

文章编号: 1000-0550(2012)06-1156-09

原油裂解成气动力学参数及其应用研究^①

李贤庆^{1,2} 仰云峰³ 田辉⁴ 肖贤明⁴ 黄孝波^{1,2} 王萌^{1,2} 杨朝世⁵

(1. 中国矿业大学煤炭资源与安全开采国家重点实验室 北京 100083; 2. 中国矿业大学地球科学与测绘工程学院 北京 100083;
3. 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;
4. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室 广州 510640;
5. 中国石油塔里木油田分公司勘探开发研究院 新疆库尔勒 841000)

摘要 采用黄金管限定体系,对塔里木盆地牙哈、哈得原油样品进行了热模拟实验,研究了原油样品热裂解生成气态烃的产率特征及其动力学参数。结果表明,牙哈、哈得原油样品裂解具有高的 C_{1-5} 产率(738.87 ml/g、598.98 ml/g)和 C_{2-5} 产率(256.85 ml/g、188.63 ml/g)。牙哈、哈得原油样品裂解成气动力学参数存在差异:牙哈原油样品裂解气甲烷、乙烷、丙烷生成的活化能范围分别为(66~83)×4.186 kJ/mol、(59~72)×4.186 kJ/mol、(59~65)×4.186 kJ/mol,频率因子各为 $2.07 \times 10^{16} s^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^{14} s^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^{14} s^{-1}$;哈得原油样品裂解气甲烷、乙烷、丙烷生成的活化能范围分别为(63~84)×4.186 kJ/mol、(57~63)×4.186 kJ/mol、(58~70)×4.186 kJ/mol,频率因子各为 $1.42 \times 10^{16} s^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^{14} s^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^{14} s^{-1}$ 。以塔东地区满东1气藏为例进行了动力学模拟应用研究,认为原油的大量裂解为满东1气藏提供了主要气源。

关键词 原油裂解 气态烃产率 动力学参数 热模拟实验 塔里木盆地

第一作者简介 李贤庆 男 1967年出生 博士(后) 教授 博士生导师 石油天然气地质学与有机地球化学
E-mail: Lixq@cumt.edu.cn

中图分类号 TE122 文献标识码 A

0 引言

原油裂解成气及其对天然气藏的贡献已引起国内外学者的广泛关注^[1-7],成为当前我国天然气地质研究与勘探开发的热点之一。塔里木、四川等盆地的油气勘探已证实,原油裂解气是天然气藏的一种成因类型,被认为是我国高一过成熟海相盆地中重要的气源^[8-9]。近些年来,生烃动力学研究受到重视,已成功应用于天然气的成因评价与成藏研究中,取得了良好的效果^[10-13]。原油裂解成气动力学就是根据化学反应动力学原理,采用实验室快速升温的热模拟方法,再现原油在不同地质条件下裂解生成气态烃的过程,为合理解释天然气藏的形成过程提供新的思路^[14-17]。本文采用限定体系下黄金管生烃动力学实验方法,对塔里木盆地不同原油样品进行裂解成气热模拟实验,获取原油裂解气态烃产率特征与动力学参数,并以塔东地区满东1气藏为实例,应用动力学参数进行地质条件下原油裂解成气动力学模拟研究,探讨满东1气藏天然气成因,旨在为原油裂解气藏的评

价与勘探提供依据。

1 样品和实验方法

1.1 研究样品

研究样品为采自塔里木盆地的牙哈原油和哈得原油,其基本地球化学特征见表1。牙哈原油样品采自牙哈5井5090.5~5101 m新近系油组,密度 $0.8059 g/cm^3$,黏度2.074 mPa·s,含蜡量14.6%,全油碳同位素-28.62‰,属于高蜡原油。哈得原油样品采自哈得4-87井石炭系5046~5048.5 m石炭纪 C_{III} 油组,密度 $0.8827 g/cm^3$,黏度12.46 mPa·s,含蜡量4.54%,全油碳同位素-32.68‰,属于低蜡原油。

1.2 实验方法

本次实验工作是在中国科学院有机地球化学国家重点实验室完成,使用黄金管—高压釜限定体系的生烃动力学实验装置,该装置吸收了美国Chevron石油公司与法国石油研究院两家之所长,为国际上流行的较为先进的实验装置,其实验原理及装置前人已作过介绍^[18,19]。它可以实现热解温度和压力的精确控

^①中央高校基本科研业务费专项(编号:2010YM01)、国家科技重大专项(编号:2011ZX05007-002)、有机地球化学国家重点实验室开放基金(编号:OGL-200808)、煤炭资源与安全开采国家重点实验室自主科研课题(编号:SKLCRSM10B04)的联合资助。
收稿日期:2010-12-30;收修改稿日期:2012-02-23

表1 原油样品的基本地球化学特征

Table 1 Geochemical characteristics of crude oil samples

样品	井号	深度(m)	密度(20℃)/(g/cm ³)	黏度(50℃)/(mPa·s)	含蜡量/(%)	δ ¹³ C/‰
牙哈原油	牙哈5	5090.5~5101.0	0.8059	2.074	14.6	-28.62
哈得原油	哈得4-87	5046.0~5048.5	0.8827	12.46	4.54	-32.68

制,温度误差小于1℃,压力误差小于0.1 MPa。其实验方法如下:

使用微量密封管技术,把原油样品(10~70 mg)置于黄金管内,反复充以高纯氦气密封。每个温度点设置2根黄金管,置于同一个高压釜内。高压釜置于同一热解炉中。采用压力并联方式,确保热解炉内每个高压釜的压力均保持一致(压力50 MPa)。用微电脑控制器进行控温,分别以2℃/h和20℃/h的升温速率从250℃升至600℃,依次在设定的不同温度点关闭该高压釜的压力,并取出相应的高压釜进行冷水淬灭,直到室温为止。

将从高压釜中取出的黄金管表面洗净,置于在线真空系统中,在封闭条件下用针扎破,让热解气体产物从黄金管中释放出来。扎破黄金管大约1 min后,打开进样阀门,使气体进入Agilent 6890N气相色谱进行成分分析。色谱升温程序:起始温度70℃,恒温6 min,再以15℃/min升至130℃,再以25℃/min升至180℃,恒温4 min。一次进样可完成气态烃C₁~C₅的分析,得到C₁~C₅各自的产率,分析误差小于0.05%。

2 原油裂解成气产率特征与动力学参数

2.1 原油裂解气态烃产率特征

牙哈原油、哈得原油样品在两种不同升温速率(20℃/h与2℃/h)条件下热裂解生成甲烷(C₁)、乙烷(C₂)、丙烷(C₃)、总气(C₁₋₅)的产率实测结果与动力学模拟计算结果,分别见图1、图2、图3和图4。通过分析,得出如下认识:

①无论牙哈原油,还是哈得原油样品,两者裂解生成C₁、C₁₋₅、C₂、C₃产率呈现一致的变化规律:随着热解温度升高,C₁、C₁₋₅产率均不断增大,C₂、C₃和C₂₋₅产率先增大而后逐渐减少,在450~500℃时C₂、C₃和C₂₋₅产率达到最大值。

②原油样品裂解生成高的C₁₋₅和C₁产率。以2℃/h升温速率为例,当热解温度升至600℃时,牙哈原油、哈得原油样品裂解生成C₁₋₅产率分别高达

738.87 ml/g、598.98 ml/g,C₁产率分别为729.50 ml/g、595.48 ml/g。

③原油样品能生成较大量的C₂、C₃和C₂₋₅。以2℃/h升温速率为例,牙哈原油样品裂解生成的C₂、C₃最大产率分别为144.07 ml/g、87.33 ml/g;哈得原油样品裂解生成的C₂、C₃最大产率分别为113.45 ml/g、66.93 ml/g。牙哈原油、哈得原油样品裂解生成的最大C₂₋₅产率分别为256.85 ml/g、188.63 ml/g,对应热解温度分别处在470~500℃、450~490℃范围内。

④升温速率对原油样品裂解生成的各气态烃产率有一定的影响。就同一原油样品而言,相同温度时2℃/h升温速率通常比20℃/h升温速率生成更多的C₁、C₁₋₅和C₂₋₅。

⑤原油C₂₋₅烃的二次裂解是甲烷的重要来源。以2℃/h升温速率为例,牙哈原油样品裂解生成的C₂₋₅产率达到最大值256.85 ml/g时,甲烷产率仅238.70 ml/g,该样品最大甲烷产率为729.50 ml/g;哈得原油样品裂解生成的C₂₋₅产率达到最大值188.63 ml/g时,甲烷产率仅140.07 ml/g,该样品最大甲烷产率为595.48 ml/g。显然,有相当大部分的甲烷来源于C₂₋₅烃的二次裂解。

值得指出的是,图1至图4中数据点为黄金管热模拟实验得到的气态烃产率数据,拟合线为依据动力学模型使用Kinetics软件模拟得到的拟合曲线。经拟合计算,牙哈、哈得原油样品裂解生成C₁、C₂、C₃、C₁₋₅产率的动力学计算结果与热模拟实验数据较为吻合。

2.2 原油裂解成气动力学参数

原油裂解成气动力学参数采用平行一级反应动力学模型,活化能服从离散分布,分别采取初次裂解模型与二次裂解模型进行模拟计算,具体计算方法参见文献[16,18]。应用美国Lawrence Livermore国家实验室的Kinetics专用软件,对牙哈原油、哈得原油样品裂解成气甲烷(C₁)、乙烷(C₂)、丙烷(C₃)、总气(C₁₋₅)进行了动力学参数模拟计算,获得相应的活化能分布和频率因子。值得注意的是,本次黄金管热模拟实验的最高热解温度为600℃,尚未达到甲烷生

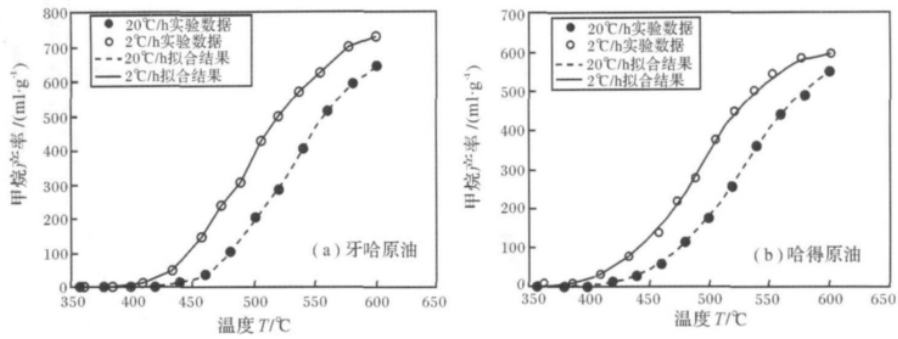


图1 牙哈原油和哈得原油裂解甲烷的实测产率与动力学模拟计算结果

Fig. 1 The measured yields and calculated modeling results of methane generation from Yaha and Hade crude oils

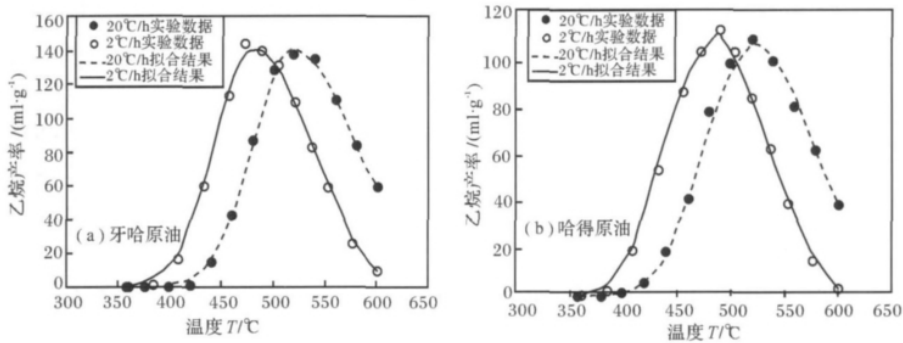


图2 牙哈原油和哈得原油裂解乙烷的实测产率与动力学模拟计算结果

Fig. 2 The measured yields and calculated modeling results of ethane generation and cracking from Yaha and Hade crude oils

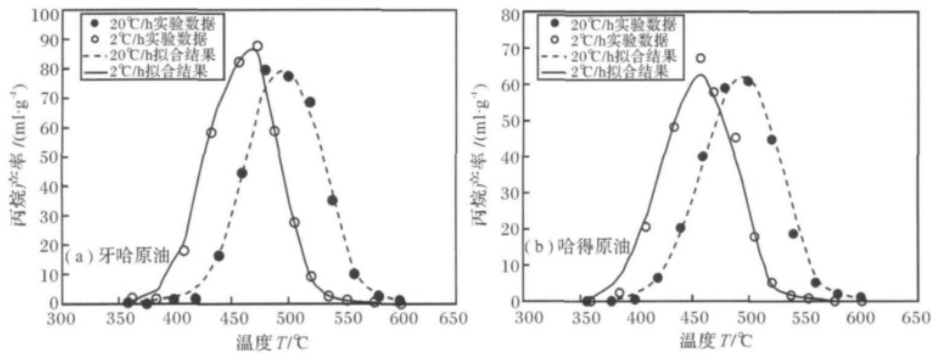


图3 牙哈原油和哈得原油裂解丙烷的实测产率与动力学模拟计算结果

Fig. 3 The measured yields and calculated modeling results of propane generation and cracking from Yaha and Hade crude oils

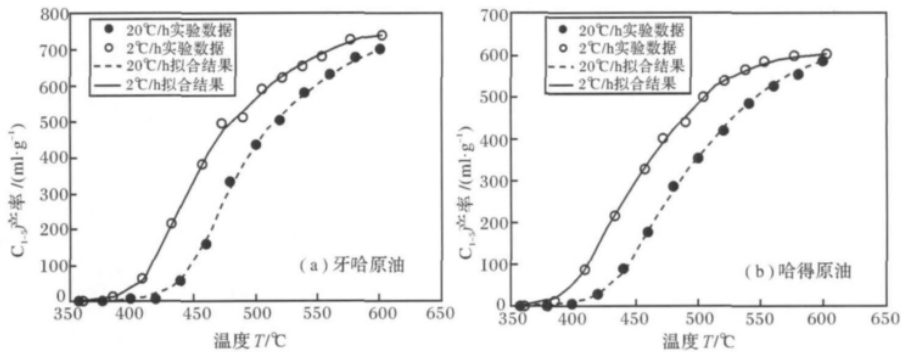


图4 牙哈原油和哈得原油裂解C₁₋₅的实测产率与动力学模拟计算结果

Fig. 4 The measured yields and calculated modeling results of C₁₋₅ generation and cracking from Yaha and Hade crude oils

成死限,在模拟计算时依甲烷产率的演化趋势需要虚拟几个高温点(不超过700℃),反复进行拟合计算,以达到甲烷生成平衡。乙烷、丙烷、丁烷的演化存在生成和裂解两个过程,模拟计算过程中给定一组生成与裂解动力学参数,同时模拟生成与裂解过程,直至与实验数据吻合。

2.2.1 甲烷生成动力学参数

图5列出了牙哈原油和哈得原油样品裂解甲烷生成动力学参数计算结果。牙哈原油和哈得原油样品裂解生成甲烷的活化能范围较宽,主频相同,频率因子接近。牙哈原油样品裂解甲烷生成的活化能分布范围为(66~83)×4.186 kJ/mol,主频在73×4.186 kJ/mol,主频占28.14%,频率因子为 $2.07 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ 。哈得原油样品裂解甲烷生成的活化能分布范围为(63~84)×4.186 kJ/mol,主频在73×4.186 kJ/mol,主频占25.01%,频率因子为 $1.42 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ 。

2.2.2 乙烷生成和裂解动力学参数

图6展示了牙哈原油和哈得原油裂解乙烷生成与裂解的动力学参数计算结果。牙哈原油和哈得原油样品乙烷生成与裂解的活化能范围较窄,主频接近。牙哈原油样品裂解乙烷生成的活化能分布范围为(59~72)×4.186 kJ/mol,主频在61×4.186 kJ/mol,主频占46.22%,频率因子为 $1.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$;乙烷裂解的活化能分布范围为(70~77)×4.186 kJ/mol,主频在74×4.186 kJ/mol,主频占33.86%,频率因子为 $1.0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 。哈得原油样品裂解乙烷生成的活化能分布范围为(57~63)×4.186 kJ/mol,主频在59×4.186 kJ/mol,主频占33.09%,频率因子为 $1.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$;乙烷裂解的活化能分布范围为(71~76)×

4.186 kJ/mol,主频在76×4.186 kJ/mol,主频占39.07%,频率因子为 $1.0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 。与甲烷生成动力学参数相比,乙烷生成的活化能分布范围较窄。

2.2.3 丙烷生成和裂解动力学参数

图7为牙哈原油和哈得原油样品裂解丙烷生成与裂解的动力学参数计算结果。牙哈原油样品裂解丙烷生成的活化能分布范围为(59~65)×4.186 kJ/mol,主频在59×4.186 kJ/mol,主频占71.13%,频率因子为 $1.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$;丙烷裂解的活化能分布范围为(63~76)×4.186 kJ/mol,主频在69×4.186 kJ/mol,主频占90.86%,频率因子为 $1.0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 。哈得原油样品裂解丙烷生成的活化能分布范围为(58~70)×4.186 kJ/mol,主频在58×4.186 kJ/mol,主频占52.78%,频率因子为 $1.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$;丙烷裂解的活化能分布范围为(68~75)×4.186 kJ/mol,主频在69×4.186 kJ/mol,主频占73.63%,频率因子为 $1.0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 。与乙烷生成与裂解的动力学参数相比较,丙烷生成与裂解的活化能分布范围更窄。

2.2.4 C₁₋₅生成动力学参数

图8为牙哈原油和哈得原油样品裂解C₁₋₅生成的动力学参数计算结果。牙哈原油和哈得原油样品C₁₋₅生成的活化能范围较宽,频率因子较为接近。牙哈原油裂解C₁₋₅生成的活化能分布范围为(66~88)×4.186 kJ/mol,主频在69×4.186 kJ/mol,主频占30.55%,频率因子为 $1.22 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ 。哈得原油裂解C₁₋₅生成的活化能分布范围为(63~84)×4.186 kJ/mol,主频在66×4.186 kJ/mol,主频占24.59%,频率因子为 $1.43 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ 。与甲烷生成的动力学参数相比较,C₁₋₅生成的活化能主频较低,频率因子略高。

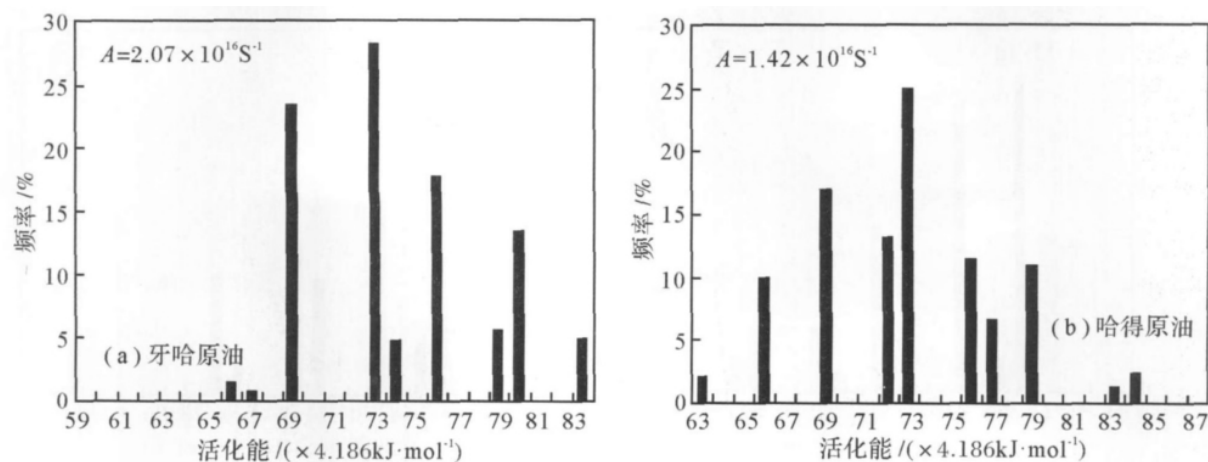


图5 牙哈原油和哈得原油裂解气甲烷生成动力学参数

Fig. 5 The kinetic parameters of methane generation from Yaha and Hade crude oils

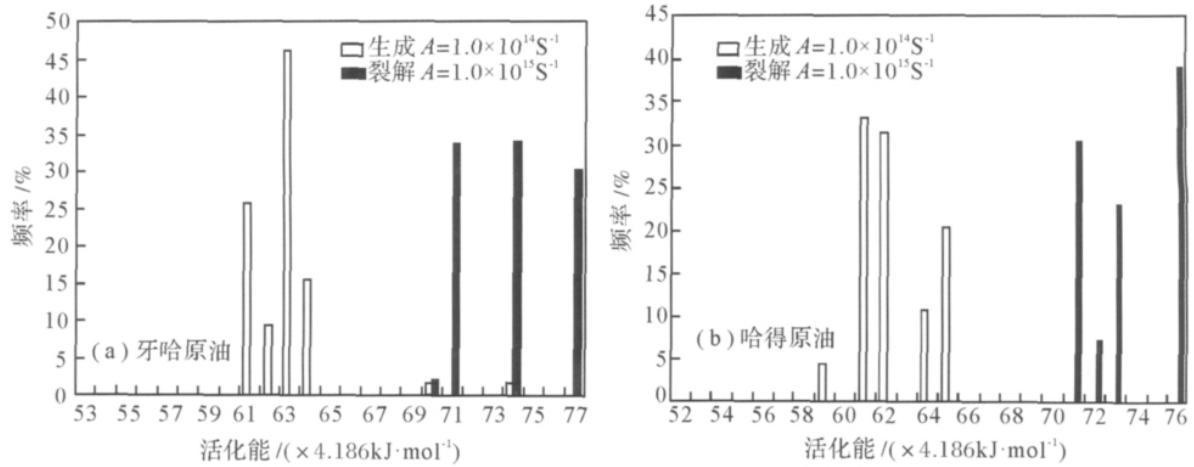


图6 牙哈原油和哈得原油裂解气乙烷生成与裂解的动力学参数

Fig. 6 The kinetic parameters of ethane generation and cracking from Yaha and Hade crude oils

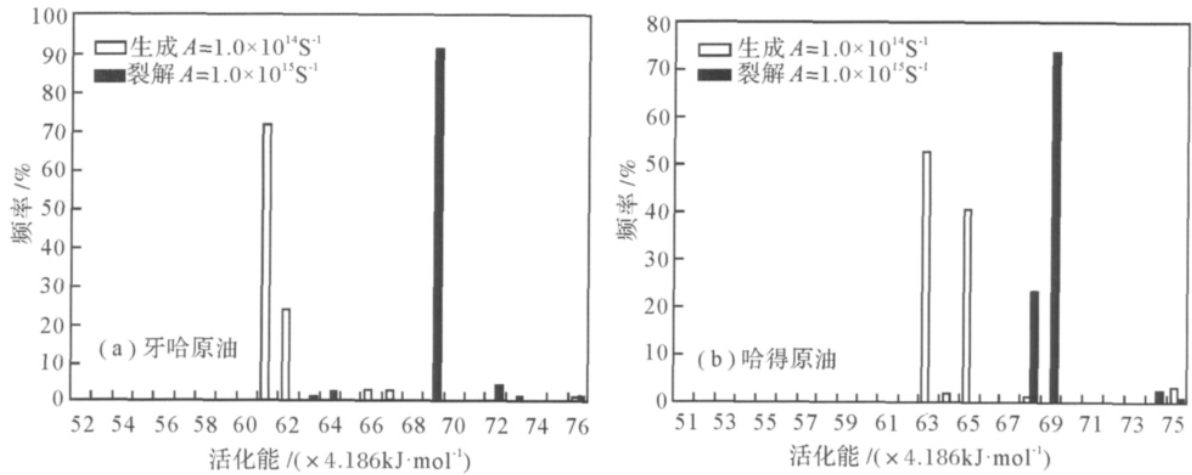


图7 牙哈原油和哈得原油裂解气丙烷生成与裂解的动力学参数

Fig. 7 The kinetic parameters of propane generation and cracking from Yaha and Hade crude oils

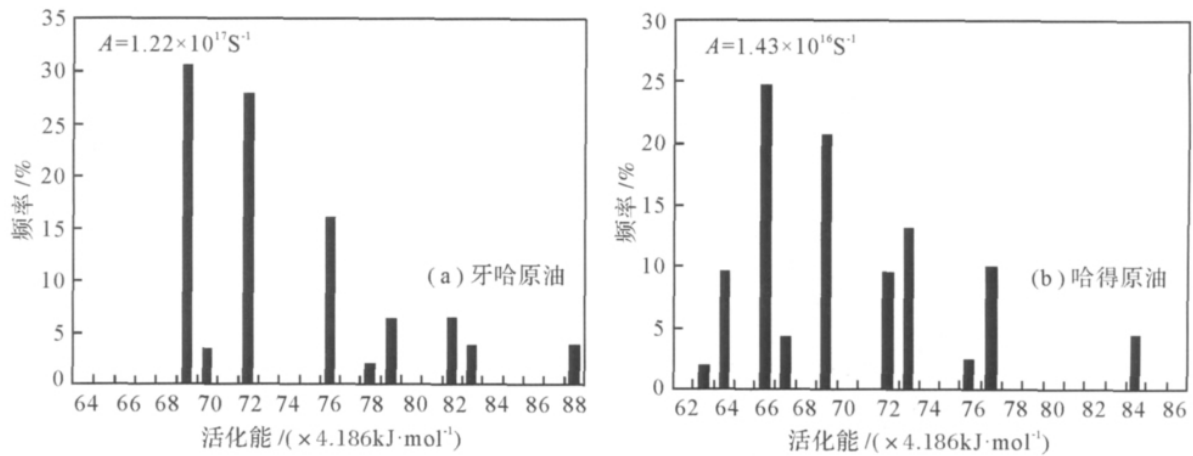


图8 牙哈原油和哈得原油裂解气C₁₋₅生成的动力学参数

Fig. 8 The kinetic parameters of C₁₋₅ generation from Yaha (left) and Hade (right) crude oils

表2 国外文献中原油裂解气生成动力学参数

Table 2 The kinetic parameters of gas generation of crude oil cracking in the literature

样品	裂解气体	活化能均值 E_a ($\times 4.186\text{kJ/mol}$)	频率因子 A (s^{-1})	文献来源
North Sea 原油	$C_1 - C_5$ 生成	67.1	1.10×10^{16}	Horsfield 等 ^[4]
Tualang 原油	$C_1 - C_5$ 生成	73.1	8.32×10^{17}	Schenk 等 ^[5]
Mahakam 原油	$C_1 - C_5$ 生成	72.6	5.70×10^{17}	Schenk 等 ^[5]
Tuscaloosa 原油	$C_1 - C_5$ 生成	68.0	2.67×10^{16}	Schenk 等 ^[5]
Smackover 原油	$C_1 - C_5$ 生成	68.0	2.67×10^{16}	Schenk 等 ^[5]
一般原油	$C_1 - C_5$ 生成	59.0	1.78×10^{14}	Waples ^[6]

由此可见,虽然牙哈原油与哈得原油性质不同(前者为高蜡油,后者为低蜡油),但它们裂解气生成与裂解的动力学参数存在差异。从 $C_1 - C_3$ 生成的动力学参数来看, C_1 生成的活化能主频大于 C_2 、 C_3 生成的活化能主频, C_2 生成的活化能主频又大于 C_3 生成的活化能主频。与国外文献报道的原油裂解气动力学参数(表2)相比,本文研究得到的 C_1 、 C_{1-5} 生成的活化能和频率因子与 Horsfield 等^[4]和 Schenk 等^[5]的 C_{1-4} 生成的活化能和频率因子相近,而 C_2 、 C_3 的生成与裂解的活化能和频率因子与田辉等^[16]所得到的活化能和频率因子也相似。Waples^[6]在分析了原油样品裂解生成气体的实验数据后,指出原油组成上的差异对于原油裂解速率只是一个次要的因素,至少在实验条件下是这样的,并认为就原油裂解成气动力学参数而言,频率因子介于 $1.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.0 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$

之间都是可以接受的,外推到地质条件下都会有较好的应用效果^[6]。

3 实际应用: 满东1气藏原油裂解成气动力学模拟

近年来,对塔里木盆地东部地区的油气勘探获得了突破,在满东1井志留系5555.19~5607.0m井段发现了工业性气流,日产天然气 $(2.9 \sim 5.65) \times 10^4 \text{ m}^3$ 。满东1井位于新疆尉犁县,构造位置在满加尔凹陷东部满东1号构造带上(图9)。国内学者对塔东地区油气成因及成藏作过一些研究^[20-22],但对满东1气藏天然气的成因和成藏过程存在争议。本次研究以满东1气藏为实例,进行了原油裂解成气动力学模拟研究,进一步探讨满东1气藏天然气的成因,以为塔东地区天然气评价与勘探提供依据。

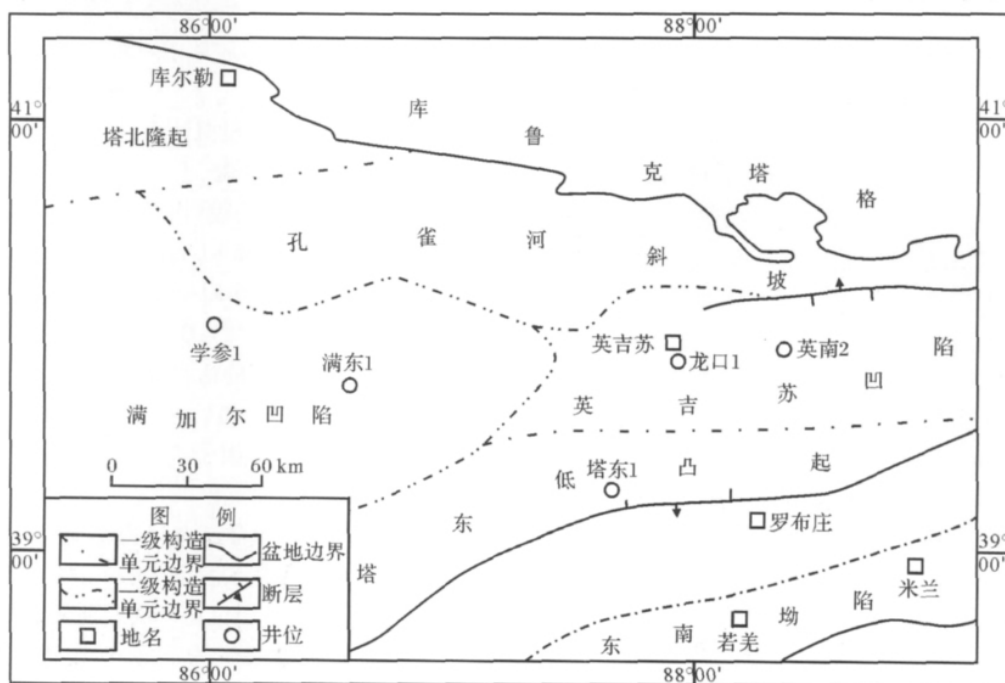


图9 塔里木盆地东部构造单元划分及满东1井位置图

Fig. 9 The division of tectonic units in the eastern part in Tarim Basin and the location of the Mandong 1 gas pool

天然气地球化学分析表明,满东1气藏志留系天然气甲烷含量64.97%,重烃14.33%,氮气20.39%,二氧化碳20.31%,干燥系数(C_1/C_{1-5})82%,属于湿气;天然气甲烷 $\delta^{13}C_1$ 为-38.18‰,乙烷 $\delta^{13}C_2$ 为-37.74‰,丙烷 $\delta^{13}C_3$ 为-33.69‰,丁烷 $\delta^{13}C_4$ 为-32.51‰,具有 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$ 的正序分布特征。初步分析表明,满东1气藏天然气属于海相腐泥型天然气,来源于寒武系一下奥陶统海相过成熟烃源岩,具有原油裂解气的特征。肖中尧等^[21]指出寒武系烃源岩生成的油在奥陶系和寒武系地层中形成古油藏。胡国艺等^[22]根据满东1井假定不同层位油藏原油裂解气生成特征和米兰1井炭沥青含量纵向变化特征,推断寒武系顶部至奥陶系底部可能是满东1井原油裂解气生成的主要层段。

应用生烃动力学方法评价油气藏成因所需参数是油气藏或烃源岩的受热历史,其涉及到三项相关地质参数,即埋藏史、古地表温度及古地温梯度。

满东1井的埋藏史为:从寒武纪到志留纪,为快速沉降阶段,沉积了近10 000 m厚的海相地层,其中中奥陶—上奥陶统地层厚度最大,将近5 000 m。晚三叠世到早侏罗世,为抬升剥蚀阶段,剥蚀厚度很小。中侏罗世到新近纪为再沉降阶段,以缓慢沉降为主。

满东地区古地表温度一般取15~20℃。该区的古地温梯度,本文采用张水昌等^[20]的研究结果,即平均地温梯度为:晚奥陶世—泥盆纪(O₃—D) 2.9℃/100 m,石炭纪—二叠纪(C—P) 3.1℃/100m,中生代(T—K) 2.8℃/100m,古近纪(E) 2.6℃/100m,新近纪(N) 2.2℃/100m,第四纪(Q) 2.0℃/100m。

本次研究对满东1气藏寒武系顶部、下奥陶统顶部和上奥陶统顶部进行了地质条件下的原油裂解成气动力学模拟。图10展示了满东1井不同层位原油裂解生气史模拟结果。可以看出,寒武系顶部原油在距今462 Ma开始明显裂解,到距今444 Ma转化率达到99%,原油大量裂解期为奥陶纪。下奥陶统顶部原油在距今446 Ma开始明显裂解,到距今414 Ma转化率达到99%,原油大量裂解期为志留纪。上奥陶统顶部原油在二叠纪之前基本没有发生原油裂解,之后原油有少量裂解,但至今转化率仅接近5%。由此可见,满东1气藏原油裂解气裂解速度快,大量生成时期早,主要在中奥陶世末—志留纪末,在短短的50 Ma内,原油大量裂解,为满东1气藏提供了主要气源。

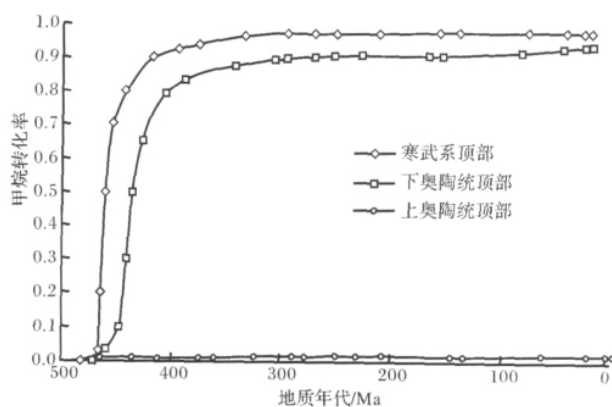


图10 满东1气藏不同层位原油裂解生气史模拟结果

Fig. 10 The modeling result of crude oil cracking gas generation history of different time in the Mandong 1 gas pool

4 结论

(1) 塔里木盆地原油样品裂解具有高的总气产率,牙哈原油、哈得原油样品裂解生成的总气产率分别高达738.87 ml/g、598.98 ml/g;并且它们也能生成大量的C₂₋₅烃,牙哈原油、哈得原油样品裂解生成的最大C₂₋₅产率分别为256.85 ml/g、188.63 ml/g。

(2) 牙哈原油、哈得原油样品裂解生成的C₁、C₁₋₅、C₂、C₃产率特征具有一致的变化规律,即随着热解温度升高,C₁、C₁₋₅产率均不断增大,C₂、C₃和C₂₋₅产率先增大而后逐渐减少,在450~500℃时C₂、C₃和C₂₋₅产率达到最大值。

(3) 通过动力学模拟计算,获得了牙哈原油和哈得原油样品裂解气甲烷、乙烷、丙烷的动力学参数。牙哈原油样品甲烷、乙烷、丙烷生成的活化能范围分别为(66~83)×4.186 kJ/mol、(59~72)×4.186 kJ/mol、(59~65)×4.186 kJ/mol,频率因子各为2.07×10¹⁶ s⁻¹、1.0×10¹⁴ s⁻¹、1.0×10¹⁴ s⁻¹;哈得原油样品甲烷、乙烷、丙烷生成的活化能范围分别为(63~84)×4.186 kJ/mol、(57~63)×4.186 kJ/mol、(58~70)×4.186 kJ/mol,频率因子各为1.42×10¹⁶ s⁻¹、1.0×10¹⁴ s⁻¹、1.0×10¹⁴ s⁻¹。

(4) 通过原油裂解成气动力学模拟,探讨了满东1气藏天然气的成因,认为满东1气藏天然气主要为原油裂解气,其生气层位在寒武系顶部至奥陶系底部之间,原油的大量裂解为满东1气藏提供了主要气源。

致谢 本次研究工作得到了中国科学院广州地

球化学研究所彭平安研究员、刘德汉研究员、申家贵高级工程师、刘大永副研究员, 中国石油勘探开发研究院梁狄刚教授、米敬奎教授、胡国艺高级工程师, 中国石油塔里木油田分公司王招明教授级高工、肖中尧高级工程师、卢玉红高级工程师等的大力支持和帮助, 在此一并表示真挚的谢意!

参考文献 (References)

- 赵孟军, 张水昌, 廖志勤, 等. 原油裂解气在天然气勘探中的意义 [J]. 石油勘探与开发, 2001, 28(4): 47-49 [Zhao Mengjun, Zhang Shuichang, Liao Zhiqin, *et al.* The cracking gas from crude oil and its significance in gas exploration [J]. Petroleum Exploration and Development, 2001, 28(4): 47-49]
- 赵文智, 王兆云, 张水昌, 等. 有机质“接力成气”模式的提出及其在勘探中的意义 [J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(2): 1-7 [Zhao Wenzhi, Wang Zhaoyun, Zhang Shuichang, *et al.* Successive generation of natural gas from organic materials and its significance in future exploration [J]. Petroleum Exploration and Development, 2005, 32(2): 1-7]
- 王兆云, 赵文智, 张水昌, 等. 深层海相天然气成因与塔里木盆地古生界油裂解气资源 [J]. 沉积学报, 2009, 27(1): 153-161 [Wang Zhaoyun, Zhao Wenzhi, Zhang Shuichang, *et al.* Origin of deep marine gas and oil cracking gas potential of Paleozoic source rocks in Tarim basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2009, 27(1): 153-161]
- Horsfield B, Schenk H J, Mills N, *et al.* An investigation on the in-reservoir conversion of oil to gas: compositional and kinetic finding from closed-system programmed-temperature pyrolysis [J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1-3): 191-204
- Schenk H J, Primio R D, Horsfield B. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part I: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis [J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(7-8): 467-481
- Waples D W. The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(3): 553-575
- Hill R J, Tang Y C, Kaplan I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34: 1651-1672
- 赵孟军, 卢双舫. 原油二次裂解气—天然气重要的生成途径 [J]. 地质论评, 2000, 46(6): 645-650 [Zhao Mengjun, Lu Shuangfang. Natural gas from secondary cracking of crude oil: An important pattern of gas generation [J]. Geological Review. 2000. 46(6): 645-650]
- 赵文智, 王兆云, 张水昌, 等. 油裂解生气是海相气源灶高效成气的重要途径 [J]. 科学通报, 2006, 51(5): 589-595 [Zhao Wenzhi, Wang Zhaoyun, Zhang Shuichang, *et al.* Oil cracking: An important way for highly efficient generation of gas from marine source rock kitchen [J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(5): 589-595]
- Behar F, Vandenbroucke M, Tang Y, *et al.* Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation [J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(5-6): 321-339
- Tang Y, Perry J K, Jenden P D, *et al.* Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(15): 2673-2687
- 李贤庆, 肖贤明, 米敬奎, 等. 塔里木盆地库车坳陷烃源岩生成甲烷的动力学参数及其应用 [J]. 地质学报, 2005, 79(1): 133-142 [Li Xianqing, Xiao Xianming, Mi Jingkui, *et al.* Kinetic parameters of methane generated from source rocks and its application in the Kuqa depression of the Tarim Basin [J]. Acta Geological Sinica, 2005, 79(1): 133-142]
- 张海祖, 耿安松, 熊永强, 等. 天然气生成动力学模拟及其地质应用 [J]. 天然气工业, 2006, 26(2): 19-22 [Zhang Haizu, Geng Ansong, Xiong Yongqiang, *et al.* Kinetic simulation of natural generation and its geological application [J]. Natural Gas Industry, 2006, 26(2): 19-22]
- Tang Y, Huang Y S, Ellis G S, *et al.* A kinetic model for thermally induced hydrogen and carbon isotope fractionation of individual n-alkanes in crude oil [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(18): 4505-4520
- Wang Y P, Zhang S C, Wang F Y, *et al.* Thermal cracking history by laboratory kinetic simulation of Paleozoic oil in eastern Tarim Basin, NW China: implications for the occurrence of residual oil reservoirs [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(12): 1803-1815
- 田辉, 王招明, 肖中尧, 等. 原油裂解成气动力学模拟及意义 [J]. 科学通报, 2006, 51(15): 1821-1827 [Tian Hui, Wang Zhaoming, Xiao Zhongyao, *et al.* Oil cracking to gases: Kinetic modelling and geological significance [J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(15): 1821-1827]
- 董鹏, 李贤庆, 仰云峰, 等. 原油裂解气动力学研究进展 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2009, 28(2): 201-208 [Dong Peng, Li Xianqing, Yang Yunfeng, *et al.* The advancement of kinetic study on crude oil-cracking gas [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2009, 28(2): 201-208]
- 刘金钟, 唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例 [J]. 科学通报, 1998, 43(11): 1187-1191 [Liu Jinzhong, Tang Yongchun. A case of methane production prediction using experiment on hydrocarbon generation of kerogen [J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(22): 1908-1912]
- 熊永强, 耿安松, 王云鹏, 等. 干酪根二次生烃动力学模拟实验研究 [J]. 中国科学: D 辑, 2001, 31(4): 315-320 [Xiong Yongqiang, Geng Ansong, Wang Yunpeng, *et al.* Kinetic simulating experiment on the secondary hydrocarbon generation of kerogen [J]. Science in China: Series D, 2002, 45(1): 13-20]
- 张水昌, 梁狄刚, 张宝民, 等. 塔里木盆地海相油气的生成 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2004: 19-201 [Zhang Shuichang, Liang Digang, Zhang Baomin, *et al.* The Formation of Marine Oil and Gas, Tarim Basin [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2004: 19-201]
- 肖中尧, 卢玉红, 吴懿, 等. 塔里木东部满东 1 井志留系天然气成因与成藏期初步分析 [J]. 地质科学, 2005, 40(2): 262-273 [Xiao

Zhongyao, Lu Yuhong, Wu Yi, *et al.* A preliminary study on natural gas genesis and pool-forming period in the Silurian of Well Mandong 1, east Tarim Basin [J]. Chinese Journal of Geology, 2005, 40(2): 262-273]

22 胡国艺,李谨,崔会英,等. 塔东地区天然气生成地质模式及其封

盖条件评价[J]. 中国科学: D 辑 2008 38(增刊 II): 87-93 [Hu Guoyi, Li Jin, Cui Huiying, *et al.* The generation and its sealing condition of natural gas in the Tadong area[J]. Science in China: Series D, 2009, 52(Suppl. II): 96-105]

Study on Kinetic Parameters of Crude Oil Cracking Gas and Its Application

LI Xian-qing^{1 2} YANG Yun-feng³ TIAN Hui⁴ XIAO Xian-ming⁴
HUANG Xiao-bo^{1 2} WANG Meng^{1 2} YANG Chao-shi⁵

(1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology, Beijing 100083;

2. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083;

3. Wuxi Institute of Petroleum Geology, Petroleum Exploration and Production Research Institute, Sinopec, Wuxi, Jiangsu 214151;

4. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640;

5. Research Institute of Exploration and Development, Tarim Oilfield Company, PetroChina, Korla, Xinjiang 841000)

Abstract: The thermal simulation experiment of Yaha and Hade crude oil samples in Tarim Basin was carried out, by using the gold tube confined system. The yield characteristics and kinetic parameters of cracking gases from Yaha and Hade oil samples were studied. The results demonstrate that the Yaha and Hade oil samples have high total gas yields (738.87 ml/g, 598.98 ml/g) and C₂₋₅ yields (256.85 ml/g, 188.63 ml/g). Differences are existed in the kinetic parameters of cracking gases in the Yaha and Hade oils. The activation energy distributions of methane, ethane and propane generated from the Yaha oil sample are in the range of (66 ~ 83) × 4.186 kJ/mol, (59 ~ 72) × 4.186 kJ/mol, and (59 ~ 65) × 4.186 kJ/mol. Their frequency factors from the Yaha oil sample are 2.07 × 10¹⁶ s⁻¹, 1.0 × 10¹⁴ s⁻¹, and 1.0 × 10¹⁴ s⁻¹, respectively. The activation energy distributions of methane, ethane and propane from the Hade oil sample are in the range of (63 ~ 84) × 4.186 kJ/mol, (57 ~ 63) × 4.186 kJ/mol, and (58 ~ 70) × 4.186 kJ/mol. Their frequency factors from the Hade oil sample are 1.42 × 10¹⁶ s⁻¹, 1.0 × 10¹⁴ s⁻¹, and 1.0 × 10¹⁴ s⁻¹, respectively. The Mandong 1 gas pool in the eastern Tarim Basin was taken as an example and its kinetic modeling of gas generation was studied. It is suggested that gas source of the Mandong 1 gas pool was resulted from a large number of crude oil cracking.

Key words: crude oil cracking; gaseous hydrocarbon yield; kinetic parameter; thermal simulation experiment; Tarim Basin