

气相色谱方法测定原油全烃碳数分布

李冰环

(中国石油长城钻探测试公司,北京 100101)

摘要:目前国内还缺乏有效的气相色谱方法来测定原油全烃碳数分布,主要受制于不能气化的重组分滞留于色谱仪进样口,实验图谱中能出峰的是部分较轻组分,归一法计算只能得到较轻组分的质量比例关系,而大型油藏数值模拟软件对油气组分要求越来越高。为突破此技术瓶颈,首次提出二次平行进样方法,实验出峰各结果用内标差值法计算出重组分质量含量,并通过编制计算软件处理数据,成功实现了未气化组分含量测量。实验结果通过和瑞士 SGS 标准分析室验证确认了准确性,本方法符合国际 GPA 2186 标准,且在其基础上对重组分分析做了改进,延伸了对原油全烃碳数分布规律的认识,提高了油藏数值模拟精度和油气田开发方案编制水平。

关键词:气相色谱;原油组分;油藏模拟;GPA 2186

中图分类号:TE122 **文献标志码:**A

Carbon number distribution of crude oil measured by gas chromatographic method

LI Binghuan

(CNPC Great Wall Drilling Testing Company, Beijing 100101, China)

Abstract: At present, there is still a lack of effective gas chromatography method to determine the total carbon number distribution of crude oil in China. It is mainly restricted by the heavy composition that can not be gasified remaining in the inlet and the peaks shown by only some of the lighter composition. The normalization method can only obtain the weight ratio of lighter compositions, but the numerical simulation software for large reservoirs has increasingly higher requirements for oil and gas composition. In order to break through this technical bottleneck, a second parallel injection method was proposed for the first time, and the results were used to calculate the mass content of heavy composition by using the internal standard difference method, and the data were compiled by processing calculation software to successfully achieve the measurement of ungasified composition content. The results were verified by the Swiss SGS standard analysis laboratory, which confirmed the accuracy. This method complies with the international GPA 2186 standard. On the basis of this method, the heavy composition analysis method has been improved, the understanding of the distribution law of the total carbon number in crude oil has been extended, the numerical simulation accuracy of reservoirs and the level of development plans for oil and gas fields have been enhanced.

Key words: gas chromatography; composition of the crude oil; reservoir simulation; GPA 2186

原油中烃类气相色谱分析的传统方法是将原油进行族组分离得到饱和烃和芳烃等,然后分别进行色谱分析^[1]。由于分离过程不可避免带来误差,因而很难反映原油特性和烃类组分原貌。依据沸点馏程分布的高温模拟蒸馏方法,对原油全烃碳数分布的描述粗糙,不能满足精度要求^[2-3]。所以目前还缺乏有效的气相色谱方法来测定原油全烃碳数分布。

文献^[4]明确指出:原油组成复杂,目前实验室检测只能确定部分组成的摩尔分数,现有技术还无法准确确定重碳数组成的摩尔分数,导致相态模型使

用的原油组成与真实数据存在一定偏差,影响了相态模型的可靠度。目前技术和行业标准^[5]缺点是:原油中不能气化的重组分会滞留于进样口,归一法无法计算导致轻组分结果偏大。原因是不知道滞留在进样口的重组分含量,无法将其折算。国外也没有完全符合原油全烃碳数分布色谱分析的标准,西方

收稿日期:2019-08-02;改回日期:2019-11-14。

作者简介:李冰环(1988—),工程师,主要从事油气藏测试及流体分析工作。E-mail:44824478@qq.com。

油田服务公司实验室改进了GPA 2186(GPA: Gas Processors Association)方法(该方法是用程序升温气相色谱法对含氮和二氧化碳的烃类流体混合物进行全组分分析。该方法适用于需要精确的烷烃物性数据和重馏分数据的流体组分分析,以及含氮、二氧化碳或碳氢化合物等轻馏分的流体组分分析),作为核心技术不对外公布,专业文献上检索不到。

中石油长城钻探工程公司在伊拉克成立了高温高压油藏流体PVT实验室(GWDC),原油组分分析是实验室的重要内容,面临的首要问题是克服原油全烃碳数分布技术壁垒,并将其作为能和西方公司在海外竞争的技术保障。

1 实验方法

受毛细管柱热稳定性限制,气相色谱检测器炉温只能升高到325℃,制约了对原油全烃碳数分布的认识^[6]。但随着计算机模拟技术的进步,大型油藏数值模拟软件如Eclipse和CMG等对油气组分要求越来越高,从C₇到C₁₁到C₂₀,现在已发展到C₃₆,因为组分精度越高,油藏数值模拟结果越好,有利于提供最佳的油气田开发方案,所以海外市场对高精度的油相全烃色谱分析需求强烈,迫使长城钻探伊拉克PVT实验室急需进行技术攻关。困难在于C₃₆以上重组分易滞留于检测仪器进样口,能够检测出的成分在色谱图中显示含量并形成高峰的是较轻组分,归一法计算只能得到这些较轻组分的质量比例关系,由于色谱图中未出峰的重组分含量未知,所以得不到原油各碳数间的质量比例关系,影响原油色谱结果在大型数值模拟软件的应用。

为达到大型数值模拟软件对原油组分碳数的要求,为此进行了大量的色谱柱适应性实验,最后发现:炉温不能低于320℃,才能使得C₃₅之前的组分能够完全出峰。由于每个碳数都有大量异构体,为保证峰形分离效果,色谱柱需要高膜厚(膜厚:色谱柱内涂层膜的厚度),但膜厚和耐温本身是矛盾的,会产生大量柱流失,同时又为保证有足够的响应值,所以须采用大内径毛细管柱,但安捷伦公司现售的柱子没有符合上述条件的。为保证结果精度,在安捷伦公司定制了符合要求的色谱柱。

原油组成极其复杂,高碳数也有较多分布,不可

能通过色谱柱全部识别^[7]。本文创新性地对C₃₆以上重组分采用内标差值法计算质量百分数,并通过编制软件实现计算过程,以此得到未气化组分的质量比。具体方法为:将二硫化碳稀释后的油样分成两份,其中一份加入精确称量的内标物C₁₂,然后根据两组中C₁₂含量差值和内标称重结果计算出C₃₆以上重组分百分含量。

1.1 实验设备和试剂

(1)气相色谱仪:GC-7890A(安捷伦公司),氢火焰(FID)检测器,冷柱头进样器(COC)。

(2)定制色谱柱:毛细柱30 m,内径0.53 mm,膜厚2.65 μm,耐温325℃,固定相聚二甲基硅氧烷。

(3)载气:高纯氮气;柱前压:5.0 psi(0.035 MPa);燃气:高纯氢气,30 mL/min;高纯空气:350 mL/min。

(4)升温程序:45℃恒温2 min,然后按10℃/min程序升温至340℃,恒温22 min,检测器FID温度:350℃。

(5)进样量:1 μL,COC进样口跟随柱温。

(6)二硫化碳(CS₂,分析纯)。

(7)碳十二烷(C₁₂,分析纯)。

(8)移液器,1 μL和5 μL。

(9)小型振荡器。

1.2 实验图谱

原油样品来自伊拉克北部Ismail-1井,PVT平衡釜闪蒸分离后立即将新鲜样品用二硫化碳稀释50%,分成两部分,一部分送往瑞士SGS实验室,另一部分进行原油全烃碳数色谱分析。进样前,在相同条件下进行空白运行,以便对基线漂移和噪声进行基线补偿。

原油碳数分布色谱图(图1)具有以下特征:①异构峰多且杂,峰面积含量大,碳数越高正构峰越不明显,峰值平缓;②各碳数峰值响应大,最高峰值位于C₉,然后逐次降低;③受高碳数出峰缓慢影响,实验过程耗时长。上述谱图是在多次实验后优选出来的,如果色谱柱内径不够,峰值响应低,受柱子高温热流失影响,结果误差大,即柱内径是最重要的影响参数。如果柱温不够,会出现高碳数难以出峰或出峰慢,谱图后半段误差很大,即柱温不能低于320℃,最佳温度为340℃。膜厚能显著增强分离能力,使各碳数之间减少重叠,数据更为准确,但同时满足上述三个条件的柱子需要向供货商定制。

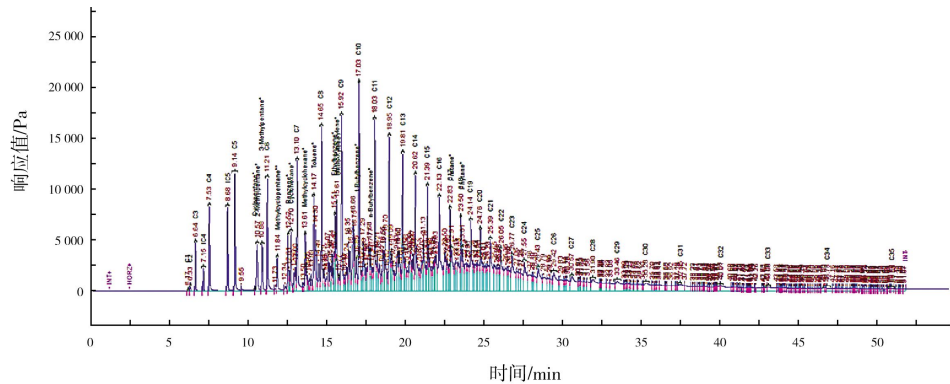


图1 Ismail-1井原油碳数分布色谱图

1.3 分析方法

原油组成复杂,每个碳数都有大量异构体,色谱图上出峰成千上万,在数量庞大的峰形面前,如何将每个碳数所对应的正碳和异构归在一起,不和其它峰形混淆,须依靠编制相应软件去识别和计算,见图2。软件内置内加内标法计算程序,输入内标峰C₁₂含量和校正峰含量,以及内标称取的质量等参数,可自动实现全部计算,得到原油全烃碳数

含量分布值。其中最主要的计算重组分含量公式如下:

$$W_{C_{36+}}=1-(100\times mN_{C_{12}}\times(1-WN_{C_{12}}/100)/(WN_{C_{12}}-W_{C_{12}})/W)$$
(1)

式中: $W_{C_{36+}}$ 为重组分质量百分含量,无因次; $mN_{C_{12}}$ 为内标称量质量,g; $WN_{C_{12}}$ 为内标样C₁₂质量百分含量,无因次; $W_{C_{12}}$ 为清样C₁₂质量百分含量,无因次; W 为清样质量,g。



图2 数据计算软件界面

2 结果评价

目前文献上对原油碳数分布的研究,多为正构烷烃的谱图和分布规律,而异构在原油组分上的含量超过正构,且峰形更为杂乱和复杂。完整的原油碳数分布规律见图3。

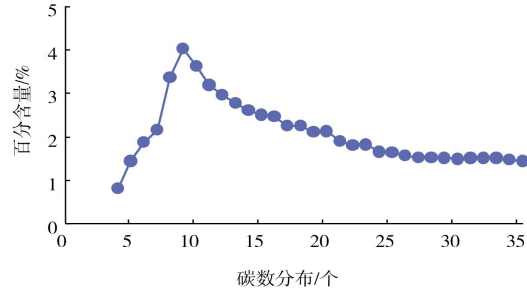


图3 Ismail-1井原油碳数分布规律

为验证方法的正确性,将平行样送到瑞士SGS标准色谱分析室,表1是Ismail-1井结果对比表。

表1 Ismail-1井原油全烃碳数分布结果对比

碳数	质量百分含量 /%,GWDC	质量百分含量 /%,SGS
C ₄	0.846	0.797
C ₅	1.454	1.411
C ₆	1.890	1.881
C ₇	2.187	2.165
C ₈	3.384	3.392
C ₉	4.058	3.976
C ₁₀	3.631	3.670
C ₁₁	3.200	3.275
C ₁₂	2.981	3.026

续表1 Ismail-1井原油全烃碳数分布结果对比		
碳数	质量百分含量 /%,GWDC	质量百分含量 /%,SGS
C ₁₃	2.782	2.779
C ₁₄	2.616	2.693
C ₁₅	2.504	2.534
C ₁₆	2.469	2.504
C ₁₇	2.277	2.221
C ₁₈	2.283	2.372
C ₁₉	2.132	2.090
C ₂₀	2.127	2.077
C ₂₁	1.933	2.041
C ₂₂	1.815	1.823
C ₂₃	1.817	1.802
C ₂₄	1.685	1.682
C ₂₅	1.665	1.608
C ₂₆	1.576	1.509
C ₂₇	1.541	1.562
C ₂₈	1.545	1.507
C ₂₉	1.530	1.564
C ₃₀	1.503	1.422
C ₃₁	1.537	1.488
C ₃₂	1.525	1.535
C ₃₃	1.522	1.508
C ₃₄	1.500	1.477
C ₃₅	1.448	1.447
C ₃₆₊	33.038	33.159

注:GWDC,中石油长城钻探公司;SGS,瑞士通标集团。

可见本文结果和SGS基本一致,各碳数偏差率均在2%以内,符合GPA2186中对数据重复性的要求。按上述实验方法对Ismail-1井原油样品重复进行5次实验,其重复性和再现性稳定,符合色谱分析精度。

将Ismail-1井原油组分分析到C₃₆(表2),满足了大型油藏数值模拟软件对油气组分的输入要求,有利于提高编制油气田开发方案的精度,同时也为伊拉克PVT流体相态实验室赢得了海外市场和技术声誉。

表2 Ismail-1井各级重组分含量和性质				
重组分	质量百分含量 /%	摩尔百分含量 /%	分子量 / (g·mol ⁻¹)	密度 / (g·cm ⁻³)
C ₇₊	91.933	67.839	271	0.878
C ₁₀₊	82.522	50.034	330	0.893
C ₁₁₊	78.724	44.525	353	0.901
C ₁₅₊	67.909	31.718	428	0.922
C ₂₀₊	56.778	22.182	512	0.947
C ₂₅₊	46.831	16.295	587	0.971
C ₃₀₊	40.333	12.194	656	0.996
C ₃₆₊	33.040	8.627	750	1.030

3 结论

(1)提出了原油全烃碳数分布的色谱分析方法,并进行了大量的色谱柱适应性实验,选择并定制了符合原油全烃碳数分布分析要求的色谱柱,通过加内标和不加内标两组平行数据的对比,采用内标差值法计算重组分质量百分含量,整个计算过程已通过编制软件实现。其结果和瑞士SGS实验室进行对比,具有一致性。

(2)本方法和国际GPA2186标准相符,且对其重组分分析做了改进,延伸了对原油全烃碳数分布规律的认识,提高了油藏数值模拟精度和油气田开发方案编制水平。

参考文献:

[1] 成前辉,杨麟科.气相色谱法测定原油中的饱和烷烃组分[J].分析仪器,2002(4):26-28.

[2] 温利新,梁洁虹.色谱模拟蒸馏方法测试渣油的馏分分布[J].分析测试学报,2007,26(2):270-273.

[3] 赵惠菊.原油沸点分布的高温气相色谱模拟蒸馏法测定[J].分析测试学报,2008,27(5):513-516.

[4] 赵国忠.相态模型中确定C₇-C₃₈碳数组含量的方法[J].大庆石油地质与开发,2015,36(6):106-109.

[5] 肖廷荣,李力,张居和,等.SYT 5779-2008 石油和沉积有机质烃类气相色谱分析方法[M].北京:石油工业出版社,2008:9-10.

[6] 杨海鹰.气相色谱在石油化工中的应用[M].北京:化学工业出版社,2005:230-242.

[7] 王汀,左天存.原油中C₃-C₁₁ PNA组分及原油模拟蒸馏分析方法[J].陆相石油地质,1991(3):77-80.

(编辑 杨芝文)