

文章编号: 1001-6112(2001)02-0213-08

如何消除应用于合采井原油产量分配计算的 气相色谱指纹技术存在的缺陷

邹宇峥¹, 蔡元明¹, 马 亭², 梅博文²

(1. 中国石化 无锡实验地质研究所, 江苏 无锡 214151; 2. 江汉石油学院 测试中心, 湖北 荆州 434100)

摘要: 气相色谱指纹技术(以下简称 GCF)作为油藏地球化学领域中的一重要技术,为油田管理和开发工作作出了重大贡献。GCF 被应用于合采井原油产量分配计算已经取得初步成效,但是它在应用的过程中已暴露出了诸多缺陷。这些缺陷是: GCF 不可避免会受噪声影响,从而对仪器的稳定性要求比较严格;④进样量及进样的速度仍须基本保持一致;④对于无正构烷烃的生物降解油,峰的确定相对困难;峰高的大小受操作者确定的积分方式的影响较大;建立在绝对线性叠加基础上的“标准图版”法并不存在严格的普遍性,这样的近似从理论上讲是有缺陷的,用常规的数学方法往往得不到正确的结果;三层合采的问题仍然没有得到较好的解决。

文中对其理论上的缺陷作了数学上的严密推导,证明了峰高比值和产量分配百分比并不具有线性叠加关系,并针对以上缺陷提出了两个改进方案:④内标法;④偏最小二乘法。着重对方案 进行了深入的研究和探讨。通过对早期 GCF 的改进,对于人工配比混合油的预测值与真实值的绝对误差小于 5%,由此证明方案 是准确、可靠的。对同一口合采井,文中将方案 的计算结果与紫外光谱技术(以下简称 UV)的计算结果进行了对比,两种方法具有相当好的符合性和可比性。最后,该文较为详细地讨论了 GCF 和 UV 两种技术各自所适用的范围。在应用的过程中,这两种技术是互为补充的,应当根据具体情况加以选择。

关键词: 产量分配; 偏最小二乘法; 气相色谱指纹; 合采油井; 紫外光谱; 油藏地球化学

中图分类号: TE135

文献标识码: A

0 引言

许多油田在开发中,为了节约成本、优化生产,生产井多为几个油层混合开采。因而,采出的油是来自不同油层的混合油。搞清楚每个单层对合采油的产量贡献,并监测各层产量随时间的变化,监测油井生产动态,进行油藏分层管理,识别是否有油井窜槽或边水突进等现象,对于油田制定和调整开发生产方案,优化油田管理具有重要意义。

所以,油田生产迫切需要建立先进、实用、廉价的监测技术。油藏地球化学(或称为开发地球化学)为解决油田开发问题提供了全新的理论和手段。气相色谱(GC)指纹技术在合采井产量分配监测中的

应用就是其中之一。但不论是国内^[1,2],^①还是国外^[3,4],这些研究成果对二层合采井的产油分配计算效果较好,而对三层及三层以上合采的产油分配计算尚未成熟,仍需继续攻关。

1 气相色谱指纹技术的简述

1.1 气相色谱指纹技术的原理

所谓“气相色谱指纹”,系指全油气相色谱图上的除正构烷烃峰以外的精细组分峰的分布特征。在气相色谱图中,正构烷烃几乎以等间距的系列大峰出现,而精细组分则以位于正构烷烃之间的小峰出现,我们就把这些小峰称作“气相色谱指纹峰”。一般认为,当避开油/水和油/气过渡带,在同一个流体

收稿日期: 2000-09-15.

基金项目: 中国石油天然气集团公司资助项目(990203-04-02).

作者简介: 邹宇峥(1969-),男(汉族),江苏南通人,硕士,主要从事应用地球化学方面的研究工作.

① 梅博文,马亭. 轮南油田采油过程流体地球化学动态监测新技术研究. 塔指资助项目报告(合同编号: 0859-209411011).

连通性好的油层中,原油的烃组成特征均匀一致,具有相同或相似的色谱指纹特征;而在互相分隔的油层中,尽管由于某些原因(如来自相同源岩等),可能具有总貌相似的色谱形态,但是各单层油在精细组成上(如异构烷烃、环烷烃等的色谱指纹)^[3,4]存在着可检测的差异,也即它们之间有着“特征指纹”差异。简言之,一个油藏中,同一油层的原油具有相同的色谱指纹,不同油层的原油具有不同的色谱指纹。气相色谱指纹技术就是凭借其高分辨的分离效果和高度灵敏的检测性能,可以将原油中的各种组分高效分离,并可测出其单个组分的相对含量^[5]。

1.2 气相色谱指纹技术的方法

在相同气相色谱条件下,将各单层油以不同比例进行混合配比,分别测出各单层原油中各指纹峰对比值与不同比例混合油中对应指纹峰对比值,并研究分析其变化关系,就可以确定或预测合采的原油中各单个油层的产量分配情况。分析对比不同原油的指纹差异时,一般选用一系列相邻的强度不同的色谱峰之间的峰高比值,以反映其在原油组成化合物中的含量差异,这样可以抵消由于进样体积和色谱基线漂移所造成的误差^[6]。选用峰高而不选用峰面积进行定量,主要针于那些难以确定的峰和肩峰,峰高数据的重复性比峰面积数据的重复性要好得多^[7,8]。

1.3 气相色谱指纹技术的缺点

气相色谱指纹技术,主要是优选出的指纹峰对的峰高比值(指纹参数),由此组成计算单层产量分配的具体参数。

由于参数选择存在着人为因素,因而早期的色谱指纹技术存在着一些不足之处: 色谱指纹峰均为优选出的正构烷烃之间的小峰(主要为支链烷烃和环烷烃)^[3,4],不可避免会受噪声影响,从而对仪器的稳定性要求比较严格; ④虽然采用峰高比值在一定程度上减小了进样量误差和仪器波动的影响,但进样量及进样的速度仍须基本保持一致,操作条件要求比较严格; ④对于无正构烷烃的生物降解油,由于失去参照物(正构烷烃),峰的确相对困难,有时会出现错误; 此外,峰高的大小受积分方式的影响较大。基线的建立仍没有一个统一的标准,这在一定程度上影响峰高测定的准确性; 然而,气相色谱指纹技术最主要的缺点是峰高比值这一参数并不严格满足线性叠加条件。而 Kaufman^[3,4]等人所采用的“标准图版”法主要是建立在

绝对线性加和的基础上,但是这一假设并不存在严格的普遍性,这样的近似从理论上讲是有缺陷的。因此,用常规的数学方法往往得不到正确的结果; 三层合采的问题仍然没有得到较好的解决。

下面对其理论缺陷作一证明。设: h 为峰高, s 为响应值, w 为质量, c 为浓度, v 为进样量(体积或质量), x 为产量贡献百分数, $m:n$ 为两层合采的产量百分比, (v 若为体积, $m:n$ 也应为体积比; v 若为质量, $m:n$ 也应为质量比)(图 1)。 A_1 、 B_1 表示第一单层两个对应峰,同理 A_2 、 B_2 表示第二单层两个对应峰, A 、 B 表示合采井的两个对应峰。

(1) 理想状况下,进样量绝对一致,设为 v_0 , 则:

$$h_{A1} = s_A w_{A1} = s_A c_{A1} v_0 \tag{1-1}$$

$$h_{A2} = s_A w_{A2} = s_A c_{A2} v_0 \tag{1-2}$$

$$h_A = s_A w_A = s_A c_A v_0 \tag{1-3}$$

由(1-1)(1-2)得:

$$\begin{aligned} h_{A1} / (v_0 s_A) &= c_{A1} \\ m h_{A1} / (v_0 s_A) &= c_{A1} m \end{aligned} \tag{1-4}$$

同理:

$$\begin{aligned} h_{A2} / (v_0 s_A) &= c_{A2} \text{ 两边乘 } n \text{ 得:} \\ n h_{A2} / (v_0 s_A) &= c_{A2} n \end{aligned} \tag{1-5}$$

(1-4) + (1-5) 得:

$$\begin{aligned} (m h_{A1} + n h_{A2}) / (v_0 s_A) &= c_{A1} m + c_{A2} n \\ (m h_{A1} + n h_{A2}) &= (v_0 s_A) (c_{A1} m + c_{A2} n) \end{aligned} \tag{1-6}$$

(1-6) 式两边除 $m+n$ 得:

$$\begin{aligned} (m h_{A1} + n h_{A2}) / (m+n) &= v_0 s_A (c_{A1} m + c_{A2} n) / (m+n) \\ &= v_0 s_A c_A \end{aligned}$$

即:

$$(m h_{A1} + n h_{A2}) / (m+n) = s_A c_A v_0 = h_A$$

设: $m / (m+n) = x_1$, $n / (m+n) = x_2$

则:

$$h_{A1} x_1 + h_{A2} x_2 = h_A$$

以此类推,定为求和式:

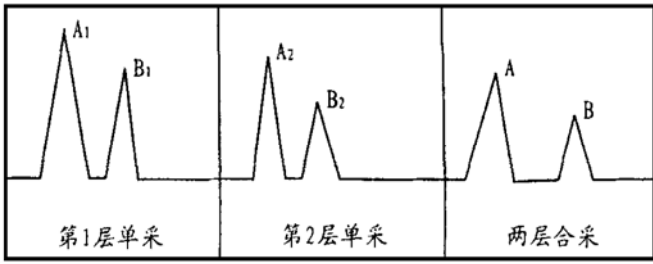


图 1 两层合采油的气相色谱示意图

Fig. 1 Schematic diagram showing the gas chromatograms of bilayer conproducing oil

$$\sum_{i=1}^{i=n} h_{A_i} x_i = h_A \quad (1-7)$$

(2) 如果进样量无法绝对一致, v_1, v_2, v 分别为1层、2层及两层合采的进样量, 则:

$$h_{A1} = s_A w_{A1} = s_A c_{A1} v_1 \quad (1-8)$$

$$h_{B1} = s_B w_{B1} = s_B c_{B1} v_1 \quad (1-9)$$

$$h_{A2} = s_A w_{A2} = s_A c_{A2} v_2 \quad (1-10)$$

$$h_{B2} = s_B w_{B2} = s_B c_{B2} v_2 \quad (1-11)$$

$$h_A = s_A w_A = s_A c_A v \quad (1-12)$$

$$h_B = s_B w_B = s_B c_B v \quad (1-13)$$

为消除进样量的误差, 若采用峰高比值代替峰高:

$$h_{A1}/h_{B1} = s_A c_{A1} v_1 / s_B c_{B1} v_1 = s_A c_{A1} / s_B c_{B1} \quad (1-14)$$

$$h_{A2}/h_{B2} = s_A c_{A2} v_2 / s_B c_{B2} v_2 = s_A c_{A2} / s_B c_{B2} \quad (1-15)$$

$$h_A/h_B = s_A c_A v / s_B c_B v = s_A c_A / s_B c_B \quad (1-16)$$

$$c_A = (c_{A1} m + c_{A2} n) / (m + n) \quad (1-17)$$

同理:

$$c_B = (c_{B1} m + c_{B2} n) / (m + n) \quad (1-18)$$

如假设用峰高比值代替峰高, (1-7) 式仍然成立, 即:

$$(h_{A1}/h_{B1}) x_1 + (h_{A2}/h_{B2}) x_2 = h_A/h_B \text{ 成立,}$$

则:

$$m s_A c_{A1} / [(s_B c_{B1})(m + n)] + n s_A c_{A2} / [(s_B c_{B2})(m + n)] = h_A/h_B = s_A c_A / (s_B c_B) \quad (1-19)$$

将(1-17), (1-18) 代入(1-19) 进行代数化简, 最后得到

$$c_{A1}/c_{B1} = c_{A2}/c_{B2} \quad (1-20)$$

这是假设成立必须满足的条件, 显然这个条件对实际油样是很难满足的。所以, 此假设存在一定问题。

另外, 由式(1-14)(1-15) 得:

$$c_{A1}/c_{B1} = s_B h_{A1} / h_{B1} s_A \quad (1-21)$$

$$c_{A2}/c_{B2} = s_B h_{A2} / h_{B2} s_A \quad (1-22)$$

若式(1-20) 成立, 那么得:

$$h_{A1}/h_{B1} = h_{A2}/h_{B2} \quad (1-23)$$

将(1-23) 代入(1-7) 则

$$h_{A1}/h_{B1} = h_{A2}/h_{B2} = h_A/h_B \quad (1-24)$$

若(1-24) 成立, 则(1-7) 式就退化为:

$$x_1 + x_2 = 1$$

所作的假设全面崩溃, 并且 $h_{A1}/h_{B1} = h_{A2}/h_{B2} = h_A/h_B$ 。在色谱指纹技术的实际处理中, 我们却要求 h_{A1}/h_{B1} 和 h_{A2}/h_{B2} 的比值相差要尽量大。这

也就是说, 这种方法的前提假设与实际处理的要求是互相矛盾的。综上所述, 色谱指纹技术所存在的诸多缺陷亟待解决。

2 改进的气相色谱指纹技术

2.1 实验方法与分析条件

2.1.1 气相色谱仪的分析条件

气相色谱仪的型号为 HP-6890; 石英毛细管色谱柱为 HP-5MS (30m × 0.32mm × 0.25μm); 载气为氦气(He); 分流比为 20:1; 柱内流速为 1.5ml/min; 进样器温度为 300℃; 检测器(FID) 的温度为 300℃; 程序升温初温为 50℃, 恒温 3 分钟后, 以 5℃/min 的速率升至 300℃, 再恒温 17 分钟, 一次分析时间总长度为 70 分钟。

2.1.2 实验操作要求

为了使同一批样品在一个稳定的状态下进行分析, 具体操作要求如下: (1) 气相色谱仪在平衡 120 分钟后必须一直不关机; (2) 样品的进样量必须尽可能相等, 若需稀释, 则必须进行同等程度的稀释; (3) 必须进行单层油样重复性实验, 一般为三至五次。平行实验的样品要间隔开, 中间可以插入如人工配比油样。

2.2 如何选择用于人工配比的单层油

取自同层的单层油样可能有几个, 必须进行选择。笔者认为应该遵循下列原则: (1) 单采油井与合采油井之间所对应的油层必须是连通的; (2) 单采油井与合采油井之间的井距要尽可能小; (3) 单采油井所采层位的深度与合采油井中对应油层的深度不能相差太远。

2.3 人工模拟混采原油的配比

为了尽量准确, 用单层原油进行混合油的人工配比时, 必须以原油的实际称重进行配比, 配比后, 最好进行适当的同等程度的稀释。

2.4 计算机在气相色谱指纹技术中的应用

在进行原油的气相色谱分析时, 具体进样的速度和进样量不可能完全一致, 同时在分析的过程中, 载气的流速、毛细柱的固定相和进样口的分流比等均会产生不同程度的变化; 另外, 即使是同一个原油样品在相同的分析条件下, 原油色谱中某个对应峰的保留时间也不可能是绝对相等。为了对各原油色谱图进行比较, 首先需要找出每张色谱图中的每个共有峰。

在 Kaufman 等人早期的气相色谱指纹法中,各色谱图中对应峰的确认通常是由人工来完成的。由于原油性质的差异以及分析条件所产生的误差,并不是所有的峰都是一一对应的。加上原油组成的极其复杂性,通常能分离出近千个色谱峰,从这样多的色谱峰中由人工挑选出符合条件的指纹峰显然是非常麻烦和耗时的。在改进的气相色谱法中我们完全做到了运用计算机来确定每个对应的色谱峰。

2.5 峰对比值非线性的解决方案

在 1.3 中,笔者证明了气相色谱的峰对比值并不严格成线性叠加关系,作线性“标准图板”用于计算合采井产量分配是有缺陷的。为了克服这一难题,这里我们可以从两方面考虑寻求解决问题的方法: ①化学分析方法; ②数学分析方法。

2.5.1 内标法

对于化学分析方法,笔者想到了用内标法。这时,假设图 1 中的 B₁、B₂、B 峰都是内标峰(*v* 为体积或质量均可)。

$$h_{A1} = s_A c_{A1} v \quad (2-1)$$

$$h_{B1} = s_B c_{B1} v \quad (2-2)$$

由(2-1)、(2-2)得

$$c_{A1} = c_{B1} (h_{A1} / h_{B1}) (s_B / s_A) \quad (2-3)$$

同理:

$$c_{A2} = c_{B2} (h_{A2} / h_{B2}) (s_B / s_A) \quad (2-4)$$

$$c_A = c_B (h_A / h_B) (s_B / s_A) \quad (2-5)$$

$$\text{而 } (c_{A1} m + c_{A2} n) / (m + n) = c_A$$

即:

$$(c_{A1} x_1 + c_{A2} x_2) = c_A \quad (2-6)$$

将式(2-3)、(2-4)、(2-5)代入到(2-6)可得:

$$c_{B1} (h_{A1} / h_{B1}) x_1 + c_{B2} (h_{A2} / h_{B2}) x_2 = c_B (h_A / h_B) \quad (2-7)$$

式(2-7)中, c_{B1} 、 c_{B2} 、 c_B 可得, h_{A1} 、 h_{B1} 、 h_{A2} 、 h_{B2} 、 h_A 、 h_B 可测得,只要在标峰的邻近两侧找若干个峰(即 h_{A1}) 便可得到一个关于 x_1 的方程组,求解即可。从式(2-7)可以看出,这样才是真正做到了实验方法与进样量没有关系。无疑,1.3 中提及的缺陷不复存在,式(2-7)完全符合线性叠加条件。当然,寻找合适的内标不太容易,但以下的方案值得考虑。

不复存在,式(2-7)完全符合线性叠加条件。当然,寻找合适的内标不太容易,但以下的方案值得考虑。

(1) 对于正构烷烃系列完整的油样,我们可以用非正构烷烃作内标,内标的加入量应以与其邻近的正构烷烃的峰高尽量相近为标准。于是,用来计

算的峰高就不再是正构烷烃之间的小峰的峰高,而是正构烷烃(h_{A1} 、 h_{A2} 、 h_A) 和内标(h_{B1} 、 h_{B2} 、 h_B) 的一些大峰的峰高。显然,1.3 中的缺陷在很大程度得以避免;并且,缺陷④进样量不准确的问题也完全得以避免(见 2-7 式);

(2) 对于生物降解油,我们通过用计算机来辨认峰位,缺陷④也已得以解决。如果使用自动进样器,进样快慢的问题也迎刃而解;

(3) 如果我们弄清楚了色谱应用程序的原始数据格式,不以人为设置定基线,而是采用它的原始信号数据,那末缺陷①也将得以解决。

当然,完全可能在内标的出峰位置上原来就有其他组分峰的本底存在,这无疑是一个误差来源。但若本底与内标相比小到可以完全忽略,这一方法仍是可行的。我们可以通过两种途径尽量避免:其一、在本底较小的保留时间位置加内标;其二、内标的加入量在允许的条件下尽量大,促使其本底可以忽略不计。这两种途径对于有完整正构烷烃系列的原油比较容易实现,因为内标的出峰位置在正构烷烃之间,位置由于大含量的正构烷烃的存在,本底的相对含量实际上就是很小的。对于生物降解油,由于正构烷烃系列的丧失,本来以小峰出现的组分将会以大峰出现,本底将决不容忽略。

更重要的一点值得注意,倘若各单层原油的正构烷烃中各组分的相对含量几乎相等,以至差别之小无法用数学方法加以辨别,也是前面提到的关于 x_i 的方程组将会因线性相关退化为一个方程而崩溃。另外,寻找合适的系列内标也是需要作大量的探索工作的。

2.5.2 偏最小二乘非线性回归法

偏最小二乘法可以对气相色谱中峰对比值并不严格成线性叠加关系的情况进行非线性拟合,从根本上解决了原来气相色谱指纹技术的理论缺陷。但是并非任何一个峰对比值都是可以用于计算的,必须对他们进行严格的筛选和控制,具体条件如下。

(1) 同一单层油样峰对比值的重复性:对于单层油样一般要求做 5 次重复性实验,5 次实验中任一峰对比值的相对标准偏差要满足 $RSD < 5\%$ 。如果满足 $RSD < 5\%$, 然后对这一峰对的 5 个比值求平均值用于计算。如果 $RSD > 5\%$, 则这一峰对比值将被删除,计算时将不采用。然后继续评判其它的峰对比值,逐个筛选。

(2) 不同贡献单层油样峰对比值的差别:在选择

不同贡献单层油样峰对比值时, 必须满足 $| (h_{A1}/h_{B1} - h_{A2}/h_{B2}) / h_{A1}/h_{B1} (或 h_{A2}/h_{B2}) | > 10%$, 否则在计算时会因为线性相关而崩溃, 不满足这一条件的峰对比值将被删除。

(3) 峰对比值的范围限制: 经过多次的数学测试, 峰对比值的范围必须满足 $1/3 < h_{Ai}/h_{Bi} < 3$ 。

(4) 进样量的要求: 虽然采用峰对比值可以在一定程度上消除由于基线飘移和进样量不一致所造成的误差, 但并不是说进样量完全可以不加任何控制。必须要求进样量基本一致。另外, 如果进样前需要加入溶剂稀释, 则对每个油样都必须进行同等程度的稀释, 以确保进样量基本一致。在分析系列样品时, 若其中有的样品的进样量比其他样品进样量大, 进样量大的样品中各组分的色谱峰将会产生拖尾现象从而引起相对保留时间发生变化, 也将造成计算机自动选峰产生困难, 找错或甚至找不到。

2.5.3 偏最小二乘非线性回归法的计算结果

下面以表格的形式表示改进的气相色谱指纹技术运用偏最小二乘非线性回归法计算的结果。偏最小二乘非线性回归法除了可以应用系列人工配比合采油来进行数据校正外, 同时还可以通过它对系列人工配比合采油预测结果的好坏, 以判别它对未知合采油计算结果的准确性与可靠性。从表 1(A₁、A₂ 为 Chevron 石油公司提供的某两层合采井的单采油层编号)、表 2(A₁、B₂ 为 Chevron 石油公司提供的另一两层合采井的单采油层编号) 可以看出, 该法对两

表 1 A₁、A₂ 两层合采油的偏最小二乘法的计算结果表

配比比例/ %		预测结果/ %		绝对误差/ %	
A ₁	A ₂	A ₁	A ₂	A ₁	A ₂
21.03	78.97	20.37	80.75	- 0.66	1.78
30.11	69.89	28.04	72.76	- 2.07	2.87
39.99	60.01	36.89	63.53	- 3.10	3.52
50.33	49.67	46.22	53.90	- 4.11	4.23
59.14	40.86	62.85	36.49	3.71	- 4.38
69.33	30.67	67.88	31.25	- 1.46	0.58
89.68	10.32	92.37	5.64	2.69	- 4.68
10.30	89.70	9.73	91.83	- 0.57	2.13
未知合采油样 (A ₁ + A ₂)		78.72	19.95		

层合采井的预测结果与实际配比比例的最大绝对误差 < 5%, 计算结果是令人满意的。

该法对于大港油田羊二庄一断块 YEZ 7-11 三层合采井的预测结果与实际配比比例的最大绝对误差 < 8.5%, (见表 3 YEZ 4-21 井采 N m³⁽²⁾ 单层, YEZ 9-13-1 井采 N m³⁽⁴⁾ 单层, YEZ 7-18 井采 N m²⁽⁸⁾ 单层), 计算结果为:

$$N m^{3(2)} : N m^{3(4)} : N m^{2(8)} = - 6.97\% : 93.23\% : 13.52\%$$

这一计算结果看上去不如两层合采的好, 但笔者认为结果仍然是令人满意的。从实验分析上看, 三层合采时三个单层油之间的相互影响, 其实验操作误差一般要比两层合采的大, 这是符合常规的, 并且, 误差可能主要来自于人工配比过程中的误差累计; ④从数学分析上讲, 三组分计算结果的精度也会比两组分的要差。从计算结果我们得出 N m³⁽²⁾ 单层的产量分配为零, 产量分配主要来自 N m³⁽⁴⁾ 单层, N m²⁽⁸⁾ 单层的产量分配极少。这一结论我们还可以从图 2 上得到一定的证实。当进样量相等时, N m³⁽²⁾ 单层油的色谱图上有几个指纹峰(图 2 上用几个小图标作了标记), 其峰高远大于 N m³⁽⁴⁾ 和 N m²⁽⁸⁾ 两个单层油所对应的指纹峰的峰高(色谱图上没有或几乎看不见), 而合采原油的色谱图上则没有或几乎看不见这几个指纹峰, 可以断言, N m³⁽²⁾ 单层几乎没有产量分配。因为如果有的话, 在色谱图上, 合采油的这几个峰的峰高应该在三个单层油所对应峰的峰高之间, 至少应该可以见到。

表 2 A₁、B₂ 两层合采油的偏最小二乘法的计算结果表

配比比例/ %		预测结果/ %		绝对误差/ %	
A ₁	B ₂	A ₁	B ₂	A ₁	B ₂
49.98	50.02	49.99	50.01	0.01	- 0.01
69.65	30.35	69.89	30.14	0.24	- 0.20
20.60	79.40	20.27	79.68	- 0.33	0.28
40.35	59.65	40.25	59.73	- 0.09	0.08
59.86	40.14	59.99	40.03	0.13	- 0.11
89.58	10.42	90.05	10.02	0.47	- 0.39
10.10	89.90	9.65	90.28	- 0.45	0.38
未知合采油样 (A ₁ + B ₂)		73.79	26.26		

表 3 羊二庄一断块 YEZ 7-11 三层合采井的计算结果与配比混合油数据的对比
 Table 3 Comparison of calculation results for YEZ 7-11 trilayer comproducing well in a fault block of Yangerzhuang area with the data of partition mixed oil

配比混合油的 实际百分比/% (Nm ³⁽²⁾ : Nm ³⁽⁴⁾ : Nm ²⁽⁸⁾)	配比混合油的 求解百分比/% (Nm ³⁽²⁾ : Nm ³⁽⁴⁾ : Nm ²⁽⁸⁾)	绝对误差/%		
		(Nm ³⁽²⁾)	Nm ³⁽⁴⁾	Nm ²⁽⁸⁾
0: 20.05: 79.95	- 2.53: 17.73: 84.91	- 2.53	- 2.32	4.96
0: 40.08: 59.92	1.93: 41.00: 57.08	1.93	0.91	- 2.84
0: 60.08: 39.92	- 0.01: 58.28: 41.65	- 0.01	- 1.80	1.74
0: 80.05: 19.95	- 1.17: 83.12: 17.87	- 1.17	3.06	- 2.08
19.88: 0: 80.12	19.07: 1.40: 79.69	- 0.80	1.40	- 0.44
19.86: 20.09: 60.05	19.22: 22.09: 58.77	- 0.65	2.00	- 1.28
19.85: 40.14: 40.01	18.78: 44.90: 36.29	- 1.07	4.75	- 3.72
19.84: 60.17: 19.99	21.24: 51.91: 26.77	1.41	- 8.26	6.78
19.82: 80.18: 0	21.67: 72.87: 5.29	1.84	- 7.30	5.29
39.82: 0: 60.18	39.19: 3.60: 57.33	- 0.62	3.60	- 2.85
39.79: 20.12: 79.88	38.71: 22.24: 39.10	- 1.08	2.12	- 1.00
39.76: 40.20: 20.03	41.60: 36.29: 22.09	1.84	- 3.91	2.05
39.73: 60.27: 40.18	41.65: 55.83: 2.41	1.91	- 4.44	2.41
59.82: 0: 20.08	58.73: 4.65: 36.72	- 1.09	4.65	- 3.47
59.77: 20.15: 0	63.24: 19.34: 17.44	3.47	- 0.80	- 2.64

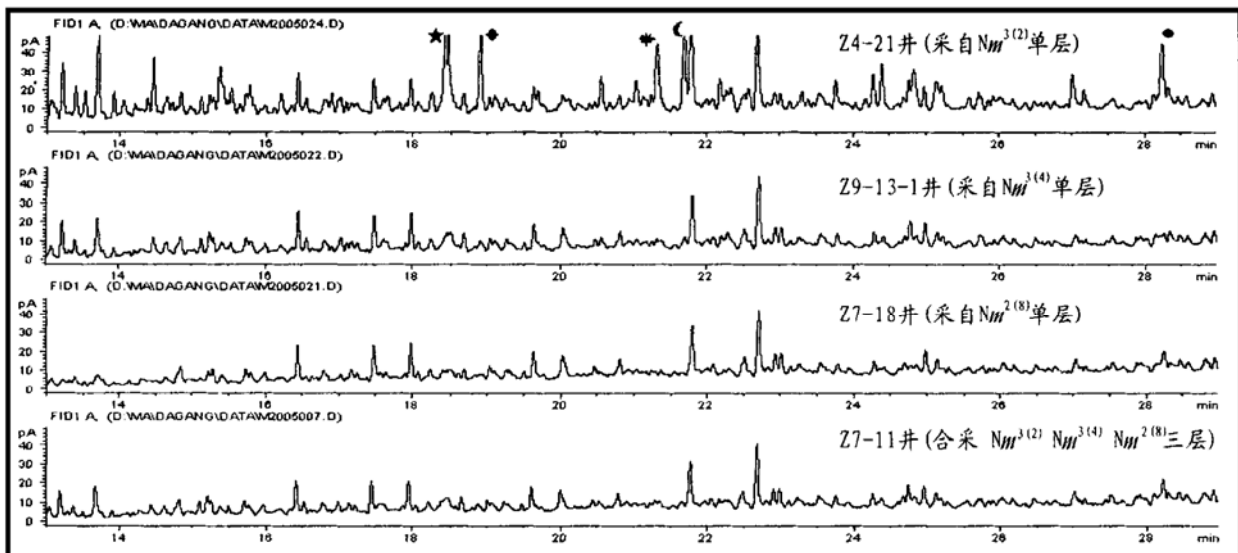


图 2 羊二庄一断块 YEZ 7-11 三层合采井及相关单采井全油气相色谱指纹图
 Fig. 2 Gas chromatographic fingerprints for the whole oil of YEZ 7-11 trilayer comproducing well and related single-producing wells in a fault block of Yangerzhuang area

3 两种技术的结果对比及其适用范围

3.1 两种技术计算结果的对比

以上我们用气相色谱指纹技术计算了各合采井的产量分配,并在各方法中通过对人工模拟合采油

的预测,验证了这项技术的准确性,其绝对误差一般多在 5% 以内,结果是令人满意的。下面,用一项新兴的紫外光谱技术^[9]与指纹技术进行对比。

大港羊二庄一断块的 YEZ 4-19 井是合采 Nm³⁽⁵⁾和 Nm³⁽⁷⁾两个单层的,单采 Nm³⁽⁵⁾的油样取自 YEZ 8-19 井,单采 Nm³⁽⁷⁾的油样取自 YEZ 8-

表4 YEZ 4-19 两层合采井的色谱指纹技术
计算结果表(用 PLS 算法)

Table 4 Calculation results of YEZ 4-19
bilayer conproducing well using the chromatographic
fingerprints technique (by the PLS algorithm)

配比混合油的 实际百分比/ $Nm^{3(5)}: Nm^{3(7)}$	配比混合油的 求解百分比/ $Nm^{3(5)}: Nm^{3(7)}$	绝对误差/ %	
		$Nm^{3(5)}$	$Nm^{3(7)}$
100: 0	99.15: 0.85	- 0.85	0.85
0: 100	- 0.49: 100.41	- 0.49	0.41
49.96: 50.04	46.62: 53.28	- 3.34	3.24
60.37: 39.63	58.80: 41.21	- 1.57	1.58
70.44: 29.56	70.07: 29.93	- 0.37	0.37
79.87: 20.13	82.39: 17.62	2.52	- 2.51
90.01: 9.99	89.46: 10.53	- 0.55	0.56
10.58: 89.42	10.24: 89.75	- 0.34	0.33
20.08: 79.92	21.05: 79.04	0.97	- 0.88
30.84: 69.16	27.96: 72.03	- 2.88	2.87
39.55: 60.45	44.95: 55.06	5.40	- 5.39
未知合采井	90.60: 9.39		

表5 YEZ 4-19 两层合采井的紫外光谱
技术计算结果表(用 PLS 算法)

Table 5 Calculation results of YEZ 4-19
bilayer conproducing well using the ultraviolet
spectral technique (by the PLS algorithm)

配比混合油的 实际百分比/ $Nm^{3(5)}: Nm^{3(7)}$	配比混合油的 求解百分比/ $Nm^{3(5)}: Nm^{3(7)}$	绝对误差/ %	
		$Nm^{3(5)}$	$Nm^{3(7)}$
100: 0	100.45: - 0.22	0.45	- 0.22
0: 100	1.22: 98.52	1.22	- 1.48
10.58: 89.42	6.33: 93.44	- 4.25	4.02
19.98: 80.02	17.81: 82.01	- 2.17	1.98
29.33: 70.67	28.80: 71.07	- 0.53	0.40
51.32: 48.68	53.78: 46.22	2.46	- 2.46
60.54: 39.46	61.57: 38.47	1.03	- 0.99
69.01: 30.99	63.44: 36.60	- 5.57	5.61
79.15: 20.85	79.24: 20.89	0.09	- 0.04
91.33: 8.67	90.43: 9.75	- 0.90	1.08
未知合采井	96.43: 3.56		

16-3 井, 这两个单层油都是生物降解油。从表 4 和表 5 得知:

色谱指纹技术的计算结果为: $Nm^{3(5)}: Nm^{3(7)}$
= 90.60%: 9.39%;

紫外光谱技术的计算结果为: $Nm^{3(5)}: Nm^{3(7)}$
= 96.43%: 3.56%;

两种技术的计算结果相差 5.83%, 我们认为结果是比较令人满意的。

3.2 改进的气相色谱指纹技术的适用范围

(1) 对气相色谱指纹技术而言, 凡是各单层油的正构烷烃系列都比较完整的和各层之间的色谱指纹峰存在一定差别的原油, 将会得到较好的应用效果;

(2) 但如果合采油是由生物降解油和非生物降解油构成, 则气相色谱指纹技术应用的效果就较差。原因是: 原油中的正构烷烃遭受了生物降解后, 原油中指纹峰所代表的组分相对含量增大, 在色谱图中以主要的色谱峰形式出现, 此时仪器的不稳定、基线的飘移以及进样量的误差对这些高峰的影响较小; 而对于那些未遭受生物降解的单层油, 尽管进样量与生物降解油相同, 但对应组分的色谱指纹峰的峰高却低得多, 这时仪器的不稳定、基线的飘移以及进样量的误差对这些小峰的影响则相对要大得多。由此可见, 上述几个因素对降解的单层油和未降解的

单层油的影响存在着明显的不一致。在实验条件对各油样的影响不一致的情况下, 实验中的偶然误差很难通过化学的方法来消除, 因此, 对这种情况, 色谱指纹技术存在着一定的局限性。另外, 生物降解油的气相色谱图的基线不易确定, 所以, 本文对生物降解油一般都不采用气相色谱指纹法。但是, 如果各单层油同时都是生物降解油, 则色谱指纹技术也同样可以得到较好的结果。因为若单层油都是生物降解油, 则实验条件对各油样的影响是一致的。我们可以从表 4 中 YEZ 4-19 两层合采井的计算结果看出, 在这种情况下, 色谱指纹技术对生物降解油仍然是适合的。

3.3 紫外光谱技术的适用范围

(1) 对紫外光谱技术而言, 只要各单层油中具有芳香结构化合物的相对含量存在差别的都可以采用紫外光谱技术; 为快速作出判断, 可以首先进行 TLC-FID 棒色层扫描, 初步观察芳烃含量的差别, 或者把各单层油配成质量浓度几乎相等的有机溶液进行紫外光谱扫描, 如果单层油在峰值吸收处的 ϵ 的差值大于 0.55, 则紫外光谱法肯定适用。

(2) 若合采油是由降解油和非降解油所组成, 紫外光谱技术则具有明显的优势。^[9]

显然, 这两种技术是互为补充的, 在实际应用中, 可以根据具体情况加以选择, 也只有科学地选择

合适的方法才能达到快速、准确、经济且事半功倍的效果。

参考文献:

- [1] 马亭, 向廷生. 油藏流体连通性的地球化学研究[A]. 张敏, 林壬子. 有机地球化学研究进展[C]. 重庆: 重庆大学出版社, 1996. 146- 152.
- [2] 何文祥, 王培荣. 一种新的测量产液剖面的方法——有机地化色谱指纹法[A]. 张敏, 林壬子. 有机地球化学研究进展[C]. 重庆: 重庆大学出版社, 1996. 153- 159.
- [3] Kaufman R L, Ahmed A S & Hemphins W B. A new technique for the analysis of commingled oils and its application to production allocation calculations[A]. Proceedings of the Sixteenth Annual Convention of the Indonesian Petroleum Association[C]. 1987. 247- 268.
- [4] Kaufman R L & Ahmed A S. Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoirs: applications in the Gulf of Mexico[A]. GCSSEPM Foundation Ninth Annual Research Conference Proceedings[C]. 1990. 263- 282.
- [5] Tissot B P & Welte W H. Petroleum Formation and Occurrence[M]. New York: Springer-Verlag, 1984.
- [6] Flanigan G A. Rationing Methods Applied to Gas Chromatographic Data for Oil Identification in Workshop on Pattern Recognition Applied to Oil Identification: IEEE Publication 76CH1247- 6C[M]. 1997. 247- 268.
- [7] Kipiniak W. A basic problem——the measurement of height and area[J]. J Chromatogr Sci, 1981. 19: 332- 336.
- [8] Park J H, Hussam A, Couasnon P & Carr P W. The precision of area and height measurements with flame ionization detectors in temperature——programmed capillary gas chromatography[J]. Microchem J, 1987, 35: 232- 239.
- [9] 邹宇峰, 马亭, 梅博文. 合采井原油产量分配计算的新技术——紫外光谱法[J]. 石油与天然气地质, 2000, 21(2): 168- 172.

HOW TO ELIMINATE THE DEFECTS OF GCF APPLIED TO THE PRODUCTION-PARTITIONING CALCULATION OF CRUDE OIL IN CONPRODUCING WELLS

ZOU Yuzheng¹, CAI Yuanning¹, MA Ting², MEI Bowen²

(1. Wuxi Research Institute of Experimental Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China;

2. Testing Center, Jiangnan Petroleum College, Jingzhou, Hubei 434100, China)

Abstract: As an important technique in the reservoir geochemical domain, the gas chromatographic fingerprints technique (GCF) has made great contribution to the administration and development of oilfields. GCF has won initial success when applied to the production-partitioning calculation of crude oil in conproducing wells. But many defects as follows were revealed during its application. (1) As GCF is affected by noise unavoidably, the requirements for the stability of instruments are very strict. (2) the amount and velocity of inlet samples must be kept identical on the whole. (3) The determination of peaks is relatively difficult for biodegraded oil without n-alkane. (4) The peak height is greatly affected by the integration method the operator selects. (5) As the "standard plate" method established on the basis of absolute linear stacking has not strict universality, the approximation has defects theoretically and correct results cannot be obtained usually by means of conventional mathematical methods. (6) The questions about trilayer conproduction have not been resolved better. About its theoretical defects, it is proved by strict mathematical deduction that there is no linear stacking relationship between peak height ratios and production-partitioning percentages. Furthermore, the internal standard method and the bias least square method two improving schemes aimed at the above defects were suggested, and the later scheme was studied and discussed emphatically and thoroughly. By improvement on original GCF, the absolute error between predicted and measured values for artificial partition mixed oil is less than 5%. This proved the accuracy and reliability of the later scheme. The comparison of the calculation results from the later scheme with those from the ultraviolet spectral technique (UV) for the same conproducing well shows that the two methods have quite good coincidence and comparability. At last, the respective applicable ranges of GCF and UV two techniques are discussed in detail. As the two techniques are mutually complementary, we must make selections according to concrete conditions in the course of application.

Key words: production partition; the bias least square method; gas chromatographic fingerprints; conproducing oil wells; ultraviolet spectrum; reservoir geochemistry