

文章编号: 1000-0550(2002)01-0169-05

油层不同开采时期原油组分变化特征

陈祖林 朱扬明 陈奇

(江汉石油学院测试中心 湖北荆州 434102)

摘要 运用有机地球化学分离、分析技术对取自塔里木盆地的东河、塔中和轮南油田不同时期开采出的原油样品进行剖析,研究其宏观组成和微观分子在时空上的变化规律。分析结果表明,原油饱和/芳比值随开采时间的推移呈下降的趋势,饱和烃与非烃+沥青质的含量变化有很好的相关性。随着开采时间的增长,原油中正构烷烃的主峰碳数后移,原油的轻/重组分比降低。原油碱性氮、有机酸等非烃类化合物随开采时间的推移也呈降低的趋势。这些变化与原油在驱替过程中的自然色层吸附作用机理和原油中各种组分的相互作用关系有关。该项研究对于深入探索驱油机理、预测原油润湿性和提高采收率具有重要的实际意义。

关键词 采油 原油组成 有机氮化合物 非烃

第一作者简介 陈祖林 男 1973年出生 硕士 开发地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

油田开采过程中由于油层流体与储集岩之间的相互作用,原油组成将会发生较大的变化。阐明这种变化对于了解原油与储集岩之间的作用关系以及原油的物理化学性状的变化具有重要意义。从理论上讲,某些原油能否被采出除与岩层的孔隙度、渗透率等物性参数有关外,还应与其原油本身的内部组成以及其表现的化学性质有关。在岩石孔隙中自然色层吸附作用和渗透作用是可能造成原油组分变化的直接原因^[1]。原油中某些组分变化会影响其平衡体系的破坏^[2],从而导致其它组分的相应变化,进而影响整个流体-岩石体系的相互作用关系。

对于油层流体渗流规律的研究以往常常是借助于物理模型,通过含水率、产油量以及采收率等宏观指标来进行;而对产出原油组成的研究则必须采用现代分离、分析技术从分子级上去剖析。国内外已有一些学者作过一些有关的研究工作,指出油田开采过程中原油某些组分的一些变化规律^[1,3]。但他们的研究成果仅依据于室内模拟实验,没有涉及实际油层。本文则采集了实际油层在不同开采时期采出的原油样品(取样相隔5年以上),运用有机地球化学的分离、分析技术,对其进行详细剖析,探索油田开采期间原油组成上的时空变化规律;为深入研究驱油机理、预测原油润湿性和制定开采方案提供科学依据。

2 实验样品及其分析方法

原油样品取自塔里木盆地东河、塔中、轮南油田。这几个油田相继于八十年代末至九十年代初被发现并投入开发。其储层分别为三叠系和石炭系砂岩层,所储集的原油为海相原油。考虑到油层原油组成在开发过程中的变化较为缓慢,因而选取开采间隔较长(5年以上)的样品对(表1)进行研究。其中DH1和TZ4井油样对中的一个样品是钻探期间所取的油样,另一样品为开发期间所取。这些原油样品均用棕色磨口玻璃瓶盛装,置于冰箱低温保存,因而在储存期间所造成的组分变化较小。

原油族组分和含氮组分的分离采用由Larter & Li等提出的两步柱层析法^[4,5]。首先,将原油样品用石油醚沉淀去掉沥青质,然后用中性氧化铝柱层析法进行第一步分离,分别用正己烷、甲苯和氯仿/甲醇(98:2)混合溶剂冲脱饱和烃、芳烃和含氮的非烃组分;各组分用真空旋转蒸发器去除溶剂后进行恒重,用万分之一的电子天平进行称量;接着用硅酸柱层析法对第一步得到的含氮非烃组分进行第二步分离,分别用正己烷/甲苯(1:1)、甲苯和甲苯/乙醚(1:1)冲脱中性吡咯氮、胺和碱性吡啶氮组分;用同上方法进行恒重和定量。为确保资料的可靠性,各原油样品对采用了平行实验的方法,即各对样品在实验过程中都是采用同时、同步、同样的实验条件进行分析,尽量减少实验造成的误差。

表1 各原油样品对的取样时间及间隔

Table 1 The sampling time of crude oils in different production stages

井号	层位	取样时间	取样时间 间隔
DH1	C _{III}	1990年中途测试	
DH1	C _{III}	2000年4月	10年
TZ4	C _{III}	1992年中途测试	
TZ4	C _{III}	2000年4月	8年
LN2	T _I	1994年11月20日	
LN2	T _I	2000年2月25日	5年3个月
LN2-23-4	T _{II+III}	1994年10月20日	
LN2-23-4	T _{II+III}	2000年3月27日	5年4个月
LN2-2-2	T _I	1995年6月3日	
LN2-2-2	T _I	2000年3月25日	4年8个月

有机酸的分离是将原油样品用石油醚沉淀去沥青质后,首先把油样与一定量的甲苯和20% KOH 混合液在氮气中加热数小时后,加入蒸馏水使得其 pH>12 时用二氯甲烷多次萃取,萃取液在浓缩后用无水硫酸钠脱水后,接着加盐酸至 pH<2 时用二氯甲烷多次萃取,萃取液用真空旋转蒸发器去除溶剂后进行恒重,用万分之一的电子天平称量。

全油气相色谱分析在惠普公司 HP6890 型仪器上进行。分析条件:30m×0.25mm×0.25μm 毛细管柱;柱室初温为 50℃,以 5℃/min 的速率升至 300℃,以氦为载气,流速为 1.5ml/min, FID 方式进行检测。

沥青质组分进行红外光谱分析。所用仪器为 Bruker IFS88 型傅立叶红外光谱仪,用涂片法。

2 结果及其讨论

2.1 原油宏观组分上的变化

所研究原油样品的各族组分百分含量列于表 2,各井不同时期开采出来的原油在组成上有较明显的变化规律。后期油样的芳烃含量值均增加,而饱和烃的含量却减少或变化不大,因而后期开采出来的原油饱/芳比值低于前期开采的原油。如 LN2 井 T_I 油层 94 年开采的原油饱/芳比值为 2.92,而 2000 年开采的原油此值减少到 2.33;DH1 井 C_{III} 油层 90 年中途测试的原油饱/芳比值为 3.49,而 2000 年开采的原油此值减少到 3.09。其原因可能是油层开发过程中,岩石孔隙中的原油流体受自然色层吸附作用和渗流作用的影响,使其各组分按照色谱吸附原理发生变化^[1]。非极性的饱和烃由于吸附性小、活性大,在油层中优先被驱出,而芳香烃因具有弱极性和 π 键结构,因而吸附性大

于饱和烃,活动性较饱和烃小^[4],使得在驱油过程中相对滞后于饱和烃被驱出。随开采时间的增长,油层中芳烃含量相对增加,导致后期开采出来的原油的饱/芳比值低于前期开采的原油。其变化规律在模拟实验^[1]中也得到证实。

各井不同时期开采出的原油中饱和烃与非烃和沥青质的相对含量也呈一定的变化规律。各原油样品对的非烃和沥青质的含量是随其饱和烃的含量的减少而呈增加的趋势。如 DH1 井 C_{III} 油层 90 年中途测试原油的饱和烃含量为 64.29%,而 2000 年开采的原油此值变小为 61.40%,其相应非烃+沥青质的含量从 17.31% 增加到 18.74%。这可能是由于原油中饱和烃的优先驱出,导致了饱和烃在后期开采出的原油中含量的降低,使原油原先的平衡体系遭破坏所致。有资料^[2,5]表明,原油中饱和烃含量与非烃、沥青质含量及其活性有关。原油中饱和烃的含量越高越不利于非烃和沥青质在原油中的溶解。一系列的模拟实验也证明,饱和烃含量高的原油,非烃和沥青质的含量就较低,反之亦然。因而不同时期开采出的原油中饱和烃含量的变化会影响到非烃和沥青质含量相应地发生变化。即原油中饱和烃含量减少会导致非烃+沥青质含量的增加。其结果与一些学者的模拟实验结果类似^[3]。

2.2 饱和烃分子组成的变化

原油全油气相色谱分析表明,原油在开采过程中其饱和烃组成和分布有明显的变化规律。油层原油随开发时间的增长其饱和烃中低分子量正烷烃逐渐减少,高分子量化合物相应增加,主峰碳数后移(图 1), $\sum nC_{21}^-/\sum nC_{22}^+$ 的值变小(表 3)。如 LN2-23-4 井原油的主峰碳由 nC_{10} 变高为 nC_{11} , $\sum nC_{21}^-/\sum nC_{22}^+$ 的值由 14.71 变小为 6.94。其类异戊二烃系列化合物的碳数分布也有明显变化。Pr/Ph(姥鲛烷/植烷)随开采时间的增长均呈下降的趋势。如 DH1 井、TZ4 井等的 Pr/Ph 比值由 1.05 和 1.29 分别下降到 0.87 和 1.06。

上述饱和烃组成和分布的变化原因可能是油层开采过程中,由于低分子量化合物粘滞性小、活性大而易于驱出。这样,随着采出时间的增长,油层中轻质组分逐渐减少,重质组分相对增加。因而后期采出的原油中轻质组分逐渐减少,重质组分相对增加。这种变化反映在气相色谱图上就表现出后期采出原油中正构烷烃的主峰碳数后移的现象。Pr/Ph 的变化也是由于同样的原因。Pr 与 Ph 的结构特征相似,都是以类异戊二烯单元头尾相连而构成的异构烷烃。但 Ph 比 Pr 在分子结构上多出一个—CH₂—,分子量较 Pr 大。在原油驱替过程中,低碳数、低分子量烷烃首先被驱出,而

表 2 原油样品族组分的百分含量及其参数

Table 2 Bulk composition of crude oils

各组分百分量(%)			饱和烃	芳烃	沥青质+非烃	饱和烃/芳烃
样品	层位	取样时间				
DH1	C _{III}	90 年中途测试	64.29	17.31	18.40	3.49
		2000 年 4 月	61.40	18.74	19.88	3.09
TZ4	C _{III}	92 年中途测试	71.27	8.13	20.60	3.46
		2000 年 4 月	68.71	9.07	22.21	3.09
LN2	T _I	94 年 11 月	60.88	18.29	20.83	2.92
		2000 年 2 月	56.63	20.50	23.87	2.33
LN2-23-4	T _{II+III}	94 年 10 月	77.23	7.82	14.95	5.16
		2000 年 3 月	78.08	6.37	15.55	5.02
LN2-2-2	T _I	95 年 6 月	63.74	17.36	18.90	3.37
		2000 年 3 月	64.17	14.52	21.31	3.01

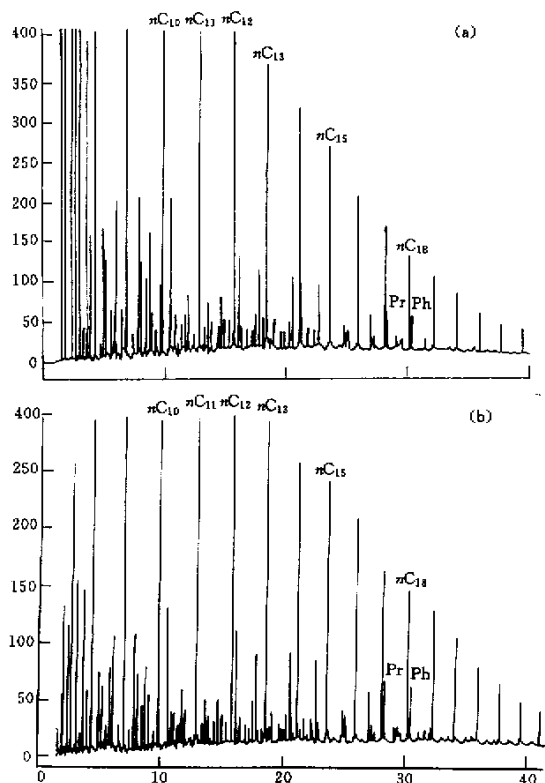


图 1 LN2-23-4 前期开采原油

(a) 和后期开采原油 (b) 的全油 GC 谱图

Fig. 1 GC of the crude oil from LN2-23-4 well in different production stages

高碳数、高分子量烷烃却相对滞后,致使油层中低分子量的烷烃含量减小,高分子量的烷烃含量相对增加。

因而随着开采时间的增长其 Pr/Ph 的比值也呈变小的趋势。类似的结果也在模拟实验中得到证实^[1]。

2.3 非烃组成和分布的变化

2.3.1 含氮化合物

含氮化合物是原油中的一种非烃组分,对油藏原油的润湿性有重要影响,直接与油层的采收率有关。原油中的含氮化合物主要含吡咯环结构的中性氮系列和含吡啶环结构的碱性氮系列及胺类系列三种类型。不同开采时期原油样品的分析数据表明,碱性氮和胺类及中性氮组分含量呈现一定的变化趋势。随开采时间的增长原油中的碱性氮均呈减小的趋势。如 LN2-2-2 井原油的碱性氮组分含量由 4.82% 减小到 3.51% (表 4)。胺组分含量总体上也有下降的趋势。如 LN2-2-2 井原油的胺由 1.16% 减小到 0.94%。而中性氮组分却有增加的趋势。

随开采时间的增长原油中的碱性氮及胺含量之所以减小,是因为碱性氮和胺能与矿物表面形成离子键或氢键,使其易于吸附在储集岩矿物的表面所致。有机相/矿物系统的模拟实验所得到等温吸附线表明^[6]所吸附得吡啶类含氮化合物(碱性氮)要比吡咯类含氮化合物(中性氮)数量大得多,其原因可能是碱性氮以盐的形式以离子键结合在矿物表面。因离子键的键合力要比氢键大,致使碱性氮吸附性更强,因而该类化合物在油层中滞留的也就更多,且很难被驱替出,导致其在后期开采出的原油中含量减小。

2.3.2 含氧化合物

含氧化合物含量在不同开采时期原油中也有明显的变化趋势。随开采时间的增长其有机酸的含量均减

表3 油样全油色谱参数
Table 3 GC parameters of crude oils

色 谱 参 数			OEP	$\frac{\sum nC_{21}^-}{\sum nC_{22}^+}$	主峰碳	Pr/Ph	Pr/nC17	Ph/nC18
样品	井号	层位						
DH1	C _{III}	90年中途测试	0.97	7.6	nC11	1.05	0.34	0.38
		2000年4月	1.01	9.18	nC10	0.87	0.37	0.41
TZ4	C _{III}	92年中途测试	0.99	15.55	nC10	1.29	0.25	0.26
		2000年4月	1	10.42	nC11	1.06	0.26	0.3
LN2	T _I	94年11月	0.98	6.95	nC10	1	0.45	0.52
		2000年2月	1.05	2.69	nC15	0.9	0.39	0.49
LN2-23-4	T _{II+III}	94年10月	0.99	14.71	nC10	0.98	0.31	0.42
		2000年3月	0.98	6.94	nC11	0.95	0.34	0.43
LN2-2-2	T _I	95年6月	0.99	9.17	nC11	1.17	0.54	0.56
		2000年3月	0.99	6.37	nC11	0.94	0.4	0.5

表4 原油样品极性组分的百分含量
Table 4 Polar compounds content (in wt%) of crude oils

各组分百分量 / %			中性氮	胺类	碱性氮	有机酸
样品	井号	层位				
DH1	C _{III}	90年中途测试	4.08	1.48	6.52	0.19
		2000年4月	5.65	1.02	4.31	0.10
TZ4	C _{III}	92年中途测试	6.62	1.48	6.62	/
		2000年4月	7.30	1.07	3.38	/
LN2	T _I	94年11月	4.92	1.54	5.00	0.20
		2000年2月	6.83	2.39	4.78	0.15
LN2-23-4	T _{II+III}	94年10月	3.23	0.68	2.63	0.45
		2000年3月	3.06	0.50	2.40	0.30
LN2-2-2	T _I	95年6月	4.05	1.16	4.82	/
		2000年3月	4.45	0.94	3.51	/

小。如 DH1 井和 LN2-23-4 井原油中的有机酸含量分别由 0.19% 和 0.45% 减小到 0.10% 和 0.30% (表 4)。有机酸由于具有较高化合价的离子其极性较其它的非烃化合物强^[2], 吸附作用也强于其它的非烃类化合物, 因而其在不同开采时期原油中变化更为显著。

含氧化合物在不同开采时期原油中的变化特征可以从沥青质的红外光谱图及有关参数中得到更充分反映。从图 2 中可以看到, 不同开采时期原油沥青质在 1690 cm⁻¹ 的 C=O 基团和 1030 cm⁻¹ C—O 基团吸收峰的变化很明显。前期原油中这两处的吸收峰较高, 后期原油中相应的吸收峰变小。相应地, 这些原油中 1690 cm⁻¹ 和 1030 cm⁻¹ 与 1454 cm⁻¹ 的吸收峰比值有较明显的下降趋势。如 LN2-2-2 井的这两比值就分别

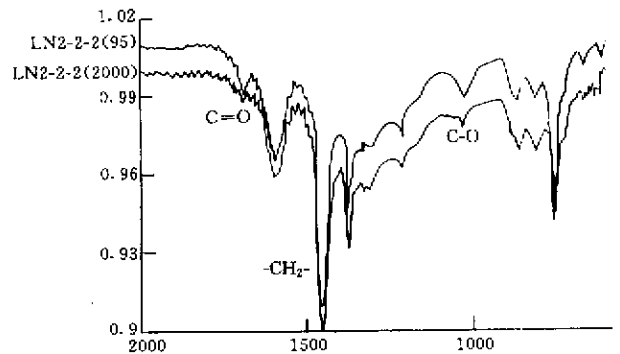


图2 LN2-2-2 井前期开采原油和后期开采原油沥青质的红外光谱图

Fig.2 IR of asphaltenes in the crude oils from LN2-2-2 well in different production stages

表 5 原油沥青质红外光谱参数

Table 5 IR parameters of asphaltenes in crude oils

沥青质红外光谱参数			I _{1690/1454}	I _{1030/1454}
样品	层位	取样时间		
DH1	C _{III}	90 年中途测试	0.17	0.22
		2000 年 4 月	0.03	0.11
TZ4	C _{III}	92 年中途测试	0.20	0.10
		2000 年 4 月	0.12	0.06
LN2	T _I	94 年 11 月	0.05	0.08
		2000 年 2 月	0.03	0.06
LN2-23-4	T _{II+III}	94 年 10 月	0.12	0.08
		2000 年 3 月	0.07	0.05
LN2-2-2	T _I	95 年 6 月	0.06	0.24
		2000 年 3 月	0.03	0.11

由 0.06 和 0.24 下降到 0.03 和 0.11(表 5)。这些含氧化合物及含氧基团在不同开采时期原油中的变化也是由于被储集岩吸附所致。

3 结论

①随着油层开采时间的增长原油中饱和烃/芳烃的比值变小,芳烃在原油中的含量增加。原油中的饱和烃与非烃+沥青质含量变化有很好的相关性,原油是一种非极性烃类与非烃类极性化合物的平衡体系。

②原油随开采时间增长其饱和烃低分子量正烷烃逐渐减少,主峰碳数后移, $\sum nC_{21}^-/\sum nC_{22}^+$ 和 Pr/Ph 的比值变小。

③因受储集岩矿物吸附作用影响,后期采出原油中碱性氮、有机酸等非烃类极性化合物的含量降低。

本研究探讨了油层在不同开采时期原油宏观组成和微观分子分布的变化规律,对更好地认识驱油机理、制定开采方案、提高原油采收率具有重要的实际意义;结合地质资料,可对油层剩余油的分布作出预测。

参 考 文 献

- 王玉侠译.在石油渗透过程的模拟中单芳烃和双芳烃组分的变化[C].地质科学译丛 1995,1(4):44~47
- Skauge A, Standal S, Boe S O, Skauge T, *et al.* Effects of organic acids and bases and oil composition on wettability. SPE 56 673:103~111
- 刘小艳,李宜强,冯子辉等.不同采出程度下石油组分变化特征[J].沉积学报,2000,18(2):324~326
- Maowen Li, Huanxin Yao, Stasiuk L D, *et al.* Effect of maturity and petroleum expulsion on pyrrolic nitrogen compound yields and distribution in Duvernay Formation petroleum source rocks in central Alberta, Canada[J]. Organic Geochemistry. 1997, 28:731~745
- Buckley J S, Liu Y, Xie X. Asphaltenes and crude oil wetting—The effect of oil composition[C]. SPE 35366 205~220
- Maowen Li, Larter S R. Interactions of organic nitrogen species with mineral water and organic networks: Implications to petroleum geochemistry. 205th American Chemical Society Meeting. Division of Geochemistry, American Chemical Society, Abstract Paper 89, 1993

The Change of Crude Oil Components in Different Production Stages

CHEN Zu-lin ZHU Yang-ming CHEN Qi

(Jiangnan Petroleum Institute Jingzhou Hubei 434102)

Abstract Crude oils in different production stages are analyzed by organic geochemical technology. The oils from Donghe, Tazhong and Lunnan oil field in Tarim basin are collected from different stages in the process of production. In addition, the variation rule of crude oil components is studied and the internal relations between crude oil components and production stages are also investigated. The experiment results indicate that the saturate/aromatics ratio show decreasing trend with production; There is a direct relationship between saturate and NSO + asphaltene with production. The carbon number range or the peak carbon number of normal alkanes in crude oils shift backward and the light/heavy hydrocarbons ratio show decreasing trend. During oil recovery, polar components including various heteroatom-bearing functional groups with basic or acidic property tend to reduce in crude oil. Therefore, this investigation has practice significance in researching expelled mechanics from microcosmic points of view, evaluating wetting alteration in crude oils and increasing production ratio of crude oils.

Key words oil recovery crude oil composition organic nitrogen NSO