

我国不同原油裂解成气动力学研究

王民¹, 黄靖轩¹, 卢双舫¹, 王永兴^{1,2}, 薛海涛¹,
李吉君¹, 杨金秀¹, 张亮³, 张宏⁴

(1 中国石油大学(华东)非常规油气与新能源研究院; 2 中国石油集团东方地球物理勘探有限责任公司)

(3 辽宁石油化工大学石油天然气工程学院; 4 邢台燃气有限责任公司)

摘要 提供了我国海相、湖相原油的黄金管裂解成气热模拟实验数据和裂解成气的动力学参数。对比分析典型样品裂解生气特征、升温速率与温度对原油裂解成气的影响表明:我国海相、湖相原油裂解成气门限温度、消亡温度差异不大,但与国外样品差异明显;源内和源外原油裂解成气过程差别明显,源内原油热稳定性弱于源外原油热稳定性,在油裂解气评价中应该考虑排烃效率的影响;温度是原油裂解的主要控制因素,温度高于 180℃时,原油裂解过程主要在 10Ma 内完成,且液态烃消亡温度要高于 200℃。本次研究的实验结果、动力学参数及相关结论可供盆地模拟和油藏勘探工作采用和借鉴。

关键词 海相原油; 湖相原油; 动力学参数; 生气门限; 消亡温度

中图分类号: TE122.1*13

文献标识码: A

天然气可分为有机成因气和无机成因气,自然界产出的天然气以有机成因气为主。根据热演化阶段可将有机成因气分为生物成因气、生物—热催化过渡带气、热解气和裂解气(原油裂解气或二次裂解气),其中热解气源于干酪根及焦沥青大分子的热裂解,也称为初次裂解气。I、II型有机质的原油裂解气或二次裂解气对天然气藏的贡献巨大,已引起国内外学者的广泛关注^[1-3],原油裂解气作为我国西部塔里木、四川盆地大中型气田的主要气源已得到广泛认同^[4-7]。

目前的研究主要集中在原油裂解机理^[8-14]、初次裂解气与二次裂解气判识^[15-16]、原油裂解气成藏过程及资源潜力^[15,13,17]。生烃动力学法是一种行之有效的评价油气生成量的方法,这种方法的关键参数之一是生烃动力学参数,获取动力学参数的基本方法是开展有机质生烃热模拟实验。对于原油裂解气热模拟实验,比较流行的是采用密闭体系黄金管实验装置^[2,5,8-19]。然而由于这种实验周期长、费用高及国内拥有此实验装置的单位有限,许多油田并没有开

展过,不具备获取二次裂解气动力学参数的条件,故在原油裂解气资源评价(存在原油裂解气的区块)方面往往选取国外油样成气实验数据^[6,20],从而忽略了样品之间性质的差异^[21]。

本文选取我国海相、陆相/湖相原油,开展密闭体系黄金管高压热模拟实验,以比较不同原油生气产物、成气动力学参数特征,并进一步与国际上流行的盆地模拟软件(PetroMod)中采用的二次裂解气动力学参数对比分析,旨在提供基于我国原油的裂解气动力学参数,并为含油气盆地模拟提供基础数据。

1 样品与实验

在原油代表性样品的选取上,综合考虑我国目前西部盆地产出的海相原油、东部盆地的湖相原油和一些来源于煤系烃源岩的轻质油,文中选取了如下3个样品:海相原油取自塔里木盆地三叠系储层原油(位于轮南57井区),烃源岩为奥陶系,密度0.762g/cm³,含蜡量5.3%,含硫量0.7%^[22],饱和烃65.23%,芳香烃23.27%,非烃7.00%,沥青质5.50%(轮南57-H5井),

收稿日期: 2016-05-16; 改回日期: 2016-10-09

本文受黑龙江省普通高等院校新世纪优秀人才培养计划“泥页岩油气资源潜力评价方法研究”(编号:1252-NCET-012)、国家自然科学基金“致密砂岩微-纳米孔喉体系中油赋存特征和可动性研究”(编号:41672116)、中央高校基本科研业务费专项资金“致密油赋存特征及可动性研究”(编号:17CX05012)、山东省优秀中青年科学家科研奖励基金“页岩油气开发对环境及水资源的影响研究”(编号:BS2014HZ001)共同资助

王民: 1981年生,教授,主要从事常规和非常规油气地球化学研究。通讯地址: 266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号; E-mail: wangm@upc.edu.cn 或 quickking@163.com;

原油组成特征与Tian Hui等^[23]2010年报道数据相似);湖相原油取自渤海湾盆地沙河街组咸化烃源岩原油(位于黄骅坳陷歧口凹陷,大港油田滨海28井4328.9~4338.9m,主峰碳 nC_{19} ,OEP为1.06)和松辽盆地煤系烃源岩轻质油(位于古龙凹陷,密度 0.821 g/cm^3 ,饱和烃90%,芳香烃6.6%,非烃2.1%,沥青质1.3%)。尽管不同盆地、不同来源、不同成熟度原油的分子组成有一定的差异,但文中所选用的样品均来自我国的含油气盆地,相比采用国外原油样品的动力学参数进行盆地模拟工作,本次样品的选用仍具有一定的代表性。

热模拟采用国际上比较流行的密闭体系热模拟实验——黄金管高压热模拟,它的突出优点是利用金管良好的可塑性来对实验压力进行灵活设置和调控,而所施加的压力正是研究所需的流体压力。在压力60MPa、升温速率 $20\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ 条件下,将系统从 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。在某一目标准温度点时关闭某一个高压釜连接的截止阀,将该高压釜从恒温箱中取出,待冷却后取出金管。将金管置于特制的气体收集、定量系统中进行精确计量,并用HP6890气相色谱仪进行GC分析。金管用液氮冷冻后,迅速剪开放入溶剂内,用超

声震荡5分钟,保证轻烃完全没有损失,实现对残留油的定量。详细的实验装置和实验条件见文献[5,24]。

由烃气体积和样品量可得各实验点单位重量样品的产气量,极限产气率一般根据实验数据进行外延法获得。各实验点产气率与极限产气率的比值即为各点的成气转化率,由此可得成气转化率—受热温度关系曲线,便于标定油裂解成气的化学动力学模型。

2 实验结果

从 $20\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ 和 $2\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ 的升温速率热模拟油裂解生气的实验结果看出,无论是甲烷、乙烷、丙烷还是烃气总量,煤系烃源岩轻质油的产气率高于海相原油产气率,而湖相原油产气率最低,其中,轻质油产气率约 800 ml/g ,海相原油产气率达 700 ml/g 左右,湖相原油产气率约为 630 ml/g (图1,表1)。轻质油产气率较高主要是因为其烷烃分子较小(以 C_6-C_{13} 为多),裂解为小分子气态烃的潜力大,而湖相原油产气率低于海相原油则是因为湖相原油多高蜡,导致产气率相对较低。

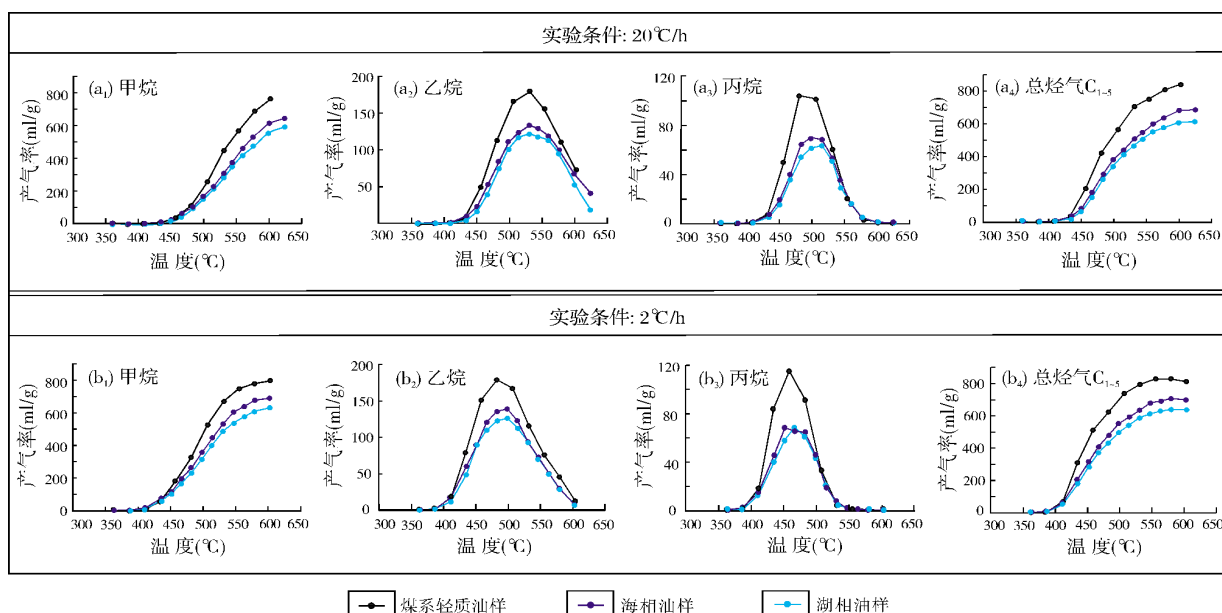


图1 三种原油黄金管热裂解实验气态烃类产率图

随着热模拟温度的增加,不同类型的原油裂解天然气干燥系数(C_1/C_{1-5})呈现出先降低、后升高的现象(无论是 $20\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ 还是 $2\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ 的升温速率,轻质油裂解曲线降低幅度最为明显)(图2),先降低的

原因是液态烃优先裂解为较大分子的气态烃,而随着温度的进一步升高(热演化程度的增加),大分子气态烃进一步裂解为甲烷,使得干燥系数逐渐变大。

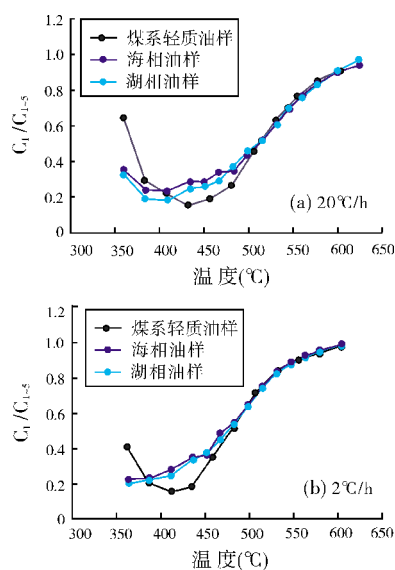


图 2 三种原油裂解过程中干燥系数与温度的关系

3 原油裂解生气动力学模型与参数

业已报道的描述有机质成烃的化学动力学模型有:①总包反应;②串联反应;③平行反应;④连串反应等多种反应速率模型,并且每一种模型又可分为若干亚型^[25]。本文选择具有比较广泛代表性的平行一级反应速率模型来描述原油裂解成气过程,模型为:

$$XOG = \sum_{i=1}^{NOG} (XOG_{i0} (1 - \exp(-\int_{T_0}^T \frac{AOG_i}{D} \cdot \exp(-\frac{EOG_i}{RT}) dT))) \quad (1)$$

式中: XOG 为所有 NOG 个平行反应的总生气量; NOG 为平行一级反应数; XOG_{i0} 、 AOG_i 、 EOG_i ($i=1, 2, \dots, NOG$) 分别为对应每一反应的油裂解成气的原始潜量、指前因子和每个反应的活化能; R 为气体常数 ($8.31447 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$); T 为绝对温度 (K), D 为升温速率。具体的标定方法见文献^[24, 26]。

表 1 原油黄金管热裂解生气实验数据表

温度 (°C)	煤系轻质油产气率(ml/g)(升温速率 20°C/h)												
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	H ₂	CO ₂	C ₁₋₅	C ₁ /C ₁₋₅
359.4	0.13	0.01	0	0.01	0	0	0.01	0	0.02	0.04	0.08	0.20	0.65
384.0	0.30	0.11	0.01	0.14	0.04	0.03	0.16	0.04	0.19	0.16	0.18	1.03	0.29
408.0	0.93	0.89	0.04	0.90	0.27	0.13	0.58	0.11	0.39	0.41	0.33	4.24	0.22
432.2	4.67	7.74	0.10	7.77	0.95	0.64	5.25	0.76	3.23	1.03	0.20	31.10	0.15
457.0	39.31	50.98	0.20	50.34	1.76	6.03	34.41	5.70	17.82	2.00	0.35	206.54	0.19
481.0	112.15	113.12	0.28	104.39	2.08	17.19	52.62	7.95	14.26	2.59	0.25	424.05	0.26
506.4	261.20	165.97	0.47	101.78	1.91	16.21	16.07	1.78	1.73	4.35	0.44	567.12	0.46
531.7	452.04	179.93	0.69	60.99	1.70	6.68	3.47	0.68	0.74	6.47	0.22	706.92	0.64
553.8	571.53	155.80	0.67	20.77	0.98	1.15	1.54	0.16	0.25	6.77	0.58	752.85	0.76
578.3	692.16	110.74	0.36	3.52	0.23	0.09	0.35	0.02	0.03	10.82	0.66	807.51	0.86
602.6	768.15	71.50	0.29	1.43	0.10	0.02	0.12	0	0.01	15.96	0.83	841.63	0.91
温度 (°C)	煤系轻质油产气率(ml/g)(升温速率 2°C/h)												
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	H ₂	CO ₂	C ₁₋₅	C ₁ /C ₁₋₅
361.8	0.20	0.09	0	0.05	0.02	0.01	0.02	0	0.10	0.11	0.12	0.50	0.41
386.0	0.58	0.79	0.01	0.66	0.10	0.07	0.35	0.05	0.19	0.24	0.21	2.80	0.21
412.0	11.21	18.33	0.06	18.41	0.63	1.94	12.25	2.01	6.85	0.90	0.54	71.70	0.16
434.4	57.61	79.51	0.10	84.04	0.97	13.04	49.64	8.08	18.93	1.23	0.17	311.92	0.18
458.6	181.83	151.99	0.17	115.40	1.04	20.15	33.57	3.71	4.23	2.34	0.31	512.09	0.36
482.8	329.18	179.08	0.26	91.57	1.01	15.05	6.77	1.03	1.07	3.26	0.41	625.02	0.53
507.3	531.63	167.40	0.35	33.89	0.76	2.76	2.10	0.29	0.42	4.30	0.51	739.59	0.72
531.8	672.82	116.61	0.19	4.60	0.19	0.15	0.41	0.02	0.04	7.31	0.50	795.03	0.85
555.5	750.78	76.01	0.14	1.54	0.07	0.03	0.13	0	0	10.02	0.66	828.70	0.91
579.4	780.92	46.33	0.30	0.76	0.05	0.02	0.03	0	0	11.23	0.78	828.41	0.94
603.5	797.42	13.30	0.16	0.23	0	0.01	0.01	0	0	17.78	1.17	811.14	0.98

续 表

温度 (°C)	湖相油产气率(ml/g)(升温速率 20°C/h)												
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	H ₂	CO ₂	C ₁₋₅	C ₁ /C ₁₋₅
360.3	0.57	0.18	0	0.69	0	0.01	0.06	0.09	0.18	0.34	0.15	1.77	0.32
385.1	0.21	0.12	0.01	0.26	0.01	0.07	0.14	0.26	0.02	0.46	0.18	1.09	0.19
409.9	0.76	0.58	0.02	0.97	0.13	0.32	0.80	0.43	0.24	0.48	0.21	4.25	0.18
434.3	5.47	4.45	0.05	5.31	0.41	1.18	3.24	0.95	0.93	1.11	0.26	21.99	0.25
450.6	16.38	15.81	0.10	15.85	0.73	2.87	8.04	1.84	2.27	1.26	0.42	63.88	0.26
466.8	44.14	39.08	0.13	35.90	0.94	5.49	17.93	3.27	5.09	1.82	0.34	151.97	0.29
483.5	98.75	74.93	0.21	54.24	1.15	8.21	18.16	2.34	3.48	3.15	0.44	261.46	0.38
499.0	155.66	101.18	0.27	61.80	1.15	8.90	12.34	0.96	0.97	4.06	0.55	343.24	0.45
515.4	214.89	117.15	0.32	63.59	1.16	9.53	6.39	0.45	0.35	5.14	0.57	413.82	0.52
531.2	286.40	121.55	0.41	51.11	1.11	6.63	2.23	0.26	0.22	5.89	0.62	469.92	0.61
544.0	354.92	117.88	0.46	29.68	0.88	2.49	1.21	0.14	0.15	6.76	0.66	507.80	0.70
560.0	419.40	112.95	0.47	16.65	0.68	0.92	0.86	0.07	0.09	8.09	0.62	552.10	0.76
576.0	474.22	95.49	0.33	5.44	0.28	0.17	0.36	0.02	0.02	10.05	0.91	576.32	0.82
600.0	554.18	53.02	0.18	0.92	0.06	0.01	0.06	0	0	17.86	0.98	608.44	0.91
624.0	593.43	19.01	0.12	0.63	0.03	0.01	0.03	0	0	19.11	0.81	613.26	0.97

温度 (°C)	湖相油产气率(ml/g)(升温速率 2°C/h)												
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	H ₂	CO ₂	C ₁₋₅	C ₁ /C ₁₋₅
362.6	0.19	0.11	0	0.23	0.01	0.07	0.14	0.15	0.03	0.29	0.09	0.93	0.20
386.9	1.35	2.45	0.01	0.66	0.04	0.15	0.34	0.63	0.40	0.41	0.11	6.02	0.22
411.1	12.39	11.67	0.03	12.84	0.24	2.84	6.71	1.66	1.68	0.65	0.11	50.07	0.25
435.4	60.91	49.26	0.06	40.25	0.44	6.48	15.99	2.62	4.19	1.41	0.07	180.21	0.34
451.7	106.84	90.30	0.09	58.34	0.57	8.83	17.23	1.81	2.46	2.00	0.08	286.48	0.37
466.8	167.56	110.23	0.12	68.59	0.60	10.85	12.34	0.87	0.76	2.86	0.14	371.93	0.45
482.7	235.64	122.67	0.15	61.19	0.59	9.36	4.24	0.31	0.23	3.46	0.19	434.38	0.54
498.6	317.94	126.48	0.20	44.23	0.57	5.45	1.56	0.20	0.18	4.47	0.11	496.80	0.64
514.0	402.86	113.63	0.18	22.14	0.34	2.38	0.46	0.08	0.06	5.53	0.17	542.12	0.74
530.8	487.63	94.16	0.15	6.06	0.18	0.23	0.36	0.02	0.03	7.06	0.27	588.83	0.83
547.0	538.63	71.21	0.10	1.70	0.07	0.04	0.12	0	0.01	9.95	0.36	611.86	0.88
563.3	576.93	51.01	0.08	0.85	0.03	0.01	0.05	0	0	12.53	0.47	628.98	0.92
579.4	610.82	29.36	0.06	0.45	0.02	0	0.02	0	0	14.94	0.55	640.74	0.95
603.2	630.80	8.22	0.03	0.13	0.01	0	0	0	0	16.66	0.63	639.19	0.99

温度 (°C)	海相油产气率(ml/g)(升温速率 20°C/h)												
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	H ₂	CO ₂	C ₁₋₅	C ₁ /C ₁₋₅
360.3	0.28	0.05	0.01	0.06	0.01	0.05	0.06	0.17	0.12	0.25	0.13	0.81	0.35
385.1	0.24	0.20	0.02	0.19	0.08	0.03	0.09	0.10	0.06	0.14	0.11	1.01	0.24
409.9	1.13	1.14	0.04	1.14	0.29	0.16	0.51	0.23	0.17	0.29	0.10	4.81	0.24
434.3	9.82	10.23	0.10	6.98	0.54	1.50	3.13	0.79	1.00	1.25	0.09	34.08	0.29
450.6	23.49	23.13	0.14	19.52	0.94	3.15	7.94	1.92	1.82	1.06	0.11	82.05	0.29
466.8	62.09	53.10	0.18	40.02	1.01	6.93	14.36	2.90	2.95	1.39	0.34	183.53	0.34
483.5	101.05	84.06	0.21	64.86	1.25	12.60	22.15	3.62	3.59	2.15	0.20	293.39	0.34
499.0	167.28	110.79	0.27	70.33	1.23	13.16	15.34	1.65	1.32	2.78	0.19	381.38	0.44
515.4	226.69	123.98	0.33	68.49	1.27	12.42	6.99	0.56	0.42	3.39	0.21	441.14	0.51
531.2	309.24	133.03	0.42	53.69	1.18	7.55	2.22	0.26	0.22	4.08	0.32	507.82	0.61

续 表

温度 (°C)	海相油产气率(ml/g) (升温速率 20°C/h)												
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	H ₂	CO ₂	C ₁₋₅	C ₁ /C ₁₋₅
544.0	374.02	128.50	0.51	35.72	1.07	3.45	1.48	0.17	0.17	4.70	0.29	545.09	0.69
560.0	460.93	117.76	0.47	15.98	0.70	0.87	0.80	0.06	0.08	5.45	0.95	597.66	0.77
576.0	529.50	99.79	0.33	5.34	0.31	0.18	0.35	0.01	0.03	6.76	0.80	635.84	0.83
600.0	614.17	65.00	0.22	1.34	0.10	0.02	0.09	0	0	11.08	0.63	680.93	0.90
624.0	644.37	40.82	0.12	0.65	0.04	0	0.02	0	0	12.99	0.41	686.02	0.94

温度 (°C)	海相油产气率(ml/g) (升温速率 2°C/h)												
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	H ₂	CO ₂	C ₁₋₅	C ₁ /C ₁₋₅
362.6	0.38	0.27	0.01	0.35	0.04	0.11	0.16	0.19	0.12	0.33	0.12	1.64	0.23
386.9	1.98	2.06	0.02	2.29	0.20	0.43	0.96	0.37	0.26	0.26	0.14	8.58	0.23
411.1	17.01	17.04	0.05	14.95	0.34	2.84	5.50	1.43	1.04	0.49	0.13	60.19	0.28
435.4	75.12	60.42	0.08	46.07	0.46	9.01	16.66	3.37	3.45	0.99	0.29	214.63	0.35
451.7	114.55	89.59	0.09	68.15	0.58	13.95	21.54	3.21	3.00	1.39	0.22	314.68	0.36
466.8	199.33	121.31	0.13	65.82	0.55	11.48	9.85	0.78	0.51	1.99	0.37	409.77	0.49
482.7	263.50	135.96	0.16	64.33	0.60	10.75	3.90	0.29	0.20	2.46	0.36	479.70	0.55
498.6	357.44	139.06	0.22	46.22	0.63	6.22	1.68	0.23	0.21	3.08	0.44	551.89	0.65
514.7	447.52	122.75	0.23	19.63	0.45	1.41	0.95	0.08	0.11	3.76	0.56	593.15	0.75
530.8	532.32	93.01	0.16	7.75	0.18	0.30	0.25	0.02	0.04	4.55	0.63	634.04	0.84
547.0	604.83	72.81	0.10	1.78	0.08	0.04	0.12	0	0.01	6.77	0.53	679.78	0.89
563.3	639.32	50.88	0.08	0.90	0.04	0.02	0.05	0	0	8.63	0.75	691.28	0.92
579.4	677.07	29.93	0.06	0.47	0.02	0	0.02	0	0	10.28	0.66	707.56	0.96
603.2	691.12	7.68	0.03	0.13	0	0	0	0	0	11.40	0.62	698.97	0.99

图3给出了三个原油样品的黄金管热模拟生气实验值和动力学模型理论计算值对比结果(图3a—3c),可以看出实验值和理论计算值吻合较好,初步表明本文所建立的油裂解气动力学模型的适用性。鉴于国际上绝大多数学者均采用相同的指前因子来描述油裂解成气过程^[1],指前因子数量级在 10^{14} 附近,为了方便不同样品之间的对比,本次均选用 $6 \times 10^{14}/\text{min}$ 的指前因子。图3d给出了原油裂解成气活化能分布图,可以看出湖相油和海相油生气活化能分布比较相似,但湖相原油裂解气活化能略微高于海相原油,而轻质油裂解成气活化能值较高,表明其裂解需要较高的热演化程度/温度,这是因为轻质油饱和烃含量很高,以长链烷烃为主,裂解需要的能量较大。前人的研究也表明位于长链烷烃类的碳-碳键能要明显高于位于芳香环 β 位的烷基侧链键能^[27],说明饱和烃裂解活化能要明显高于芳香烃类。Tian Hui等^[18]通过对塔里木盆地原油不同组分(饱和烃、芳香烃、非烃)热模拟实验也证实了饱和烃比芳香烃难裂解。表2给出了本文原油裂解成

气的动力学参数表,便于含油气盆地模拟油气资源量评价工作中直接调用。

表 2 三种原油裂解成总烷烃气动力学参数表
(指前因子 A: $6 \times 10^{14}/\text{min}$)

活化能 (kJ/mol)	反应分数(%)		
	煤系轻质油	湖相油	海相油
200	0	0	0.01
210	0	0	0.01
220	0	0	0.01
230	0	7.56	11.95
240	12.95	43.98	38.61
250	28.85	13.94	16.03
260	27.79	19.57	15.52
270	23.38	9.25	13.90
280	2.61	3.50	3.87
290	4.11	2.20	0.01
300	0.31	0	0.01
310	0	0	0.01
320	0	0	0.01
平均活化能 (kJ/mol)	(煤系轻质油) 259.77	(湖相油) 249.85	(海相油) 249.24

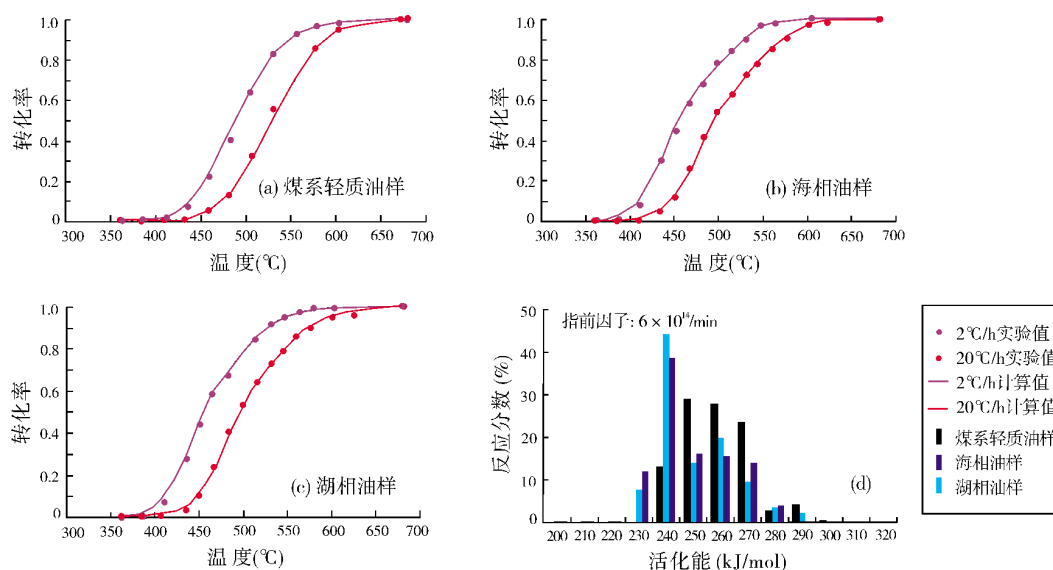


图3 三种原油裂解成总烃(C_{1-5})活化能分布图及模型计算值与实验值拟合对比图

(a)、(b)和(c)分别为煤系轻质油样、海相油样和湖相油样的实验室裂解成气转化率与模型计算值对比图

(d)为三种原油裂解成气活化能分布图

4 不同原油裂解成气对比

Pepper 等^[28]通过对 16 块烃源岩样品密闭体系恒温(温度 370 °C, 加热时间 1、2、4、8、16、32、64 小时)热解生烃模拟实验,并结合开放体系热模拟实验,依据物质平衡原理计算得到油裂解气(二次裂解气)产率,采用高斯分布活化能动力学模型,标定了这些样品的油裂解成气动力学参数,并探讨了地质升温速率、原始生烃潜力(HI^0)(决定了所生成的原油中的饱和烃/芳香烃的比例)的变化对原油裂解生气门限(油成气转化率 $TR=10\%$)温度、消亡(油成气转化率 $TR=90\%$)温度的影响,认为烃源岩初始生烃潜力(HI^0)决定了原油裂解门限和消亡温度,当 $HI^0 < 300 \text{ mgHC/g TOC}$ 时,裂解门限温度从 115 °C 到 145 °C 变化,消亡温度可达 250 °C;当 $HI^0 > 600 \text{ mgHC/g TOC}$ 时,裂解门限温度基本不变,约为 155 °C,消亡温度 205 °C(地质升温速率 2 °C/Ma)。然而原油在储层中的裂解与在烃源岩中的裂解应该不同,储层中原油更富含饱和烃、且氢源不如烃源岩中丰富(干酪根可提供氢源),原油在储层中裂解需要的温度更高,如北海三叠系和中侏罗统砂岩储层油裂解门限温度很可能超过 195 °C^[28]。Schenk 等^[27]通过对湖相原油(Tualang 原油,来源于苏门答腊岛湖相 I 型有机质,高蜡,25°API,饱和烃 71%,芳香烃

18%,非烃 11%,沥青质<1%;Mahakam 原油,来源于加里曼丹岛河流三角洲沉积的 III 型有机质,高蜡,30°API,饱和烃 71%,芳香烃 24%,非烃 5%,沥青质<1%)和海相原油(Tuscaloosa 原油,来源于美国海相碎屑岩 II 型有机质,低蜡低硫,39°API,饱和烃 75%,芳香烃 18%,非烃 7%,沥青质<1%;Smackover 原油,来源于美国海相碳酸盐岩 II-S 型有机质(含硫 II 型有机质),低蜡高硫,24°API,饱和烃 46%,芳香烃 38%,非烃 14%,沥青质 2%)的密闭体系(MSSV 装置)0.1 °C/min, 0.7 °C/min, 5.0 °C/min 升温速率热裂解实验,采用活化能符合离散分布的平行一级动力学模型(SFF 模型,见文献[26])标定了四种原油裂解成气动力学参数,认为湖相原油热稳定性要稍微高于海相原油,储层中原油裂解温度要高于 160 °C。Waples^[1]在开展了大量原油及模型化合物裂解成气实验数据比较、动力学模型理论分析和实际气田数据统计后认为,所有类型原油(除 II-S 型外)裂解气过程都可以用一个简单的活化能符合高斯分布的平行一级反应动力学模型来描述。

本文对比了上述文献中的原油和本文采用的原油在 3 °C/Ma 升温速率下的裂解成气过程(图4),可以看出不同原油裂解成气门限温度差别较大,以 Pepper 研究中的 III 型有机质油裂解生气门限(裂解成气转化率 10%)温度最低(138 °C),而湖相 I 型原

油(Tualang)裂解成气门限温度最高(209℃),差异可达71℃(对应埋深差可达3 400 m左右,考虑30℃/km地温梯度);原油消亡(裂解成气转化率90%)温度差异同样较大,可达56℃(表3)。Pepper和Waples研究中的原油裂解气模型模拟结果表明其原油热稳定性要低,其中Pepper的原油裂解气动力学参数获取是对烃源岩样品的密闭热解,类似于烃源岩内的原油裂解,由于干酪根可以提供氢源和一些黏土矿物的催化作用,故源内原油裂解需要的温度相对要低^[28]。同时也可能与不同岩性矿物对原油催化作用程度的不同有关,如碳酸盐岩、泥岩、砂岩对油的催化作用强度依次减弱^[29]。Waples的动力学模型参数并无实验数据,其推广结果值得商榷。本文采用的湖相油和海相油裂解成气过程比较一致,观点同Waples认为的不同类型油裂解过程相似所一致,但与Schenk的

海相油和湖相油裂解成气结果有较大差异。Schenk的湖相油(Tualang原油和Mahakam原油)裂解需要温度要明显高于海相油(Smackover原油和Tuscaloosa原油),但含硫Ⅱ型海相原油与Ⅱ型海相原油裂解成气过程差异不大。与Schenk的样品相比,本文的轻质油裂解成气过程开始要早(与Schenk的海相原油裂解门限温度近似),结束要晚(图4)。考虑到本文湖相、海相原油裂解成气门限温度(约175℃)与Schenk的样品裂解成气门限温度(湖相原油约210℃,海相原油约195℃)相比更与地质认识相符,以及Schenk采用的是MSSV实验装置,压力较低(约3 MPa),检测的产物为C₁-C₄气态烃,而金管实验压力60 MPa,检测产物C₁-C₅气态烃,更加符合地质情况,因此,我们推荐采用本文的海相、湖相油裂解成气动力学参数开展油裂解成气资源评价工作。

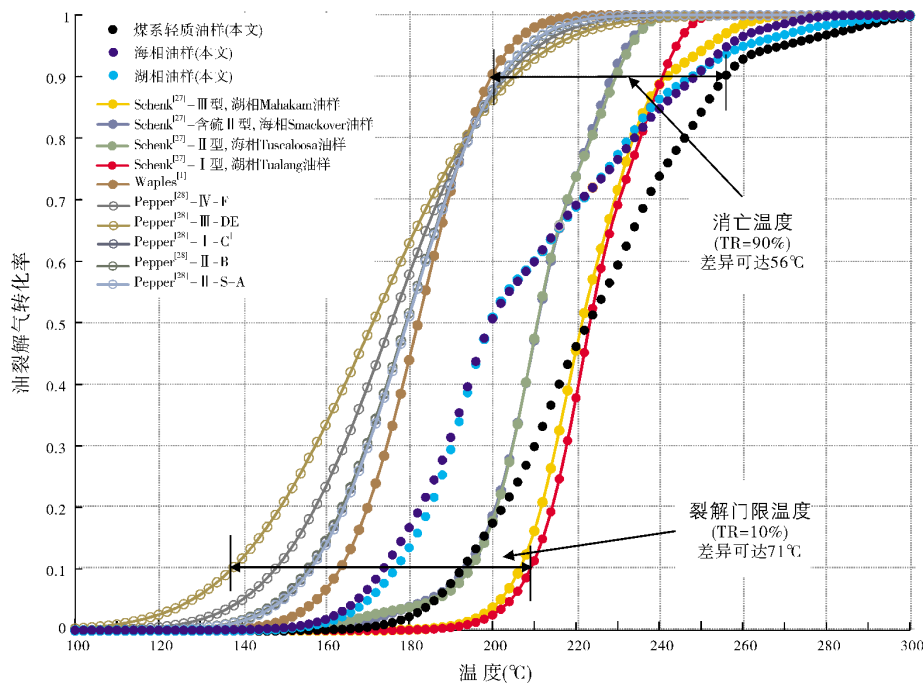


图4 不同原油裂解成气转化率曲线(3℃/Ma升温速率)

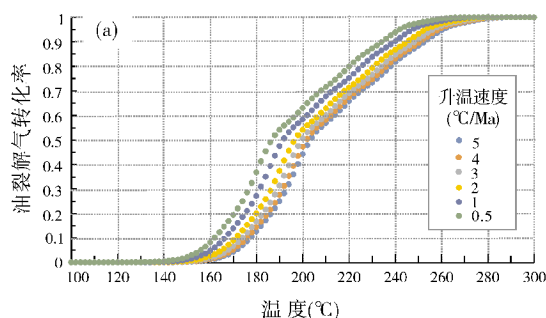
表3 不同原油裂解成气转化率与温度对应表(3℃/Ma升温速率,单位℃)

转化率 (%)	轻质油	湖相油	海相油	湖相 Mahakam*	海相 Smackover*	海相 Tuscaloosa*	湖相 Tualang*	Waples**	IV-F***	III-DE***	I-C***	II-B***	II-S-A***
5	187	170	168	202	185	186	204	158	140	128	150	150	150
10	193	177	174	207	194	195	209	164	148	138	156	156	155
50	223	200	200	222	211	211	223	182	176	172	179	179	180
62.5	232	213	213	226	215	215	228	187	183	180	185	185	185
90	256	248	249	242	229	230	241	200	204	206	202	203	202
95	270	260	257	252	233	234	245	205	212	216	210	210	208

* 原油样品信息见文献[27]; ** 原油样品信息见文献[1]; *** 原油样品信息见文献[28]

地质实际情况往往是干酪根首先裂解成油和初次裂解气,泥页岩吸附饱和后,原油开始排出,经过一定距离的运移后在圈闭中聚集成藏,同时储层油和烃源岩中油的族组成由于运移过程中的分异作用而差别明显。因此,地质上原油的裂解应该包括源内和源外(储层)原油裂解,且两种环境下原油热稳定性明显不同(图4),这使得排烃效率成为原油裂解气潜力评价的关键因素,而以往的研究往往忽略了这一影响因素。

随着油藏勘探深度下移,对原油热稳定性的认识也不断变化,从150℃到210℃均有报道^[7,27]。从本次的原油源外裂解研究结果来看(本文原油和Schenk原油样品),无论从油裂解气转化率90%或者液相消失(GOR=3 200或5 000,对应转化率为51%和62.5%)来看,油藏消失的温度均在200℃以上。当然,如果原油储层发生TSR反应,将明显降低原油裂解门限温度^[7]。



不同升温速率情况下,原油裂解门限温度也不相同。以本文海相油为例,分别考察了0.5~5℃/Ma升温速率时原油裂解成气情况(图5a),可以发现,升温速率越高,裂解成气门限温度越高;在升温速率增加幅度相同的情况下,升温速率越高,裂解成气门限温度增加越小,即升温速率越高,升温速率对成气门限温度影响越不明显;不同地质升温速率时,原油裂解成气门限温度差异最大约为15℃,与Pepper等的认识相同^[28]。地质温度恒定时,从原油裂解与时间的关系可看出(图5b):与地质时间相比,温度是原油裂解的主要控制因素;在高于180℃时,原油在10 Ma以内裂解成气转化率就可以达50%;低于150℃,即使经过2亿年的漫长过程,原油转化率还不到20%。因此,原油是源内裂解还是源外裂解,以及原油所经历的最大温度是油藏勘探下限深度的决定因素。

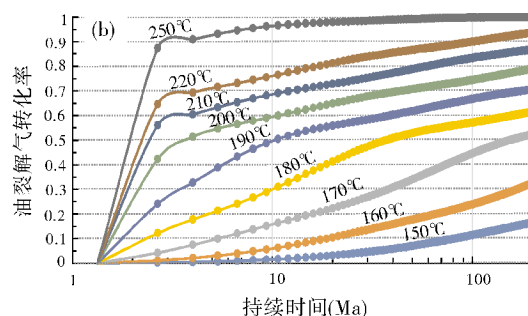


图5 原油裂解成气转化率图版

5 结 论

(1)本文提供了一套我国海相、湖相原油裂解成气的实验数据和动力学模型参数,可供其他盆地模拟软件直接调用。

(2)煤系轻质油的产气率(800 ml/g)>海相原油产气率(700 ml/g)>湖相原油产气率(630 ml/g),原油裂解成天然气的干燥系数(C_1/C_{1-5})随热演化程度的增加呈先降低后升高的规律。

(3)源内和源外原油裂解成气过程差别明显,源内原油稳定性弱于源外原油稳定性,在油裂解气评价中应该考虑排烃效率的影响。

(4)我国湖相、海相原油裂解成气过程差别不大,但与国外原油裂解成气门限差别明显。温度是原油裂解的主要控制因素,原油的裂解过程主要在10 Ma内完成(温度高于180℃时),而原油消亡温度要高于200℃。

参 考 文 献

- [1] 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 (6): 553-575.
- [2] 田辉,王招明,肖中尧,等. 原油裂解成气动力学模拟及其意义[J]. *科学通报*, 2006, 51(15): 1821-1827.
- [3] 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(6): 645-650.
- [4] 王铜山,耿安松,李霞,等. 川东北地区飞仙关组古油藏原油裂解型天然气的生成动力学地质模型[J]. *天然气地球科学*, 2010, 21(6): 1014-1023.
- [5] 王民,卢双舫,李吉君,等. 川东北地区飞仙关组气藏两种气源生气史及相对贡献[J]. *石油勘探与开发*, 2010, 37(2): 167-173.
- [6] 刘岩,钟宁宁,陈践发,等. 川东北长兴—飞仙关组原油裂解型气藏成藏史分析[J]. *中国科学: 地球科学*, 2013, 43(11): 1819-1827.
- [7] 朱光有,杨海军,苏劲,等. 塔里木盆地海相石油的真实勘探潜力[J]. *岩石学报*, 2012, 28(3): 1333-1347.
- [8] Behar F, Lorant F, Mazeas L. Elaboration of a new compositional kinetic schema for oil cracking[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(6): 764-782.

- [9] Behar F, Lorant F, Lewan M. Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite [J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(1): 1-22.
- [10] Fusetti L, Behar F, Bounaceur R, et al. New insights into secondary gas generation from the thermal cracking of oil: Methylated monoaromatics. A kinetic approach using 1,2,4-trimethylbenzene. Part I: A mechanistic kinetic model [J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(2): 146-167.
- [11] 唐小强, 黄光辉, 张敏, 等. 原油及其族组分裂解过程中产物组成变化特征 [J]. 成都理工大学学报: 自然科学版, 2011, 38(1): 21-28.
- [12] 陈中红, 张守春, 查明. 不同压力体系下原油裂解的地球化学演化特征 [J]. 中国科学: 地球科学, 2013, 43(11): 1807-1818.
- [13] 李贤庆, 仰云峰, 冯松宝, 等. 塔里木盆地原油裂解生烃特征与生气过程研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2012, 41(3): 397-405.
- [14] 王振平, 付晓泰, 卢双舫, 等. 原油裂解成气模拟实验, 产物特征及其意义 [J]. 天然气工业, 2001, 21(3): 12-15.
- [15] 郭利果, 肖贤明, 田辉. 原油裂解气与干酪根裂解气差异实验研究 [J]. 石油实验地质, 2011, 33(4): 428-436.
- [16] 黄光辉, 张敏, 胡国艺, 等. 原油裂解气和干酪根裂解气的地球化学研究 (II)—原油裂解气和干酪根裂解气的区分方法 [J]. 中国科学: D 辑 地球科学, 2008, 38(增刊 II): 9-16.
- [17] 王铜山, 耿安松, 熊永强, 等. 塔里木盆地海相原油及其沥青质裂解生气动力学模拟研究 [J]. 石油学报, 2008, 29(2): 167-172.
- [18] Tian Hui, Xiao Xianming, Wilkins R W T, et al. An experimental comparison of gas generation from three oil fractions: Implications for the chemical and stable carbon isotopic signatures of oil cracking gas [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 46(1): 96-112.
- [19] 何坤, 张水昌, 米敬奎. 原油裂解的动力学及控制因素研究 [J]. 天然气地球科学, 2011, 22(2): 211-218.
- [20] 周秦, 田辉, 王艳飞, 等. 川中古隆起下寒武统烃源岩生烃演化特征 [J]. 天然气地球科学, 2015, 26(10): 1883-1892.
- [21] 王民, 卢双舫, 薛海涛, 等. 烃源岩非均质性对有机质生烃动力学参数影响及评价 [J]. 地球科学 中国地质大学学报, 2011, 36(3): 530-540.
- [22] Zhu Guangyou, Su Jin, Yang Haijun, et al. Formation mechanisms of secondary hydrocarbon pools in the Triassic reservoirs in the northern Tarim Basin [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 46: 51-66.
- [23] Tian Hui, Xiao Xianming, Wilkins R W T, et al. Genetic origins of marine gases in the Tazhong area of the Tarim basin, NW China: Implications from the pyrolysis of marine kerogens and crude oil [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 82(1): 17-26.
- [24] Wang Min, Li Zhongsheng, Huang Wenbiao, et al. Coal pyrolysis characteristics by TG-MS and its late gas generation potential [J]. *Fuel*, 2015, 156: 243-253.
- [25] 王民, 卢双舫, 董奇, 等. 有机质生烃动力学模型对比 [J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2011, 35(3): 12-18.
- [26] Wang Min, Lu Shuangfang, Xue Haitao. Kinetic simulation of hydrocarbon generation from lacustrine type I kerogen from the Songliao Basin: Model comparison and geological application [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28(9): 1714-1726.
- [27] Schenk H J, Di Primio R, Horsfield B. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part 1: 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.
- [28] Pepper A S, Dodd T A. Simple kinetic models of petroleum formation. Part II: oil-gas cracking [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1995, 12(3): 321-340.
- [29] 赵文智, 王兆云, 张水昌, 等. 不同地质环境下原油裂解生气条件 [J]. 中国科学: D 辑 地球科学, 2007, 37(增刊 II): 63-68.

编辑: 黄革萍

Kinetic Features of Gas Oil Cracking for the Different Types of Crude Oil in China

Wang Min, Huang Jingxuan, Lu Shuangfang, Wang Yongxing, Xue Haitao,
Li Jijun, Yang Jinxiu, Zhang Liang, Zhang Hong

Abstract: Thermal cracking data from marine and lacustrine oils were provided by using gold tube and different gas generation kinetic parameters in this paper. Based on the comparative studies of gas generation characteristics from different oils, influence of heating rates and temperatures on oil cracking process, the following results can be proposed: The threshold temperature and deadline temperature for gas generation from marine and lacustrine oils in China are usually similar, but different with other oils from abroad; oil cracking environments (inside the source rock or outside the source rock) and hydrocarbon expulsion efficiency have important impact on the oil cracking process; temperature is the major controlling factor on oil cracking process and this process usually accomplish in 10Ma when the environment temperature is higher than 180°C, and the oil deadline temperature is higher than 200°C in most cases. We believed that the data and conclusions provided in the paper would be beneficial to basin modelling and oil reservoir prospecting.

Key words: Marine oil; Lacustrine oil; Kinetic parameters; Gas generation threshold; Oil deadline temperature

Wang Min: PhD, Professor, Engage in resource appraisalment for conventional and unconventional natural gas, oil and gas geochemistry. Add: 66 Changjiang Xi Rd., Huangdao District, Qingdao, Shandong, 266580, China