

文章编号: 1000-0550(2002)03-0488-05

# 塔里木盆地原油高压条件下裂解成气的化学动力学模型及其意义<sup>①</sup>

田春志<sup>1</sup> 卢双舫<sup>1</sup> 李启明<sup>2</sup> 付晓泰<sup>1</sup> 薛海涛<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>大庆石油学院 黑龙江安达 151400) (<sup>2</sup>塔里木石油勘探开发研究中心 新疆库尔勒 841000)

**摘要** 针对塔里木盆地油藏保存深度明显大于其它沉积盆地的实际情况,本文设计进行了可以模拟塔里木盆地高压条件的油裂解成气实验。不同压力条件下的实验产物特征和产率表明,压力的确对油裂解成气过程有明显影响。由带压条件下的实验数据所建立和标定的化学动力学模型显示,轻质油较正常油成气的活化能高。与由非高压条件下油裂解成气实验所得化学动力学参数相比,高压条件下油裂解成气的加权平均活化能明显偏高。从而定量证明了高压对油裂解成气进程的抑制作用及含杂原子较少的轻质油更难裂解成气的实质。

**关键词** 油成气 化学动力学 高压

**第一作者简介** 田春志 男 1962年出生 博士研究生 石油地球化学和石油地质学

**中图分类号** TE122.1 **文献标识码** A

原油裂解成气的过程不仅关系到气资源的增生,而且关系到油资源的消耗。因此,对这一过程的客观评价对评估研究区的油、气勘探前景均有重要意义。现有的研究成果已经表明<sup>[1,2]</sup>,化学动力学理论是定量描述这一过程的有效方法。

化学理论和油藏在地质条件下的分布均表明,油裂解成气的进程不仅受控于它所经历的温度和时间,而且与它所处的压力有很大的关系。如松辽盆地油藏的埋深大多在2 500 m以浅<sup>[3]</sup>,世界上可采石油储量的绝大多数位于3 200 m以浅的产层中<sup>[4]</sup>。但在塔里木盆地,油藏的保存深度却可达6 200 m之深。虽然从定性的方面已经认识到,这除与塔里木盆地较低的地温梯度有关外,还与由此导致的高压抵制了油的裂解有关。但从定量的方面如何来描述压力的影响,则是本文试图探讨的问题。

## 1 样品与实验

表1列出了实验所用样品的基本地化特征。可以

看出,塔中24(TZ24)井油样为正常油,而大宛105(DW105)样为以饱和烃为主的轻质油。

在建立并标定油成气的化学动力学模型之前,我们在实验室先考察了压力对油裂解成气过程的影响。

图1给出了于350℃、24h但分别对应于常压和最终压力为0.7MPa、7MPa的不同压力条件下,油热裂解成气实验产物的气相色谱图。从图中可见,在常压下,有丰富的烯烃生成,如乙烯、丙烯、丁烯均有较高的浓度,是典型的裂解气的组成,其中H<sub>2</sub>的浓度达到4.3%;在0.7MPa的压力条件下,烯烃的浓度有所减少,H<sub>2</sub>的浓度降为1.58%;而在7MPa的压力条件下,烯烃的浓度明显减小。其特征为①乙烯、CO消失;②丙烯的浓度远小于丁烷,③丁烯的浓度小于戊烷;烯烃的总浓度<0.5%,H<sub>2</sub>的浓度进一步下降为1.12%。显然这样的组成要更接近于自然演化的天然气组成。

压力对产气组成的影响也必将反映到成气转化率上。表2为相同的实验温度(350℃)和样品量(约80mg),但反应器容积分别为10ml和1ml条件下的

表1 实验用油样的基本地化特征

Table 1 The basic geochemical characteristics of oil samples

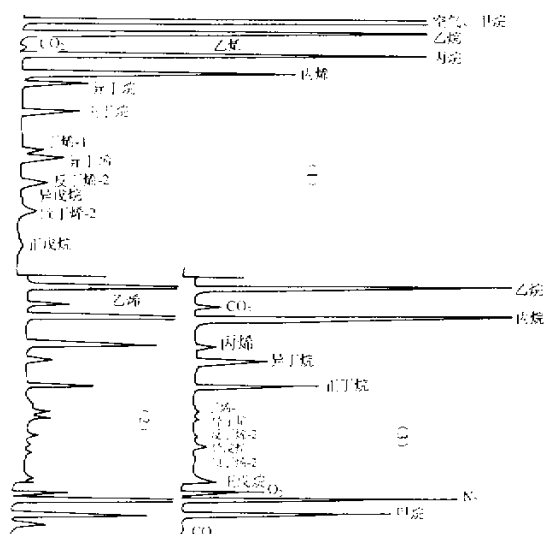
样品	地区	层位	深度 /m	d <sub>20</sub> /℃	族组成/%				元素组成/%				
					饱	芳	非	沥	C	H	O	N	S
TZ24	塔中	C <sub>III</sub>	3771.26~3804.84	0.8754(正常油)	32.15	24.80	31.48	11.57	85.88	12.66	0.44	0.66	0.95
DW105	塔北	N <sub>1-2k</sub>	696~704	0.8016(轻质油)	80.48	15.02	4.51	0.00	85.48	13.87	0.38	0.38	0.42

① 国家973项目(G1999043307)的研究成果,并得到黑龙江省杰出青年基金、石油天然气集团总公司中青年创新基金资助

表 2 不同压力条件下油裂解产气率( ml/mg , 350℃ 80mg 油样 )

Table 2 Generation ratio of oil to gas under different pressure( ml/mg , 350℃ 80mg oil sample )

加热时间/min	120	480	750	1440	2200	3000
反应器容积 10ml (压力较小)	0.081	0.0174	0.201	0.254	0.279	0.323
反应器容积 1ml (压力较大)	0.134	0.243	0.283	0.322	0.339	0.348



(注 (1)为一维色谱图 (2)(3)为二维色谱图)  
(1)常压 (2)最终压力 0.7 MPa (3)最终压力 7MPa  
图 1 不同压力条件下油裂解成气的气相色谱图

(350℃ 24h)

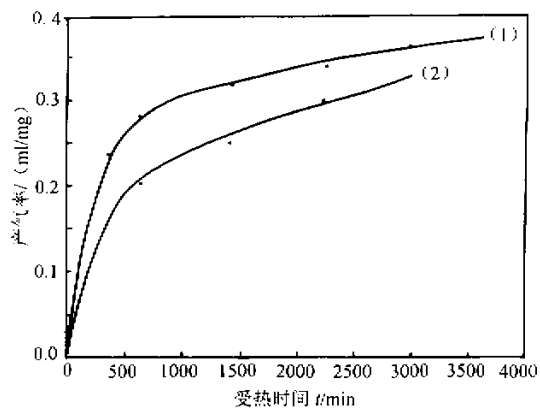
(1) normal pressure (2) 0.7 MPa of final pressure ,  
(3) 7MPa final pressure

Fig.1 Gas chromatography trace of gas formed from the pyrolysis of oil under different pressure( 350℃ 24h)

实验结果 图 2 作出了相应的产气率—受热时间关系曲线。可以看出,小容积反应器(压力较高)的产气率明显低于大容积反应器(压力较低)中的油裂解产气率。因此,考虑反应压力,将使模拟实验的结果更加接近自然演化,因而更为可信。

基于化学理论、塔里木盆地的实际地质条件及上述实验室内油成气模拟实验结果,不难结论,要建立能反映塔里木盆地原油裂解成气过程的化学动力学模型,标定模型的油裂解成气实验必需在较高的压力条件下进行。在考察了有关实验方案的可行性、经济性,及进行多次探索实验之后,我们选定如下条件进行实验:

截取内径为 2 mm 的钢管 159 mm(其容积约为 0.5 ml)四十根,各装油约 140 mg,两端用耐压阀密



(1)反应器容积 10ml(压力较小),  
(2)反应器容积 1ml(压力较大)

图 2 不同压力条件下油裂解产气率曲线  
(350℃ 80mg 油样)

(1)10ml reaction vessel( lower pressure)

(2)1ml reaction vessel( higher pressure)

Fig.2 Yield of oil to gas under different pressure

封,分别在等温(350℃)条件下加热 5、30、60、125、200、400、660、900、1 440、2 000、2 400 和 3 000 min 和在 250、300、330、360、390、420、450 和 480℃ 的温度条件下等温加热 24h。冷却后,收集计量气体体积,并进行 GC 分析,扣除非烃气后,得各实验点所产烃气(含 H<sub>2</sub> 气)的量。结合实验用样品管的体积和实验温度,按理想气体状态方程,可算出样品管内烃气的压力介于 0.5~50MPa 之间。考虑到实际气体的偏差,反应器内烃气的实际压力应高于上述计算值。因此,其高压大致相当于塔里木盆地现今业已揭示的埋藏最深的油藏所承受的孔隙压力(静水柱压力),因此可以反映盆地内压力对油裂解成气过程的影响。

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。由最高实验温度点(480℃)所产气体的组成和油样的元素组成,经物质平衡法可计算出 TZ24 和 DW105 油样全部裂解成气时最大(极限)产气率分别为 0.740 m<sup>3</sup>/kg 和 0.767 m<sup>3</sup>/kg。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

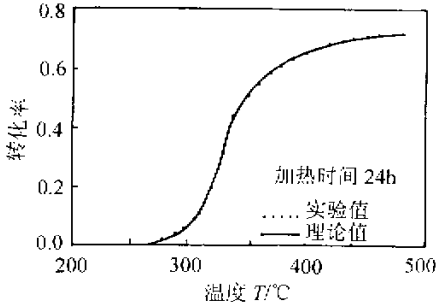


图 3 塔里木盆地油裂解成气反应的转化率—温度关系

Fig. 3 The relationship between transformation ratio of oil to gas and temperature for sample from Tarim basin

得成气转化率—受热温度或成气转化率—受热时间关系曲线(图 3),供标定油成气的化学动力学模型时使用。

## 2 油成气的化学动力学模型及其标定

笔者曾经论证<sup>[15,6]</sup>,在目前业已提出的各种描述有机质成烃反应的化学动力学模型当中,有限个平行一级反应模型具有比较广泛的适用性和实用性。因此,本文选用这一模型来描述高压下原油裂解成气的过程。即可设油裂解成气的过程由 NOG 个平行一级反应组成,每一反应的活化能为  $EOG_i$ ,指前因子为  $AOG_i$ ,对应的原始潜量为  $XOG_{i0}$ ,当反应进行至时间  $t$  时产气率(用占总可反应量的百分数表示)为  $XOG_i$ ,则有

$$dXOG_i/dt = KOG_i \cdot (XOG_{i0} - XOG_i) \quad (1)$$

$$\text{其中 } KOG_i = AOG_i \cdot \exp(-EOG_i/R_T) \quad (2)$$

为第  $i$  个油裂解成气反应的反应速率常数。

由此不难得到 NOG 个平行反应的总生气量为

$$XOG = \sum_{i=1}^{NOG} XOG_i = \sum_{i=1}^{NOG} XOG_{i0} (1 - 1/\exp(AOG_i \cdot t \cdot \exp(-EOG_i/R_T))) \quad (3)$$

模型的标定,即  $EOG_i$ 、 $AOG_i$ 、 $XOG_{i0}$  的求取,是化学动力学方法的难点所在,但由于笔者曾作过比较系统的推导<sup>[1]</sup>,故这里仅简述如下:设在某一等温实验条件下加热至某一时间时实验所测的油成气率为  $XOG_{1j}$ ,在相同的条件下,设定  $EOG_i$ 、 $AOG_i$ 、 $XOG_{i0}$  后,由模型(3)计算的油成气率为  $XOG_{ij}$ ,则可构造目标函数:

$$Q(EOG_i, AOG_i, XOG_{i0}) = \sum_{i=1}^{LOG} \sum_{j=1}^{JOG} ((XOG_{1j} - XOG_{ij}) / XOG_{1j})^2 \quad (4)$$

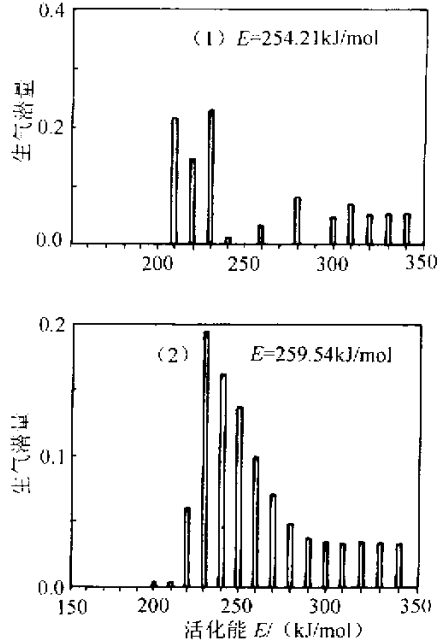


图 4 塔里木盆地油裂解成气反应的活化能分布 (1-TZ24 样 2-DW105 样)

Fig. 4 Distribution diagram of activation energy of oil to gas for samples from Tarim basin (1-TZ24 oil sample, 2-DW105 oil sample)

这里 LOG 为实验组数。JOG 为从一条实验曲线上的采样点数。其中  $EOG_i$  可通过选定活化能的分布范围和相邻平行反应的活化能间隔后确定,而  $AOG_i$  和  $XOG_{i0}$  则需要用优化算法求解。另外,注意到(4)式中的  $AOG_i$  和  $XOG_{i0}$ (用占总可反应量的百分数表示)应满足:

$$\left\{ \begin{array}{l} AOG_i > 0 \\ 0 \leq XOG_{i0} \leq 1 \\ \sum_{i=1}^{NOG} XOG_{i0} = 1 \text{ 或} \\ |1 - \sum_{i=1}^{NOG} XOG_{i0}| \leq \epsilon \quad (\epsilon \text{ 为一小正数}) \end{array} \right. \quad (5)$$

这样模型(3)的标定问题就化为求非负的目标函数(4)在满足约束条件(5)时的极小点问题。

本文采用惩罚函数法先将有约束极值问题(4)、(5)化为无约束极值问题,然后由变尺度优化算法求解极小点<sup>[7]</sup>。

## 3 结果与讨论

表 3 列出了按上述原理标定所得的两个油样成气

表 3 塔里木盆地原油裂解成气的化学动力学参数  
Table 3 The chemical kinetic parameters of oil to gas in Tarim basin

活化能 $EOG_i$ (kJ/mol)	TZ24 油样		DW105 油样	
	指前因子 $AOG_i$	原始潜量	指前因子 $AOG_i$	原始潜量
	( $\text{min}^{-1}$ )	$XOG_{i0}$	( $\text{min}^{-1}$ )	$XOG_{i0}$
160	$1.000\ 0 \times 10^{16}$	$2.355\ 6 \times 10^{-6}$	$1.419\ 3 \times 10^{-3}$	$1.000\ 0 \times 10^{16}$
170	$1.000\ 0 \times 10^{16}$	$2.355\ 7 \times 10^{-6}$	$1.419\ 3 \times 10^{-3}$	$1.000\ 0 \times 10^{16}$
180	$1.005\ 3 \times 10^{16}$	$4.057\ 3 \times 10^{-6}$	$1.327\ 0 \times 10^{-3}$	$6.624\ 3 \times 10^{15}$
190	$6.671\ 0 \times 10^{15}$	$2.474\ 0 \times 10^{-6}$	$5.020\ 5 \times 10^{-4}$	$1.077\ 2 \times 10^{15}$
200	$1.007\ 8 \times 10^{16}$	$7.606\ 9 \times 10^{-5}$	$2.597\ 5 \times 10^{-3}$	$1.644\ 3 \times 10^{13}$
210	$9.046\ 3 \times 10^{14}$	$2.174\ 5 \times 10^{-1}$	$2.671\ 5 \times 10^{-3}$	$4.140\ 6 \times 10^{14}$
220	$8.272\ 8 \times 10^{14}$	$1.489\ 2 \times 10^{-1}$	$6.087\ 7 \times 10^{-2}$	$1.139\ 9 \times 10^{15}$
230	$6.721\ 2 \times 10^{16}$	$2.310\ 8 \times 10^{-1}$	$1.952\ 8 \times 10^{-1}$	$5.084\ 3 \times 10^{15}$
240	$7.595\ 7 \times 10^{19}$	$1.112\ 3 \times 10^{-2}$	$1.634\ 9 \times 10^{-1}$	$2.926\ 7 \times 10^{17}$
250	$9.775\ 1 \times 10^{16}$	$5.884\ 9 \times 10^{-4}$	$1.386\ 3 \times 10^{-1}$	$5.240\ 7 \times 10^{16}$
260	$1.475\ 1 \times 10^{15}$	$3.368\ 6 \times 10^{-2}$	$9.974\ 6 \times 10^{-2}$	$5.039\ 0 \times 10^{16}$
270	$2.709\ 1 \times 10^{17}$	$1.927\ 2 \times 10^{-4}$	$7.201\ 5 \times 10^{-2}$	$1.219\ 3 \times 10^{17}$
280	$2.580\ 5 \times 10^{18}$	$8.049\ 3 \times 10^{-2}$	$4.939\ 1 \times 10^{-2}$	$3.824\ 2 \times 10^{16}$
290	$1.571\ 0 \times 10^{15}$	$4.649\ 4 \times 10^{-3}$	$3.796\ 3 \times 10^{-2}$	$1.391\ 6 \times 10^{16}$
300	$7.488\ 2 \times 10^{15}$	$4.677\ 9 \times 10^{-2}$	$3.508\ 7 \times 10^{-2}$	$1.071\ 1 \times 10^{16}$
310	$1.027\ 9 \times 10^{16}$	$6.949\ 6 \times 10^{-2}$	$3.449\ 3 \times 10^{-2}$	$1.013\ 6 \times 10^{16}$
320	$1.005\ 9 \times 10^{16}$	$5.152\ 7 \times 10^{-2}$	$3.437\ 9 \times 10^{-2}$	$1.002\ 6 \times 10^{16}$
330	$1.000\ 9 \times 10^{16}$	$5.218\ 6 \times 10^{-2}$	$3.430\ 7 \times 10^{-2}$	$1.000\ 5 \times 10^{16}$
340	$1.000\ 0 \times 10^{16}$	$5.232\ 9 \times 10^{-2}$	$3.435\ 3 \times 10^{-2}$	$1.000\ 1 \times 10^{16}$
平均活化能	254.21kJ/mol		259.54kJ/mol	

反应的动力学参数,图 4 显示了其活化能分布。与干酪根成油、成气的活化能分布相比<sup>[1]</sup>,油成气反应的平均活化能较高,高活化能区的含量较高,表明油裂解成气过程的进行将更为困难,需要在更高的温度条件下反应。就两个油样的比较来说,油质轻、含杂原子较少的 DW105 样的活化能更高一些,表明它的成气进程相对更难。这也与纯 C—C 键比受杂原子影响的 C—C 更难断裂的推论一致。与由非高压实验数据标定所得到的油成气的平均活化能介于 221~245kJ/mol<sup>[6,8,9]</sup>相比,本文所得油成气的平均活化能更高,从而定量证明了压力对油裂解成气过程的抑制作用。

这一模型在塔里木盆地实际地史、热史条件下的应用结果表明,在 6 200 m 的深度处,仍有约 30% 左右的油未裂解成气(另文报道),从而从化学动力学理论的角度定量论证了塔里木盆地深部油藏存在的合理性。图 3 还同时显示了油成气的实验转化率和由动力学模型计算的理论转化率与加热时间的关系,二者之间较好的拟合关系也在一定程度上表明了本文所建立和标定的动力学模型的可行性。

#### 参考文献 (References)

1 卢双舫. 有机质成烃动力学理论及其应用 [M]. 北京:石油工业出版社,1996. 62~121 [ Lu Shangfang. Chemical kinetic theory of organic matter to hydrocarbons and its application [ M ]. Beijing:Petroleum In-

dustry Press,1966. 62~121 ]

- 李木元,郭绍辉,沈润梅. 沥青质催化降解特征及动力学研究 [ J ]. 沉积学报. 2001,19(1):136~140 [ Li Shuyan,Guo Shaohui,Shen Runmei. Study of characteristics and kinetics of catalytic degradation of asphaltene [ J ]. Acta Sedimentologica Sinica, 2001,19(1):136~140 ]
- 杨万里,高瑞祺,郭庆福等. 松辽盆地陆相油气生成运移和聚集 [ M ]. 哈尔滨:黑龙江科学技术出版社,1985. 21~14 [ Yang Wanli, Gao Ruiqi,Guo Qingfu, et al. Generation, migration and accumulation of terrestrial oil in Songliao basin [ M ]. Harbin: Heilongjiang Science and Technology Press, 1985. 21~14 ]
- Hunt J M. Petroleum Geochemistry and Geology [ M ]. Freeman and Company. 1979
- 卢双舫,陈昕,付晓泰. 台北凹陷煤中有机质成烃动力学模型及其应用 [ J ]. 沉积学报,1997,15(2):126~129 [ Lu Shangfang, Chen Xin, Fu Xiaotai. Chemical kinetic models of hydrocarbon generation by coal organic matter in Taibei seg and its initial application [ J ]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997,15(2):126~129 ]
- 卢双舫,付晓泰,陈昕等. 原油族组分成气的化学动力学模型及其标定 [ J ]. 地质学报. 1997,71(4):365~373 [ Lu Shuangfang, Fu Xiaotai, Chen Xin, et al. Chemical Kinetic models of generation of gas by various groups in crude oil and their calibration [ J ]. Acta Geologica Sinica, 1997,71(4):365~373 ]
- 李维铮,郭耀煌,甘应爱. 运筹学 [ M ]. 北京:清华大学出版社,1982. 163~220 [ Li Weizheng, Guo Yaohuang, Gan Yinai, et al. Optimization [ M ]. Beijing: Tsinghua University Press, 1982. 163~220 ]
- Quigley T M. Kinetic theory of petroleum generation [ A ]. In: Doligez B, eds. Migration of hydrocarbons in sedimentary basin [ C ]. 1987. 649~666

- 9 卢双舫,付晓泰,刘晓艳等.油成气的动力学模型及其标定[J].天然气工业,1996,16(6):6~8 [Lu Shangfang, Fu Xiaotai, Liu Xiaoyan. *et al.*. Chemical kinetic model of oil Cracking to gas and its calibration[J]. Natural gas industry, 1996, 16(6) 6~8 ]

## The Chemical Kinetic Model of Oil Cracking to Gas under High Pressure in Tarim Basin and Its Significance

TIAN Chun-zhi<sup>1</sup> LU Shuang-fang<sup>1</sup> LI Qi-ming<sup>2</sup> FU Xiao-tai<sup>1</sup> XUE Hai-tao<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Daqing Petroleum Institute, Anda, Heilongjiang 151400)

<sup>2</sup>(Tarim Institute of Petroleum Exploration and Exploitation, Korla, Xinjiang 841000)

**Abstract** To aim directly at the practical situation that the oil in Tarim basin can be preserved at depth much greater than in other ones, the experiments of oil cracking into gas under pressure as high as in Tarim basin are designed and carried out in this paper. The characteristics and yield of products formed by the pyrolysis experiments with different pressure indicate that the pressure do have manifest influence on the processes of oil to gas. The chemical kinetic models that are constructed and calibrated by the experimental data with high pressure suggest that the activation energy of light oil to gas is relatively higher than that of the normal oil. The weight average activation energies of oil cracking to gas under the high-pressure experiments are much higher than that of relative low-pressure experiments. Therefore, repression of high pressure for decomposition of oil to gas has been testified quantitatively and the essence that the light oil contained less heteroatoms is more difficult to be degraded to gas has been explained.

**Key words** oil cracking to gas, chemical kinetics, high pressure