

凝析油及其伴生气在运移过程中分异的研究

——凝析油运移热模拟生气实验研究

史继扬 向明菊 洪紫青

(中国科学院地球化学研究所广州分部)

凝析油在地层条件下多呈气相存在,运移过程中除可能有一定的相态转化外,也可能受热力作用进一步裂解成气;温度、介质都对凝析油裂解有促进作用。

关键词 凝析油 热裂解 相态运移 温度 介质

第一作者简介 史继扬 男 53岁 研究员 有机地球化学

一、前言

在我国南方碳酸盐岩地区和东部碎屑岩地区,不少生油生气盆地,如四川盆地的威远、泸州,冀中坳陷廊固、霸县,东濮坳陷黄河以南等都有凝析油和轻质油的产出,而且都是与天然气伴生的。过去常认为凝析油是石油演化较高阶段的产物^[1]。可是 Snowdon 和 Powell 研究加拿大 Mackenzie 盆地凝析油后,认为凝析油可以来自树脂体^[2]。在我国,至今发现的凝析油,产出的地层有下第三系、石炭一二叠系、奥陶系以及震旦系^[3],可见凝析油不一定是高热演化阶段的产物。凝析油主要是轻质烃类组成,生物标志物留、甾类含量较少,为了研究它们的成熟度,Thompson (1970, 1983) 曾经用石蜡指数 (2-甲基乙烷+3-甲基己烷) / (1顺 3-二甲基环戊烷+1反 3-二甲基环戊烷+1反 2-甲基环戊烷)、庚烷值 (正庚烷/环己烷-甲基环己烷) 等来评价^[4,5]。为了研究凝析油的母质来源,进行油源对比,刘宝泉等和陈克明等用了凝析油中单烃成分之间的比值进行对比,提出了判识与煤系地层和 I、II 类干酪根相关的凝析油有关指标^[3,6]。看来凝析油的判识涉及对它们的成熟度和母质来源的识别,上述作者已做了大量工作。但是运移过程中各种因素对凝析油成分及其伴生天然气的影响还有待进一步研究。作者和 Durand 都曾提到运移作用会影响原油成分的变化^[7,8],这种变化主要考虑了原油运移过程中发生的色层作用物理过程所引起的变化,没有把运移过程中可能同时发生的热裂解引起的变化考虑进来。这种变化对处于深成作用阶段的和深部地层的天然气及其伴生凝析油同样可以发生,在运移过程中,地层的温度、介质以及运移的距离、时间等都可能使它们成分发生改变,既可能有重烃裂解生成轻质烃类的化学变化,也有烃类在介质中的吸附、解吸等物理变化。研究天然气重烃在运移过程中温度、介质、距离、时间等因素对其成分和组成的

影响,对于准确判断凝析油的成因和油源对比等都会有所帮助。为此本研究从模拟凝析油热解实验和凝析油烃类气相运移实验入手,研究凝析油(天然气重烃)在运移过程中与温度、时间、介质的关系;研究天然气重烃受热产生的气体成分随温度、时间的变化规律。对于天然气中未裂解的重烃在运移过程中的变化则将在另文中介绍。

二、实 验

取直径为10 mm、长为1.5 m的硬质玻璃管,一端封闭,在此端放入一定量凝析油,然后将整个玻璃管填充<80目的硅胶75g(60 ml),硅胶预先经150℃活化过3 h。将装了凝析油和充满硅胶的玻璃管置入管状炉内,迅速加热,到达一定温度后保持不变,使凝析油受热蒸发扩散和分解产生的气体朝着玻璃管压力释放的开口端运移。玻璃管开口端与带刻度充满饱和食盐水的玻璃管连接,保持在室温(25℃)、常压下,随时测量凝析油蒸发后在运移过程中受热分解产生气体的体积,并对其进行气相色谱分析。色谱仪为SC-4气相色谱仪,应用GDX104、鲨鱼烷涂渍的6201、5 Å分子筛、13X分子筛——活性炭等填充的色谱柱。鉴定器为热导池,50℃恒温下测定CO₂、C₁₋₃、C₃₊、H₂、O₂、N₂等气体,载气为H₂、N₂。

经过一段时间后,冷却试验柱,使重烃凝析下来,收集距放样品的封闭端不同距离处的凝析油,色谱分析其成分,研究运移作用对成分的改变情况。

此外,为了研究原油、凝析油在没有运移行为发生情况下受热分解所产生的气体,使用体积为30 ml的硬质玻璃安培瓶,放入一定油样,抽真空后封闭起来,置于茂福炉中加热,在不同温度(200、300、400、500℃)分别加热100 h,测量产生的气体,并分析它们的成分,分析方法与上相同,

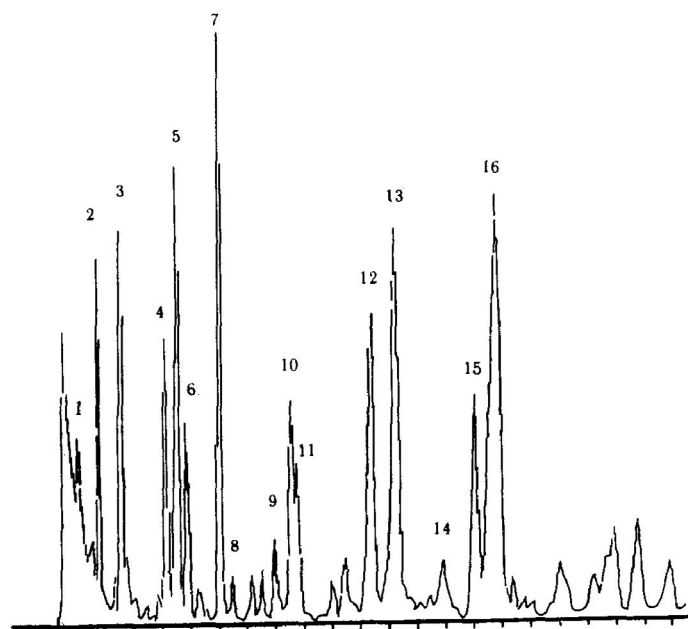


图1 D-7凝析油部分总离子流色谱(参见表1)

三、结 果

在我国东部第三系生油盆地采集了不同深度产出的凝析油,经色谱分析表明,它们含有较多异构烷烃、环烷烃、苯的衍生物。选择其中组分较多的D-7凝析油进行运移模拟实验,图1是其色-质分析后的总离子流色谱。表1是其中分析鉴定出的化合物。在运移模拟实验中每隔一定时间取气进行一次分析,表2列出不同时间不同温度下产出的气体量。从中可以看出,在运移加热实验中,凝析油在不同温度下产生的气体量不同。即热运移实验经过

的时间同是200 h,在200℃时实验产生的气体累积量为33.02 ml/g,250℃时为93.08 ml/g,

300℃时为 288.74 ml/g。可见温度愈高,产气量愈大。在低温时,产气量随时间变化不大,较高温度时,随时间变化产气量有波动,在 75 h 处最高。由于用作实验的凝析油是一些轻质烃类(表 1),它们在地下运移的实际相态是气态,代表了天然气中重烃($>C_6$)成分,所以上述凝析油热运移模拟实验的结果,代表了地下天然气重烃在运移过程中可能发生的热分解情况。

表 1 D-7 凝析油部分化合物名称(参见图 1)

峰 号	名 称	峰 号	名 称
1	苯	9	未知
2	正庚烷	10	1, 反 3-二甲基环己烷
3	甲基环己烷	11	1 顺 4-二甲基环己烷
4	2, 2-二甲基环己烷	12	间二甲苯
5	甲苯	13	乙基苯
6	1, 1, 2-三甲基环戊烷	14	三甲基环己烷
7	正辛烷	15	邻二甲苯
8	乙基环己烷	16	正壬烷

表 2 D-7 凝析油运移模拟实验的产气量

温度 (℃)	样品量 (g)	时间 (h)	产气量 (ml/g)	累计产气量 (ml/g)
200	4	36	4.25	
200	4	91	4.94	
200	4	132	6.15	
200	4	157	4.88	
200	4	192	8.27	
200	4	222	4.53	33.09
250	3.1	6	14.52	
250	3.1	47	8.9	
250	3.1	103	13.56	
250	3.1	127	9.68	
250	3.1	151	14.84	
250	3.1	175	15.45	
250	3.1	216	16.13	93.08
300	2.1	25	27.38	
300	2.1	42	36.43	
300	2.1	63	52.14	
300	2.1	75	96.84	
300	2.1	87	20.00	
300	2.1	119	17.38	
300	2.1	183	31.19	
300	2.1	215	7.38	288.74

表3是热运移模拟实验产物的成分指标,从中看出,200℃产出的气体中,异丁烷/正丁烷比值最大,为20—29。250℃的实验结果,该比值为1.9—7.2。而对于气体中的甲烷/(乙烷—丁烷)比值,情况则相反,200℃的结果最低为0.73—1.26,300℃的结果最高为5.06—37.86。气体中非烃/烷烃比值在较低温度时为0.28—5.35,在300℃较高温度时,增加到0.94—65.52。

表3 气体指标随温度和时间变化

温度 (℃)	时间 (h)	iC ₄ /nC ₄	C ₁ /C ₂₋₄	非烃/烷烃
200	36	25	1.26	5.35
200	91	29.9	1.01	1.04
200	132	33.4	0.86	0.45
200	157	23.5	0.80	0.34
200	192	20	0.73	0.28
200	222	14.9	0.87	0.35
250	6	5.8	1.22	1.08
250	47	7.2	1.48	1.15
250	103	1.9	1.69	1.49
250	127	2.1	1.86	0.43
250	151	2.3	1.71	0.41
250	175	2.5	1.58	0.52
250	216	3.4	2.24	0.54
300	25		6.04	2.12
300	42	2.04	6.45	0.94
300	63	7.94	7.06	1.37
300	75	7.67	6.85	2.12
300	87	9.0	5.06	3.26
300	119	9.9	8.37	13.27
300	183		9.56	23.76
300	215		37.86	65.52

四、讨 论

(一) 温度与产气的关系

表2表明凝析油在设计的运移过程中,受热分解产生的气体实质上是天然气重烃的热裂解,与一般干酪根、原油裂解本质上是相同的化学变化,不同之处即我们设计的条件是让凝析油蒸发呈气态可流动运移的情况下进行热分解,其目的是一方面可以让以气态形式存在的重烃通过实验后凝析下来,研究其经过运移不同距离后发生的成分有何不同,另一方面考虑到天然气在地下尤其是从深层向浅层的运移过程中,与深层干酪根生气、原油裂解产生新的

气体分不开。事实上与此同时,新生成的天然气及天然气中重烃亦处于较高温压条件,它们在运移的同时亦可能受到较高温度影响而发生进一步的热分解。本研究的结果表明,凝析油在运移的过程中,所遭遇的温度愈高产生气体的数量愈多。在地下,天然气总的运移方向是朝压力释放的方向,由深层向浅层,由较高温区向较低温区,由盆地中心向盆地周围运移。据本研究的实验结果,可以知道凝析油运移愈远,其所处的温度愈低,裂解生气能力愈小,尽管如此,它在运移过程中是可能发生热裂解生成天然气的。为了研究原油、凝析油受热分解产生气体的情况,我们设计了用原油、凝析油在封闭玻璃管内加热的实验。结果表明温度增加,它们都产生气体,温度愈高,生气量愈大。在相同的温度下加热原油和凝析油,结果是凝析油产气量比原油产气量大3—9倍(表4)。这更说明了凝析油在运移过程,温度使其发生裂解产生气体的可能性不可忽视。

表4 M100原油、D-7凝析油热模拟生气实验结果

样品	温度(℃)	时间(h)	产气量(ml/g)	气体组成(%) [*]		
				CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂
M100	200	100	<11			0.12
M100	300	100	<11	25.9	4.18	1.51
M100	400	100	36.7	42.5	32.7	3.63
M100	500	100	88.7	83.2	10.0	4.59
D-7	200	100	<40			0.13
D-7	300	100	<60			0.12
D-7	400	100	317	41	19	3.37
D-7	500	100	791	81	9	5.26

* N₂、O₂、CO₂及其它烃类的百分含量省略

(二) 温度与气体成分关系

1. 异丁烷/正丁烷 对热运移模拟实验产生的气体进行成分分析后,发现在200℃产生的气体,其异丁烷/正丁烷比值高于250℃产生的气体,这证明试验用凝析油在200℃时生成的异丁烷较多,在较高温度250℃时,由于异丁烷结构不稳定,易于分解,致使异丁烷/正丁烷比值减少。

2. 甲烷/(乙烷+丙烷+丁烷) 这个比值又称干燥系数,表3表明试验用凝析油在不同温度下产生的气体,干燥系数不同,这主要是不同温度下生成的CH₄相对数量不同,说明凝析油生成的甲烷具有九种不同的活化能,这与Tissot等的研究结果相符^[9]。凝析油运移模拟实验中产生的气体,温度愈高,干燥系数愈大,这可能是高温下有利于大分子烃类裂解产生大量甲烷,乙烷以上较重烃类相对产生较少。

3. 非烃/烷烃 这个比值与温度也有很大关系,在200、250℃时较小,并且随时间增加而逐渐减小,300℃时比值增大,并随时间增加而逐渐增大。经过215h后,增至65.52(表3)。对非烃成分分析后,发现试验用凝析油产生的气体中,无论哪个温度下,开始都含有较多的N₂,而O₂、H₂、CO₂等含10—20%,随着时间增长,N₂很快减少,H₂却逐渐增加,尤其在300℃时,H₂的百分比例特别高,随时间增长而增大,从图2可以看出,最高可达65%

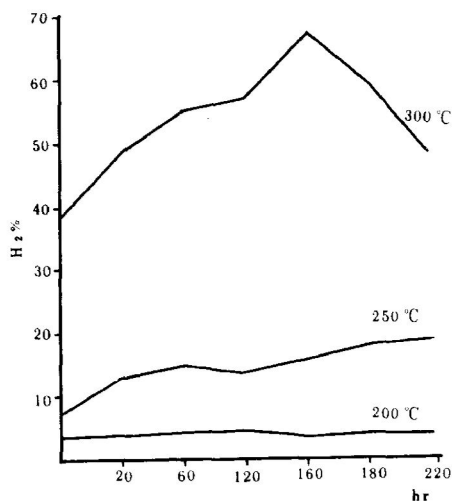


图2 凝析油产出气中 H_2 百分含量与温度、时间的关系

(三) 运移速度

气体在地层中运移不同距离后,组成肯定发生变化,如果在同一温度和同一时间下收集不同距离处的气体进行分析,就可以知道气体各成分受不同运移距离的影响。但本研究实验装置无法实现此目的,只能按不同时间取样分析的结果来比较每种气体成分随时间的变化。假定在同一温度下凝析油在不同时间产出成分的比例变化不大(前面已提及在较低温度如 200°C 、 250°C 时是这样),采用两种气体成分比值随时间的变化进行比较,即可看出气体成分之间的相对运移速度。从表3看出,在 200°C 、 250°C 的运移模拟实验中,气体中 C_1/C_{2-4} 、非烃/烷烃比值均随取样分析时间增加而减少,这意味着在最初时间经过运移试验柱子的成分主要是甲烷、非烃,相对运移较缓慢的是乙烷以上重烃,也就是说甲烷、非烃(H_2 、 N_2 、 O_2 、 CO_2)的运移速度较快,在自然界里早期聚集的油成气或距气源较远距离的气藏中,相对富集甲烷和非烃。当运移过程中温度增高时,这种关系可能发生变化,如表3中 C_1/C_{2-4} 、非烃/烷烃比值在 300°C 时,有随时间增加而增加的趋势,这主要是由于在较高温度下,凝析油分解产气成分发生变化,相对生成了更多的甲烷和非烃气体。

(四) 介质对凝析油生气的影响

凝析油在真空玻璃管内加热试验的结果,证实了温度增高可以促使凝析油发生碳氢键断裂,产生 H_2 的数量增加(表4)。但与凝析油运移模拟实验结果相比(图2),可以发现相同温度下,凝析油热模拟实验产生的气体数量和气体中 H_2 的含量均小于凝析油运移模拟实验的结果(表2, 4)。如凝析油在 300°C 加热 100 h 的热模拟实验产气小于 60 ml/g, 其中 H_2 占 0.12%, 而同样的凝析油在 300°C 、100 h 的运移模拟实验中,产气量大于 100 ml/g, 其中 H_2 占 55% (图2)。两种实验结果的差别如此之大,其原因可认为是由于在运移模拟实验中,凝

以上。

值得注意的是当比较实验产出气体中的 CH_4 百分含量与温度、时间的关系时(图3),看到 300°C 时气体中甲烷含量比 200°C 、 250°C 时还低,这似乎难以理解,可是如果把非烃/烷烃比值在 300°C 时增高的现象结合起来考虑,不难看到 CH_4 在气体中比例的减少,主要是非烃、尤其是 H_2 的比例增加的结果。为证实此认识,单独用 D-7 凝析油在封闭安培管内进行加热试验,发现 200°C 时,产出气体中 H_2 占 0.13%, 500°C 时 H_2 占 5.25%,可见温度增高,确会导致天然气中 H_2 含量的增加,这说明凝析油在运移过程中,温度升高,不仅使其发生碳碳键断裂产生甲烷等低碳数烃类,而且还会引起碳氢键断裂,产生大量 H_2 ,与此同时,其剩余成分可能发生芳构化、烯烃化或环烷化,因为只有这些反应才可能产生大量 H_2 。

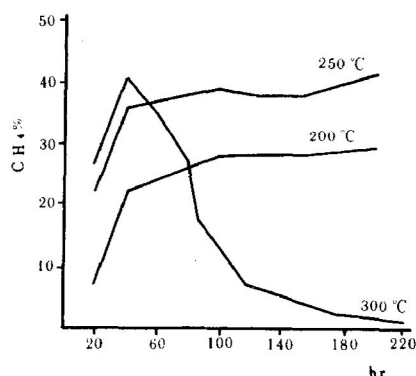


图3 凝析油产出气中的 CH_4 百分含量与温度、时间的关系

析油是在有硅胶介质的条件下受热和运移的。这种介质可能起着催化作用,促使凝析油发生分解和产生 H_2 。在自然界,凝析油实际是在有矿物介质存在的条件下发生运移,因此它在运移过程中的分异结果,必然受到矿物催化作用的影响,所以在考虑运移作用对天然气及其伴生凝析油分异的影响时,必须注意到运移路程中的矿物介质是可以促进凝析油分解产生大量天然气。

五、结 论

凝析油的热裂解模拟实验和用凝析油作天然气重烃在运移过程中的加热实验结果表明,凝析油受热易于发生分解产生气体,它们在运移过程中受到热力作用的影响亦可裂解产生非重烃气体,这种作用和天然气重烃在地下运移过程中发生的物理的色层分离作用一起,是引起天然气重烃分异的两个方面,应予以重视。

天然气重烃在运移过程中,所经受的热力作用愈强烈,裂解反应愈剧,产生的气体数量愈多。与一般原油裂解生气相比,同样温度和同样受热时间下,天然气重烃生气量相当于原油生气量的3—9倍。

凝析油在运移过程中,受热力作用裂解产生的气体,其成分与受热温度相关,温度增高,其气体成分发生下述变化:

1. 烃类异构体减少,致使异丁烷/正丁烷比值相对减少。

2. CH_4 含量相对增加,致使 C_1/C_{2-4} 比值增高。不同温度下产生的 CH_4 数量不同,同一温度下不同时间产出的 CH_4 数量也不相同。

3. 非烃气体在较低温度时,产量不多,温度增高,非烃在气体中比例增高。其中主要是 H_2 含量增高,说明天然气重烃在高温下会发生氢键断裂,发生芳构化等反应,产生大量 H_2 。

CH_4 、非烃气体 (H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO_2) 的运移速度大于乙烷以上的重烃气体,运移距离愈长,凝析油伴生天然气的分异愈明显, $CH_4/(C_2H_6-C_4H_{10})$ 、非烃/烷烃比值愈高。

介质对凝析油裂解生气有影响, SiO_2 介质的存在有一定促进作用。

以上研究的结果对于凝析油伴生天然气的成因、天然气在运移过程中的分异作用的了解,以及应用这些认识帮助判识气源均有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Tissot B. P., Welte D. H., *Petroleum formation and occurrence*, Springer-Verlag, 1984; 217.
- [2] Snowdon L. R., Powell T. G., *Bull. AAPG*, 1982; 66 (6); 775—778.
- [3] 刘宝泉、蔡冰、李恋等,石油勘探与开发, 1990; (1); 22—31.
- [4] Thompson K. F. M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979; 43; 657—672.
- [5] Thompson K. F. M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983; 47; 303—316.
- [6] 陈克明、金伟明、何忠华等,石油勘探与开发, 1987; (1); 34—43.
- [7] 史继扬、汪本善、张丽洁等,地球化学, 1985; (1); 80—89.
- [8] Durand B., In: Mattavelli L., Novelli L. eds. *Advances in organic geochemistry 1987*, Pergamon Press, 1988; 445—460.
- [9] Tissot B. P., Pelet R., Ungerer Ph., *Bull. AAPG*, 1987; 71 (12); 1445—1466.

STUDY ON DIFFERENTIATION OF CONDENSATE AND ITS CO-EXISTING GAS DURING MIGRATION — THERMAL SIMULATION OF CONDENSATE MIGRATION

Shi Jiyang Xiang Mingju Hong Zhiqing

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou)

Abstract

Natural gas generated from differentiation of condensate was studied for understanding its change in quantity, constitute and effected factors by experiments of heating and migration. The results demonstrate that the factor causing the cracking of condensate is mainly temperature, and that C_1 - C_4 gas can be easily generated from condensate. As a result, the quantity of gas generated from condensate and C_1/C_{2-4} , nonhydrocarbon/alkane of the gas decreases with the increase of temperature. It is also shown by the study that the value of C_1/C_{2-4} , nonhydrocarbon/alkane of natural gas increaese with the increase of migration distance, and that the existance of SiO_2 media has promoting effect on cracking of the condensate.