

文章编号: 1001-6112(2000)01-0094-03

轻质原油(含凝析油)的烃族组分分析

苟 捷, 谢小渝

(中国新星石油公司西南石油地质局中心实验室, 四川成都 610081)

摘要:本文详细介绍顶替色谱法进行轻质原油及凝析油的烃族组分分析。将样品加到色谱柱内,用硅胶作固定相,用乙醇顶替被硅胶吸附的烃类,根据折光率大小,确定不同时间内流出烃类的组分。利用烃类混合物折光率的可加性计算各族组分流出体积,从而计算其体积百分含量。其适用范围也可推广到重质原油的轻质部分分析。

关键词:轻质原油; 凝析油; 顶替色谱法; 折光率

中图分类号: TE135.4

文献标识码: B

原油的烃族组分是石油地质研究中不可缺少的参数之一。就其分析方法而言,已往对正常原油及凝析油的报导则较少。

在四川盆地西部地区,凝析油较常见,故开展轻质原油及凝析油的烃族组分分析工作也较早,并已取得大量分析成果。经过多年的实验证明,本分析方法比较成熟,闭合度好,可信度高。

1 方法

1.1 原理

我们采用顶替法进行轻质原油及凝析油的烃族组分分析。

顶替法(排代法)是动力学色谱分析方法之一。即将样品加到色谱柱内,用一种对固定相的吸附或溶解能力比所有样品组分都强的顶替剂将各组分依次顶替出色谱柱。

本法采用硅胶作固定相。硅胶对芳烃吸附能力最强,其次为不饱和烃,对饱和烃的吸附能力最弱。然后,以解吸剂乙醇顶替被硅胶吸附的烃类。根据折光率大小,确定不同时间内流出烃类的组分,利用烃类混合物折光率的可加性来计算流出中间馏分(芳烃+饱和烃及芳烃+乙醇)中芳烃所占的体积。

1.2 实验条件及操作方法

仪器: 阿贝折光仪

吸附柱: 上部长 30cm、内径 1cm, 下部长 60cm、

内径 0.8cm, 内装活化过的细孔硅胶(60~100 目均可)。

试管: 分度值为 0.1mL 的离心管若干支。

试剂: 无水乙醇(分析纯)。

用离心管准确量取 10mL 从初馏点到 300°C 馏分的样品注入吸附柱内,待油样全部渗入硅胶后,再加约 3cm 厚的硅胶盖层,而后加入 10~20mL 乙醇。

当乙醇产生依次置换和位移作用时,用离心管呈接流下来的组分。当流出体积达 6~8mL 左右时,改为流出 0.5~1mL 接一个馏分,记下体积,并测出 20°C 折光率,此为饱和烃部分。

当馏分折光率突变增高时(此时出现饱和烃+芳烃的中间馏分)。这时要每 0.1~0.2mL 接一馏分,记下其体积,测出其 20°C 的折光率。

当折光率大于 1.4900 时(此为纯芳烃馏分出现), 改为每 0.2mL 接一馏分, 记下其体积, 测出其 20°C 时折光率。

当最高折光率开始下降时(此时芳烃+乙醇的中间馏分出现), 可按每 0.2~0.5mL 接一馏分, 测出折光率, 直到折光率接近或等于 1.3615 时(此为纯乙醇的折光率)试验便结束。

在测定折光率时要记下室内温度,以便换算成 20°C 的标准折光率。换算公式为:

$$n_D^{20} = n_D^t + 0.0004(t - 20)$$

收稿日期: 1999-05-06.

作者简介: 苟 捷(1957-), 女, 重庆市人, 工程师, 主要从事化学分析工作.

表 1 样品分析精密度表
Table 1 Precision of sample analysis

井 号	川孝 155				前 1		回龙 2		石龙 2	
	采样时间	98-07-20	98-07-20	98-11-30	98-03-17	98-04-08	98-03-27	98-07-27	97-12-26	97-12-26
芳烃/%	6.26	5.75	6.02	7.06	7.39	5.20	5.93	8.25	8.39	
饱和烃/%	93.74	94.25	93.98	92.94	92.61	94.80	94.07	91.75	91.52	

表 2 样品分析回收率表
Table 2 Recovery ratio of sample analysis

井 号	川孝 155				前 1		回龙 2		石龙 2	
	采样时间	98-07-20	98-07-20	98-11-30	98-03-17	98-04-08	98-03-27	98-07-27	97-12-26	97-12-26
芳烃/mL	0.61	0.56	0.575	0.693	0.731	0.514	0.582	0.838	0.844	
饱和烃/mL	9.13	9.186	8.97	9.121	9.155	9.357	9.236	9.315	9.201	
合计/mL	9.74	9.746	9.545	9.814	9.886	9.871	9.818	10.153	10.045	
回收率/%	97.4	97.5	95.5	98.1	98.9	98.7	98.2	100.2	100.5	

式中: t 为测定时室内温度;

n_D^{20} 为温度 t 时在黄光下测定的折光率

1.3 计算

当折光率突然增大而又小于 1.4900 时, 为饱和烃和芳烃的混合馏分, 此时芳烃及饱和烃在该馏分中所占体积分别按下列公式计算:

$$V_{\text{芳}} = V_{\text{中}} \times (n_{\text{中}} - n_{\text{饱}}) / (1.4900 - n_{\text{饱}})$$

$$V_{\text{饱}} = V_{\text{中}} - V_{\text{芳}}$$

当折光率突然变小而又大于 1.3615 时, 为芳烃和乙醇的混合馏分($V_{\text{中}}$), 那么芳烃在该馏分中所占体积数计算公式为:

$$V_{\text{芳}} = V_{\text{中}} \times (n_{\text{中}} - 1.3615) / (n_{\text{芳}} - 1.3615)$$

把各中间馏分所得到的芳烃体积和各个纯芳烃体积加起来, 即为芳烃的总体积。同理也可计算出饱和烃的总体积。

2 可信度

2.1 重现性

笔者对 1998 年分析的同一口井, 相同深度, 不

同采样时间的原油进行了统计(表 1)。从分析结果看, 平行样测定及不同时间重复采样测定, 其分析数据均较稳定。说明方法的精密度和操作技术的稳定性皆好, 方法正确可靠。

2.2 回收率

轻质原油, 凝析油是极易挥发的, 故回收率是重要的质量参数。将表 1 中样品的回收率列于表 2, 回收率均大于 95%。

3 讨论

本方法成本低, 操作简单, 重现性好, 回收率高。若能将室温控制在 20°C 左右则更好, 既能保证流出速度, 又不损失样品。它不仅适合对轻质原油分析, 对其它原油 300°C 以前馏分的分析也同样适用。对重质原油的烃族组分分析一般是取 205°C 或 210°C 以后馏分进行, 那么 210°C 以前馏分的烃族组分, 若需要, 则可采用本方法进行。

致谢: 本文承蒙无锡中心实验室钱志浩鼓励, 胡秀军为本文提供实验数据, 谨致谢意。

ANALYSIS OF HYDROCARBON GROUP COMPOSITION OF LIGHT CRUDE OIL (INCLUDING CONDENSATE)

GOU Jie, XIE Xiao-yu

(Central Lab, Southwest Bureau of Petroleum Geology, CNSPC, Chengdu 610081, China)

Abstract: A displacement method of chromatography for analysis of group composition of light crude oil and condensate was introduced in the paper. The samples were filled into chromatographic column, silica gel was used as stationary phase, and ethanol was used to replace the hydrocarbon adsorbed by silica gel. Hydrocarbon composition moved out in different time were determined according to their refractive index (RI). Volumes of various group composition were calculated by using addible RI of hydrocarbon mixtute, then their volume percentage was determinded. This method may be applied to analysis of light composition of heavy oil.

Key words: light crude oil; condensate; replacement method of chromatography; RI

(上接第 93 页)

A NEW METHOD OF IODINE CATALYTIC COLORIMETRIC DETERMINATION AND ITS APPLICATION IN THE GEOCHEMICAL PROSPECTING FOR HYDROCARBON

XUE Jian-hua¹, XU Yang², GU Jun¹, REN Yi-fa¹

(1. Institute of Planning and Designing, East China Bureau of Petroleum, CNSPC, Yangzhou, Jiangsu 225002, China

2. Research Institute of Experimental Geology, CNSPC, Wuxi, Jiangsu 214151, China;)

Abstract: The method of iodine catalytic colorimetric determination who takes $\text{Fe}(\text{SCN})_3\text{-NaNO}_2$ as a background reaction has high sensitivity(detection limit up to 10^{-8}), wide linear ranges, and high precision and accuracy. The analysis using this method is simple and rapid, and has obtained good effects in its application to geochemical prospecting for hydrocarbon.

Key words: geochemical prospecting for hydrocarbon; catalytic colorimetric determination; iodine