

文章编号: 1000-0550(2002)03-0515-04

利用芳烃化合物预测生物降解原油的粘度^①

赵红静¹ 尹凡举² 张敏¹ 张春明¹ 梅博文¹

(¹江汉石油学院地球化学研究中心 湖北荆州 434102) (²中原油田博士后工作站 河南濮阳 475001)

摘要 利用薄层色谱—氢火焰离子检测和溶剂选择抽提—定量 GC/MS 分析技术,对辽河油田冷 43/37 断块区 21 个原油样品进行了粘度与饱和烃、芳烃化合物相关性研究。结果发现原油粘度随饱和烃族组成含量降低而升高,与芳烃族组成无关,但与萘、菲、二苯并噻吩系列芳烃化合物的绝对浓度及其在总芳烃中的百分含量关系密切。就不同粘度范围的原油,其芳烃化合物参数与粘度的相关性亦不尽相同。文中还初步建立了适应不同粘度范围的一系列粘度预测模型。

关键词 原油粘度 族组成 芳烃化合物 粘度预测模型

第一作者简介 赵红静 女 1973 年出生 硕士 油藏地球化学 地质微生物学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

原油的粘度关系到油田开发方案的设计、开发效益,故在钻柱测试和重复地层测试前预测原油的粘度尤其是稠油的粘度一直是开发家们关心的问题。地球化学家们在这方面也作过一定的工作:R. J. Closmann 和 R. D. Seba 试图用原油的分子量来预测原油粘度^[1];D. K. Baskin 和 R. W. Jones 利用原油中硫的含量和热解数据预测原油 API 重度值来确定原油密度并进而预测原油粘度^[2]。当原油发生生物降解作用后,原油的粘度与其所遭受的生物降解作用密切相关,McCaffrey 和 Henry 等正是从该方面入手,在研究加州科尔郡 Cymric 油田时,发现生物降解稠油的粘度与藿烷等饱和烃生物标志物分布密切相关,因此可用生物标志物参数预测生物降解稠油的粘度^[3]。

生物降解作用造成原油中的正构烷烃、支链烷烃、环烷烃、芳香烃等组分全部或部分消失^[4],重质组分相对富集^[5],使原油变重变稠。辽河油田重质稠油的形成主要与生物降解作用有关^[6]。原油中分子化合物抗降解能力有一定的排列顺序^[7]。芳香化合物及其烷基同系物遭受生物降解作用的难易程度与支链碳数有关,也与芳香化合物的环数有关^[8]。

利用芳香化合物区分海陆相原油^[9,10]、指示原油成熟度^[11]已有研究,但对芳香化合物与稠油粘度之间的关系则至今尚未见报道。本文旨在根据已知粘度的系列原油样品的芳烃组成特征,建立原油粘度预测模型,进而探讨利用芳烃化合物预测生物降解稠油粘度

的可能性。

2 地质背景

冷 43/37 断块区位于辽河断陷盆地西部凹陷的东部陡坡带上(图 1)。其主力油层为 S₁₊₂ 段次生超稠油油藏和 S₃ 段次生稠油油藏。稠油油藏形成的主要原因是原油的生物降解作用和水洗作用。

3 样品与实验

本文研究的 21 个原油样品主要来自辽河油田冷东断裂带冷 43/37 断块区。这些原油样品中既有正常原油,也有重质稠油。其粘度变化范围为 30~34 290 mP·S(50℃)。根据原油的粘度变化特征,可将研究区原油分为三种类型:Ⅰ、低粘度正常原油(V<200 mP·S);Ⅱ、中等粘度稠油(200<V<10 000 mP·S);Ⅲ、高粘度重质稠油(V>10 000 mP·S)。对这些样品进行了薄层色谱—氢火焰离子检测(TLC—FID)和溶剂选择抽提—定量 GC/MS 分析(SSE-QGC/MS)。TLC-FID 实验采用 MK—5 型 Iatroscan 棒色谱扫描仪, Iatrocorder TC-11 型记录仪和 Chromarod—SⅢ 型色谱棒。样品用二氯甲烷稀释至一定浓度后点样,然后依次在正己烷、甲苯和二氯甲烷、甲醇混合液中展开,最后上机检测^[12,13]。

溶剂选择抽提—定量 GC/MS 分析分以下几个步骤:1)对样品进行标准 TLC-FID 分析;2)根据结果计算出溶剂选择抽提所需要的样品量,要求抽提物浓度达到 10mg 抽提物/ml 溶剂左右;3)用异辛烷溶解;4)

① 中国石油天然气公司中青年创新基金(No. 00Z1304)资助

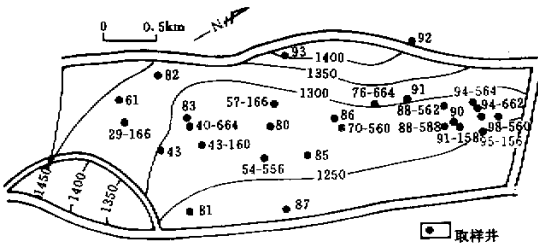


图 1 辽河油田冷 43/37 断块区取样井位图
Fig. 1 The location of oil samples in Leng43/37 blocks, Liaohe Oilfield

超声抽提,静置过夜,取上层清液,直接进行 GC/MS 分析。检测方式为多离子检测,采用加内标方式进行定量分析。所用溶剂为重蒸分析纯异辛烷,标样采用 5 α 雄甾烷。各组分用特征离子峰定量:内标:m/z 262;无环烷烃:m/z 85;烷基萘:m/z 128+142+156+178;烷基菲:m/z 178+192+206;烷基二苯并噻吩:m/z 184+198。

4 结果与讨论

4.1 原油族组成与粘度关系

TLC-FID 分析结果如图 2 所示,原油族组成中饱和烃含量与原油粘度的对数明显呈线性负相关,即原油粘度升高,饱和烃族组成降低。图 2 中芳烃族组成随原油粘度升高略有增加,但其相关系数太低,可认为这两者之间相关性不明显或没有相关性。据此可认为,当原油生物降解程度加大,粘度增加,使其饱和烃含量相应降低,但对芳烃总体含量无明显影响。

4.2 单个芳烃化合物含量与原油粘度关系

一般而言,生物降解作用对原油中芳烃化合物的组成有明显的影 响。图 3、图 4 展示了辽河油田冷 43/37 断块区原油中芳烃化合物的绝对浓度和原油粘度关系,整体而言,萘、菲系列化合物的绝对浓度与原油

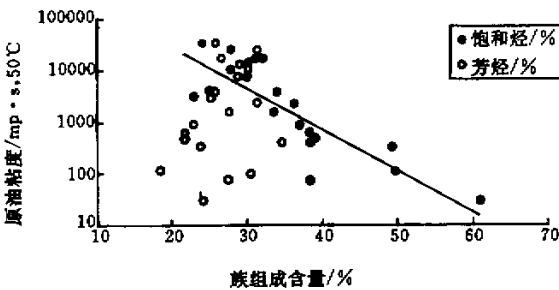


图 2 原油族组成与粘度关系

Fig.2 The relationship between oil bulk composition and viscosity

粘度成负相关关系。原油粘度越高,萘、甲基之间的相

萘、二甲基萘的绝对含量越低(图 3)。从图中还可以看出,随着芳环上支链碳数的增加,烷基萘化合物的绝对含量与原油粘度的相关性减弱。对于菲系列化合物的绝对浓度与原油粘度关系,可分为三段式:当原油粘度低于 200 mP·S 时,菲系列化合物绝对浓度与原油粘度的对数两者之间没有明显的相关性;当原油粘度介于 200~10 000 mP·S 时,两者表现出明显的负相关性,而当原油粘度大于 10 000 mP·S,两者表现出一定的正相关性(图 4)。二苯并噻吩系列化合物绝对浓度与粘度的相关性表现出与菲系列化合物相同的趋势,此不赘述。

研究表明,芳烃化合物在芳烃馏分中的相对含量与原油粘度也有一定的相关性,如图 5 所示。萘系列化合物在芳烃中的百分含量与原油粘度呈负相关性。菲和二苯并噻吩系列化合物占芳烃的百分含量的变化趋势与原油粘度的关系表现出相似的特征。其中,二苯并噻吩系列化合物在总芳烃中的含量与原油粘度的关系表现出明显的三段性。该三段性与二苯并噻吩化合物绝对浓度与原油粘度的相关性所表现出的三段性相似。菲系列化合物在总芳烃中的浓度的三段性较弱,萘系列最弱。总体而言,原油粘度越大,原油总芳

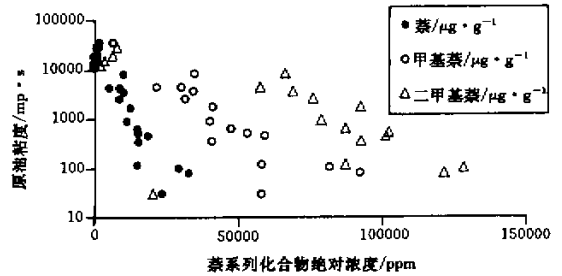


图 3 萘系列化合物绝对含量与原油粘度关系图

Fig.3 The absolute content of naphthalene vs. oil viscosity

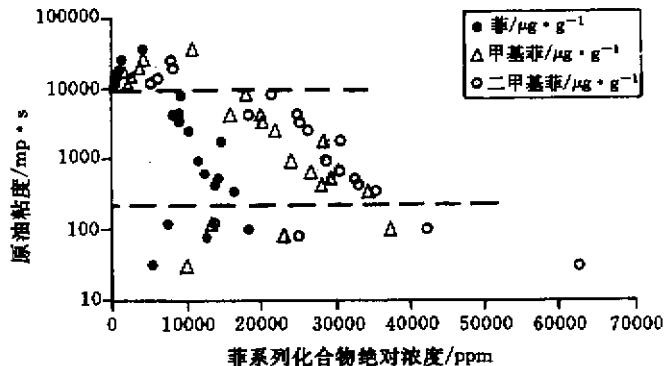


图 4 菲系列化合物绝对含量与原油粘度关系图

Fig.4 The absolute content of phenanthrene vs. oil viscosity

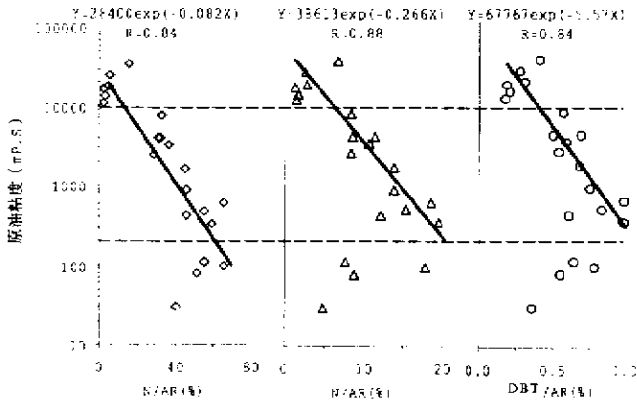


图 5 原油粘度与芳烃中萘、菲、二苯并噻吩系列化合物的含量相关关系图

Fig.5 The content of naphthalene, phenanthrene and dibenzothiophene in total aromatic compounds vs. oil viscosity

烃中萘、菲、二苯并噻吩系列化合物的含量越低。

芳烃化合物及其烷基同系物遭受生物降解作用的难易程度与芳环环数和支链碳数有关。芳环环数越多、支链上碳数越多,越不易降解。对于萘系列化合物 $\alpha\alpha$ 构型的烷基萘最抗降解,甲基菲中 β -甲基菲最抗降解^[8]。某些芳烃化合物相对含量与原油粘度的关系呈现出与芳烃化合物中二苯并噻吩系列化合物相对含量相似的相关性,如甲基菲参数(MPR = 9-MP/1-MP)和四甲基萘指数(TeMNR = 1,2,3,6-/1,3,5,7-TeMN)等。当原油粘度大于 10 000 mP·S 时,原油粘度与这些芳烃参数成正比,而且相关性颇佳。

4.3 原油粘度预测模型

根据以上研究成果,可利用上述饱和烃族组成、芳烃化合物与原油粘度的相关性对原油粘度进行反推回归,以便建立冷 43/37 断块区原油粘度预测模式(表

1)。不同的粘度范围的原油,适合使用不同的粘度预测模式。

从表 1 可得,饱和烃族组成粘度预测模型适用于所有粘度范围的原油;而萘、菲、二苯并噻吩在原油中的绝对浓度及芳烃化合物中萘、菲、二苯并噻吩系列化合物之百分含量的原油粘度预测模型,一般适用于生物降解油,即粘度范围在 200~10 000 mP·S 的原油;TeMNR 和 DBTR1 等芳烃参数的原油粘度预测模型更适于特稠油(粘度 >10 000 mP·S)。

4.4 稠油芳烃组成与稠油粘度的相关性机理研究

从以上研究可看出,当原油粘度高于 200 mP·S 时,原油粘度与芳烃化合物的含量相关性较好。研究区稠油形成的主要控制因素是生物降解作用。原油发生生物降解作用时,正构烷烃、类异戊二烯烃、环烷烃依次被消耗。芳烃化合物发生生物降解作用时也有一定的降解顺序,一般来说,芳香环越多,越抗降解;支链上碳数越多,该芳烃化合物越抗降解。伴随着生物降解作用,原油一般还发生水洗作用等次生作用。由于芳烃化合物极性一般都比烷烃化合物极性大,因此,芳烃化合物更易发生溶解作用,使其浓度降低。原油的生物降解作用和水洗作用使芳烃化合物浓度降低,从而使得原油中芳烃化合物的浓度随着原油粘度增大而降低。

5 结论

(1) 原油饱和烃族组成随原油粘度升高而降低,但芳烃族组成与原油粘度并无明显关系。

(2) 萘、菲、二苯并噻吩的绝对浓度和萘、菲、二苯并噻吩系列化合物在芳烃中的百分含量则与原油粘度成负相关性。在原油粘度大于 10 000 mP·S 时,四甲基萘指数(TeMNR)和二苯并噻吩指数(DBTR1)与

表 1 生物降解稠油粘度预测模型

Table 1 The models of oil viscosity predicting for biodegraded oils

化合物/参数	回归方程式	回归系数	适用粘度范围(mP·S)
饱和烃/%	$V = \exp(-0.185X) \times 1.29E06$	0.82	全部
菲/ $\times 10^{-6}$	$\text{Log}(V) = -0.000262 \times P + 10.152$	0.86	200~10 000
萘/ $\times 10^{-6}$	$\text{Log}(V) = -0.000185 \times N + 9.535$	0.84	200~10 000
二苯并噻吩/ $\times 10^{-6}$	$\text{Log}(V) = -0.004391 \times \text{DBT} + 10.741$	0.74	200~10 000
N/AR/%	$V = \exp(-0.082X) \times 28400$	0.84	200~10 000
P/AR/%	$V = \exp(-0.266X) \times 38613$	0.88	200~10 000
TeMNR	$V = 56056\text{TeMNR} + 271$	0.96	$V > 10000$
DBTR1	$V = -13537\text{DBTR1} + 42251$	0.90	$V > 10000$

方程式中 V 表示原油在 50℃ 的粘度(mP·S),X 代表表中第一列所列出的参数。N、P、DBT 分别代表萘、菲、二苯并噻吩系列化合物;TeMNR = 1,2,3,6-/1,3,5,7-四甲基萘;DBTR1 = 1-MDBT/DBT

原油粘度呈线性关系。

(3) 芳烃参数与原油粘度关系与粘度范围有关,不同的粘度范围,相关性不同。

(4) 根据原油粘度与芳烃相关性研究,可建立一系列适用于不同粘度范围的产出油和储集油粘度预测模型。这种预测模型对稠油油藏的开发评价具有重要价值。

(5) 原油的生物降解作用和水洗作用使得原油粘度越大,芳烃化合物浓度越低。

参考文献 (References)

- 1 Closmann R J, Seba R D. A correlation of viscosity and molecular weight [J]. The Journal of Canadian Petroleum Technology, 1990, 19(4): 115~116
- 2 Baskin D K, Jones R W. Prediction of oil gravity prior to drill-stem testing in Monterey Formation Reservoirs, Offshore California [J]. AAPG, 1993, 77(9):1479~1487
- 3 McCaffrey M A, Legre H A *et al.* Using biomarkers to improve heavy oil reservoir management: an example from the Cymric Field, Kern County, California [J]. AAPG, 1996, 80(6):898~913
- 4 Tissot B P, Welte D H 著. 徐永元, 徐灏, 赫石生等译. 石油的形成与分布 [M]. 北京:石油工业出版社, 第二版, 1984. 50~199. Tissot B P, Welte D H. Translated by Xu Yongyuan, Xu Lian, Hao Shisheng. Petroleum Generation and Distribution [M]. Beijing:Petroleum Industry Press 2nd Edition, 1984. 50~199
- 5 Philip R P 著. 傅家谟, 盛国英译. 化石燃料生物标志物——应用与谱图 [M]. 北京:科学出版社, 1987. 1~200. Philip R P. Translated by Fu Jiamo, Sheng Guoying. Fossil Fuel Biomarker-Application and Spectrum [M]. Beijing: Science Press, 1987. 1~200
- 6 卢松年, 陈义贤等. 生物降解作用与辽河“稠油”的形成 [J]. 石油学报, 1986, 7(3):1~9. Lu Songnian, Chen Yixian, *et al.* Biodegradation and Generation of Liaohe Heavy Oil [J]. Acta Petrolei Sinica, 1986, 7(3):1~9
- 7 Peters K E, Moldwan J M 著. 姜乃煌, 张水昌, 林永汉等译. 生物标记化合物指南——古代沉积物和石油中分子化石的阐释 [M]. 北京:石油工业出版社, 1995. 1~150. Peters K E, Moldwan J M. Translated by Jiang Naihuang, Zhang Shuichang, Lin Yonghan, *et al.* Biomarker Guide-Interpretation of Molecular Fossils in Ancient Sediment and Petroleum [M]. Beijing:Petroleum Industry Press, 1995. 1~150
- 8 Rowland S J, *et al.* Microbial degradation of aromatic compounds of crude oils: a comparison of laboratory and field observations [J]. Organic Geochemistry, 1986, 9(4):153~161
- 9 张敏, 张俊. 塔里木盆地原油噻吩类化合物的组成特征及地球化学意义 [J]. 沉积学报, 1999, 17(1):122~126. Zhang Min, Zhang Jun. Composition Characteristics and Geochemical Significance of Thiophene Type Compounds for Crude oils in Tarim Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17(1):122~126
- 10 孟仟祥, 吉利明. 松粉热降解芳烃生物标志物特征及其地球化学意义——残渣抽提物研究 [J]. 沉积学报, 1999, 17(增刊):827~831. Meng Qianxiang, Ji Liming. Distribution of Aromatic Hydrocarbons in Remain Extracts from Pinus Pollen Thermal Experiment [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17(Suppl):827~831
- 11 夏燕青, 孟仟祥. 苯并噻吩系列化合物的成因模拟及其地球化学意义 [J]. 沉积学报, 1999, 17(1):127~129. Xia Yanqing, Men Qianxiang. The Simulation of the Formation of Benzothiophene Series Compounds and Their Significance [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17(1):127~129
- 12 张敏, 方孝林. TLC-FID 分馏技术及其在储层地球化学中的应用 [J]. 国外地质勘探技术, 1995, 4:18~23. Zhang Min, Fang Xiaolin. TLC-FID Fraction Technique and their application in Reservoir Geochemistry [J]. Foreign Geological Exploration Technology, 1995, 4:18~23
- 13 王占生, 孙玮琳, 汪双清等. 原油组分 TLC-FID 棒色谱分析及初步应用 [J]. 石油与天然气地质, 1995, 16(3):222~226. Wang ZhanSheng, Sun Weilin, Wang Shuangqing, *et al.* Analysis of Crude Oil Composition by TLC-FID Chromatobar and Its Application [J]. Oil & Gas Geology, 1995, 16(3):222~226

Viscosity Prediction of Biodegraded Oils on Aromatic Compounds

ZHAO Hong-jing¹ YIN Fan-ju² ZHANG Min¹ ZHANG Chun-ming¹ MEI Bo-wen¹

(¹ Geochemistry Research Center of Jiangnan Petroleum University, Jingzhou, Hubei 434102)

(² Zhongyuan Oilfield, Puyang Henan 475001)

Abstract The relationship between viscosity and saturate, aromatic compounds of 21 oil samples in Leng43/37 blocks, Liaohe Oil Field was studied based on TLC-FID analysis and solvent selective extracting-quantitatively GC/MS analysis. Oil viscosity increases while saturate bulk composition decreases. Moreover, oil viscosity has close relationship with the absolute concentrate of naphthalene, phenanthrene and dibenzothiophene compounds and their percentage in aromatics rather than aromatic gross composition. The relationship between viscosity and aromatic compounds shows a changing trend with viscosity. A series of models were primarily constructed to predict the viscosity of biodegraded oil in this paper.

Key words viscosity, bulk composition, aromatic compounds, predicting model