有利于地层流体判断。

2. 用进样器石英内衬管和色谱仪汽化室温度 (250°C) 蒸发岩石中残余烃, 简单可靠, 免去改装仪器成固体进样的装置及附加控温系统。

3. 采用毛细柱上烃类凝集新技术, 免去了其它岩石中烃类分析方法的不锈钢收集管(武杰等, 1985)或 Tenax 吸附剂收集阱(俞维乐, 1984), 不用二次蒸发进色谱柱, 减少了样品的失真与损耗残留。用一根12米 OV-101 石英毛细柱, 前段15cm 绕成的收集段, 经方法试验及实际分析计200余次, 约4个月, 试验效果仍然很好, 未见堵塞与损坏。由于在毛细柱段样品再次聚集后再程序升温分离, 因消除进样器柱外扩散作用, 柱效高、分离效果更佳。实验证明石英毛细柱对重质烃仍有2%附着残留。

4. 原油的全烃色谱分析采用此方法可以免除在汽化室中因碳数范围大造成的岐化作用, 以及由于原油中沥青质对进样品的污染。我们用此方法分析了青海、广西等10个原油, 得到较好的 C_5-C_{35} 全烃色谱图。

(收稿日期: 1987年10月11日)

参 考 文 献

- [1] Mabre Maness and John.G.W., 1977, S.P.E6860, Society of petroleum Engineers of AIME.
- [2] Klows H.A. and T. H. Goum, 1979, "Chromatographz in Petroleum Analysis" Marcel Dekker, Inc P497.
- [3] W.Jennings, 1980, "Gas Chromatography With Glass Capillary Columns" 2nd Ed. Academic Press New York.
- [4] 武杰等, 1985, 石油实验地质, 第7卷第1期.
- [5] 俞维乐, 1984, 色谱, 第1卷第1期.

MEASUREMENT OF RESIDUAL HYDROCARBON
C₅ —C₃₅ IN ROCKS WITH THE METHOD OF
COLLECTION ON CAPILLARY COLUMN

Wu Jie

Zhang Yijia

(Beijing Scientific Research Institute of Petroleum
Exploration and Development)

Abstract

In the study, the new technique of hydrocarbon condensation on capillary column was mainly applied, with the quartz inner tube of the injector in chromatographic analyser as sample tube. Residual hydrocarbon C₅—C₃₅ in rock samples were expelled by carrier gas in pneumatolytic chamber at controlled temperature (250℃), which condensated on the head of capillary column, and then programme temperature started for chromatographic analysis. Tests show that the chromatographs and data obtained by the method are practical in identifying oil, gas, and water formations. Meanwhile the method would be used in whole hydrocarbon (C₅—C₃₅) analysis.