

⑮ 515-518

胜利油田下第三系沙河街组烃源岩热解产物初析

卢焕勇¹⁾ 袁佩芳²⁾ 祝总祺¹⁾ 刘文荣¹⁾ 苗建宇¹⁾

P618.13

(1)西北大学地质学系; 2)西北大学化工系, 710069, 西安; 第一作者 58岁, 男, 教授)

A 摘要 不同类型的烃源岩在不同温度下的热解实验表明烃源岩在成熟过程中, 产出的 $C_1 \sim C_5$, CO_2 , H_2 随温度升高而增加; 一直有有机酸产出, 且以乙酸和乙二酸为主, 约占有机酸总量的 2/3; 其产出率 I, II 型明显高于 III 型干酪根烃源岩; 有机酸和 CO_2 的产出对储层溶蚀孔隙的形成提供了有利条件。进而扩大了对储层研究的深度和广度。

关键词 烃源岩; 热解实验; 干酪根; 有机酸**分类号** P618.13

第三纪, 成熟过程

地层水中的有机酸和二氧化碳是在岩层中形成溶蚀孔隙的重要因素, 而有机酸和二氧化碳又是烃源岩在成熟过程中的产物。关于二氧化碳溶于水在岩层中产生次生孔隙的无机反应研究, 人们已有共识^[1]。近些年来, 关于有机酸对岩层的作用, 已逐渐被人们重视, 认为次生孔隙是有机和无机反应的产物^[2]。Surdam 等^[3]人注意到了油田水中有机酸和二氧化碳含量的变化及对次生孔隙形成的影响; Banth 等^[4]人曾对烃源岩进行了热解实验(最高实验温度为 350℃), 但产出有机酸的干酪根烃源岩类型不明。至今尚未见到不同类型干酪根在不同温度下产出有机酸的系统研究报告。为了系统考查陆相地层烃源岩在成熟过程中有机酸和二氧化碳的具体产出情况, 进而研究岩层中次生孔隙的形成机制, 扩大油气储集层的评价领域, 对胜利油田下第三系沙河街组不同类型的未成熟烃源岩(表 1)进行了不同温度下的加水热解实验(最高实验温度为 450℃), 并对油田水做了对比分析。

表 1 烃源岩样品基本数据表

Tab. 1 Basic Data of Source Rocks

井号	深度(m)	层位	Rm%	C%	H%	O%	H/C	O/C	类型
7-29	197 4.00~198 4.43	ES ₃	0.29	50.56	6.25	7.68	1.483	0.114	I
W-33	181 5.86~181 7.48	ES ₃	0.35	56.44	5.85	7.91	1.246	0.105	II ₁
L-30	166 0.00~167 0.00	ES ₁	0.25				1.48	0.102	I ₁
C ₁₃₋₁₅	123 9.12~128 6.68	ES ₃	0.37 [*]	56.19	5.57	11.47	1.190	0.153	II ₂
Y ₁₂₋₆	171 7.89~172 2.34	ES ₃	0.39	61.61	5.45	22.34	1.062	0.272	II
XX ₁₄₅	280 4.0	ES ₃							水样
Xi ₇₀₋₀₇	311 3.3	ES _{3F}							水样

1 烃源岩热解实验流程

实验采用加水热解。热解温度为 50℃, 100℃, 130℃, 200℃, 250℃, 330℃, 390℃ 和 450℃ 共 8 个点。实验前, 先将岩样粉碎至 100 目混匀, 每次取样 20 g, 加入 10 mL 蒸馏水放入样品管内抽真空并加

温至温度点。低温样品放入马福炉内加热,150℃以上样品在高压管式加温炉内加热。恒温 72 h,自然冷却至室温,取气样于气相色谱仪测定。取出岩样管,以 20 mL 水清洗温压釜并放入岩样中浸泡一昼夜过滤,滤液于液相色谱测定(图 1)。油田水样直接用液相色谱测定。

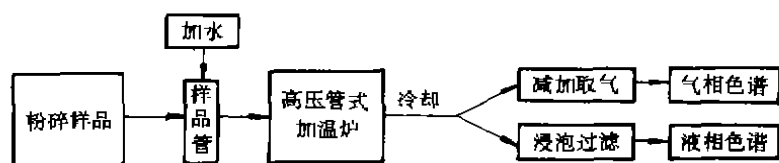


图 1 热解流程图

Fig. 1 Pyrolyzing Program

气样用 SP-2304 及 103 气相色谱检测烃、氢、氮和二氧化碳。滤液中的有机酸采用日本岛津 LC-6A 高压液相色谱检测。分析条件:250×4 烷基键合反相色谱柱;流动相为乙腈 0.8~1.2 mL/min;缓冲液为 HF-NH₄F;检测器为 UV210 分光光谱仪,以 CR-3A 微机处理。检测误差在 10% 左右。

2 测试结果

从样品的检测结果看,烃源岩含水热解生成的烃类(C₁-C₅),CO₂,H₂等气态物质产出量,均随温度的升高有规律的增大(图 2)。

油田水中有机酸见有乙酸、丙酸、丁酸、乙二酸、戊二酸,其含量在 14×10⁻⁶~240×10⁻⁶之间。烃源岩热解过程中产生的有机酸种类和数量均较油田水中的有机酸种类和数量更加丰富。除了二者均有的乙酸、丙酸、丁酸、乙二酸和戊二酸外,尚发现有少量的丁二酸和己二酸以及微量的邻苯二酚。在各种有机酸中乙二酸的产出率最高,其次是乙酸,二者占有有机酸总量的 2/3 以上。不同类型烃源岩在测试范围内乙酸和乙二酸的产率分布曲线各有特点。Ⅰ型干酪根烃源岩:乙酸呈单峰型,峰位在 250℃;乙二酸为多峰型,峰位在 200℃(图 3)。Ⅱ型干酪根烃源岩:乙酸具典型的单峰型,峰位在 250℃;乙二酸的高峰值出现在 150℃,且具多峰型特征(图 4)。Ⅰ₁型和Ⅰ₂型干酪根烃源岩:无论是乙酸还是乙二酸均具多峰特征,且峰位也有变动(图 5)。值得注意的是,除了Ⅱ型干酪根烃源岩外,其他样品在 450℃高温下,乙二酸的产出均出现回升。

3 问题讨论

3.1 关于有机酸产出的终止时间

Surdan(1984)^[3]认为,有机酸主要生成于烃类开始大量生成之前。Kharaka(1986)等^[5]指出,从 120℃起有机酸就开始脱羧,大约在 200℃地层水中就不再有有机酸阴离子存在。Fisher(1987)^[6]认为最终温度可提高到 250℃。但 Barth(1988)^[4]等在做北海油田几个烃源岩样时发现,在热解温度范围内(实验最高温度为 350℃)都有有机酸的产出,且产率随温度的升高而增加。因此,认为有机酸的生成过程似乎可以持续到烃类生成过程的终点。

实验结果说明,高温条件下确实有有机酸产出,但与 Barth 的实验结果不一致的地方是,有机酸的产生率并非绝对随温度的升高而增大,这一点在Ⅰ型和Ⅱ型干酪根烃源岩中反映得非常清楚。乙酸的产出率在 250℃以上是降低的,乙二酸在峰值之后亦呈下降趋势(图 3,4,5)。至于前面提到的关于乙二酸

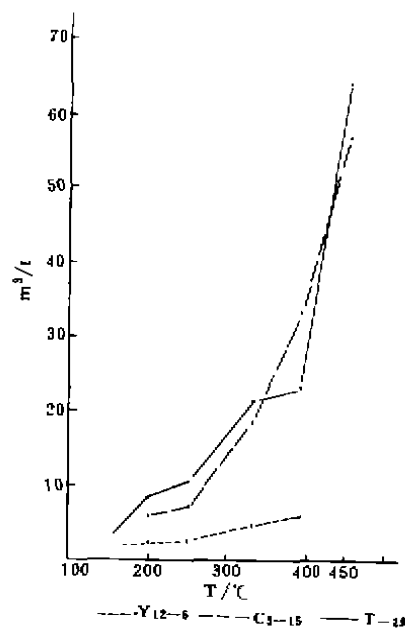


图 2 烃源岩热解

CO₂ 气体产率分布曲线

Fig. 2 Distribution Curve for Yield of Carbon Dioxide from Pyrolyzing Source Rocks

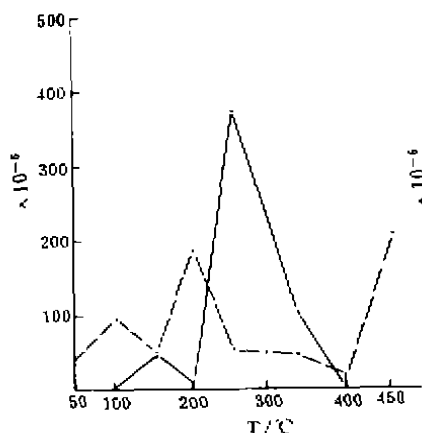


图 3 T₁₋₉ 烃源岩乙酸、乙二酸产率分布曲线
Fig. 3 Distribution Curve for Yield of Ethanoic Acid and Ethane Acid from Source Rock in T₁₋₉

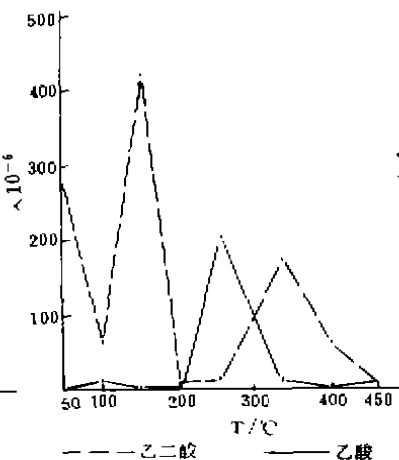


图 4 Y₁₂₋₆ 烃源岩乙酸、乙二酸产率分布曲线
Distribution Curve for Yield of Ethanoic Acid and Ethane Acid from Source Rock in Y₁₂₋₆

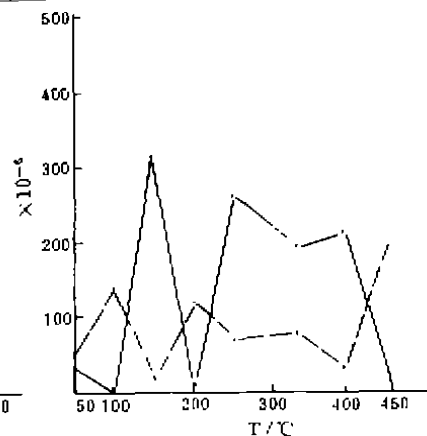
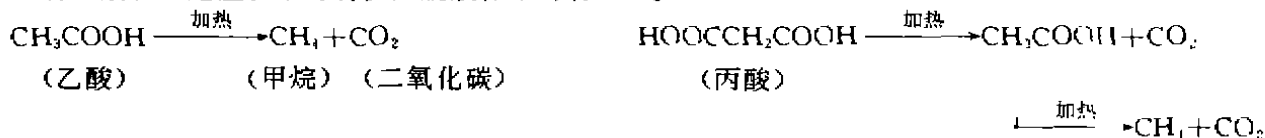


图 5 C₁₋₁₂ 烃源岩乙酸、乙二酸产率分布曲线
Fig. 5 Distribution Curve for Yield of Ethanoic Acid and Ethane Acid from Source Rock in C₁₋₁₂

在 450°C 时产出率普遍有一个回升 (Y₁₂₋₆ 例外), 这是一个极不平常的现象。其原因可能是: ① 当温度升至 450°C 时, 原先结合在粘土和碳酸盐晶格中的有机质随晶格的破坏, 参与有机质向烃类转化的过程, 同时以二氧化碳、有机酸和水的方式释放出氧原子; ② 碳酸盐在高温下发生分解产生二氧化碳, 并参与到有机反应中形成部分有机酸, 即它并不是单纯地有机质热解效应, 而是无机参与有机反应所致。

3.2 二元酸脱羧作用

有机酸在一定温度下都将发生脱羧作用, 其反应为:



实验表明, 二元酸的部分和整体脱羧作用要比一元酸更为敏感, 而一元酸比二元酸具有更高的热稳定性, 上述反应式亦表明了这一点。Surdan 和 Macgowan 等^[7] (1990) 曾指出, 当温度升高至 110°C ~ 120°C 以上时, 二元酸首先开始脱羧, 乙酸的最高耐热温度为 100°C ~ 200°C, 甚至更高。从此次实验中乙酸和乙二酸这两个主要有机酸类的出峰情况看 (图 3, 4, 5), 乙酸的峰位温度高于乙二酸, 说明一元酸的热稳定性比二元酸高。另一方面, 乙酸的峰位温度 (I 型和 II 型) 都在 250°C, 可见乙酸的脱羧作用应在 250°C 以后。乙二酸的峰位在 150°C ~ 200°C 范围, 说明乙二酸至少可以维持到 150°C ~ 200°C。由此可见, 一元酸和二元酸的脱羧作用起始温度均应较 Surdan 等所报道的略高。以 I 型干酪根为特征的烃源岩的有机酸分布都以多峰为特征, 峰位亦有变化, 这可能反应原始母质的多源性。由此推断, 有机质的母质类型可能对有机酸的产出也有影响。

3.3 不同类型的干酪根烃源岩对于有机酸和二氧化碳产生的影响

实验结果表明, 干酪根的类型对有机酸和二氧化碳的产出具有明显的控制作用 (图 2, 3, 4, 5)。无论是二氧化碳还是有机酸, II 型干酪根烃源岩的生成量都明显地低于 I 型和 I 型。值得注意的是, 二氧化碳的产率是随着热解温度的升高而逐渐增加的, 增加的幅度也是以 I 型和 II 型为特征的烃源岩最大, 以 III 型干酪根为特征的烃源岩增幅最小。这似乎与以往普遍认为的在有机质演化过程中脱氧主要发生在干酪根烃源岩成熟作用的早期, 且与富含氧原子为特征的 II 型干酪根关系更密切的观念相悖。这个问题值得进一步探讨。但是, 不论情况如何, 干酪根类型对产出物质的数量有着直接的影响则是毋庸置疑的。

4 几点认识

(1) 不同类型干酪根烃源岩热解的气态产物中, 烃类随温度升高有规律增大, 且 III 型干酪根烃源岩中烃类产率远不及 I, II 型。二氧化碳和氢的产率与烃类相似, 说明随温度升高有机质演化速度加快, 烃源岩在成熟过程中烃类、二氧化碳和氢不断生成。

(2) 在烃源岩成熟过程中, 一直存在着有机酸的生成。所生成的有机酸总量中, 乙酸和乙二酸含量较大, 约占 2/3 以上。低于 100℃ 时产量较低, 250℃ 时产量较高, 大于 250℃ 仍有较丰富的有机酸产出, 其产出量 III 型干酪根烃源岩明显低于 I, II 型干酪根的烃源岩。

(3) 从乙酸和乙二酸的出峰情况看, 乙酸的峰位温度高于乙二酸, 说明一元酸的热稳定性高于二元酸。乙酸的脱羧作用应在 250℃ 以后。关于乙二酸在 450℃ 时产率的回升现象, 很可能是无机参与有机反应作用所致。

(4) 烃源岩的类型对有机酸和二氧化碳的产出具有明显的控制作用。无论是二氧化碳还是有机酸, III 型干酪根烃源岩的生成量都明显地低于 I 型和 II 型干酪根烃源岩。因此, 在研究有机酸和二氧化碳对次生孔隙形成的作用时, 必须根据本区有机酸和二氧化碳的生成时间和产出量去思考问题, 不可机械地套用其他地区的研究成果。

(5) 油田水中的有机酸检测结果表明, 干酪根在成熟过程中产出的有机酸已进入储层孔隙水中。它将对储层内溶蚀孔隙的形成提供有利条件。

参 考 文 献

- Schmidt V, McDonald D A. 砂岩成岩过程中的次生储集孔隙. 陈荷立, 汤锡元译. 北京: 石油工业出版社, 1982. 21~50
- Meshri I D. 论碳酸和有机酸的反应能力与次生孔隙的形成. 颜道刚译. 见: 梅博文主编. 储层地球化学(译文集). 西安: 西北大学出版社, 1992. 134~144
- Surdam R C, Crossey L J, Svenhagen E, et al. 有机-无机相互作用和砂岩成岩作用. 朱杨明译. 见: 梅博文主编. 储层地球化学(译文集). 西安: 西北大学出版社, 1992. 1~29
- Barth T, Borgund A E, Hopland A L, et al. 干酪根成熟过程中生成的挥发性有机酸的数量、组成、在石油运移中的作用. 张敏译. 见: 梅博文主编. 储层地球化学(译文集). 西安: 西北大学出版社, 1992. 111~118
- Kharaka Y K, Law L M, Carothers W W, et al. 沉积盆地地层水中溶解有机组分在矿物成岩过程中的作用. 马亭译. 见: 梅博文主编. 储层地球化学(译文集). 西安: 西北大学出版社, 1992. 43~64
- Fisher J B. 深层地下水中脂族酸阴离子的分布和产状. 王占生译. 见: 梅博文主编. 储层地球化学(译文集). 西安: 西北大学出版社, 1992. 95~109
- Macgowan D B, Surdam R C, Ewing R E. 油层中羧酸阴离子对骨架矿物颗粒稳定性的影响. 向廷生译. 见: 梅博文主编. 储层地球化学(译文集). 西安: 西北大学出版社, 1992. 83~92

责任编辑 张银玲

Primary Analysis of Hot Resolving Products of Source Rocks in Group Shahejie of Third Series in Shengli Oil Field

Lu Huanyong¹⁾ Yuan Peifang²⁾ Zhu Zongqi¹⁾
Liu Wenrong¹⁾ Miao Jianyu¹⁾

(1)Department of Geology; 2)Department of Chemistry Engineering, Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract C₁-C₅, CO₂ and H₂ caused by various types of source rocks in the mature process at different temperatures increased with raising temperature. The organic acid produced in hot resolving process. Ethanoic acid and ethane acid covered about 2/3 of the total acid. And productivity for type I and II kerogens were obviously higher than type III. The organic acid and carbon dioxide offered beneficial conditions to formation of corrosion pore in reservoir. expanded the depth and rage of research on reservoir.

Key words hydrocarbon source rock; pyrolyzing test; organic acid; kerogen