

文章编号: 1001 - 6112(2007)02 - 0212 - 05

# 原油轻烃反吹色谱分析

张美珍, 承秋泉, 蒋启贵, 张彩明, 张志荣

(中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151)

**摘要:** 利用程序升温进样 (PTV) 和切割反吹色谱分析技术对原油  $C_{15}$  及以前的轻烃组分分析方法进行了研究。通过对压力 ( $P_1$ ,  $P_2$ )、变压时间和变压速率等进行优化选择, 在切除中—重质烃类物质、保护分析柱的同时实现了轻烃组分的快速分离分析, 几个难分离物质对的分离度都优于 GB/T18430.1—2001 和美国 1998ASTM:D5134—98 的要求, 分析结果稳定可靠, 轻烃指纹参数和正常色谱分析结果有很好的可比性。应用此方法对准噶尔盆地部分原油样品进行了分析, 轻烃地球化学参数特征清晰地反映了油样的同源性和运移方向。

**关键词:** 原油轻烃; 切割反吹; 分离度; 油源对比; 油气运移; 准噶尔盆地

中图分类号: TE135

文献标识码: A

## DETERMINATION OF LIGHT HYDROCARBON IN CRUDE OIL WITH BACK-FLOW GAS CHROMATOGRAPHY METHOD

Zhang Meizhen, Cheng Qiuquan, Jiang Qigui, Zhang Caiming, Zhang Zhirong

(Research Institute of Petroleum Geology, Research Institute of Petroleum Exploration and Production, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

**Abstract:** It is studied in this paper the two analysis methods of light hydrocarbon in crude oil ( $C_{15}$ ) with temperature programming sample injection (PTV) and back-flow GC analysis respectively. Based on the optimized choosing of pressure ( $P_1$ ,  $P_2$ ) and pressure changing time and speed control, the light hydrocarbon ( $C_{15}$ ) in crude oil is determined successfully. The heavy components are cut out. The column is protected. The resolution of several components which are hard to separate is better than that requested by GB/T18430.1-2001 and 1998ASTM of USA. The parameters of light hydrocarbon fingerprint are comparable with those from normal GC analysis. The method is stable and credible. Some samples from the Jungger Basin are analyzed with this method to obtain geochemical parameters of light hydrocarbon. The analysis results show the homogeneity and the migration direction of crude oil samples clearly.

**Key words:** light hydrocarbon in crude oil; back-flow and cut-out; resolution; correlation of oil and source rock; oil and gas migration

轻烃形成机理的深入研究<sup>[1~5]</sup>为轻烃指纹参数的开发应用提供了坚实的理论基础, 利用轻烃分析参数进行油源对比和油气运移研究已在油气勘探实践中得到普遍应用<sup>[6~13]</sup>, 同时各种轻烃分析技术方法也不断涌现<sup>[14~20]</sup>, 为轻烃技术的应用提供了良好的技术支撑。轻烃一般指  $C_{15}$  以前的烃类物质, 其分析一般都采用色谱分析技术, 但在分析处理上各有不同。特别是原油轻烃分析, 由于油品的差异常需根据原油物性的不同而采用不同方

法。对于轻质原油一般采用直接进样方式进行色谱分析, 而对于中重质原油则一般先通过蒸发切割或采用油顶气进行分析<sup>[14, 15]</sup>, 原油直接进样将严重影响分析柱寿命。实验已证实, 原油油顶气和原油在轻烃组成上有较大差异<sup>[15, 16]</sup>, 原油直接进样分析更能准确反映原油轻烃特征。肖廷荣等<sup>[15]</sup>利用 PTV 反吹技术对原油部分轻烃进行了分析, 取得了令人满意的轻烃指纹分析结果, 但由于其主要关注的是  $C_8$  以前的轻质烃类物质, 并不能完全取

收稿日期: 2006 - 03 - 09; 修订日期: 2007 - 02 - 09。

作者简介: 张美珍 (1956—), 女 (汉族), 上海人, 高级工程师, 主要从事油气地球化学研究工作。

基金项目: 中国石油化工股份有限公司科技开发项目 (P00039)。

得原油轻烃信息而使其应用受到限制,尤其在苯系化合物分析上提供不了二甲苯和三甲苯等反映油气运移信息的指标参数。为了完善原油轻烃分析方法,笔者利用 PTV 分馏反吹技术进行了原油轻烃分析实验研究,成功切除了重质烃类,取得了 C<sub>15</sub> 以前的轻烃组分数据,丰富的参数信息在油气勘探研究中取得了很好的效果。

### 1 实验仪器和条件

实验仪器为美国瓦里安 CP3800 气相色谱仪,配备有 2 套 EFC 电子流量控制器和 1079PTV 程序升温进样器,分析柱为瓦里安 PONA 柱。仪器工作原理见图 1。

样品进入进样器后,轻中质烃类物质气化进入

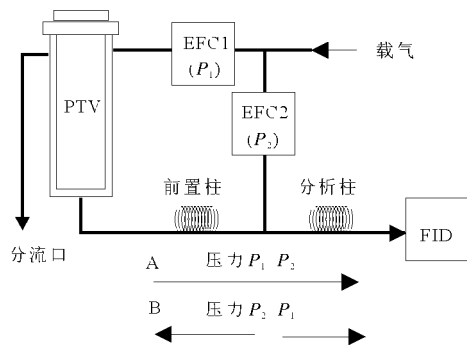


图 1 原油 PTV 切割反吹色谱分析原理

Fig. 1 Schematic diagram of PTV cut and back-flow GC analysis of light hydrocarbon in crude oils

预制柱,重质物质留存在进样室中,在 A 分析条件下由于  $P_1 > P_2$ ,预制柱中轻质烃类物质逐渐进入分析柱中,当关心的烃类物质完全进入分析柱后改变压力,进入 B 条件使  $P_2 > P_1$ ,同时提高进样室温度,使残留的重质物质气化并经分馏口流出,轻烃组分继续经分析柱分离至 FID 检测器检测,而预制柱中残留的中质烃类物质则改变流向,反吹至进样室后也经分馏口流出。 $P_1, P_2$  的设置和变压时间及速率的确定是方法成功的关键。

### 2 讨论

#### 2.1 色谱分析分离度

利用 001843 # 原油进行色谱分离度实验,实验分析 C<sub>6</sub>—C<sub>8</sub> 色谱图见图 2,系统分析难分离物质分离度见表 1, C<sub>6</sub>—C<sub>8</sub> 组分名见表 2。国标 GB/T18430.1—2001 规定了 1 反 3 - 二甲基环戊烷和 1 反 2 - 二甲基环戊烷之间峰高分离度大于等于 0.5,在实验中 1 反 3 - 二甲基环戊烷和 1 反 2 - 二甲基环戊烷不仅完全分离,而且还在它们中间成功分离出了一般很难分离的 3 - 乙基戊烷,3 - 乙基戊烷与 1 反 3 - 二甲基环戊烷的分离度为 1.132,与 1 反 2 - 二甲基环戊烷的分离度也达到了 1.085,同时乙基环戊烷和 2,4 - 二甲基己烷之间也分离出了 2,5 - 二甲基己烷,乙基环戊烷与 2,5 - 二甲基己烷的分离度达 1.184,2,5 - 二甲基己烷与 2,4 - 二甲基己烷的分离度为 1.900,都优于 GB/

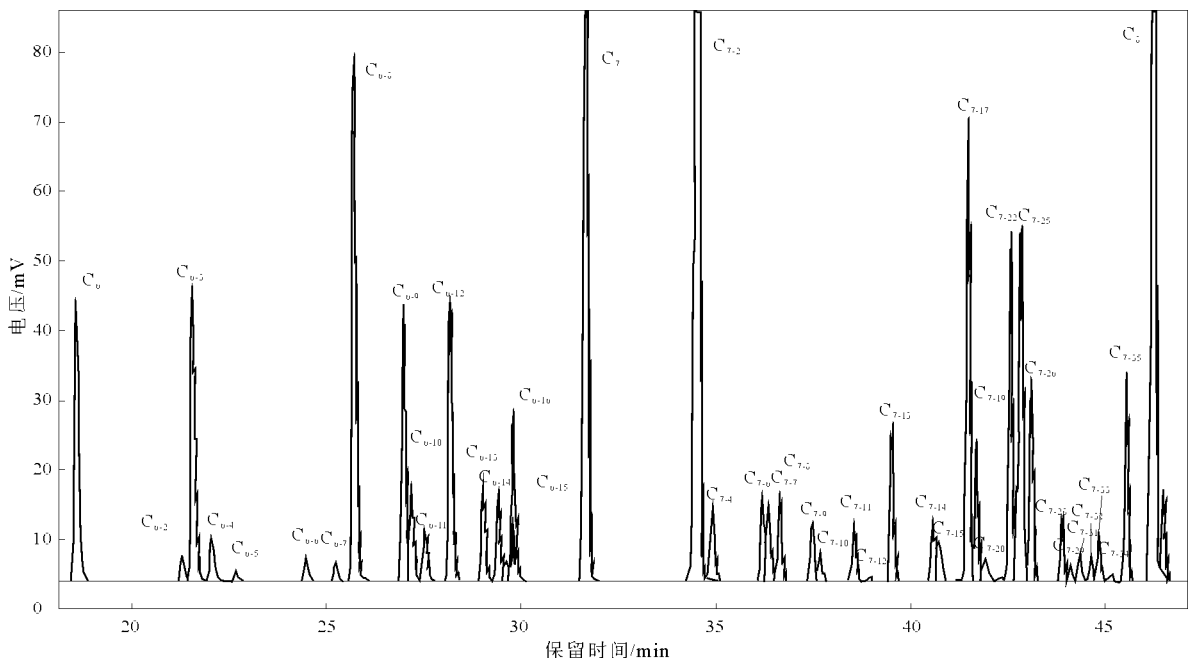


图 2 001843 # 原油 C<sub>6</sub> - C<sub>8</sub> 轻烃色谱

Fig. 2 C<sub>6</sub> - C<sub>8</sub> light hydrocarbon chromatogram of 001843 # oil

表 1 部分化合物间的色谱分离度

Table 1 Resolutions between compounds

组分名	保留时间/ min	半峰宽/ min	分离度	对称度
1 反 3 - 二甲基环戊烷	28.450	0.092		1.202
1 反 3 - 二甲基环戊烷	28.830	0.092	2.430	1.173
3 - 乙基戊烷	29.024	0.109	1.132	0.979
1 反 3 - 二甲基环戊烷	29.210	0.092	1.085	1.123
乙基环戊烷	35.485	0.084		0.831
2,5 - 二甲基己烷	35.650	0.080	1.184	1.247
2,4 - 二甲基己烷	35.929	0.092	1.900	1.032
2 - 甲基庚烷	40.684	0.099		0.692
4 - 甲基庚烷	40.884	0.085	1.283	1.002

表 2 C<sub>6</sub> - C<sub>8</sub> 轻烃定性表Table 2 Qualitative list of light hydrocarbon (C<sub>6</sub> - C<sub>8</sub>)

识别峰号	化合物	识别峰号	化合物
C <sub>6</sub>	正己烷	C <sub>7-11</sub>	1,反 2,顺 3 - 三甲基环戊烷
C <sub>6-2</sub>	2,2 - 二甲基戊烷	C <sub>7-12</sub>	2,3,4 - 三甲基戊烷
C <sub>6-3</sub>	甲基环戊烷	C <sub>7-13</sub>	甲苯
C <sub>6-4</sub>	2,4 - 二甲基戊烷	C <sub>7-14</sub>	2,3 - 二甲基己烷
C <sub>6-5</sub>	2,2,3 - 三甲基丁烷	C <sub>7-15</sub>	2 - 甲基,3 - 乙基戊烷
C <sub>6-6</sub>	苯	C <sub>7-16</sub>	1,1,2 - 三甲基环戊烷
C <sub>6-7</sub>	3,3 - 二甲基戊烷	C <sub>7-17</sub>	2 - 甲基庚烷
C <sub>6-8</sub>	环己烷	C <sub>7-18</sub>	1,顺 2,反 4 - 三甲基环戊烷
C <sub>6-9</sub>	2 - 甲基己烷	C <sub>7-19</sub>	4 - 甲基庚烷
C <sub>6-10</sub>	2,3 - 二甲基戊烷	C <sub>7-20</sub>	3,4 - 二甲基己烷
C <sub>6-11</sub>	1,1 - 二甲基环戊烷	C <sub>7-21</sub>	1,顺 2,顺 - 三甲基环戊烷
C <sub>6-12</sub>	3 - 甲基己烷	C <sub>7-22</sub>	3 - 甲基庚烷
C <sub>6-13</sub>	1,顺 3 - 二甲基环戊烷	C <sub>7-23</sub>	3 - 乙基己烷
C <sub>6-14</sub>	1,反 3 - 二甲基环戊烷	C <sub>7-24</sub>	1,顺 2,反 - 三甲基环戊烷
C <sub>6-15</sub>	3 - 乙基戊烷	C <sub>7-25</sub>	1,顺 3 - 二甲基环己烷
C <sub>6-16</sub>	1,反 2 - 二甲基环戊烷	C <sub>7-26</sub>	1,反 4 - 二甲基环己烷
C <sub>7</sub>	正庚烷	C <sub>7-27</sub>	2,2,4,4 - 四甲基戊烷
C <sub>7-2</sub>	甲基环己烷	C <sub>7-28</sub>	1,1 - 二甲基环己烷
C <sub>7-3</sub>	1,顺 2 - 二甲基环戊烷	C <sub>7-29</sub>	1 - 甲基,顺 3 - 乙基环戊烷
C <sub>7-4</sub>	2,2 - 二甲基己烷	C <sub>7-30</sub>	2,2,5 - 三甲基己烷
C <sub>7-5</sub>	1,1,3 - 三甲基环戊烷	C <sub>7-31</sub>	1 - 甲基,反 3 - 乙基环戊烷
C <sub>7-6</sub>	乙基环戊烷	C <sub>7-32</sub>	1 - 甲基,反 2 - 乙基环戊烷
C <sub>7-7</sub>	2,5 - 二甲基己烷	C <sub>7-33</sub>	1 - 甲基,1 - 乙基环戊烷
C <sub>7-8</sub>	2,4 - 二甲基己烷	C <sub>7-34</sub>	2,2,4 - 三甲基己烷
C <sub>7-9</sub>	1,反 2,顺 4 - 三甲基环戊烷	C <sub>7-35</sub>	1,反 2 - 二甲基环己烷
C <sub>7-10</sub>	3,3 - 二甲基己烷	C <sub>8</sub>	正辛烷

T18430.1—2001 和美国 1998ASTM:D5134—98 的要求;2 - 甲基庚烷与 4 - 甲基庚烷分离度国标未做规定,美国 1998ASTM:D5134—98 要求 2 - 甲基庚烷与 4 - 甲基庚烷的分离度大于等于 1.35,而实验中 2 - 甲基庚烷与 4 - 甲基庚烷的分离度为 1.283,接近 ASTM:D5134—98 的要求。

## 2.2 反吹与常规 2 种色谱分析方法比较

为了检验方法的可行性和稳定性,利用江苏油田 JS1 井油样进行了常规色谱分析和 PTV 压力切割反吹色谱分析实验,方法采用相同仪器和分析色谱柱,分析图谱和分析结果分别见图 3 和表 3。

从图 3 可以直观地看出,PTV 压力切割反吹分析成功切除了中重质烃类物质,分析时间大为缩短,非高温特性的 PONA 柱也得到了保护。为了保证 C<sub>15</sub> 前轻烃组分的稳定分析,在进行 PTV 压力切割反吹时将变压时间稍微延迟,以 C<sub>18</sub> 峰出现为宜。表 3 的参数分析反映了同一样品在进行 PTV 压力切割反吹分析和常规色谱分析时各分析参数的变化情况,不同分析方法的 6 次分析结果相对标准偏差均小于 10%,既显示出 PTV 压力切割反吹色谱分析方法的稳定性,又表明 2 种分析方法具有很好的可比性。如想得到姥鲛烷和植烷的相关信息,可将变压时间和柱箱升温程序做适当改变,具有较好的灵活性。

## 2.3 分析结果之地质应用

轻烃分析不仅可以用于油源对比,而且能很好的应用于原油运移研究<sup>[8-12]</sup>。在石油运移过程中,随着运移距离的加大,烷烃与芳烃、正构烷烃与环烷烃比值增加。钱志浩<sup>[6]</sup>在塔里木盆地北部原油运移研究中使用了 6 个新的轻烃指纹原油运移参数,即甲基环戊烷/正己烷、环己烷/正己烷、甲基环己烷/正庚烷、苯/正己烷、甲苯/正庚烷和二甲苯/正辛烷,取得了很好的效果,对于缺少重烃信息的轻质油包括凝析油来说,它们是更为合适的原油运移参数。表 4 是准噶尔盆地北部中上二叠统部分原油分析参数, Mango 分析参数和原油同位素结果证实石西 3 井、石南 10 井和陆 9 井原油具有同源性,来源于淮北中央隆起拗陷二叠系烃源岩,自南向北运移过程中组分发生变化,在苯系芳烃上表现得尤为显著,随运移距离的增大,芳烃损失加大,说明芳烃的变化是指示原油运移较为敏感的指标。

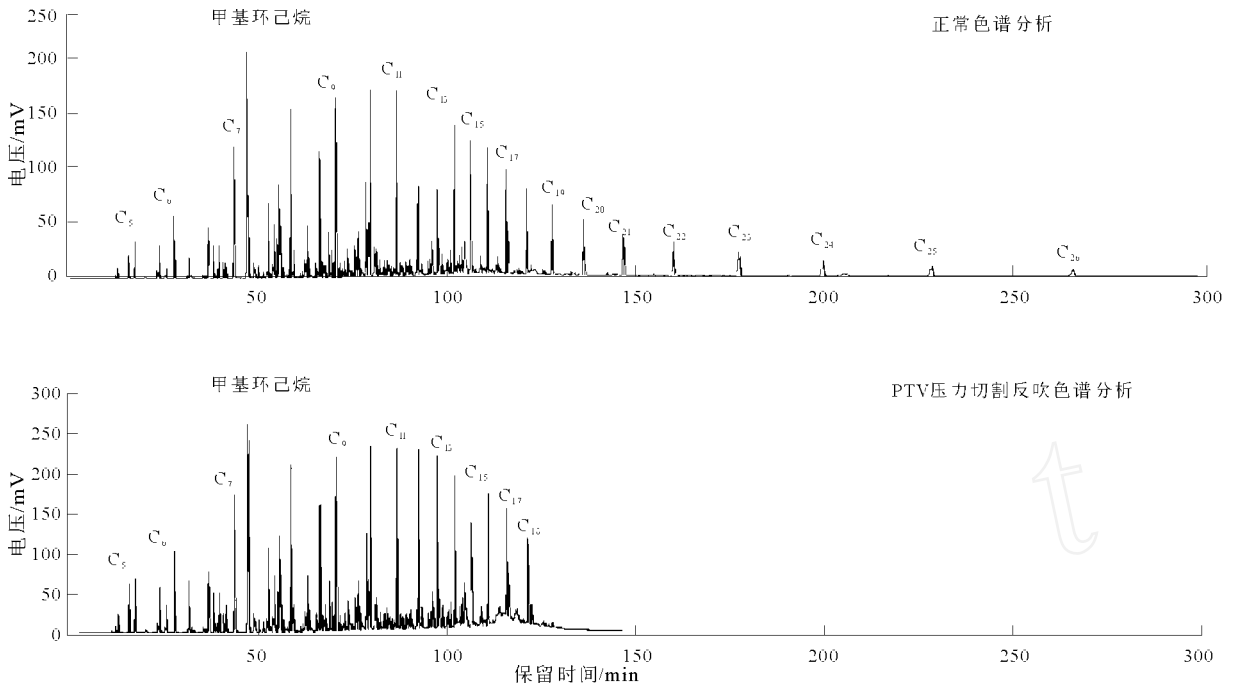


图 3 江苏油田 JS1 井油样反吹与常规 2 种分析方法的色谱

Fig. 3 Chromatograms of Well JS1 oil sample obtained with or without back-flow analysis

表 3 江苏油田 JS1 井油样反吹与常规 2 种色谱分析方法结果比较

Table 3 Comparison between the results of Well JS1 oil sample obtained with or without back-flow GC analysis method

化合物	油样单体烃色谱峰面积比值				相对标准			
	PTV 切割反吹色谱分析法		常规色谱分析法		平均值	偏差, %		
C <sub>8</sub> /C <sub>6</sub>	2.13	2.14	2.10	2.21	2.31	2.22	2.185	3.53
C <sub>8</sub> /C <sub>7</sub>	1.17	1.18	1.17	1.19	1.20	1.19	1.183	1.02
C <sub>8</sub> /C <sub>9</sub>	0.96	0.96	0.97	0.96	0.94	0.94	0.955	1.28
C <sub>8</sub> /C <sub>10</sub>	1.01	1.01	1.02	1.01	1.03	1.00	1.013	1.02
C <sub>8</sub> /C <sub>11</sub>	0.99	0.99	1.00	1.00	1.03	0.98	0.998	1.73
C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>	0.97	0.97	0.98	0.99	1.03	0.96	0.983	2.55
C <sub>8</sub> /C <sub>13</sub>	1.07	1.07	1.06	1.09	1.08	1.01	1.063	2.64
C <sub>8</sub> /C <sub>14</sub>	1.19	1.21	1.17	1.20	1.18	1.11	1.177	3.02
C <sub>8</sub> /C <sub>15</sub>	1.24	1.28	1.21	1.25	1.22	1.19	1.232	2.59

表 4 准噶尔盆地北部部分原油分析参数

Table 4 Parameters of oil in the north of the Junggar Basin

参 数	样 品		
	石西 3 井 J <sub>2</sub> x <sup>2</sup> , 2 994 ~ 3 017 m	石南 10 井 J <sub>2</sub> x, 2 447 ~ 2 454 m	陆 9 井 J <sub>2</sub> x, 2 226 ~ 2 230 m
Mango 参数	1.17	1.26	1.24
<sup>13</sup> C <sub>(PDB)</sub> , ‰	- 29.34	- 29.78	- 29.84
芳烃(C <sub>6</sub> —C <sub>9</sub> )/ (C <sub>6</sub> —C <sub>9</sub> )	8.19	6.02	5.44
甲苯/ C <sub>7</sub>	5.26	1.70	0.75
(nC <sub>6</sub> + nC <sub>7</sub> + nC <sub>8</sub> + nC <sub>9</sub> )/ (苯 + 甲苯 + 二甲苯 + 三甲苯)	3.19	4.19	4.71
原油运移方向			

### 3 结论

原油轻烃分析方法由于研究目的以及原油物

性的不同,在色谱分析前有不同的处理方式,其中以直接进样色谱全烃分析最能反映油样组分的全貌特征,但重稠油对分析柱有较大损害,特别是

PONA 柱,虽能对轻烃有较好的分离作用,但由于其非高温特性,价格昂贵,进入柱中的重质物质很难赶出,这将极大地缩短其使用寿命;如采用蒸发切割的方法势必会造成轻烃的分馏,从而与其原油产生一定的差异;原油 C<sub>15</sub> 前轻烃组分 PTV 压力切割反吹方法既能真实反映原油轻烃组分全貌特征,同时又能排除重质物质对分析柱的影响,延长了毛细柱使用寿命,减少了分析时间,提高了工作效率;分析结果信息丰富,分离度满足国标要求,数据稳定可靠,轻烃指纹参数和苯系化合物(苯、甲苯、二甲苯及三甲苯等)等物质信息不仅提供油源对比和原油分类参数指标,而且对油气运移研究也能起到很好的指示作用。

#### 参考文献:

- Mango F D. An invariance in the isoheptanes of petroleum[J]. Science, 1987, 273: 514 ~ 517
- Mango F D. The origin of light cycloalkanes in petroleum[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54: 23 ~ 27
- Mango F D. The origin of light hydrocarbons in petroleum: a kinetic test of steady state catalytic hypothesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54: 1315 ~ 1323
- Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56: 553 ~ 555
- Mango F D. The origin of light hydrocarbons in petroleum: ring preference in the closure of carbocyclic rings[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58: 895 ~ 901
- 钱志浩,曹寅. 新疆塔里木盆地北部原油运移地球化学效应[J]. 石油实验地质, 2001, 23(2): 186 ~ 190
- 张春明,金迪威. 塔中地区轻烃特征及其意义[J]. 石油与天然气地质, 1997, 18(4): 332 ~ 334
- 王津义,高林,姚俊祥等. 遵义后坝奥陶系红花园组油苗岩石轻烃特征分析[J]. 石油实验地质, 2006, 28(6): 581 ~ 585
- 张敏,张俊. 塔中地区不同 Mango 轻烃参数原油的地球化学特征[J]. 地质勘探, 2000, 7(1): 14 ~ 17
- 蔡勋育,朱扬明. 川东南官渡构造中侏罗统原油地球化学特征及油源[J]. 石油实验地质, 2006, 28(4): 380 ~ 385
- 饶丹,全书进. 南华北盆地周口凹陷周参 10 井低产油流剖析[J]. 石油实验地质, 2005, 27(6): 612 ~ 618
- 顾忆,黄继文,邵志兵. 塔河油田奥陶系油气地球化学特征与油气运移[J]. 石油实验地质, 2003, 25(6): 747 ~ 750
- 王培荣,朱俊章,方孝林等. 一种新的原油轻烃分类法:塔里木盆地原油分类及其地化特征[J]. 石油学报, 1998, 19(1): 24 ~ 29
- 王海清,戴鸿鸣,王顺玉等. 石油 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 蒸发分离器的研制与实践[J]. 西南石油学院学报, 1999, 21(4): 95 ~ 98
- 肖廷荣,蔡冰,孟建华等. 两种轻烃分析方法:PTV 切割反吹、顶空分析[A]. 见:油气地球化学重点实验室学术委员会编. 中国石油天然气集团公司油气地球化学重点实验室文集(第一集)[G]. 北京:石油工业出版社, 2000. 240 ~ 248
- Canipa-Morales N K, Galan-Vidal C A, Guzman-Vega M A, et al. Effect of evaporation on C<sub>7</sub> light hydrocarbon parameters[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(6): 813 ~ 826
- 秦建中,钱志浩,曹寅等. 油气地球化学新技术新方法[J]. 石油实验地质, 2005, 27(5): 519 ~ 528
- 蒋启贵,张志荣,宋小莹等. 轻烃指纹分析及其应用[J]. 地质科技情报, 2005, 24(1): 61 ~ 64
- 周锦南,钱志浩,周桂英. 轻质原油地化新参数与塔里木盆地油源岩探讨[J]. 石油实验地质, 1997, 19(1): 56 ~ 65
- 蒋启贵,陈伟钧,金聚畅等. 岩石低沸点轻烃指纹分析方法研究[J]. 石油实验地质, 2004, 26(5): 492 ~ 495

(上接第 211 页)

#### 参考文献:

- 胡文海,陈冬晴. 美国油气田分布规律和勘探经验[M]. 北京:石油工业出版社, 1995. 7 ~ 72
- 王雪玲,刘中戎. 江汉盆地西南缘油气运移和成藏期次[J]. 石油实验地质, 2006, 28(2): 142 ~ 146
- 卢明国,童小兰,王必金. 江汉盆地古潜山烃源条件探讨[J]. 新疆石油地质, 2005, 26(4): 386 ~ 388
- Ivanhoe L F. Evaluating prospective basins[J]. Oil and Gas Journal, 1976, 74(49): 154 ~ 155
- 张文昭. 中国陆相大油田[M]. 北京:石油工业出版社, 1997. 765 ~ 779
- 张建良,孔祥礼. 油田规模序列法在复杂断块老油田滚动勘探开发中的应用[J]. 断块油气田, 2001, 8(6): 32 ~ 34
- 周德志,才巨宏,林豪等. 规模序列法在已开发油气聚集带资源评价中的应用[J]. 油气地质与采收率, 2004, 11(1): 9 ~ 11
- 唐海,朱先才. 油藏规模序列法在八面河地区油气资源评价中的应用[J]. 资源环境与工程, 2004, 18(3): 79 ~ 81
- 郭秋麟,胡素云,张庆春等. 双序列法及其在油气资源评价中的应用[J]. 石油勘探与开发, 2003, 30(5): 50 ~ 52
- 严科,徐守余,蔡传强等. 油气规模序列法在胜坨油区资源评价中的应用[J]. 高校地质学报, 2006, 12(1): 142 ~ 146
- 翁文波. 预测学[M]. 北京:石油工业出版社, 1996. 1 ~ 117
- 祝厚勤,庞雄奇,姜振学等. 勘探效益法预测油气资源的原理及应用[J]. 地质科技情报, 2006, 25(5): 75 ~ 79
- 周总瑛,白森舒,何宏. 成因法与统计法油气资源评价对比分析[J]. 石油实验地质, 2005, 27(1): 67 ~ 73