

文章编号: 0254 - 5357(2013)02 - 0290 - 06

在线富集 - 气相色谱法分析天然气中痕量轻烃

张彩明, 许 锦, 蒋启贵, 张 渠
(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: 建立了高演化天然气在线富集 - 气相色谱分析方法, 将干燥系数大于 0.95 的高演化天然气流经自行研制的富集反吹装置, 痕量轻烃组分在富集管中冷冻液化并富集, 对未液化的组分进行反吹, 通过加热富集管使已液化的轻烃组分气化并进入色谱仪进行检测。分析结果表明, 化合物的分析范围明显扩大, 甲烷溶剂效应降低, 达到对 C_{10} 之前轻烃指纹进行分析的目的; 对普光 7 井天然气样品进行 3 次重复性实验, 所得甲基环己烷指数、正庚烷值、异庚烷值、Mango K_1 指数的实测最大重复性(r 值)为 0.22、0.23、0.02、0.00, 分别小于国家标准要求的 0.82、0.75、0.11、0.04, 方法稳定可靠。通过本方法得到的轻烃参数可有效地应用于天然气成因类型、热演化程度探讨中。

关键词: 高演化天然气; 痕量轻烃; 气相色谱法; 富集; 反吹

中图分类号: O622.1; O657.7 **文献标识码:** B

轻烃通常是指烃源岩或石油天然气中碳数小于 15 的烃类系列^[1-2], 也有人认为主要是指 $C_5 \sim C_{10}$ 之间的化合物^[3]。轻烃作为原油和天然气的重要组成部分之一, 蕴含着极其重要和丰富的地球化学信息。自 1979 年 Thompson^[4] 提出正庚烷和异庚烷值这两个常用轻烃参数, 至今已历时 30 余年。Mango^[5] 提出的 K_1 、 K_2 指数对划分油气类型和油气源对比有着重要意义。随着研究的深入, 轻烃参数在油气勘探中得到了广泛的应用, 可根据其组分特征进行天然气的成因类型判别、成熟度特征、油气源对比、烃类运移、次生改造等的研究^[6-9]。

对于原油和湿气、凝析气而言, 因其轻烃含量较高, 其测试结果已得到广泛应用^[6,8-9]。但对于演化程度较高的天然气而言, 由于其烃类组成以甲烷等少数组分为主, 甲烷之后的烃类含量极低, 其分析存在较大的难度。一般来说, 根据样品性质不同, 直接进样分析天然气中轻烃, 有些即使甲烷含量小于 95% 的天然气也可能只能检测到 C_7 之前的化合物, 而且只有含量较高的组分才能够识别。高演化天然气富集分析存在一定的难度, 对于天然气中的 $C_4 \sim C_{10}$ 轻烃指纹分析则鲜见报导。如何获得演化程度

较高的天然气中的痕量轻烃组分特征信息, 是地球化学工作者不断探索研究的问题。本文建立了高演化天然气在线富集 - 气相色谱分析方法, 实现了高演化天然气中 $C_4 \sim C_{10}$ 轻烃的测定, 其轻烃参数的应用, 为解决实际地质问题提供了基础资料。

1 样品部分

1.1 样品及地质背景

研究的天然气样品采自四川盆地东北部的普光气田和毛坝气田。该区东南方向与川东构造相接, 北邻米仓山隆起, 北东方向为大巴山冲断带, 处于多个构造的交接地区, 具有构造复合叠加的典型特征, 北东 - 北东东向的川东断褶带是该区的主体构造。普光、毛坝气藏的基本成藏要素中, 烃源岩、盖层和保存条件、运移通道等方面具有明显的相似性。单就烃类而言, 两气藏的天然气具有很强的相似性, 均以甲烷为主, 基本不含重烃, 属于过成熟干气^[10]。前人研究认为, 现今两气藏气源均以古油藏的二次裂解为主, 也有部分干酪根裂解气和沥青再次裂解生成的天然气^[10-11]。采集的 4 个天然气样品的基本情况见表 1。

收稿日期: 2012 - 08 - 30; 接受日期: 2012 - 10 - 17

基金项目: 中国石化科技开发项目(P11062)

作者简介: 张彩明, 工程师, 主要从事油气地化分析工作的研究。E-mail: zhangcm.syky@sinopec.com。

表 1 天然气样品的基本信息

Table 1 The basic information of natural gas

样品编号	井号	层位	深度/m	干燥系数	气压/MPa
PG7	普光 7 井	T ₁ f	5484.7 ~ 5546.7	0.99	1.3
PG8	普光 8 井	P ₂ ch	5614.2 ~ 5625.5	0.99	0.9
MB7-1	毛坝 7 井	T ₁ f	4798 ~ 4808	0.99	0.5
MB7-2	毛坝 7 井	T ₃ x	3659 ~ 3724	0.99	0.8

1.2 仪器及基本原理

天然气富集反吹装置为自行设计的一套针对高演化天然气中痕量轻烃进行分析的仪器,包括富集反吹系统和进样检测系统。其中富集系统包括钢瓶加热炉、六通阀、富集管、低温冷阱及加热装置、气体净化管和反吹管路等(图 1),进样检测系统为 Agilent 7890 色谱仪。高演化天然气富集反吹装置主要是利用冷阱将流经富集管中的丙烷及之后的轻烃组分冷冻使之液化。冷冻完成后,用反吹气吹扫富集管中未液化的气体。然后以较高升温速率对富集管进行加热,使轻烃气化,进入色谱仪进行分析。

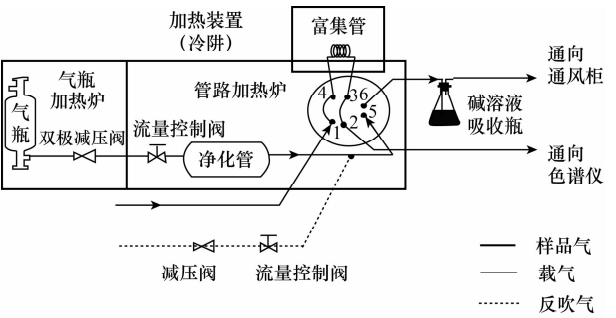


图 1 高演化天然气富集反吹装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of natural gas preconcentration and analysis device

1.3 实验条件

富集条件:天然气钢瓶气压常温下 0.3 ~ 1.5 MPa;钢瓶加热炉温度 60 ~ 80℃;天然气流量 2 ~ 3 mL/min;天然气富集时间 10 ~ 20 min;利用液氮将冷阱温度冷冻至 -85℃;反吹气(氮气)流量 3 mL/min;反吹时间 3 min;反吹气进气口温度为室温。加热装置升温程序:初始温度 -85℃,以 130℃/min 升温至 200℃,保持 10 min。

冷阱温度设置在 -85℃,主要考虑了两方面的原因:一是由于甲烷、乙烷和丙烷通常不参与轻烃参数的计算,无需针对甲烷、乙烷和丙烷(乙烷的沸点 -88.6℃,丙烷沸点为 -42.1℃)进行富集,-85℃远低于丙烷的沸点温度,足以保证对丙烷及之后的化合

物的富集效果;二是该温度小于乙烷的沸点 -88.6℃,甲烷、乙烷不会冷凝液化,而直接排入尾气处理装置,缩短了富集及之后的反吹过程。在进行富集分析实验前,需要对样品进行天然气组成分析,根据天然气中 C₁ ~ C₅ 相对组成特征调整富集时间。

色谱条件:HP PONA 柱(50 m × 0.20 mm),载气为氮气,进样温度 250℃,检测器温度 310℃,色谱柱采用程序升温:柱箱初始温度 35℃ 恒定 15 min 后,以 1.5℃/min 升至 70℃,然后以 2.5℃/min 升至 130℃,再以 5.0℃/min 升至 310℃并恒温至所有峰出峰为止。程序升压:柱压 55.2 kPa 保持 10 min 后,以 6.9 kPa/min 升至 75.8 kPa,保持 20 min 后以 6.9 kPa/min 升至 96.5 kPa,保持 20 min 后以 20.7 kPa/min 升至 310.3 kPa。

1.4 实验流程

将装有样品气的天然气钢瓶与天然气富集反吹装置连接并置于加热炉中,加热至 60 ~ 80℃,以尽量减少轻烃附着在钢瓶壁上。富集管置于冷阱中,待冷阱温度降到 -85℃后,开启天然气钢瓶阀门,利用双级减压阀和针形流量阀调节天然气流量至稳定状态。天然气流经过滤器,过滤掉气体中的细小颗粒杂质,进入富集管,其中丙烷及之后的轻烃组分在富集管中冷冻液化,未液化的气体(主要是甲烷、乙烷)通过碱溶液吸收其中的酸性组分后排入通风柜。冷冻结束后关闭天然气,开启反吹气。调节反吹气流量至合适,反吹气将富集管中未液化的甲烷、乙烷带入碱溶液后并排入通风柜。反吹过程结束后,迅速旋转六通阀旋钮至进样状态。关闭冷阱,同时开启加热装置,迅速提升冷阱内富集管温度至 200℃,使轻烃气化并进入色谱仪分析。

2 结果与讨论

2.1 色谱图特征

根据天然气样品气体性质不同,直接进行天然气轻烃分析,可分析的化合物一般在 C₄ ~ C₇ 系列之间。南方高演化天然气的干燥系数都在 0.95 以上,所以即使轻烃能够检出,在色谱图上的信号强度也非常低,色谱峰不容易识别,峰面积积分准确度不高,影响了 C₇ 之后轻烃的检测结果。同时,C₅ 之前的化合物由于受到甲烷峰的溶剂效应,掩盖了乙烷、丙烷等化合物的色谱峰,甚至会影响到 C₄ 系列化合物峰面积的积分计算(图 2a)。

通过高演化天然气富集装置对样品富集后进行分析,C₄ ~ C₁₀ 之间的轻烃部分的相对信号强度(较甲

烷峰)明显增强,解决了色谱峰定性困难的问题,同时提高了积分准确度,样品检测出峰一般能达到 C₁₀(图 2b)。同时,由于对富集后的样品进行了反吹,减弱了甲烷的溶剂效应,甲烷峰只影响乙烷的积分,和丙烷峰之间有良好的分离度(图 2c)。考虑到轻烃在实际地质应用的范围,同时也是考虑实验结果的严谨性,本文只采用 C₄及之后的化合物的积分结果。

2.2 轻烃参数特征

通过对川东北 4 个天然气样品进行在线富集气相色谱分析,其主要的轻烃参数见表 2。

2.2.1 庚烷值与异庚烷值的分布特征

一些轻烃的组成特征与沉积岩在埋藏史中经历的最高温度有关,可以用作原油成熟度表征的参

数^[4]。随原油成熟度增高烷基化程度增高,庚烷值 *H* 和异庚烷值 *I* 均增大。图 3 为川东北地区 4 个天然气样品的轻烃正庚烷值、异庚烷值关系图,4 个天然气样品庚烷值和异庚烷值的落点比较集中,均在过成熟的区域,说明天然气已达到过成熟阶段。

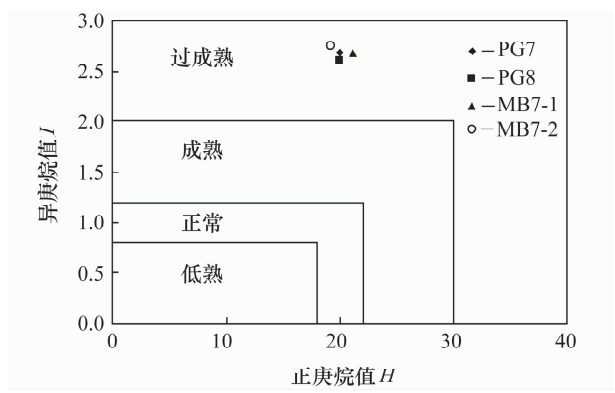


图 3 川东北 4 个天然气样品轻烃成熟度^[12]
Fig. 3 Maturity of light hydrocarbon in natural gas in northeastern Sichuan^[12]

2.2.2 Mango K₁ 和 K₂ 的分布特征

根据 Mango^[5]对世界油田原油轻烃资料分析发现,尽管油源和成熟度的不同,Mango K₁值在各原油中变化不大,基本都保持在 1 左右。Mango^[13]通过对 C₇轻烃成因的稳态催化动力学模式的研究,于 1990 年提出同一种源岩在整个生油窗范围内所生成的原油轻烃应有不变的 K₂值,即 K₂为常数。另一方面,大量实际分析资料表明,不同成因原油之间 K₂有所差异^[14]。本次研究中川东北的 4 个样品的 K₁和 K₂值都非常接近(表 2),反映了这 4 个样品的母质类型单一,天然气成因相对一致。

2.2.3 C₇系列化合物的分布特征

以 nC₇、MCC₆和 DMCC₅为顶点编制的三角图常用来判识不同成因类型的天然气来源^[8,15-17]。图 4 显示,4 个样品的 C₇相对含量数据点均落入Ⅱ₂~Ⅲ型干酪根成因天然气的区域。同时,胡惕麟等^[15]提出的甲基环己烷划分有机质类型的标准:MCH < 35 ± 2,为 I 型;MCH = (35 ± 2) ~ (50 ± 2),为 II 型;MCH = (50 ± 2) ~ (65 ± 2),为 III 型;MCH > 65 ± 2,为Ⅲ₂型或煤型。根据该标准,4 个样品的 MCH 值均处于 45 ~ 55 之间,都落入Ⅱ₁~Ⅲ型有机质的高演化区域内。结合样品气的成熟度及前人研究结果^[18]分析,认为这除了与母质类型有关外,还可能与天然气的形成途径有关。

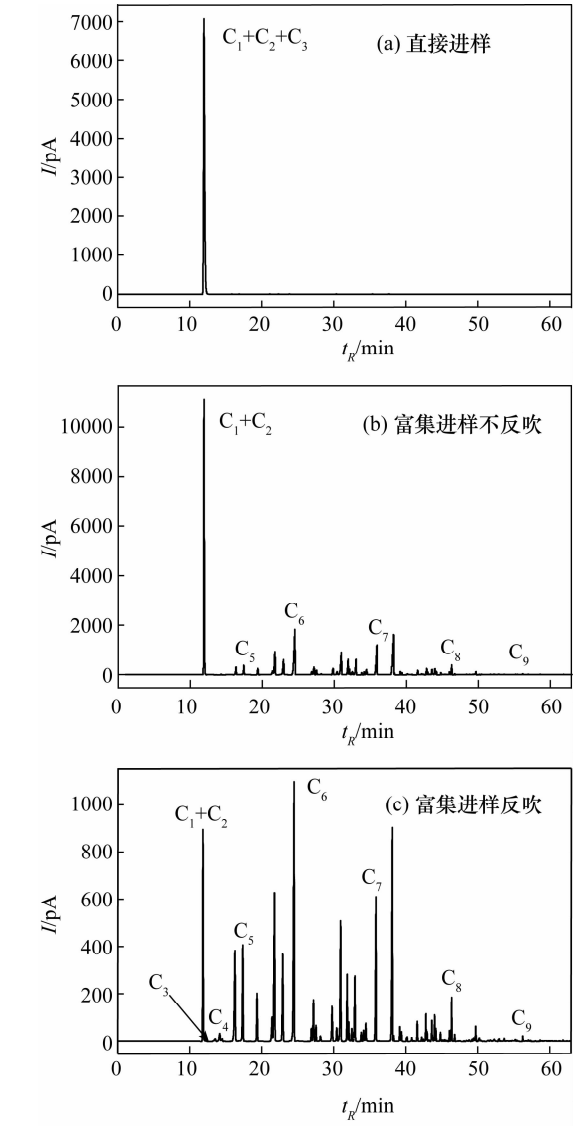


图 2 不同进样状态下的 PG7 样品的轻烃指纹谱图
Fig. 2 Light hydrocarbon fingerprints of PG7 in different injection states

表 2 川东北地区高演化天然气轻烃指纹参数

Table 2 Light hydrocarbon parameters of natural gas in northeastern Sichuan

样品	甲基环己烷 指数 MCH	正庚烷值 <i>H</i>	异庚烷值 <i>I</i>	Mango <i>K</i> ₁ 指数	Mango <i>K</i> ₂ 指数	甲基环己烷 /环己烷	(2-甲基+3-甲基) 己烷/正己烷	甲基环己烷 /正庚烷
PG7	52.47	20.11	2.63	1.08	0.37	1.72	0.45	1.59
PG8	53.23	20.05	2.61	1.08	0.36	1.87	0.51	1.66
MB7-1	53.10	21.15	2.68	1.07	0.35	2.22	0.61	1.62
MB7-2	47.60	19.17	2.76	1.07	0.39	0.93	0.31	1.30

注: PG7 的轻烃参数是采用表 3 中的平均值。

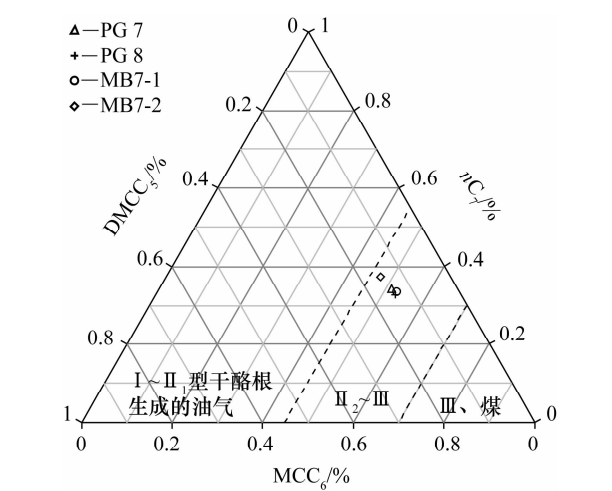


图 4 川东北地区天然气样品 C₇轻烃系列相对含量三角图
Fig. 4 C₇ light hydrocarbon series composition characteristics of natural gas in northeastern Sichuan

对原油裂解成气和干酪根裂解成气过程的研究表明^[18-20],轻烃参数在成气过程中的变换规律不同。在原油裂解成气的过程中,将形成以环烷烃占优势的轻烃组成特征。根据谢增业等^[18]对干酪根和原油裂解气轻烃的判识标准,对上述 4 个样品进行了分析,其中甲基环己烷/正庚烷、甲基环己烷/环己烷值基本大于 1,(2-甲基己烷+3-甲基己烷)/正己烷值基本大于 0.5(表 2),因此认为样品主要具有原油裂解气的特征。结合该区地质实际及前人对该区天然气成因类型分析^[21-24],认为来自川东北地区的 4 个样品气应该是高成熟-过成熟阶段的原油裂解气为主。

2.3 重复性实验

为了对比该实验的重复性,对普光 7 井天然气样品进行了 3 次天然气轻烃富集反吹实验分析,其结果见表 3。从表 3 三次实验分析的轻烃参数的对比中可以看出,实测数据之间的最大 *r* 值均远小于国家标准^[25]中要求的 *r* 值,说明检测结果重复性非常好,装置及检测方法具有很好的稳定性,采用该套

装置及检测方法对天然气轻烃的分析结果可应用于实际地质研究中。

表 3 PG7 的三次实验分析轻烃参数对比

Table 3 The light hydrocarbon parameters of PG7 in parallel tests

样品	甲基环己烷 指数 MCH	正庚烷值 <i>H</i>	异庚 烷值 <i>I</i>	Mango <i>K</i> ₁ 指数
PG7-1	52.33	20.18	2.64	1.08
PG7-2	52.55	20.19	2.64	1.08
PG7-3	52.54	19.96	2.62	1.08
实测最大重复性(<i>r</i> 值)	0.22	0.23	0.02	0.00
国家标准要求 <i>r</i> 值	0.82	0.75	0.11	0.04

2.4 富集分析存在的缺点

富集分析所用的钢瓶气需要具备一定的气压。气压太低不能保证长时间有效富集;气压过高在钢瓶加热过程中会存在潜在安全隐患。所以,常温下一般钢瓶的气压需控制在 0.3~1.5 MPa 之间。气袋或玻璃瓶气收集的天然气储气量较小,压力基本为一个大气压,无法满足天然气富集分析的条件。

3 结语

应用自行研制的天然气中痕量轻烃富集反吹装置对高演化天然气分析后,C₄~C₁₀之间的轻烃部分的相对信号强度(较甲烷峰)明显增强,分析范围增大,甲烷峰的溶剂效应明显降低,C₄~C₁₀之间的轻烃色谱峰清晰可辨,色谱峰易于识别并能准确积分,达到了对 C₁₀之前轻烃指纹进行分析的目的。平行实验结果显示,采用本文分析方法进行的天然气轻烃分析具有很好的重复性,完全符合国家标准的要求;在轻烃参数的地质应用中,对川东北的 4 个干气样品进行了分析,表明样品已经达到了过成熟阶段,成因类型应以高成熟-过成熟的原油裂解气为主。本文建立的高演化天然气在线富集-气相色谱分析方法,对其他痕量烃类物质的分析具有指导作用。

致谢:在高演化天然气痕量轻烃在线富集及分析方法建立过程中,无锡石油地质研究所刘光祥教授提供部分样品以供实验操作,梁舒高级工程师对实验条件提出宝贵建议,在此深表感谢!

4 参考文献

- [1] 曹寅,钱志浩,秦建中,陈丽华,王大锐,边立曾.石油地质样品分析测试技术及应用[M].北京:石油工业出版社,2006:123-133.
- [2] 王瑞,李季,蒋启贵,张彩明.气相色谱法定量测定烃源岩中轻烃的含量[J].岩矿测试,2008,27(5):333-336.
- [3] 戴金星,裴锡古,戚厚发.中国天然气地质学(卷一)[M].北京:石油工业出版社,1992:75-80.
- [4] Thompson K F M. Light hydrocarbons in subsurface sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43 (5): 657-672.
- [5] Magno F D. An invariance in the isohetanes of petroleum [J]. *Science*, 1987, 237: 514-517.
- [6] 张林晔,李钜源,李祥臣,唐洪三.细菌降解气轻烃组成及气源对比[J].石油实验地质,1996,18(1):88-95.
- [7] 刘光祥,蒋启贵,潘文蕾,蔡立国,吕俊祥.干气中浓缩轻烃分析及应用——以川东北-川东区天然气气/源对比研究为例[J].石油实验地质,2003,25(Z1):585-589.
- [8] 胡国艺,李剑,李瑾,李志生,罗霞,孙庆伍,马成华.判识天然气成因的轻烃指标探讨[J].中国科学:D辑,2007,37(Z2):111-117.
- [9] Mango F D. The light hydrocarbons in petroleum: A critical review [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(7-8):417-440.
- [10] 刘昭茜,梅廉夫,郭彤楼,凡元芳,汤济广,沈传波.川东北地区海相碳酸盐岩油气成藏作用及其差异性——以普光、毛坝气藏为例[J].石油勘探与开发,2009,36(5):552-561.
- [11] 马永生,蔡勋育,李国雄.四川盆地普光大型气藏基本特征及成藏富集规律[J].地质学报,2005,79(6):858-865.
- [12] Thompson K F M. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(2):303-316.
- [13] Mango F D. The origin of light cycloalkanes in petroleum: A kinetic test of the steady state catalytic hypothesis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54:1315-1323.
- [14] 朱扬明,张春明. Mango 轻烃参数在塔里木原油分类中的应用[J].地球化学,1999,28(1):26-33.
- [15] 胡惕麟,戈葆雄,张义纲,刘斌.源岩吸附烃和天然气轻烃指纹参数的开发和应用[J].石油实验地质,1990,12(4):375-394.
- [16] 戴金星.利用轻烃鉴别煤成气和油型气[J].石油勘探与开发,1993,20(5):26-32.
- [17] 刘光祥,郑冰,周东升.四川盆地二叠系烃源岩及其资源潜力研究[R].2010:169-177.
- [18] 谢增业,杨威,胡国艺,李志生,孙庆伍.四川盆地天然气轻烃组成特征及其应用[J].天然气地球科学,2007,18(5):720-725.
- [19] 胡国艺,肖中尧,罗霞,李志生,李剑,孙庆武,王春怡.两种裂解气中轻烃组成差异性及其应用[J].天然气工业,2005,25(9):23-25.
- [20] 李艳霞.原油裂解气和干酪根裂解气的判识[J].西安石油大学学报:自然科学版,2008,23(6):42-45.
- [21] 刘文汇,秦建中,蒋启贵.南方海相烃源转化过程与生气潜力研究[R].2008:92-100.
- [22] 马永生.普光气田天然气地球化学特征及气源探讨[J].天然气地球科学,2008,19(1):1-7.
- [23] 秦建中,付小东,腾格尔.川东北宣汉-达县地区三叠-志留系海相优质烃源层评价[J].石油实验地质,2008,30(4):367-374.
- [24] 腾格尔,刘文汇,秦建中,郑伦举,付小东,申宝剑,卢龙飞,王杰.川东北地区海相深层多源生烃动态转化机制——以普光气田为例[J].岩石学报,2012,28(3):895-904.
- [25] GB/T 18340.1—2010,地质样品有机地球化学分析方法 第1部分:轻质原油分析气相色谱法[S].

Analysis of Trace Light Hydrocarbon in Natural Gas by an On-line Preconcentration-Gas Chromatography

ZHANG Cai-ming, XU Jin, JIANG Qi-gui, ZHANG Qu
(Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi 214151, China)

Abstract: A method for the analysis of high mature natural gas by Gas Chromatography with on-line preconcentration technique is introduced. High mature natural gas with greater than 0.95 of dry coefficient flowed through a self-developed enrichment back-blow device to trap the trace light hydrocarbons. After the back blow of un-liquefied components, the trapped trace light hydrocarbons were gasified and transferred into Gas Chromatography with carrier gas by heating the cold trapped components, which significantly expanded the analysis range of light hydrocarbons according to the results. The light hydrocarbons that were less than C₁₀ were successfully analyzed with this method. The results of three experiments of natural gas in Puguang 7 showed a good reproducibility in indices of methylcyclohexane, *n*-heptane, iso-heptane and Mango *K*₁ which were 0.22, 0.23, 0.02 and 0.00, respectively, lower than the national standard, 0.82, 0.75, 0.11 and 0.04. Meanwhile the solvent effect caused by methane has been dramatically reduced. The parameters obtained with this on-line analysis method can be effectively applied to the studies of origin and maturity of natural gas.

Key words: high mature natural gas; trace light hydrocarbons; Gas Chromatography; enrichment; blow-back