

文章编号: 1000-0550(2002)03-0505-05

原油在储层介质中的加水裂解生气模拟实验

冯子辉¹ 迟元林¹ 杜洪文¹ 霍秋立¹ 侯读杰²

(大庆油田有限责任公司勘探开发研究院 黑龙江大庆 163712)
(江汉石油学院 湖北荆州 434102)

摘要 采用高温高压热模拟实验方法,开展了原油在砂岩和火成岩储层介质中的加水裂解生气模拟实验研究。结果表明,原油开始大量裂解的温度是400℃,随模拟温度增加,甲烷相对含量增大,乙烷以上重烃气尤其是丙烷相对含量减小。其中砂岩的油水混合物裂解生气主要发生在450~500℃之间,生气窗范围小,对应的烃气产率高,火成岩的油水混合物裂解生气主要发生在450~600℃之间,生气窗范围大,对应的烃气产率小。模拟烃气的组分碳同位素分馏显著,随模拟温度增加呈变重趋势。在裂解生气过程中,水解加氢和催化作用对烃气的组成、产率和碳同位素分布有重要影响。

关键词 原油 热模拟实验 气体组份 产气率 碳同位素 催化作用

第一作者简介 冯子辉 男 1964年出生 硕士 高级工程师 油气地球化学 石油地质

中图分类号 TE122.1 **文献标识码** A

1 引言

在成岩演化过程中,生油岩和储层中的原油可以发生二次裂解向天然气转化^[1,2],成为天然气的潜在气源。近几年在我国的塔里木盆地^[3,4]、松辽盆地(待发表)分别发现了由储层中的原油二次裂解形成的天然气藏,因此研究原油的二次裂解特征,对深层油气的勘探与开发具有现实的理论意义。目前,关于储层中原油的热稳定性或原油向天然气转化的动力学参数已有较多论述^[5,6],但把储层中的原油作为气源岩,探讨其在不同储层介质条件下的加水生气特征尚缺乏深入的研究。本次研究选取松辽盆地深层原油样品为代表,结合地下储层条件,分别以砂岩和火成岩为介质,开展了原油加水高温高压生气模拟实验,目的是为认识地下储层原油的生气演化规律提供理论依据。

2 样品和方法

2.1 样品

本次实验选取的原油样品为松辽盆地深层芳深2井登娄库组2720.2~3038.4m轻质油。原油的密度为0.7955,粘度为2.9mPa·s,凝固点25℃,含蜡量15.6%,含硫量0.064%,原油族组成分析,饱和烃含量94.5%,芳烃含量2.7%,非烃2.4%,沥青质0.4%;正烷烃分析,OEP值1.00, $\sum C_{21}$ 前/ $\sum C_{22}$ 后27.46,主峰碳C₁₇,碳数范围13~36;原油组分碳同位

素分析,饱和烃-31.42‰,芳烃-29.20‰,非烃-26.99‰,沥青质-31.12‰。芳深2井原油的地球化学性质代表了松辽盆地深层原油样品的一般特征。

松辽盆地深部储层包括致密砂岩和火成岩储层,孔隙度为5%~10%。为了与储层实际吻合,实验选取的储层岩石介质分别是芳深2井登娄库组2876.95~2884.83m致密砂岩和升深6井3802.25~3807.9m营城组火成岩,砂岩以石英、长石、岩屑为主,粒径0.01~0.25mm,粘土杂基含量2.3%~29.4%,成分以伊利石和绿泥石为主。火成岩由长石、石英等斑晶和基质组成,基质包括微晶长石、玻璃质和微粒状磁铁矿等。

实验中加入的水为蒸馏水。

2.2 实验方法

实验在高压釜中进行,反应物和产物处于同一封闭体系中。加热方式采用中频加热,实验过程采用微机自动控制。

储层岩石烘干粉碎至0.18mm,进行氯仿抽提,去除残留有机质。把岩石、油、水搅拌均匀的混合物(岩石、油、水的比例根据地下储层岩石的孔隙度和含水饱和度计算),加入到高压釜中压实(压实压力76.5MPa)并密封抽真空。模拟中液压机恒压2.5MPa,每个温度点恒温时间24h。砂岩与油水混合物(岩石200g、油17.313g、水17g)的模拟温度范围150℃~550℃,温度点间隔50℃,火成岩与油水混

合物(岩石 200 g、油 17.313 g、水 15 g)的模拟温度范围 350~600 °C,温度点间隔 50 °C。模拟实验每个恒温点结束后,冷却到室温计算气体体积(标准状态下)并取气样,在 HP6890 色谱仪上进行气组分分析,在 PRISM II 同位素质谱仪上进行有机烷烃气的碳同位素分析。残余样品继续升温模拟。每个温度点有机质的热演化成熟度参考同一模拟实验系统相同实验条件下煤岩演化的实测镜质体反射率(R_o)。

3 结果和讨论

3.1 模拟气体组成及产率的变化特征

砂岩及火成岩的油水混合物热模拟实验气体组成如表 1 所示。在 350 °C 以前,气体组成以非烃气为主,相对含量 96.36%~99.4%,烃气含量 0.6%~3.64%。非烃气体组成一般以氮气占优势,其次是氧气、氢气和二氧化碳气的含量相对较低,但在 350 °C 时氢气含量明显升高,相对含量 34.64%~43.33%,推测水提供了氢源^[7]。烃气组成以甲烷为主,随模拟温度增加甲烷相对含量呈减少趋势,重烃相对含量增加,其中在 300 °C 以前缺少丁烷以上组分。这部分烃气的来源,可能是原油溶解的天然气,在加热过程中产生蒸发的结果。

在 400 °C 以后,模拟气体组成基本以烃气为主,相对含量 36.63%~81.67%,一般大于 50%,随模拟温度增加出现由小→大→小的趋势。非烃气含量 18.32%~62.96%,变化趋势与烃气相反。烃气体组成一般以甲烷为主,相对含量随模拟温度增加而增大,600 °C 模拟温度点相对含量最高达 66.86%。乙烷以上重烃气相对含量随模拟温度增加呈减少的趋势,尤其是丙烷含量减小迅速,这种变化与赵孟军等(2001)见到的塔里木盆地原油裂解气的特征吻合。与一般干酪根或烃源岩的模拟实验不同的是^[8,9],本次实验中烃气组成中未见到烯烃类,且在较高的模拟温度点(如 550 °C 或 600 °C)有相当数量的重烃气。这一方面说明加水实验为化学反应提供了氢源,使模拟实验产物组成更接近地下真实气体,另一方面说明原油二次裂解生气过程中,甲烷气的来源既与重烃气(如丙烷)的分解有关,又在很大程度上依赖于原油重组的进一步裂解。非烃气组成一般以氢气和氮气为主,其次是二氧化碳气和氧气。其中氢气相对含量有随模拟温度增加而增大的趋势,反映原油碳原子在高温下发生缩聚,加氢作用降低。另外火成岩油水混合物热模拟气体中,相同模拟温度下氢气的相对含量明显高于砂岩油水混合物热模拟气体,推测后者的反应中氢气更多地参与了烃气的生成。

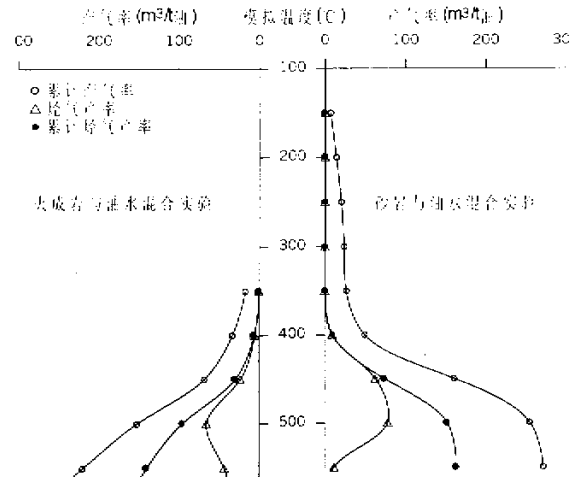


图 1 原油裂解产气率与模拟温度关系图

Fig. 1 The relationship between temperature and yield of gas product by oil pyrolysis

砂岩及火成岩的油水混合物热模拟实验气体产率与温度的关系如图 1 所示。从图中可以看出,气体产率的变化大致分为两个阶段。第一个阶段是模拟温度小于 350 °C 以前(对应的 R_o 小于 1.10%),累积产气率低,范围值 7.08~26.67 m³/t,随模拟温度增加呈缓慢增大趋势,累积烃气产率相对更低,范围值仅 0.11~0.58 m³/t,各温度点对应的烃气产率随温度增加呈减小的趋势,代表原油溶解的烃气热蒸发量不断减小,表明原油尚未发生裂解。第二个阶段是模拟温度大于 400 °C (对应的 R_o 大于 1.35%),累积产气率迅速增加,至 600 °C 达到 287.76 m³/t,累积烃气产率也呈明显增大趋势,反映原油开始裂解生气,至 600 °C 达到 171.85 m³/t,其中原油大量裂解的主要产烃气阶段是在 450 °C 以后(对应的 R_o 大于 1.84%),比烃源岩中有机质大量裂解生气的成熟度略偏高^[8],可能是原油的活化能较高的反映^[1]。

值得说明的是,砂岩的油水混合物与火成岩的油水混合物在 400 °C 以后的裂解生气过程明显不同,前者的裂解生气主要发生在 450 °C~500 °C 之间(对应的 R_o 1.84%~2.33%),生气窗范围小,对应的烃气产率大,500 °C 温度点对应的最大烃气产率达 78.67 m³/t,对应的累积烃气产率 153.09 m³/t;后者的裂解生气主要发生在 450 °C~600 °C 之间(对应的 R_o 1.84%~3.4%),生气窗范围大,对应的烃气产率小,500 °C 温度点对应的最大烃气产率为 66.11 m³/t,对应的累积烃气产率 96.31 m³/t。这种变化可能与粘土矿物的催化有关^[8,10],砂岩的油水混合物含有少量的粘土矿物,在原油的有水裂解中起到催化作用,使反映的温度范

表1 模拟实验气体组成分析数据表

Table 1 Analytical result of gas hydrocarbon products yielded during simulation experiment

样品	模拟 温度 /°C	实测 R_o /%	模拟气体组成/%		烃气相对组成/%					非烃气相对组成/%			
			总烃气	总非 烃气	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ ⁺	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂
砂 岩 油 水 混 合 物	150	0.49	1.5	98.5	76	20	4	0	0	10.13	15.16	70.81	3.64
	200	0.57	1.55	98.45	87.09	12.25	0.64	0	0	4.65	17.43	75.20	2.42
	250	0.62	0.67	99.33	59.70	17.91	22.38	0	0	9.26	17.39	68.62	4.59
	300	0.83	0.6	99.4	16.67	50.00	33.33	0	0	2.34	20.00	74.28	3.21
	350	1.10	3.08	96.91	39.28	18.18	24.03	14.61	3.89	34.64	5.60	35.27	23.96
	450	1.84	75.09	24.91	33.27	31.42	27.39	6.06	1.85	21.07	7.10	33.72	37.33
	500	2.33	81.67	18.32	45.61	26.16	15.77	8.63	3.82	28.77	6.77	38.32	24.73
火成 岩油 水混 合物	550	2.80	65.89	34.11	48.10	28.31	11.57	7.47	4.54	51.10	5.39	25.12	16.07
	350	1.10	3.29	96.36	42.55	12.16	14.59	13.68	17.02	43.33	3.20	48.75	4.67
	400	1.35	36.63	62.96	30.63	27.16	23.86	6.31	12.04	44.60	7.22	43.03	5.15
	450	1.84	67.66	32.1	32.29	29.49	25.20	9.93	3.09	61.25	4.61	29.07	5.08
	500	2.33	78.83	20.99	50.62	26.26	12.20	6.47	4.44	47.45	7.05	33.02	12.48
	550	2.80	64.78	35.11	55.76	25.53	8.86	4.63	5.22	61.92	4.70	19.60	13.76
	600	3.40	46.95	51.77	66.86	14.99	8.24	4.45	5.45	83.02	2.57	9.93	4.48

围小,产物的数量大,火成岩的油水混合物基本不含有粘土矿物,化学反应中缺少催化剂,因此反应的温度范围大,产物的数量小。

3.2 模拟烷烃气体的碳同位素特征

砂岩与火山岩的油水混合物热解模拟烃气组分碳同位素测定结果如表2所示。从表中可以看出,在实验温度较低时($<200^{\circ}\text{C}$),天然气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 较重,范围值 $-32.48\text{‰} \sim -32.83\text{‰}$,略低于原油饱和烃碳同位素。正如前文所述,这些烃气为原油的热蒸发气,不反映原油的裂解特征。模拟温度 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ 原油发生裂解,模拟气的组分碳同位素随模拟温度增加总体上呈逐渐变重的趋势,表现为 $\delta^{13}\text{C}_1$ 从 -50.86‰ 变为 -24.26‰ , $\delta^{13}\text{C}_2$ 从 -41.36‰ 变为 -19.42‰ , $\delta^{13}\text{C}_3$ 从 -37.87‰ 变为 -25.76‰ , $\delta^{13}\text{C}_4$ 从 -36.43‰ 变为 -27.32‰ 。由于模拟气各组分碳同位素随模拟温度增加变重的速率不同,使各温度点模拟气组分碳同位素系列分布表现出不同的特征, $400^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 裂解气的组分碳同位素分布呈正碳同位素系列,即 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$, $500\sim 550^{\circ}\text{C}$ 裂解气的组分碳同位素分布,丁烷碳同位素出现倒转,即 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$, 600°C 裂解气的组分碳同位素分布,丙烷和丁烷碳同位素出现倒转,即 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$,上述碳同位素系列分布的变化特征与一般烃源

岩生气的碳同位素演化规律吻合^[2,11]。

原油热模拟气与原油热蒸发气甲烷碳同位素比较结果,模拟温度在 500°C 以前,前者比后者的碳同位素轻 $4\text{‰} \sim 18\text{‰}$, 600°C 模拟温度点,前者比后者的碳同位素重 8‰ 左右,反映原油裂解气的碳同位素分馏作用明显。另外,把原油热模拟气与一般烃源岩生成的油型气碳同位素^[2]进行比较,也可以看出原油裂解气的碳同位素具有显著的分馏特征。如 $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ 模拟温度点原油初始裂解期(对应的 $R_o 1.3\% \sim 1.8\%$),模拟气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 范围值在 $-48.46\text{‰} \sim -50.86\text{‰}$ 之间,比相同成熟条件下油型气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值轻,在 600°C 模拟温度点原油裂解晚期(对应的 $R_o 3.4\%$),模拟气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -24‰ 左右,比相同成熟条件下油型气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值重。这种现象产生的可能原因有,一是原油从干酪根生成已存在碳同位素分馏^[12],二是实验研究的原油热模拟气近似于原油瞬时反应生成,因此碳同位素分馏相对显著。塔里木盆地原油裂解气相对于干酪根裂解气的甲烷碳同位素偏轻^[3],证实了本次模拟实验的碳同位素分馏趋势。

在相同模拟温度条件下,比较砂岩油水混合物与火山岩油水混合物的热模拟烃气组分碳同位素值可见, $450\sim 500^{\circ}\text{C}$ 模拟温度段,后者的组分碳同位素普遍比前者轻,相同组分碳同位素后者比前者一般小 1.2‰ 。

表 2 模拟烃气组分碳同位素分析数据表

Table 2 The carbon isotopic composition of gaseous hydrocarbon by oil pyrolysis

样品	模拟温度 /°C	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)			
		CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
砂岩油水 混合物	150	-32.83			
	200	-32.48			
	450	-48.46	-35.02	-31.44	-30.90
	500	-36.97	-29.61	-26.57	-28.00
	550	-39.61	-34.79	-25.66	-27.44
	400	-50.86	-41.36	-37.87	-36.43
火成岩油 水混合物	450	-48.53	-38.33	-34.48	-33.39
	500	-39.31	-30.86	-29.14	-32.21
	550	-24.03			
	600	-24.26	-19.42	-25.76	-27.32

~4.2‰,而 550°C 模拟温度点,后者的组分碳同位素明显大于前者。这种现象可结合图 1 的产气率得到进一步解释,砂岩油水混合物热解大量产气阶段(450~500°C),由于存在催化作用降低了化学反应的活化能,使化学键能相对较高的 ^{13}C — ^{12}C 或 ^{13}C — ^{13}C 发生大量断裂,形成的天然气碳同位素相对较重,而火山岩油水混合物不存在催化作用,化学键能相对较高的 ^{13}C — ^{12}C 或 ^{13}C — ^{13}C 发生大量断裂的机会较少,因此相同温度段天然气的产气率低且碳同位素相对较轻。而在高温裂解阶段(如 550°C),由于砂岩油水混合物原油仍以裂解加氢作用为主,而火山岩油水混合物则产生缩聚作用,造成碳同位素的分布与低温阶段相反。

4 结论

原油的模拟实验证实,储层中的原油一般在高—过成熟阶段(R_o 1.84%~3.4%)发生二次裂解大量向天然气转化,成为深层天然气的潜在气源。这类天然气的主要特征是烷烃组成中重烃含量高,碳同位素分馏明显。其中砂岩储层和火山岩储层中的原油裂解过程有一定差异,在天然气勘探中应区别对待。

致谢 本研究为中国石油天然气集团公司“九五”科技工程资助项目(编号 970206-02)

参考文献 (References)

- 1 John M Hunt. Petroleum geochemistry and geology[M]. Second edition New York: W. H. Freeman and Company, 1996. 185~238
- 2 戴金星. 天然气地质和地球化学论文集(卷一)[C]. 北京:石油工业出版社, 1998 [Dai Jinxing. Natural gas geology and geochemistry thesis (Volume 1)[C]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1998]
- 3 赵孟军. 塔里木发现和证实两种裂解气[J]. 天然气工业, 2001, 21

(1):35~38 [Zhao mengjun. Two pyrolytic gases found and proved in Tarlimu basin[J]. Natural Gas Industry 2001, 21(1):35~38]

- 4 陈世加. 塔中地区石炭系及部分奥陶系储层天然气的成因[J]. 天然气工业, 2001, 21(1):39~41 [Chen Shijia. Genesis of natural gas carboniferous and partial Ordovician reservoirs of Tazhong region[J]. Natural Gas Industry 2001, 21(1):39~41]
- 5 Schenk H J, et al. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part 1: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluvial-deltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis[J]. Org Geochem, 1997, 20(7/8):467~481
- 6 Pepper A S. Simple kinetic models of petroleum formation. Part 2: oil-gas cracking[J]. Mar Pet Geology, 1995, 12(3):321~340
- 7 Lewan M D. Experiments on the role of water in petroleum formation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(17):3691~3723
- 8 傅家谟, 秦匡宗主编. 干酪根地球化学[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995. 471~515 [Fu jiamuo and Qin kuangzong. Kerogen geochemistry [M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 1995. 471~515]
- 9 程克明. 烃源岩地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1995. 203~239 [Cheng Keming. Source rock geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1995. 203~239]
- 10 Huizinga B J, et al. The role of minerals in the thermal alteration of organic matter-3. generation of bitumen in laboratory experiments[J]. Org Geochem, 1987, 11(6):591~604
- 11 郑建京. 天然气碳同位素部分反序与乙烷碳同位素特征的模拟研究[J]. 沉积学报, 1999, 17(增刊):811~814 [Zheng Jianjing. Thermal simulation research of partial opposite sequence of carbon isotope and ethane carbon isotope of gases[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17(Suppl):811~814]
- 12 张大江. 我国不同地质时期沉积有机质中稳定碳同位素组成特征及其意义[J]. 科学通报, 1991, 36(4):302~305 [Zhang Dajiang. Character and significance of stable carbon isotopic composition in sedimentary organic matter at different geologic age in China[J]. Chinese Science Bulletin, 1991, 36(4):302~305]

Carbon Isotopic Composition and Yield of Gaseous Hydrocarbon by Oil Hydrous Pyrolysis in Rock Medium

FENG Zi-hui¹ CHI Yuan-lin¹ DU Hong-wen¹ HUO Qiu-li¹ HOU Du-jie²

1 (Exploration and Development Research Institute of Daqing Oilfield , Heilongjiang Daqing 163712)

2 (Jiangnan Petroleum Institute , Jiangzhon Hubei 434102)

Abstract Hydrous pyrolysis experiments of generating gas from the mixture of oil-water and reservoir rocks have been carried out in a closed system ,the samples are derived from deep layer of the Songliao basin. The results show that yield quantities of gaseous hydrocarbon is very small at temperature below 350°C ,which mainly derived from oil evaporation. When simulating temperature reaches 400°C ,large quantities of gas are generated from oil. With increasing of temperature the proportion of methane in the generated gas increases ,while the heavier components decrease particularly the propane. The range of temperature for gas largely generated from the mixture of oil - water sandstone is 450~500°C ,while the range from the mixture of oil-water and igneous rocks is 450~600°C . The quantities of gaseous hydrocarbon generated from both settings are similar and about 17m³/t oil at the end ,but the hydrocarbon yield is different at each temperature point. The maximal yield at 500°C is respectively 78.67m³/t oil and 66.11m³/t oil for the two experiments hydrolysis and catalysis may be an important influence on the composition and yield of the simulated gas. The experiment also shows that $\delta^{13}\text{C}$ values of the gas generated from the experiment at temperature between 400~450°C (R_o approximately 1.3%~1.8%) are relatively lower than that of gas derived from kerogen ,and $\delta^{13}\text{C}_1$ is -50.86‰~-48.43‰. When the temperature increases to 550~600°C (R_o approximately 2.8%~3.4%) , $\delta^{13}\text{C}$ of the gas becomes relatively higher than that of gas derived from kerogen ,and kerogen ,and $\delta^{13}\text{C}_1$ is -39.61‰~-24.26‰. This fact indicates that fractionation of carbon isotope of gas from the experiment is stronger than the gas directly derived from kerogen. The regular sequence of carbon isotope has been found at temperature between 400~450°C i. e. $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$. But partial opposite sequence of carbon isotope appeared at temperature above 500°C ,the sequence is $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$. Comparing the carbon isotopic composition between the mixture of oil-water and sandstone and the mixture of oil-water and igneous rocks ,the latter is lighter 1.2‰~4.2‰ than the former at the temperature of 400~450°C and heavier at the temperature above 550°C ,which show a different influence of catalysis in various medium. This result is useful for identifying the origin and maturation of nature gas for the deep layer of the Songliao basin.

Key words oils , simulation , experiment , gas composition , gas yield , carbon isotope , catalysis