

文章编号: 1000-0550(2004)02-0354-05

PVT 分馏实验中链状烷烃分子的行为

苏爱国^{1,2} 张水昌² 韩德馨¹ 王延斌¹

1(中国矿业大学 北京 100083) 2(中国石油勘探开发研究院 北京 100083)

摘要:通过 PVT 分馏实验模拟油藏形成过程中的温压和气洗分馏作用,测量不同实验不同分馏阶段产物的烷烃分子组成,其结果表明:大量的非热成因凝析油应主要与气洗作用有关;降压和气洗分馏作用的相似性主要表现为原油中 Pr/Ph、(Pr+Ph)/(nC₁₉+nC₂₀)和 nC₁₀/(nC₁₆+nC₂₅)等比值的降低;降压和气洗分馏作用差异性表现为凝析油链烷烃参数上相反的变化规律;温压和气洗作用可以引起某些成因或类型参数(如 Pr/Ph)的明显变化。这一认识将有助于油气成藏过程的确定和常规地化指标的科学应用。

关键词: PVT 实验 降压 气洗 蒸发分馏 原油地球化学 成藏条件

第一作者简介: 苏爱国 男 1964 年出生 在职博士生 高级工程师 石油地质地球化学

中图分类号: P593 **文献标识码:** A

在以往的研究中人们一般认为油藏中油气的性质主要取决于源岩有机质的母质类型和成熟度^[1,2],并在初次运移和二次运移中受运移介质(如岩性、岩石结构、水溶性和细菌)的影响^[3,4]。近十多年来,有关油藏温、压条件对油气性质和组成的影响(蒸发分馏作用)也越来越多地引起人们的关注^[4-10]。在国内,笔者不仅首次开展了 PVT 分馏实验^[11],而且发现了一些与蒸发分馏作用有关的地质实例^[12,13]。本文基于 PVT 分馏实验,讨论了油藏条件下压力和气洗分馏作用对油藏中链状烷烃分子组成的影响。

1 PVT 实验条件

样品:所有油气样品均来自塔里木盆地,其中原油取自 LN2-23-1 井(T 油层),天然气取自 KL2 井(3 803~3 809 m,K,干气)和 T302 井(5 370~5 660 m,O,湿气)。

主要仪器:美国 RUSKA2370PVT 仪,最大压力 70 ±0.05 MPa,温度 150 ±0.1,体积 370 ±0.01 ml。

实验方法与条件:本次实验分温、压分馏和气洗分馏两部分。在温、压分馏实验中,首先将天然气和原油配成某一温、压条件下的单相流体,然后进行降压、降温相态分馏,收集实验中各相态流体在常温、常压下的油气组分,进行化学组成分析。在气洗分馏实验中,在同一温、压条件下向油中注入大量天然气呈过饱和的气、液两相,然后排出气相流体,再注入大量天然气呈过饱和的气、液两相,再排出气相流体,如此反复,收集各气相流体在常温、常压下的油气组分进行化学组成

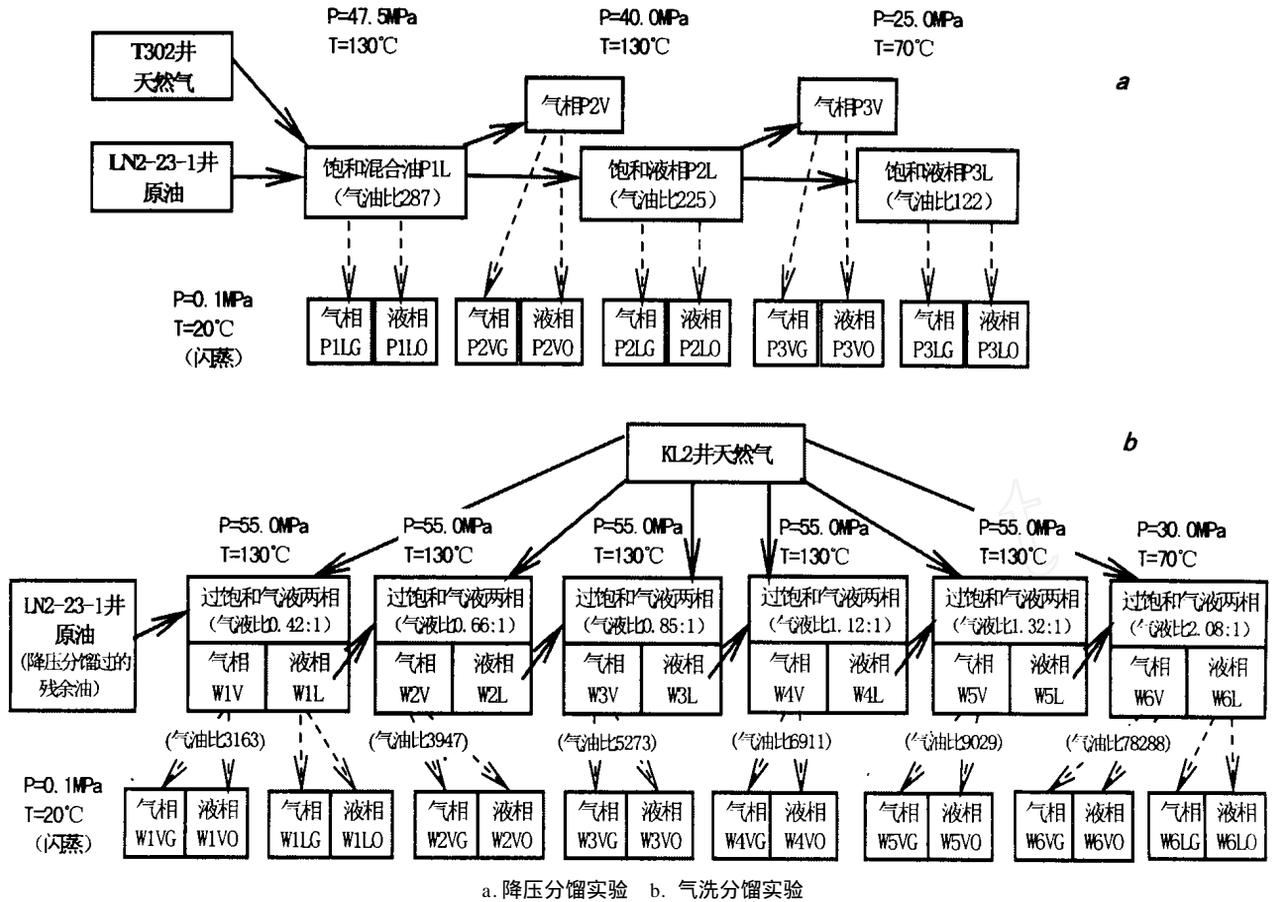
等分析。主要实验流程与条件参数见图 1。

2 结果与讨论

2.1 正构烷烃指纹分布

降压和气洗分馏作用规律可以直观地反映在原油和凝析油正构烷烃分布图上(图 2)。从图 2 中可以看出,随着压力的降低,原油中正构烷烃轻组份(nC₁₅前)相对含量逐渐降低,而凝析油中轻组份(nC₁₅前)的相对含量则有较大幅度的增加(图 2 上图)。气洗分馏作用不仅使得原油中轻组份含量降低,而且其轻组份的损失通常相当严重,原油经气洗后已由前峰型变成了后峰型(图 2 下图)。此外,后期气洗的凝析油也在变重,主峰碳缓慢后移,轻组份相对含量降低,与压力降低引起的相控分馏作用相反。需说明的是图 2 中的 W6VO 是中温、中压(30 MPa,70)下的气洗分馏样品,与高温、高压下的其他气洗分馏样品(特别是它的前期样品 W5VO)相比明显富含轻组份,该现象清楚地反映了不同温、压条件下的气洗分馏产物(凝析油)在组成上的重大差异。

其原因主要与不同烃分子在两相中分配系数的不同有关:当压力降低时,烃分子在气相中的分配系数降低,并且降低幅度重组份远大于轻组份,所以在气相(凝析油)烃分子相对组成中出现轻组份更为富集的现象;在温、压条件不变的情况下,不同烃分子在两相中的分配系数变化相对较小,气相(凝析油)中烃分子组成主要取决于原油的原始烃分子组成。然而,当气洗作用导致原油中轻组份逐渐损失时,凝析油受其



a. 降压分馏实验 b. 气洗分馏实验

图 1 PVT 实验流程图

Fig. 1 The flow chart of PVT experiment

a. Pressure-falling fractionation experiment; b. Gas-washing fractionation experiment

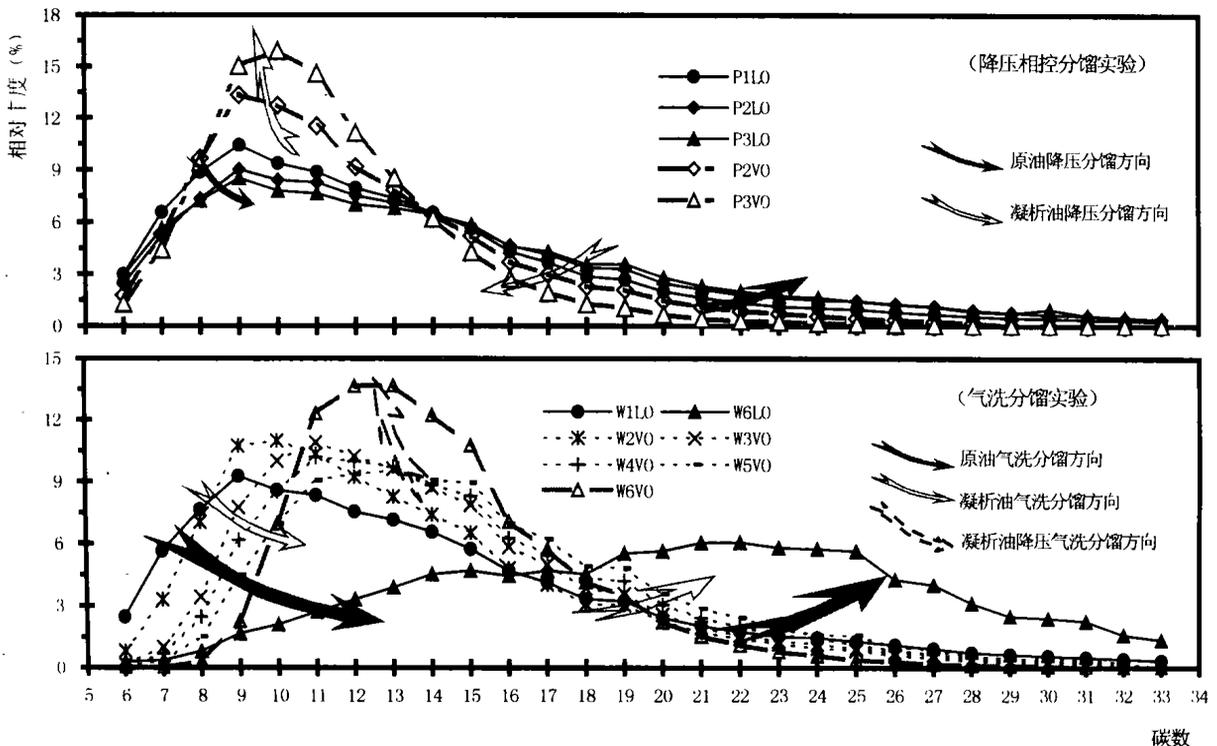


图 2 PVT 实验中原油和凝析油正构烷烃分布图

Fig. 2 The distribution of *n*-alkanes in crude oils and condensates observed in the PVT experiment

影响必然逐渐变重。因此,在正构烷烃组成上,对原油(残留油)来说降压和气洗是两个相似的过程,其结果都导致了轻组份的减少和重组份含量的相对增加。但凝析油情况不同,降压和气洗是相反的分馏过程,降压后(低压分馏出)的凝析油中轻组份含量更高,而在相同温、压条件下后期气洗出的凝析油轻组份相对含量却越来越低。

值得特别说明的是,降压导致原油正构烷烃组成变化的幅度是有限的,而气洗可以使原油正构烷烃分布面目发生重大变化。因为在相同的温、压条件下,气相中重烃组分(凝析油)的数量与气相物质(气体体积)的绝对量有关,而压力释放所引发的分馏作用通常因有限的气体和较低的压力而效率较低。气洗分馏效率通常情况下远远高于相控分馏作用,因此大量的非热成因凝析油应主要与气洗作用有关。此外,当油藏条件由高温、高压(55 MPa, 130)变化到中温、中压(30 MPa, 70)时,气洗分馏效率大幅度降低(根据本次实验的气油比等参数推算,在凝析油产物含量上,中温、

中压条件下的气洗分馏效率远不到高温、高压下的1/6)。所以,越是深部的油藏受气洗作用的影响程度越大,这对油气成藏及油藏中有机组成变化规律的研究有十分重要的意义。

2.2 链状烷烃分子组成及参数

根据饱和烃色谱参数分析(表1),链状化合物的相对组成在降压和气洗分馏中有如下变化规律:在原油(残余油)组成上,同系列化合物都具有轻/重比(如 nC_{6-14} 相对含量、 iC_{15-16}/iC_{18} 和 $nC_{10}/(nC_{16} + nC_{25})$ 比值等)降低的趋势,其变化幅度与图2中的情况一致,即:气洗分馏效应 >> 降压分馏效应。不同的是,异构烷烃 $iC_{15} \sim iC_{20}$ 相对含量(与正构烷烃比值百分数)在两种分馏过程中具有相反的变化趋势 - 降压分馏升高,气洗分馏降低。在凝析油上,降压和气洗几乎在所有参数上都表现为相反的变化规律,即:前者轻组份含量增加, $C_{15} \sim C_{20}$ 异构烷烃相对含量降低;后者轻组份含量降低,异构烷烃相对含量增加。

这种现象的成因机理与前文类似,这里要讨论的

表1 PVT实验产物中链状烷烃组成和参数表

Table 1 The compositions and parameters of chain alkanes observed in PVT experiment

分馏实验产物	降压分馏			气洗分馏			高压气洗分馏			中压气洗分馏	
	原油	凝析油	凝析油	原油	凝析油	凝析油	凝析油	凝析油	凝析油	凝析油	
实验产物代号	PILO	P2LO	P3LO								
nC_{6-14} (%)	69.6	62.7	60.8	77.8	86.6						
nC_{15-20} (%)	21.3	23.9	25.1	17.7	11.9						
nC_{21-30} (%)	9.1	13.4	14.1	4.5	1.4	10.2					
iC_{15-20} (%)	7.9	8.6	8.8	7.8	6.3	8.3	7.7	9.1	11.1	12.0	12.6
iC_{15-16}/iC_{18}	3.08	2.52	2.48	3.68	4.95	2.96	1.78	4.45	2.87	2.69	2.39
$iC_{15-18}/(Pr + Ph)$	1.87	1.77	1.72	2.44	3.62	1.97	1.03	2.02	1.98	1.79	1.68
iC_{15-20}/nC_{15-20}	0.37	0.36	0.35	0.44	0.53	0.38	0.25	0.40	0.39	0.38	0.35
$(Pr + Ph)/nC_{19-20}$	0.58	0.55	0.50	0.64	0.80						
Pr/Ph	1.18	1.12	1.01	1.12	1.33	1.07					
$nC_{10}/(nC_{16} + nC_{25})$	1.78	1.38	1.30	3.08	5.55	1.64	0.21	2.07	1.48	1.15	0.82
											0.94

是:为什么 iC_{15-20} 相对含量在气洗原油中降低,在气洗凝析油中则有规律地升高,并且中压气洗凝析油高于高压气洗凝析油? 我们认为,这种情况与气洗分馏效率高以及原油在气洗分馏中化学组成变化大有关。在降压阶段,虽然同碳数异构烷烃较正构烷烃更容易逸散到气相中(如 iC_{15-20}/nC_{15-20} , $Pr + Ph/nC_{19-20}$ 比值在原油中减小,在凝析油中增大),但由于分馏效率低,原油的分馏作用主要表现为 nC_{15} 前化合物的丢失,所以相对而言, iC_{15-20} 的含量(与 $nC_6 \sim nC_{30}$ 相比)在原油中有增加的趋势;在气洗阶段,同碳数正、异构烷烃间的分馏规律与降压情况完全一致,但是由于气洗分馏效率的明显增加,原油的基本化学组成发生了较大的变化,特别是 nC_{15} 前正构烷烃的大量丢失,一

方面原油中愈来愈富含重组份,一方面主要分馏化合物的碳数向后推移,使得 $iC_{15} \sim iC_{20}$ 相对于正构烷烃更易逸散于气相中的特征得到加强,致使气相(凝析油)中越来越富含 $iC_{15} \sim iC_{20}$,而原油因 $iC_{15} \sim iC_{20}$ 的丢失具较低的含量。上述气洗作用在压力降低时,因原油中重组份含量较高,所以 $iC_{15} \sim iC_{20}$ 的分馏效应更为明显,从而出现了中压气洗凝析油较高压气洗凝析油具有更高的 $iC_{15} \sim iC_{20}$ 相对含量值。

由此来看,链烷烃的某些参数可以区分不同的成藏过程,并可用来指示不同的成藏分馏阶段。

同样值得提出的是,某些与母质类型和沉积环境有关的参数也明显地受到分馏作用的影响。从表1中可以看到,Pr/Ph 比值在原油中降低了约 15% ~ 20%

以上,在气洗分馏的凝析油中只降低了5%左右,而在降压分馏的凝析油中增加了约20%。这种现象同样提醒我们,对常规地化指标的应用一定要慎重,蒸发分馏作用是这些指标的又一重要影响因素。

3 结论

降压作用和气洗作用是油气藏形成中影响其油气性质和组成的两个重要因素,由于存在两相分异它们都会导致凝析油的形成,但气洗分馏效率较降压过程高得多,因此大量的非热成因凝析油应主要与气洗作用有关。

不同温压条件下的气洗分馏产物在烷烃分子组成上有较大的变化,但其基本变化规律与降压分馏作用一致,都遵循着相分馏或蒸发分馏作用基本原理。如:在链烷烃分子化合物参数上,主要表现为原油中 Pr/Ph 、 $(\text{Pr} + \text{Ph})/(nC_{19} + nC_{20})$ 和 $nC_{10}/(nC_{16} + nC_{25})$ 等比值的降低。

降压和气洗分馏作用在凝析油的几乎所有链烷烃参数上都表现为相反的变化规律(如:降压分馏导致轻组份含量增加和 $C_{15} \sim C_{20}$ 异构烷烃相对含量的降低等,而气洗分馏正好相反),这有助于我们区分不同的分馏或成藏过程。

温压和气洗作用不仅会导致烷烃组分的分馏,而且也可能引起某些与沉积环境和母质类型等有关的参数的明显变化(如 Pr/Ph 等),因此油气PVT地球化学分析对油气成因理论和油气成藏等研究具有十分重要的意义。

致谢 本研究得到国家自然科学基金资助(批准号:49771376)。PVT实验及油气物性测定是在塔里木油田分析测试中心完成的,全油色谱在江汉石油学院分析测试中心,原油族组成饱和烃色谱-质谱分析在石油勘探院实验中心完成。在实验分析和研究过程中得到塔指钟小莉、夏君、徐天成、李运奎、亢瑞、李孔龙、杨建全等人的大力帮助,在此深表谢忱。

参考文献(References)

- 1 Tissot B P, Welte D H. Petroleum formation and occurrence (2nd Edition). New York: Springer - Verlag, 1984. 300 ~ 320.
- 2 Hunt J M. Petroleum geochemistry and geology. San Francisco: W H Freeman and Company, 1979. 43 ~ 94.
- 3 England W A, Mackenzie A S. Some aspects of the organic geochemistry of petroleum fluid. Geologische Rundschau, 1989, 78(1): 274 ~ 288
- 4 Thompson K F M, Kennicutt M C. Nature and frequency of occurrence of non-thermal alteration processes in Offshore Gulf of Mexico petroleum, 9TH Annu. SEPM Gulf Coast SECT Res. Conf. (Dec. 1988) PROC (Gulf Coast Oils & Gases), 1990. 199 ~ 218
- 5 Thompson K F M. Fractionated aromatic petroleum and the generation of gas-condensation. Organic Geochemistry, 1987, 11: 573 ~ 590
- 6 Thompson K F M. Gas-condensate migration and oil fractionation in deltaic systems. Marine & Petroleum Geology, 1988, 5: 237 ~ 246
- 7 Larter S, Mills N. Phase-controlled molecular fractionations in migrating petroleum charges. England W A & Fleet A J. Petroleum Migration. London: Geological Society, Special Publication, 1991, 59: 137 ~ 147.
- 8 Dzu L I P, Hughes W B. Geochemistry of oils and condensates, K field, offshore Taiwan: a case study in migration fractionation. Organic Geochemistry, 1993, 20(4): 437 ~ 462
- 9 Carpentier B, Ungerer P, Kowalewski I, et al. Molecular and isotopic fractionation of light hydrocarbons between oil and gas phases. Organic Geochemistry, 1996, 24(12): 1115 ~ 1139
- 10 Curiale J A, Bromley B W. Migration induced compositional changes in oils and condensates of a single field. Organic Geochemistry, 1996, 24(12): 1097 ~ 1113
- 11 苏爱国,张水昌,向龙斌,等. 相控和气洗分馏作用对油气组分及碳同位素组成的影响. 地球化学, 2000, 29(6): 549 ~ 555 [Su Aiguo, Zhang Shuichang, Xiang Longbin, et al. Effect of phase-controlled and gas-wash fractionation on variation of component and carbon isotope composition of oil and gas. Geochimica, 2000, 29(6): 549 ~ 555]
- 12 苏爱国,朱扬明,梁狄刚,等. 青海柴达木盆地南八仙油气田油源与成藏机理. 地球化学, 2003, 32(4): 393 ~ 399 [Su Aiguo, Zhu Yangming, Liang Digang, et al. Source of oils and mechanism of reservoir-formation of the Nanbaxian oil and gas field, Qaidam Basin, Qinghai Province, China. Geochimica, 2003, 32(4): 393 ~ 399]
- 13 张水昌. 运移分馏作用:凝析油和蜡质油形成的一种重要机制. 科学通报, 2000, 45(16): 667 ~ 670 [Zhang Shuichang. The migration fractionation: an important mechanism in the formation of condensate and waxy oil. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(14): 1341 ~ 1344]

Behavior of Chain Alkane Molecular Components in PVT Fractionation Experiment

SU Ai-guo^{1,2} ZHANG Shui-chang² HAN De-xing¹ WANG Yan-bing¹

1 (China University of Mining and Technology, Beijing 100083)

2 (Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC Beijing 100083)

Abstract An understanding of the ratio variation of chain alkane molecular components of oils in petroleum reservoir is important for successful study on reservoir formation and petroleum geochemistry. Pressure-falling and gas-washing fractionations, which are two main process of reservoir formation, are simulated by PVT experiments. Measuring the molecular composition of chain alkane of the products formed in the different experiment stages, the analytical results show that: A great deal of condensates, which is not from thermal generation, most come from gas-washing fractionations; Pressure-drop and gas-washing fractionations are of similar variation in some alkane ratios of the oil, such as the decrease of ratios of Pr/Ph, $(Pr + Ph) / (nC_{19} + nC_{20})$ and $nC_{10} / (nC_{16} + nC_{25})$; The difference between pressure-falling and gas-washing fractionations shows that some alkane parameters of the condensates from the two different processes change in diverse direction; Some routine geochemical parameters can be also affected by pressure-falling and gas-washing fractionations.

Key words PVT experiment, pressure-falling, gas-washing, evaporation fractionation, petroleum geochemistry, reservoir formation