

# Study on Pyrolysis of Tarim Basin Crude Oil at High Temperature and High Pressure

Qingxuan Zhang, Jiarui Zhang, Bin Zhang, Wenjuan Li, Zongxian Wang

State key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao Shandong, 266555

Email: zhangqx@hdpu.edu.cn, manmancaolu@163.com, lp1983222@126.com, liwenjuan189@163.com, zwxwang@hdpu.edu.cn

**Abstract:** The pyrolysis of three oil samples from Tarim Basin were carried out under high temperature and high pressure caused by inserting  $N_2$  in the closed system and the influence of temperature, pressure, time and the oil compositions on the pyrolysis reaction of three oil samples to gas was discussed. The effect of pressure on oil pyrolysis was tightly related to different kinds of oil, temperature and pressure range. High temperature made pressure's effect more obvious. The increase of total gas generation ratio with pressure under 20MPa and the decrease above 20MPa were observed, when pyrolysis temperature was 480°C. But the relation of total gas generation ratio and pressure at 390°C was different from that at 480°C and also different with oil composition. The change of gas generation ratio of the three oils with temperature included three stages: the gas generation ratio slowly increasing, rapidly increasing and decreasing. The maximum gas generation ratio of the three oils was at about 450°C. The gas generation ratio decreased with asphaltene content in oil at 480°C, but increased at 390°C. Thus in the low temperature geological condition, The high content of aliphatic hydrocarbons and low asphaltene content in oil was beneficial to oil reservation. The gas generation ratio of oil with more asphaltene increased more rapidly with pyrolysis time.

**Keywords:** oil; pyrolysis; high pressure; characteristics

## 塔里木盆地原油高温高压热解性能研究

张庆轩, 张家瑞, 张彬, 李文娟, 王宗贤

中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东青岛, 中国, 266555

Email: zhangqx@hdpu.edu.cn, manmancaolu@163.com, lp1983222@126.com, liwenjuan189@163.com, zwxwang@hdpu.edu.cn

**摘要:** 采用氮气对原油直接加压的方式实现原油热解体系的高压, 对中国塔里木盆地的三种油样进行封闭体系的高温、高压热解实验, 分析了体系温度、压力、热解时间及原油组成对原油热解生气过程的影响。不同原油在不同温度和压力范围内, 压力对热解的影响程度不同。温度越高, 压力的影响作用越明显, 在 480°C, 当压力小于 20MPa 时, 压力对原油的裂解生气有促进作用, 超过此压力, 表现为抑制作用。但在 390°C 的热解温度下, 压力的影响并未表现出这种明显关系。三种原油热解生气量随温度的变化呈现缓慢增加、快速增加和下降三个阶段, 三种油样的生气峰值温度均为 450°C 左右。480°C 时, 油样中沥青质含量与原油热解生气总量的大小呈负相关, 即沥青质含量越多, 生气量越小。而在 390°C 时, 沥青质含量越多, 生气率越大, 所以在较低温度的地质条件下, 脂肪烃含量高、沥青质含量低的原油有利于保存。随反应时间的延长, 沥青质含量较高的样品的热解生气率增加的较快。

**关键词:** 原油; 热解; 高压; 性能

### 1 引言

深层油藏有巨大的油气储量, 原油在地质条件下的保存下限是涉及到我国许多碳酸盐岩地区原油勘探

前景的基础问题之一。通常认为, 石油液态烃存在的地层温度范围为 60°C-120°C, 超过该温度石油会裂解成气。但大量的油气勘探表明, 在深层油藏中, 温度超过 230-295°C, 仍有液态烃存留<sup>[1]</sup>。深层油藏高温条件下液态烃的存留有悖于传统的干酪根成油理论, 为解释这种现象, 人们对原油在地质条件下的热解开展

资助信息: 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院的资助 (G5800-08-ZS-WX) 以及中央高校基本科研业务费专项资金资助

了广泛的研究。普遍认为，油藏中原油的存留取决于原油在地质条件下的热解成气过程。由于地质条件的复杂性，油藏中原油热解过程受组成、温度、压力，水，粘土矿物、过渡金属、可溶性盐类、油气运移等多种物理及化学因素的影响<sup>[2-4]</sup>，对油藏原油热解机理、高温下液态烃存留原因尚未形成统一认识。对比浅层和深层油藏所受压力的巨大差异，压力对原油热解生气的反应影响比对烃原岩生成液态烃的影响要大的多，人们普遍认为深层油藏的过高压力抑制了原油的热解，使深层油藏原油得以存留，但压力的影响机理还不清楚<sup>[5-9]</sup>。原油中不同组分、甚至同一组分在不同环境中以及温度及压力范围不同，压力对原油热解的产物组成及动力学的影响不同<sup>[10]</sup>。原油组成的复杂性及实验方法的多样性决定了不同研究者会得出不一致甚至相互矛盾的结论，关于压力对原油热解的影响更是如此。各影响因素之间的对原油热解的依赖关系

也增加了研究热解过程的难度<sup>[7]</sup>。

综上所述，尽管人们对高温、高压下的油藏原油的热解进行了广泛研究，但在原油高温高压热解性能及热解动力学方面仍存在一些关键问题尚待解决，因此对高温、高压油藏中原油存留的原因尚未形成统一认识。

本实验采用氮气对原油直接加压的方式实现原油热解体系的高压。对中国塔里木盆地的三种油样进行封闭体系的热解实验，考察温度、压力、时间、组成等因素对热解产气过程的影响，讨论各因素对原油热解产气过程影响的依赖关系。

## 2 实验部分

### 2.1 样品性质及实验装置

3 个油样的基本地化特征如表 1。

Table 1 The basic geochemical characteristics of three oil samples

表 1 三种原油基本地化特征

sample	$d_{20}^c$	$v_{70}^c$ $/(mm^2 \cdot s^{-1})$	group composition/m%				Elemental composition/%				
			Sat	aro	res	asp	C	H	O	N	S
Y1	0.8574	6.74	71.28	24.78	3.94	--	85.84	13.51	0.08	--	0.57
Y2	0.9168	70.07	48.99	32.68	12.18	6.15	85.52	12.14	0.32	0.29	1.73
Y3	0.9468	3450.36	35.40	41.69	3.84	19.07	65.30	9.97	22.27	0.41	2.05

实验装置见图 1。

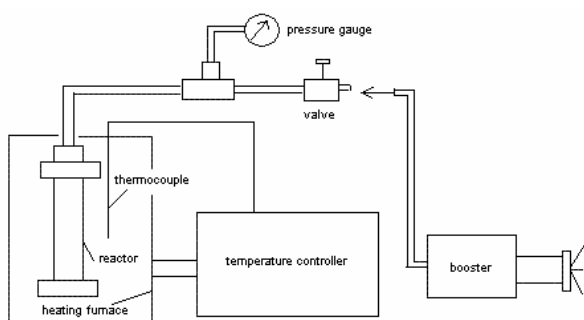


Figure 1. Experimental apparatus diagram of oil pyrolysis

图 1. 原油热解实验装置图

### 2.2 原油热解实验

将 500mg 油样装入 1mL 的不锈钢反应器内，经

氮气吹扫 2-3 次后，室温下注入一定压力的氮气，使热解温度至规定温度时的釜内压力达  $50MPa \pm 2MPa$ 。在预定温度下分别反应 5h、10h、15h、20h、24h，取出急冷，用排水法收集气体进行气相色谱分析。为考察压力的影响，采用同样方法，在  $390^\circ C$ 、不同压力条件下热解 24h，分析气体产物。为考察温度的影响，在  $50MPa$ ，不同温度下热解 24h，分析气体产物。

### 2.3 原油的元素分析

采用德国 elementar 公司生产的 VARIO EL III 型 CHNS/O 元素分析仪，样品经燃烧-氧化-还原后，经过吸附解析，由 TCD 检测。

### 2.4 原油的族组成分析

参考 SH/T0226-92 的四组分测定法分析原油的饱和分、芳香分、胶质、沥青质含量。

## 2.5 原油极限生气率的计算

根据原油的元素组成,忽略N、S后得到原油的组成式,假设氧元素平均分配在 $H_2O$ 中和 $CO_2$ 中,得到原油热解生成终极产物的化学式,得出Y1、Y2、Y3三种原油的极限生气率分别为760.24、692.64和502.68  $mL \cdot g^{-1}$ 油。

## 2.6 气体产物分析

用安捷伦 7890A 气相色谱分析气体产物的组成。分析条件:色谱柱为 HP-PLOT/Q (30m×0.53mm×40um), GC 载气为  $H_2$ , 柱流速为  $20 mL \cdot min^{-1}$ , 尾吹气流速  $5 mL \cdot min^{-1}$ 。升温程序为:起始  $70^\circ C$ , 保留 10min, 再以  $5^\circ C \cdot min^{-1}$  的速率升至  $150^\circ C$ , 保留 2min。TCD 检测器温度为  $150^\circ C$ , 气化室温度为  $100^\circ C$ 。归一法定量, 气动六通阀进样, 进样量为 100uL。根据色谱分析数据及氮气修正, 计算每克原油热解过程的总气体产率, 即为原油的生气率。热解转化率为实验生气率与极限生气率之比。

## 3 结果与讨论

### 3.1 压力对热解生气过程的影响

$390^\circ C$  和  $480^\circ C$  下, 三种原油在不同压力下热解 24h 的生气率与压力的关系见图 2。

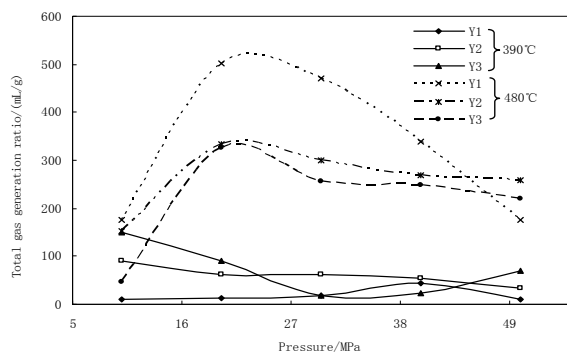


Figure 2. Relation of total gas generation ratio and pressure

图 2 生气率与压力的关系

可以看出,  $480^\circ C$  下的生气率明显高于  $390^\circ C$  下的生气率, 因为温度越高, 热解反应越剧烈, 产气率越大。但两温度下生气率随压力的变化趋势不同。

$390^\circ C$  下, 随着压力升高, 油样 Y2 的总生气率呈

缓慢下降趋势, 当压力为 10MPa 时, Y2 最大生气率为  $90.74 mL \cdot g^{-1}$ 。压力增大至 30MPa 时, 轻质油样 Y1 总生气率才缓慢上升, 40MPa 后又随压力增加而缓慢下降, 但总体而言, Y1 原油的生气率随压力的变化不明显, 其总生气率最大值为  $43.04 mL \cdot g^{-1}$ 。随着压力升高, Y3 样品的生气量减少, 在 30MPa 时达到最低值, 之后随着压力增大, 生气量又增加, 最大值为  $151 mL \cdot g^{-1}$ 。

结合三种原油的组成分析看出:  $390^\circ C$  时, 饱和烃含量高的油样的热解程度较含沥青质较多的油样浅。低压下, 沥青质含量与总生气量有一定关系, 沥青质含量越大, 总生气量也越大。这从原油中不同组分的热力学稳定性给出解释, 原油中最不稳定的芳环中侧链的  $\alpha$  位或  $\beta$  位, 且共轭效应使得多环芳环的侧链更易断裂。因此, 原油中首先裂解的是沥青质组分的侧链, 说明低压时对沥青质的热解生气有利, 但不利于原油在油藏中的存留。

$480^\circ C$  下, 三种油样的生气率随压力有相似的变化趋势。即随着压力增大, 热解生气率逐渐增加, 在 20MPa 左右时, 热解反应生气率达最大, Y1、Y2、Y3 油样的最大生气率分别为:  $502.27 mL \cdot g^{-1}$ 、 $334.56 mL \cdot g^{-1}$ 、 $326.22 mL \cdot g^{-1}$ 。然后, 随压力增大, 生气率逐渐下降。说明在较高热解温度下, 低压对热解生气起促进作用, 而高压起抑制作用。该结果与 Jackson<sup>[11]</sup>, Behar F<sup>[12]</sup>, Hill<sup>[8]</sup>的研究结果相吻合。

在  $480^\circ C$  时, 相同压力下, 三个油样的生气率大小关系为:  $Y1 > Y2 > Y3$ , 说明此温度下以饱和烃为主的 Y1 的热解生气程度最大, 而含沥青质较多的 Y3 的热解生气程度较小。可能原因是:  $480^\circ C$  下, 沥青质含量最高的原油 Y3 易发生缩合反应, 生成焦炭, 从而使气态烃量相应减小。沥青质含量最低的 Y1 原油的热解生气率最大, 而沥青质含量介于 Y1 与 Y3 之间的油样 Y2 的生气率也介于 Y1 与 Y3 之间。由此可知:  $480^\circ C$  下, 沥青质含量较多的原油, 生气量较小。从图 2 也可看出, 在  $480^\circ C$  下热解时, 压力对以饱和烃为主的原油热解生气的影响程度大于含沥青质较多的原油。

$390^\circ C$  和  $480^\circ C$  两种温度的热模拟实验表明: 压力对原油热解反应的影响与温度范围、压力范围、原油组成均有关系。在不同温度和压力范围内, 压力的影响作用不同, 温度相同, 原油组成不同, 压力的影响也不同。在温度足够高时, 原油中的各种组分热解反

应同时进行,使热解过程具有温度拉平效应,过程为动力学控制,这时,压力的影响才显现出来。因此,温度越高,压力的影响越明显。

在地下油藏中的原油的热解,由于热解温度比实验温度低的多,不同组分热稳定性不同,原油存在梯度热解,用高温的实验数据及平行一级反应模型模拟油藏原油的热解过程会产生较大的偏差,并且压力对热解的影响关系与实验条件下的会有所不同,这些问题在油藏原油热解模拟时都应加以考虑。

### 3.2 温度对热解生气过程的影响

三种油样在 50MPa、温度分别为 350℃、390℃、420℃、450℃、480℃下热解 24h 后的生气率与温度的关系见图 3。

由图 3 可以看出热解气体总产量随着温度的变化大致分为三个阶段。

第一个阶段:热解温度在 350℃-390℃之间,生气率较低,此时原油的热解刚刚开始。三种油样的生气率均小于  $75 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随热解温度升高,总生气率呈缓慢增大趋势。

第二阶段:温度在 390℃-450℃之间,是生气率的快速增加区间,但油样不同,生气率快速增加的温度

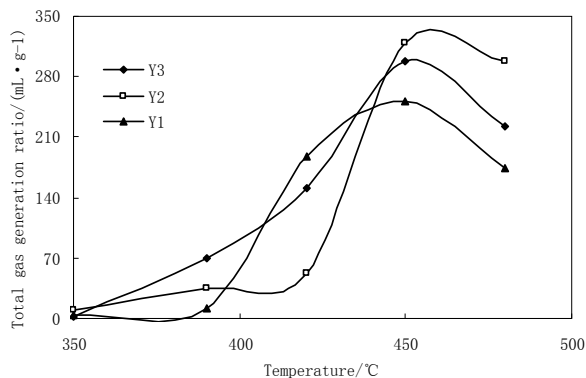


Figure 3. Relation of total gas generation ratio and temperature

图 3 生气率与热解温度的关系

区间范围有所不同。Y1 油样生气率快速增加的温度区间在 390℃-420℃之间,而 Y2、Y3 油样生气率快速增加的温度区间在 420℃-450℃之间。三种油样的生气率峰值温度均为 450℃左右,此时 Y1、Y2、Y3 三种油样的热解转化率分别为: 33%、46%、59%。说明沥青

质含量越高,在 480℃下热解时,相同时间下的转化率越高,热解过程进行的越快。

第三阶段是温度超过 450℃以后,随温度升高,生气率下降。通常常压下原油热解大量生烃的温度是 400℃以后,最大产量出现在 420℃-480℃之间,本结果生气率与原油常压热解结果相一致。较低温度,沥青质含量较多的 Y3 的总生气率最大,说明在 350℃后,沥青质会发生明显分解,产生气体。

### 3.3 热解时间对热解生气过程的影响

三种油样在 390℃、50MPa 下分别热解 5h、10h、15h、20h、24h,生气率与热解时间的关系如图 4 所示。三种原油生气率的大小顺序为: Y3 和 Y2 样品的生气率高于 Y1 样品,这反映了容易断裂的沥青质侧链对生气率的贡献。随反应时间的延长,沥青质含量较高

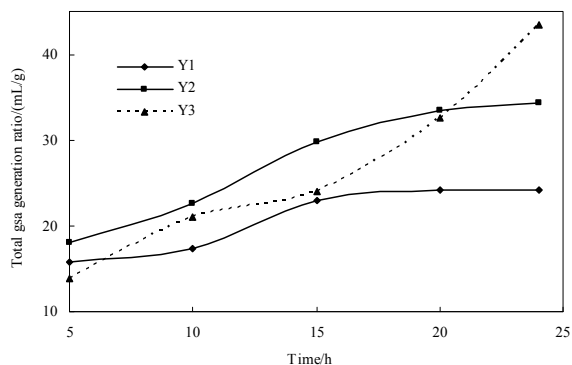


Figure 4. Relation of total gas generation ratio and temperature

图 4 生气率与热解时间的关系

的 Y3 样品的热解生气率增加的较快,说明沥青质含量越高,反应活化能越低,反应速率越快,并且所产生的裂解产物对裂解反应具有一定的自催化作用,加速了后期的热解生气过程,对 Y1 和 Y2 原油的反应速率较小,这种自催化作用不明显。自催化作用可能源于热解产生的芳香组分自由基,它进一步引发其它组分的断链而使生气率增加。但这种自催化活性的大小也与原油的精细组成有关。Y1 和 Y2 在反应 20h 以后,生气率随时间变化不大,接近于该热解条件下的最大生气率,但该最大生气率较两样品的极限生气率要小的多。说明这两种样品在 390℃、50MPa 下的可裂解生气组分较少,组分的热解生气更大程度的由热力学控制。因此,由于油藏温度远低于 390℃,对于饱和烃含量较高、沥青质含量低的原油,即使在油藏中经

历很长时间的热演化，也能相对稳定的存留，存留程度受时间的影响不大。Y3 样品则随着时间的延长呈现逐渐增加的趋势，则原油的保留量明显受在油藏中存留时间的影响。

#### 4. 结论

油藏原油热解的主要影响因素为温度、压力、时间。不同原油在不同温度和压力范围内，压力对热解的影响程度不同。只有在一定温度范围内，压力才成为较重要的因素。温度越高，压力的影响作用越明显，在 480℃，当压力小于 20MPa 时，压力对原油的裂解有促进作用，超过此压力，表现为抑制作用。但在 390℃ 的热解温度下，压力的影响并未表现出这种明显关系。因此，压力、温度对油藏原油热解的影响不能孤立讨论。480℃ 时，不同压力下，油样中沥青质含量与原油热解生气总量的大小呈负相关，即沥青质含量越多，生气量越小。而在 390℃ 时，沥青质含量越多，生气率越大，所以在较低温度的地质条件下，饱和烃含量高、沥青质含量低的原油有利于保存。同一压力下，温度越高，总生气量越大，三种原油热解生气量随温度的变化呈现缓慢增加、快速增加和下降三个阶段，三种油样的生气高峰温度均为 450℃ 左右。热解时间对沥青质含量高的原油的热解生气率的影响更为明显，饱和烃含量高的原油达到热解平衡的时间快于沥青质含量较高的原油。

#### 致 谢

中国石油大学重质油国家重点实验室仪器分析中心的那金仙女士、韩忠祥先生提供气相色谱分析数据，林德莲女士提供油样的元素分析数据，在此一并表示感谢。

#### References (参考文献)

- [1] TUO Jincai. Research status and advances in deep oil and exploration [J]. *Advance in earth sciences*, 2002,17(4): P565- 571 (Ch).  
妥进才. 深层油气研究现状及进展 [J]. *地球科学进展*, 2002, 17 (4) :P565-571.
- [2] JIANG Lan-lan, PAN Chang-chun, LIU Jin-zong, et al. Experimental study od effects on minerals on oil cracking[J]. *Geochimica*, 2009,38(2):P165-173(Ch).  
姜兰兰, 潘长春, 刘金钟, 等. 矿物对原油裂解影响的实验研究 [J]. *地球化学*, 2009, 38 (2) :P165-173.
- [3] Magdolma H. Simulated thermal maturation of type I and III kerogens in the presence, absence of calcite and montmorillonite. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(2):P121-127.
- [4] M. D. LEWAN. Experiments on the role of water in petroleum formation[J]. *Geochimica et Cosmochirnic Acta*, 1997, 61(17): P3691-3723.
- [5] XIAO Qi-lin, Sun Yong-ge. Petroleum formation and preservation within an overpressured system in sedimentary basins[J]. *Geochimica*, 2007,36(4):P375-382 (Ch).  
肖七林, 孙永革. 沉积盆地超压系统内油气的生成与保存 [J]. *地球化学*, 2007, 36 (4) :P375- 382.
- [6] T Al Darouich, F Behar, C Largeau. Pressure effect on the thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil –Implications for deep prospects. *Organic Geochemistry*, 2006, 37 :1155-1169.
- [7] Jackson K J, Burnham A K, Braun R L et al. Temperature and pressure dependence of n-hexadecane cracking[J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(10):P941-953.
- [8] Hill Ronald J, Yongchun Tang, Isaac R. Kaplan, et al. The influence of pressure on the thermal cracking of oil[J]. *Energy & Fuels*, 1996, 10, P873-882.
- [9] TIAN Hui, XIAO Xianming, Ronald W. T. Wilkins, et al. New insights into the volume and pressure changes during the thermal cracking of oil to gas in reservoirs: Implications for the in-situ accumulation of gas cracked from oils[J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92( 2):P181-200.
- [10] Florent Dominé. High pressure pyrolysis of n-hexane, 2,4-dimethylpentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter?[J]. *Organic Geochemistry*, 1991,17(5): P619-634.
- [11] Jackson K J, Burnham A K, Braun R L, et al. Temperature and pressure dependence of n-hexadecane cracking[J]. *Organic Geochemistry*, 1995,23(10):P941-953.
- [12] Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1/2/3): P173-189.