

# 海相原油裂解生气实验产物的物质平衡计算：一个基于储层固体沥青分析的原油裂解气资源量预测模型

王铜山 耿安松\* 熊永强 耿新华

(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; 中国科学院研究生院, 北京 100039)

\* 联系人, E-mail: xiaowa2004@gig.ac.cn; asgeng@gzb.ac.cn

**摘要** 原油裂解气在中国高-过成熟地区的天然气资源中举足轻重, 对其资源量的有效预测和评估是勘探决策的关键. 通过高压封闭体系原油裂解模拟实验, 对海相原油裂解生成的气、液、固三相产物(总气体、残余液烃、固态焦沥青)进行定量分析, 在实验数据和生烃动力学计算的基础上, 回归拟合出原油裂解过程中气、液、固三相产物产率变化的相关关系式. 据此建立了从储层固体沥青入手的、适合原油裂解成因天然气资源量的预测模型, 并建立了基于质量守恒原理的验证公式. 从实验基础和实际应用两个方面讨论了预测模型的影响因素及应用条件. 该模型的提出, 将为中国高-过成熟海相碳酸盐岩地区天然气资源评价和古油藏恢复提供新的思路和启发, 可望具有较好的应用价值.

**关键词** 原油裂解气 模拟实验 相关关系 天然气资源量 预测模型 固体沥青

原油裂解气概念的提出以及原油裂解生气动力学模型的研究 [1-8], 大大丰富了天然气生成理论. 研究表明, 原油裂解生气是海相烃源岩生气的重要途径之一 [9,10]. 与干酪根热裂解生成油气的过程相似, 油藏中原油裂解的本质是原油在一定的温度下发生裂解并生成气态烃和残渣(固体沥青)的过程, 该过程可以用化学动力学方程进行描述 [11,12], 生烃动力学模拟实验是其有效的研究手段 [13,14]. 根据一般生烃动力学模型, 海相烃源岩在高-过成熟阶段, 天然气应主要来自原油裂解 [15]. 由于中国海相地层沉积厚度大、分布范围广, 原油裂解气藏的勘探前景十分可观, 对其资源量进行准确有效的预测和评估显得尤为重要.

传统的油气资源量的预测, 往往基于有效烃源岩的识别、评价和生烃潜力的恢复等 [16-19]. 然而, 由于原油裂解气藏多分布在叠合盆地中下部高演化的海相碳酸盐岩发育区, 其烃源岩都已进入高-过成熟阶段 [20,21], 加之叠合盆地复杂的油气成藏机理和分布规律 [18], 直接套用传统的油气资源评价指标进行资源量预测, 难以得出可靠的结论. 勘探实践表明 [22,23], 在中国四川盆地、塔里木盆地和南方广大碳酸盐岩地区广泛发育的储层固体沥青(古油藏残迹), 即是古油藏原油裂解生成天然气的过程中形成的焦沥

青. 这些储层固体沥青既是原油裂解气存在的标志, 同时也可替代烃源岩而作为原油裂解气藏资源量预测的突破点.

以往的原油裂解模拟实验更多的注重研究其生气机理、气态产物的组成变化及同位素特征 [1-15], 较少探讨原油裂解过程中气、液、固三相物质的量的变化及其相关关系, 也未考虑将这种相关关系应用于资源量的预测.

笔者在进行原油裂解模拟实验时注意到, 在封闭体系下原油裂解的过程中, 随着液态烃的减少, 气态烃与固态焦沥青持续增加, 两者的产率呈明显的正相关. 受此启发, 本文以实验数据和生烃动力学计算为基础, 建立了从储层固体沥青入手的、适用于原油裂解气藏的天然气资源量预测的新方法. 这将为我国南方广大的海相高-过成熟地区天然气资源的评估和古油藏的恢复提供新的思路, 对中国天然气资源量的预测和勘探决策有一定的指导意义.

## 1 样品和实验方法

### 1.1 样品

本次裂解实验所选用的样品为海相原油, 来自塔里木盆地英买2井奥陶系内幕油藏, 深度5940~5953 m, 为正常原油, 其族组成为: 饱和烃 47.3%,

芳烃 26.4%，非烃 13%，沥青质 5.9%，饱芳比 1.79.

### 1.2 实验方法

地质条件下原油的裂解往往发生在一个相对封闭的古油藏中，因此模拟实验采用封闭黄金管的高压釜系统，实验装置及原理前人已有详细介绍 [20,24]，在此简介大致流程：将适量的原油样品(5~40 mg)在氩气保护下封入黄金管(40 mm × 4.2 mm i.d.)中，然后将金管放入高压釜。再将高压釜置于程序控温的电炉中，所有高压釜采用压力并联方式，确保每个高压釜的压力维持在 50 MPa。实验过程分别按照 20 和 2 °/h 的程序控制升温速率对高压釜加热，从 350~600 °C，依次在设定的不同温度点关闭控制该高压釜的压力，并取出相应的高压釜，冷水淬灭，直到室温为止。实验温度误差小于 1 °C，压力误差小于 5 MPa。

气态产物的分析流程：将从高压釜中取出的金管表面洗净，置于固定体积的真空系统中，在封闭条件下用针刺破，气态产物从金管中释放出来，该真空系统与 Agilent 公司生产的 6890N 型气相色谱仪直接相连，气体通过自动进样系统进入该色谱仪进行成分分析，采用外标法定量。色谱升温程序：起始温度 40 °C，恒温 6 min，再以 25 °/min 的速率升至 180 °C，恒温 4 min。

残余液态产物包括轻烃(C<sub>6-13</sub>)和重烃(C<sub>13+</sub>)两部分。气态产物分析后，用液氮冷冻搜集真空系统中的气体，然后快速加入正戊烷溶液，取出的金管也放入正戊烷溶液中，进行超声抽提后再取出金管，对剩下的溶液体积定容，加入内标(氘代 C<sub>18</sub> 烷烃)，静置若干小时后，取出 200 μL 用于轻烃分析，剩余溶液用滤膜过滤并用二氯甲烷反复冲洗，滤出固态焦沥青，将所有滤液恒重称量而获得重烃(C<sub>13+</sub>)的量。轻烃分析采用 Finnigan 公司 Trace GC Ultra 型气相色谱仪，Quadax 色谱柱(50 m × 0.25 mm)，升温程序为：起始温度 50 °C，恒温 2 min，4 °/min 升至 290 °C，恒温 30 min。内标法计算得到轻烃(C<sub>6-13</sub>)的量。

固态焦沥青的过滤采用有机滤膜(0.45 μm × 25 mm)，事先称量滤膜的重量，过滤后将滤膜连同焦沥青一起凉干，然后再逐一称量，最终获得固态焦沥青的量。所有的称量操作都在相同的条件下(温度 20 °C，湿度 45%)进行，并使同一台电子天平(系统误差小于 0.003 mg)，以减少测量误差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 气态、液态、固态产物的产率变化

本文主要讨论原油裂解过程中总的气态产物(其组成特征等，另文讨论)、残余液态烃和固态焦沥青的产率变化，其中气体的体积、质量是 C<sub>1-5</sub> 烃类气体和 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 非烃气体的总和，残余液烃的量是轻烃(C<sub>6-13</sub>)、重烃(C<sub>13+</sub>)之和。

图 1 给出了原油裂解产物的产率随温度的变化规律，其中总气体的产率为体积产率。可以看出，在两种升温速率下，随着热解温度的升高，总气体体积和固态焦沥青产率是持续增加的，两者的变化曲线相似，而残余液烃的产率(残余率)则持续下降。

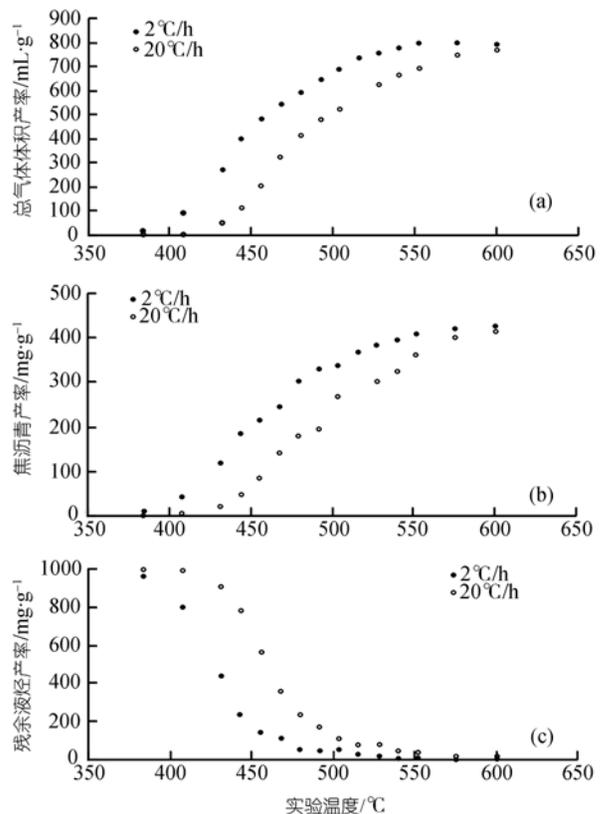


图 1 原油裂解产物的产率随温度的变化规律

以 2 °/h 升温条件为例，原油在 380 °C 左右开始裂解，但总气体体积和固态焦沥青的产率较低(分别为 20 mL/g, 9 mg/g)，420~500 °C 左右，增加比较快(分别达到 684 mL/g, 335 mg/g)，500 °C 之后增加较缓，至 600 °C 分别达到最大产率 796 mL/g, 429 mg/g。而残余液烃的产率变化则相反，500 °C 之前快速下降至 54

mg/g, 之后缓慢趋近于零. 这说明, 原油裂解特征可分为两段, 其生气机理不同(另文讨论).

从图 1 还发现, 20 °C/h 升温条件下的产率变化曲线的形态与 2 °C/h 类似, 只是快速升温比慢速升温的产率曲线相对滞后, 这反映了化学反应过程中温度与时间的互补关系 [25].

为了消除不同的升温条件对实验结果的影响, 并讨论不同热演化阶段的原油裂解特征, 本文运用 Kinetics 动力学软件将实验结果进行计算, 然后采用 Jerry 等人 [26] 提出的 Easy% $R_0$  参数对模拟实验的热演化程度定量. 其方法是将相应的升温条件及文献 [26] 中提供的动力学参数输入 Kinetics 软件, 计算出不同温度点对应的反应率  $F$ , 根据公式  $\text{Easy}\%R_0 = \text{EXP}(-1.6 + 3.7F)$ , 计算得到实验温度点的等效反射率参数 Easy% $R_0$ , 然后建立产物的产率变化与 Easy% $R_0$  的关系曲线(图 2).

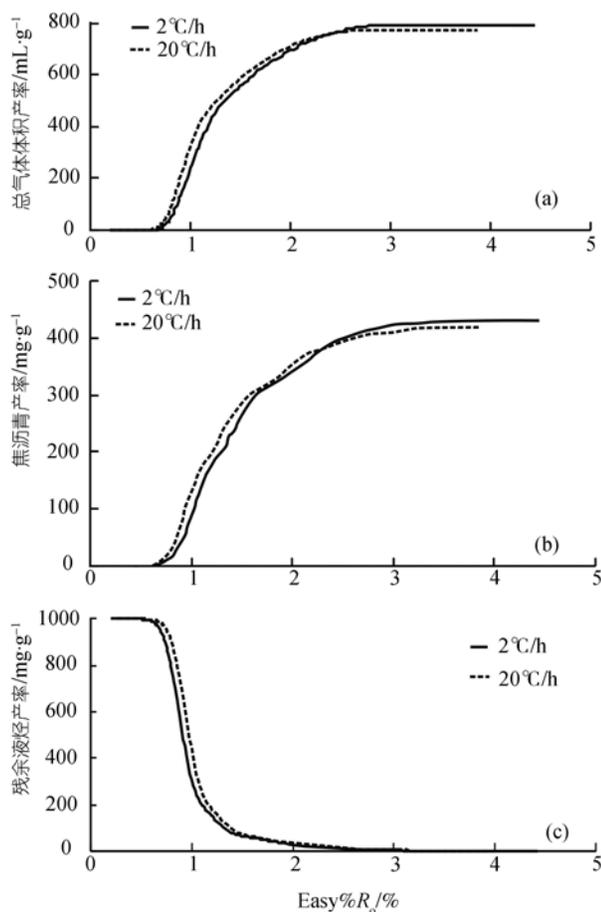


图 2 原油裂解产物的产率随 Easy% $R_0$  的变化规律

从图 2 可以看出, 动力学计算获得的产率变化曲线的形态特征与实验结果一致, 只是升温条件的影响不再明显, 不同升温条件下的曲线近于重叠. 气体和焦沥青的大量生成主要对应于 Easy% $R_0$  值 0.8%~2.2% 阶段(残余液态烃的快速减少对应于 Easy% $R_0$  值 0.8%~1.6%), 之后曲线形态逐渐趋于平缓并延伸至 Easy% $R_0$  值 4.4% 左右, 此时应是终极产物甲烷和焦沥青 [14].

## 2.2 气态、液态、固态产物的产率变化的相关关系

原油裂解过程中气、液、固态物质的消长变化, 表现为彼此产率变化之间的相关关系. 本文根据实验数据和动力学计算数据回归拟合出了总气体体积与焦沥青、焦沥青与残余液烃、总气体体积与残余液烃的产率变化的相关性公式, 如图 3 所示.

总气体体积产率与焦沥青产率之间呈线性正相关(图 3(a)). 这说明两者的产率在原油裂解过程中几乎是同步持续增大的, 或者说, 原油裂解产生一定量的焦沥青, 相应的就会生成一定体积的气体, 两者的比值应近似等于一个常数, 即线性关系式中的斜率 1.8. 而焦沥青与残余液烃、气体体积与残余液烃产率的相关关系类似, 都呈递减的二次函数式(图 3(b), (c)), 反映了原油裂解过程中液态烃被消耗而递减的规律, 随着原油裂解产生的气体体积和焦沥青的增加, 残余的液态烃类呈二次函数形式减少, 最终趋于零. 需要说明的是, 拟合出的关系式只适用于一定范围, 其中变量的取值不超过各产物在原油裂解过程中的最大产率.

此外, 从图 3 还发现, 实验数据和动力学计算数据回归拟合的公式的常数系数相差很小, 说明这些公式在理论上是可信的.

## 2.3 原油裂解过程中的质量守恒

由于我们采用的是接近于地质条件下古油藏裂解的封闭实验体系, 在原油裂解过程中, 无论气、液、固态物质的量呈现怎样的消长变化, 其总质量应该是守恒的, 在任意时刻, 三者的质量产率之和应等于或近似等于 1.

本文依据气态产物的组成特征将气体体积产率折算成质量产率, 从气、液、固态物质的质量消长关系来讨论原油裂解过程中的质量守恒(图 4).

从图 4(a)看, 原油开始裂解后, 随着液态烃质量

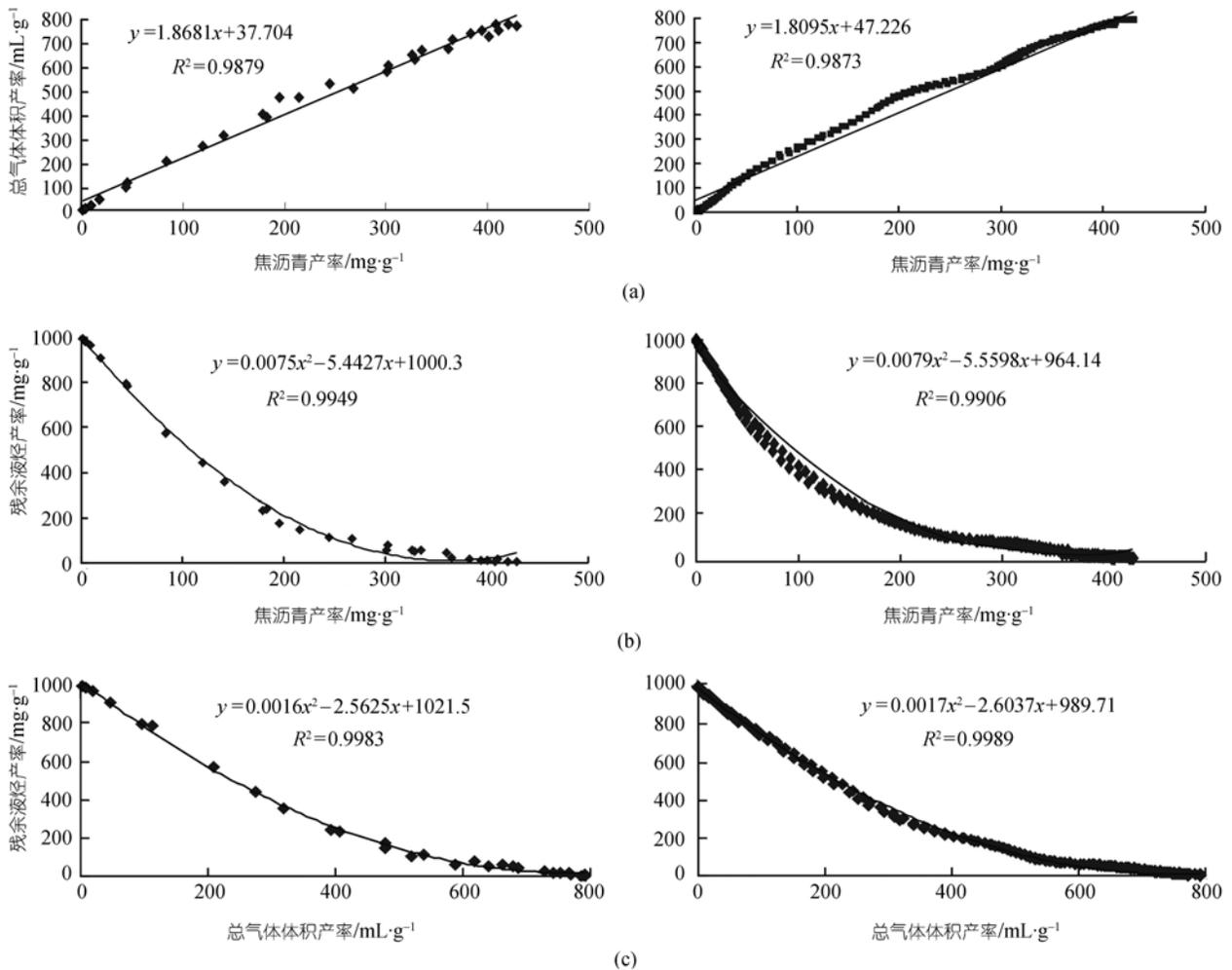


图 3 原油裂解过程中不同产物产率变化的相关关系

(a) 焦沥青和总气体体积产率的相关关系; (b) 焦沥青与残余液烃产率的相关关系; (c) 总气体体积与残余液烃产率的相关关系. 左侧图为实验数据; 右侧图为动力学计算后

的减少, 气体和焦沥青的质量持续增加, 在气体质量百分含量达 65%左右时出现拐点, 气体质量开始减少, 而焦沥青继续增加, 最终产物的质量百分含量为气体 55%, 焦沥青 45%. 气体质量之所以减少, 是因为在原油裂解后期, C<sub>2-5</sub> 气态烃进一步裂解, 使得甲烷含量增加. 由于 C<sub>2-5</sub> 裂解生成甲烷和焦沥青, 气体体积继续增加的同时, 焦沥青质量增加, 气体质量减少的部分, 转移到焦沥青之中, 从而保持了质量守恒.

图 4(b)是动力学计算之后的气、液、固态物质的质量产率变化曲线, 在两种升温条件下曲线基本重合. 其中反映气体质量产率变化的  $a, a'$  曲线在 Easy% $R_0$  值大于 2.0 后产生拐点而开始下降, 其值从 0.65 缓慢降至最终的 0.55. 焦沥青( $c, c'$ )和残余液烃

( $b, b'$ )的质量产率曲线的变化规律与图 2 所示相同. 质量平衡曲线( $d, d'$ )变化范围始终在 1 附近, 说明原油在封闭体系下的裂解过程中质量基本守恒. 因此, 对于任一 Easy% $R_0$  值, 都存在关系  $d = a + b + c$  和  $d' = a' + b' + c'$ , 并且  $d, d'$  都等于或近似等于 1. 这一关系式, 既是原油裂解质量守恒的证明, 又可用来验证原油裂解过程中气、液、固态物质产率的相关关系的正确性.

### 3 原油裂解气藏天然气资源量的预测模型

#### 3.1 预测模型的建立

由图 3 中拟合出的关系式可知, 封闭体系下原油裂解过程中气、液、固态物质的消长变化, 可以通过

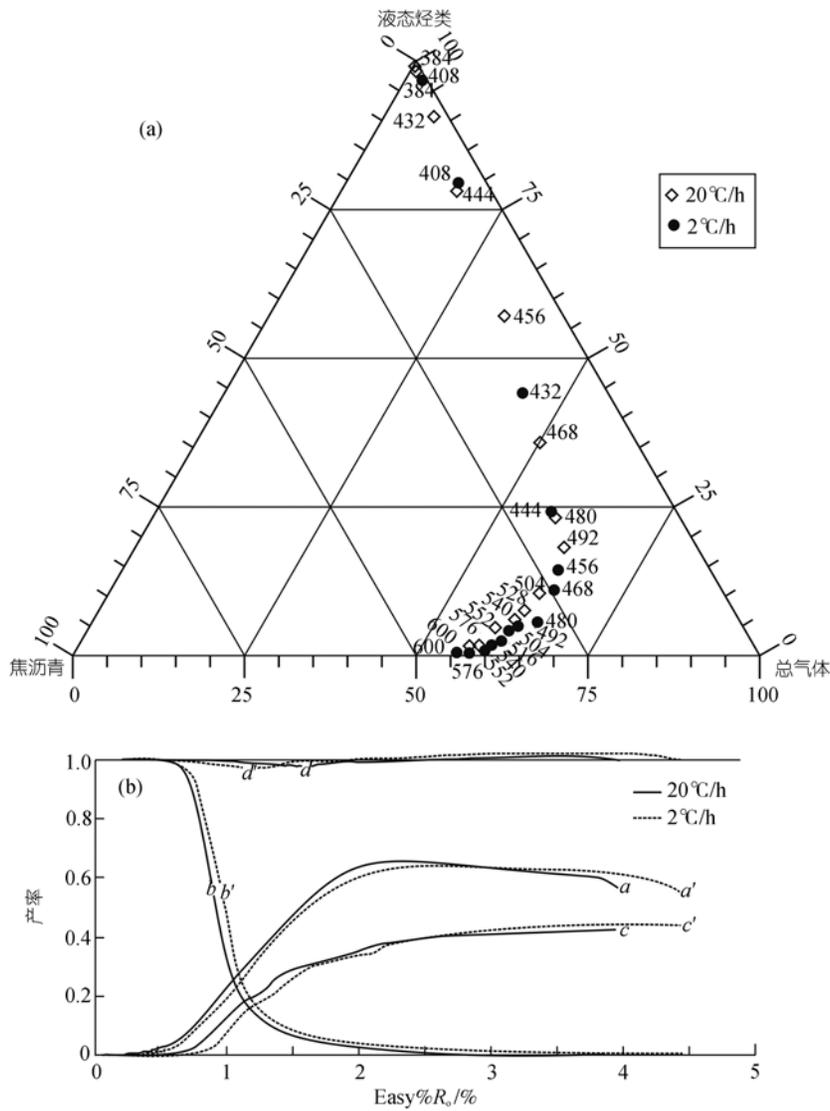


图4 原油裂解过程中气、液、固三相物质的质量守恒

一定的变量及公式进行定量的描述：若已知其中某一相态物质的量或产率，即可求出其余相态物质的量或产率。将该关系外推到地质条件下，若已知储层固体沥青的量，则可以估算出对应于这些固体沥青的天然气的量，同时可以估算出生成这些固体沥青和天然气的古油藏原油的量。基于此，本文建立了从储层固体沥青入手的、适用于原油裂解气藏的天然气资源量预测和古油藏恢复的计算模型。模型中用到的变量见表1。

由于动力学计算消除了实验误差和升温程序的影响，其计算结果可以外推应用于地质条件下，因此，采用图3中动力学计算数据拟合的公式作为原油

表1 原油裂解气藏天然气资源量预测模型中的变量

变量名称	变量代号	单位
古油藏原油的量	$m_o$	g
天然气的体积	$v_g$	mL
天然气的质量	$m_g$	mg
储层固体沥青的量	$m_b$	mg
残余液烃的量	$m_L$	mg
天然气体积产率	$Cv_g$	mL/g
天然气质量产率	$Cm_g$	mg/g
储层固体沥青的产率	$C_b$	mg/g
残余液烃的产率	$C_L$	mg/g

裂解过程中气、液、固态物质产率相关性的表达式, 再将表 1 中的变量代入其中, 即得到如下关系式:

$$C_{V_g} = 1.8095C_b + 47.226, \quad (1)$$

$$C_L = 0.0079(C_b)^2 - 5.5598C_b + 964.14, \quad (2)$$

$$C_L = 0.0017(C_{V_g})^2 - 2.6037C_{V_g} + 989.71, \quad (3)$$

式中  $C_{V_g} = \frac{V_g}{m_o}$ ,  $C_b = \frac{m_b}{m_o}$ ,  $C_L = \frac{m_L}{m_o}$ ,  $Cm_g = \frac{m_g}{m_o}$ .

考虑到古油藏中原油的裂解是在相对封闭的地质条件下完成的, 整个过程应符合质量守恒规律, 将相关变量代入图 4(b) 中的质量守恒关系式, 即得验证公式

$$Cm_g + C_b + C_L = 1. \quad (4)$$

根据预测出的天然气资源量(体积)及其组成特征(参照油田资料), 可以计算得到天然气的质量, 然后将其质量产率带入(4)式, 若结果等于或近似等于 1, 则可从理论上验证天然气资源量预测值的正确性.

### 3.2 预测模型的影响因素

该模型的建立基于单一原油样品的裂解实验, 存在如下影响因素:

( ) 原油性质. 不同性质(如饱、芳、非、沥青的含量)的原油发生裂解, 其产气率、焦沥青产率等也会有一定差异. 比如, 沥青质含量高的较稠的原油裂解, 焦沥青的产率则相对较大, 裂解的终极产物(甲烷、焦炭)的质量分配也会不同于正常油. 而且, 原油中的特殊元素(如硫)的含量、黏度、密度等性质也会影响裂解反应的速率和产物的产率.

( ) 实验测量误差. 实验过程中的测量误差直接影响实验的结果, 以焦沥青的定量为例: 滤膜的重量、吸水性等因素都会使焦沥青定量的结果偏高或偏低; 若二氯甲烷冲洗滤膜时不彻底, 大分子沥青质则容易残存在滤膜上, 这样测得的焦沥青的量偏高. 此外, 实验过程中的气体和轻烃组分的挥发, 也会使气体体积和残余液烃的量偏低.

但是, 以上因素影响的是原油裂解产物产率的具体数值, 而不会使其变化规律产生太大的改变. 预测模型中的三条相关性关系式的常数系数的值, 可能会由于这些因素的影响而略有出入, 但其线性式、二次函数式的性质是不变的.

### 3.3 预测模型的应用条件

应用该模型可以有效的预测原油裂解成因的天然气资源量, 其优点在于从储层固体沥青而不是烃

源岩入手预测资源量, 避免了对高演化烃源岩的评价和生烃潜力的恢复. 但是, 该模型并非适用于所有类型天然气资源量的预测, 在实际应用中则需满足一定的条件:

( ) 天然气的原油裂解成因. 这是该预测模型最重要的应用前提, 对于那些原油裂解成因为主、但混有其他成因天然气的气藏, 该模型的预测值会比实际存在的资源量数值偏低.

( ) 原油裂解气的生成、成藏及保存都发生于相对封闭的地质系统. 即, 原油发生裂解时及裂解气成藏后, 并未发生较大的构造破坏, 而且, 在成藏过程中天然气因散逸而损失的资源量不大. 否则, 应用该模型计算得到的资源量将会远大于现今气藏的资源量.

## 4 结论

( ) 通过高压封闭体系下原油裂解模拟实验, 发现原油在裂解过程中气、液、固态物质的量的消长变化, 表现为三者产率变化的相关关系: 总气体体积与焦沥青产率变化为线性式正相关; 焦沥青与残余液烃、总气体体积与残余液烃产率变化均为二次函数式的负相关. 据此建立了从储层固体沥青入手的、适合原油裂解成因的天然气资源量预测模型, 封闭体系下原油裂解过程中的质量守恒原理, 作为该模型的验证公式. 若已知储层固体沥青的量, 即可估算出原油裂解成因的天然气资源量及古油藏原油储量.

( ) 原油性质、实验误差等因素会影响预测模型中相关性关系式的常数系数的值, 但不会影响其线性式、二次函数式的性质. 天然气的原油裂解成因、原油裂解气的生成、成藏及保存都发生于相对封闭的地质系统, 是预测模型应用的前提条件.

( ) 本文首次探讨原油裂解过程中气、液、固三相物质的量的消长变化及其相关关系, 并应用到天然气资源量的预测. 这将为中国高-过成熟海相碳酸盐岩地区的天然气资源量预测提供新思路, 对今后天然气的勘探决策有一定的指导作用.

致谢 中国科学院广州地球化学研究所孙永革研究员提供了原油样品, 在热模拟实验过程中, 得到了刘金钟研究员和许安高级工程师的指导与帮助, 中国石油西南油气田分公司勘探开发研究院王一刚教授给予了宝贵建议和启发, 在此一并深表谢意.

## 参 考 文 献

1 Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz L, et al. Experimental simula-

- tion in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking. *Org Geochem*, 1992, 19(1-3): 173—189 [DOI]
- 2 Behar F, Vandenbroucke M, Teermann S C, et al. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen. *Chem Geol*, 1995, 126(3-4): 247—260 [DOI]
- 3 Waples D W. The Kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: constrains from experimental and empirical data, and from thermodynamics. *Org Geochem*, 2000, 31(6): 553—576 [DOI]
- 4 卢双舫, 付晓泰, 刘晓艳, 等. 油成气的动力学模型及其标定. *天然气工业*, 1996, 16(6): 6—9
- 5 Domine F, Dessort D, Brevart O. Towards a new method of geochemical kinetic modeling; implications for stability of crude oils. *Org Geochem*, 1998, 28(9-10): 597—612 [DOI]
- 6 Vandenbroucke M, Behar F, Rudkiewicz J L. Kinetic modeling of petroleum formation and cracking: implications from the high pressure/high temperature Elgin Field (UK, North Sea). *Org Geochem*, 1999, 30(9): 1105—1125 [DOI]
- 7 Tsuzuki N, Takeda N, Suzuki M. The kinetic modeling of oil cracking by hydrothermal pyrolysis experiments. *Int J Coal Geol*, 1999, 39(1-3): 227—250 [DOI]
- 8 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. *天然气工业*, 2001, 21(3): 12—15
- 9 赵孟军, 卢双舫. 原油二次裂解气-天然气重要的生成途径. *地质论评*, 2000, 46(6): 645—650
- 10 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. *科学通报*, 2006, 51(5): 589—595
- 11 赵文智, 张水昌, 罗键, 等. 天然气成因及成藏研究进展. 见: 赵文智, 主编. *天然气地质与气藏经济开发理论基础*. 北京: 地质出版社, 2004. 57—78
- 12 王云鹏, 王兆云, 邹艳荣. 原油裂解气的形成、鉴别与成藏研究进展. 见: 赵文智, 主编. *天然气地质与气藏经济开发理论基础*. 北京: 地质出版社, 2004. 111—126
- 13 邹艳荣, 帅艳华, 孔枫, 等. 天然气生成过程实验研究现状及发展方向. 见: 赵文智, 主编. *天然气地质与气藏经济开发理论基础*. 北京: 地质出版社, 2004. 90—99
- 14 Hill R H, Tang Y, Kaplan I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments. *Org Geochem*, 2003, 34(12): 1651—1672 [DOI]
- 15 Zhao Z, Zhang S C, Wang F Y, et al. Gas accumulation from oil cracking in the eastern Tarim Basin: A case study of the YN2 gas field. *Org Geochem*, 2005, 36(12): 1602—1616 [DOI]
- 16 金之钧, 张金川. 油气资源评价方法的基本原则. *石油学报*, 2002, 23(1): 19—23
- 17 周总瑛, 唐跃刚. 中国油气资源评价现状与存在问题. *新疆石油地质*, 2004, 25(5): 554—556
- 18 庞雄奇, 金之钧, 姜振学, 等. 叠合盆地油气资源评价问题及其研究意义. *石油勘探与开发*, 2002, 29(1): 9—13
- 19 陈礼平. 关于高成熟盆地油气资源评价中的几个问题. *天然气工业*, 2002, 22(增刊): 27—29
- 20 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. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2001, 31(4): 315—320
- 21 赵文智, 王兆云, 何海清, 等. 中国海相碳酸盐岩烃源岩成气机理. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2005, 35(7): 638—648
- 22 梁狄刚, 陈建平. 中国南方高过成熟区海相油源对比问题. *石油勘探与开发*, 2005, 32(2): 8—14
- 23 廖永胜. 高-过成熟气源岩评价的若干问题. *石油勘探与开发*, 2005, 32(4): 147—152
- 24 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. *科学通报*, 1998, 43(11): 1187—1191
- 25 耿新华, 耿安松, 熊永强, 等. 海相碳酸盐岩烃源岩热解动力学研究: 气液态产物演化特征. *科学通报*, 2006, 51(5): 582—588
- 26 Jerry J S, Alan K B. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG Bull*, 1990, 74(10): 1559—1570