

国际重油和渣油 性质分析鉴定会论文选

(法) B. 蒂 索

石油工业出版社

CARACTERISATION DES HUILES LOURDES
ET DES RESIDUS PÉTROLIERS
CHARACTERIZATION OF HEAVY CRUDE OILS
AND PETROLEUM RESIDUES

B. TISSOT

ÉDITIONS TECHNIP

SYMPOSIUM INTERNATIONAL LYON 25—27 JUIN 1984

国际重油和渣油
性质分析鉴定会论文选
〔法〕B. 蒂索 编
邬立言 杨翠定 等译

石油工业出版社出版
(北京安定门外安华里二区一号楼)
北京朝阳同兴印刷厂排版印刷
新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本20 1/4印张 506千字 印1—1,500

1989年3月北京第1版 1989年3月北京第1次印刷

书号: 15037·2949 定价: 4.40元

ISBN 7-5021-0098-9/TE·97

前 言

国际重油和渣油性质分析鉴定讨论会于1984年6月在法国里昂召开，有25个国家的有关专家参加。大会宣读和答辩论文39篇，以版报方式展示的论文54篇。

大多数论文是最新的科研成果，有较高的学术水平和参考价值。对我国石油勘探、石油炼制的试验室内现在和今后所将开展重质原油组分特性分析的鉴定，及对重油和渣油中的沥青质、胶质的成因、结构和化学分析鉴定的研究有很大的帮助，可作为研究重油的成因、开采和集输以及炼制等工作方面的参考文献。

本书收集论文82篇，其中有对重油的地球化学研究和分析的论文、有重油和渣油组分分离和鉴定的论文，还有重油和渣油性质与化学结构关系的论文。论文原文以英、法两种文字编写。

目 录

序言	1
1. 胶质和沥青质的地球化学	2
2. 石油残渣的特性	11
3. 石油沥青质的化学性质	19
4. 为发展重油开采新技术所设AOSTRA题目中有关地沥青及沥青砂的分析	24
5. 应用物理和化学分离技术研究ORINOCO带特重原油的特性	35
6. 油砂矿层原始特性数据的测算	43
7. 原油和沉积物极性馏分中的太古时代细菌的聚醚化合物	50
8. 原油中沥青质的地球化学变化	53
9. 用液相色谱法分离沥青质并鉴定分离得到的馏分性质	56
10. 原油中含硫和含氮杂原子多环芳烃化合物的分布	60
11. 摩洛哥TIMAHDIT油页岩的组成及物理化学特性	63
12. 马达加斯加矿物烃类资源	65
13. 南斯拉夫原油中痕量元素对比	68
14. CAMBAY盆地原油胶质的分离和组成特征	72
15. 在火烧油层过程中原油组成的演变	77
16. 原油中 ^{10}Be 和 ^9Be	81
17. 用X射线的中心漫射研究原油重质组分	84
18. 在重油和残渣油中钒和镍非卟啉化合物鉴定	88
19. X-射线吸收光谱学(扩展X-射线吸收微细结构和X-射线吸收近边结构)鉴定各种沥青质中钒化学环境的结构特性	92
20. 用红外光谱、紫外可见光谱、ESCA光电子能谱和拉曼光谱鉴定石油中的重质组分以及与钒的环境关系	95
21. 沥青质中的钒	98
22. ALBERTA油砂沥青组分中的痕量金属	100
23. 无火焰原子吸收光谱测定石油中钒和镍的基质效应	104
24. 用于提高重油馏分中碳和氢元素定量精确度的分析仪	107
25. 用半自动仪器改善石油产品中的沥青质定量分析	110
26. 在低含量情况下通过分光光度计测定石油重质馏分的沥青质含量	113
27. 用气相色谱对含有不能蒸馏的渣油的天然石油产物或转化物进行模拟蒸馏	115
28. 模拟蒸馏法测定重馏分油的沸程分布	119
29. 石油馏分的模拟蒸馏——定量方面	123
30. 土耳其东南部AVGAMASYA地沥青的亚临界和超临界溶剂抽提	126
31. CENTRIVELF: 用于重油与渣油脱水和分馏的一种新的试验室方法	129
32. 用双级蒸发器的方法试验一种新的原油脱水仪	132

33. 介绍一种用于制备石油重质馏分的新的实验室仪器(DISTACT)	135
34. 常压和减压渣油的超临界抽提和短程蒸馏	139
35. 原油分子蒸馏所取得的最终馏出物的分离和鉴定	142
36. 原油中多环芳烃的分析	146
37. 用气相色谱-质谱法分离和鉴定馏分油中硫化物的新方法	150
38. 场-流动 (FFF) 联用热力梯度分馏技术分析沥青质	155
39. 利用液相色谱不需标样分析原油特征的方法	158
40. 用凝胶渗析色谱法定量分析沥青中的沥青质	161
41. 用凝胶渗透色谱分馏沥青质及对各馏分的鉴定	165
42. 石油渣油中极性馏分的组成和结构研究	169
43. 用高效液相色谱法分离和测定重质油中的烯烃	174
44. 应用核磁共振研究石油产品的定量新方法	177
45. 计算矿产燃料中各种类型芳香碳的方法	180
46. 用新官能团的分析对比重质沥青的结构分布	183
47. 沥青质结构分析的改进	186
48. 用 ^{13}C 和氢核磁共振循环试验测定石油重质馏分的芳香度	190
49. ^{13}C 固体NMR研究制铝生产中电极用沥青的质量差别	194
50. 沥青悬浮液中偶极弛豫及核奥佛豪斯效应	198
51. 用 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振光谱鉴定原油	201
52. 石油产品 ^{13}C 的核磁共振定量:信号处理的相互关系	204
53. 用低分辨率核磁共振测定石油馏分中的氢含量	207
54. 重质石油产品和沥青中硫的鉴定	210
55. 减压馏出油的特性	213
56. 用硅胶咖啡因高效液相色谱分离沥青	217
57. 沙特阿拉伯原油——重尾馏分的物理性质和化学分离	221
58. 沥青质的粒子质量和极性: API60快速分离法的效率	225
59. 从各种石油馏分和铺路沥青中抽提极性物质	228
60. 用薄层色谱 (IATROSCAN分析仪)和排阻色谱定量重质产品中的沥青质	231
61. “分离和定量重质石油馏分经族组成的微型分析技术”对SARA法的实用代替 方法	234
62. 应用薄层色谱——火焰电离鉴定器CCM-DIF系统定量分析石油的重质组分	238
63. 多环芳烃HPLC参数的结构起源	241
64. 渣油的红外光谱鉴定	245
65. 用质谱直接分析重质石油馏分	248
66. 催化加氢处理对焦化瓦斯油和脱沥青重质油中氮化物分布的影响	251
67. 沥青组分的活性与结构特征之间的关系	254
68. 在减粘裂化状态下石油沥青质的特性	257
69. 在实验室通过热解模拟减粘裂化	260
70. 渣油和石油沥青热解过程中催化剂对增加可转移氢的影响	265
71. 用三氯化铁酸性溶液氧化时原油中沥青质结构的变化	268

72. 用热重分析及差示扫描量热模型鉴定重质原油及其渣油·····	273
73. ATHABASCA油砂沥青质的氧化降解一种部分结构分析·····	277
74. 重质原油残渣油和沥青质的氧化·····	280
75. 溶液中石油重质组分的粘度·····	288
76. 沥青的粘性与分子大小分布的关系·····	292
77. 沥青质的相行为：分子热力学模型·····	296
78. 用高温电子自旋共振波谱和可转移氢表征石油渣油碳化反应·····	300
79. 沥青质及重质组分的热性、磁性和絮凝性·····	303
80. 渣油经热处理和催化加氢处理的性质变化·····	306
81. QAIYARAH重质原油的常压渣油热裂化·····	309
82. 重质组分在减粘裂化过程中的演变·····	313

序 言

法国石油研究院科学部主任

会议科学委员会主席 B. TISSOT

重质石油的产物、沥青质和胶质的某些化学特性（金属含量、氮含量和大部分硫的含量）和物理性质（密度、粘度），很久以来早就被人们认识。而且，这些特性是在采油、输油、炼油和某些石油利用上遇到问题的主要起因。

在采油上，沥青质是高粘度的主要成因者，它使以通常的方法开采重质油藏和油矿遇到困难，甚至使之不能开采。目前，能直接用于重油开采的方法有：注蒸气降低粘度，尽可能的改变原油中沥青质的物理状态；火烧油层方法，重油经过热解生成焦，以维持燃烧，注水方法，加或不加化学剂来采一般的原油。采收率却决定于储层被油或水的润湿性，这润湿性本身也与沥青质的性质和含量有关。

在重质油炼油技术上，及一般原油真空蒸馏的残渣处理上也是沥青质和胶质构成了主要的问题。尤其是高粘度的渣油和石油焦中含有硫和氮杂原子化合物的存在也是使催化剂活性抑制的因素。在重质燃料油、渣油燃料油的使用方面，敏感的因素是粘度、稳定性和相互溶解度，这也与沥青的存在有关。当燃烧这些油料时，胶质和沥青质生成固体不燃物。在环保范围内，我们发现，当海上发生油船事故时，暴露于天然降解剂中达几个月之久的仍保存下来的大部分是重质组分。

为了预测这些组分的各种特征，和寻找处理的办法，长久以来，一直认为对重质原油的组分分析鉴定是很必要的。从晏德福在1960年的工作及更远的Abraham、Pfeiffer和Saal等人对沥青的研究构成了所有其它研究的基础。然而，近十年来，由于分离和光谱测定，其中包括直接用固体进行分析得到很好结果的分析方法（FT红外、质谱、同位素 ^{13}C 核磁共振），大大提高了我们的认识。此外，为了研究在石油的生成中重质组分所起的作用、重质油藏的形成及三次采油的机理而掀起的热潮，使对重质组分的研究又重新兴起，并成为研究的方向。

在此条件下，这次第一届国际重油和渣油分析鉴定座谈会的召开是及时的。此次会议的议题为：地球化学和增产措施上，有关重油的物理性质和组分结构的分析和鉴定。由于会址靠近法国国家科研中心协助之下的基础研究所，所以得到法国石油公司、法国石油研究院、阿奎坦石油公司以上四个组织的大力支持，并组织了这次在里昂城的聚会。

顾信章译 邱立言校

1. 胶质和沥青质的地球化学

B. TISSOT

一、引言

原油的重质成分（胶质和沥青质）在石油生成和聚集中起了重要的作用，而且对用一般方法或增产方法采油也起了重要的作用。沥青质一般定义为：被过量正构烷烃沉淀的原油组分，根据规范，正构烷烃溶剂可以是戊烷、己烷或正庚烷。沥青质一般溶于苯中，胶质是被丙烷沉淀的组分，但不被戊烷所沉淀，此外，沥青质沉淀以后，可由液相色谱把胶质从烃类中分离出来。

人们以往常认为沥青质的分子量高是其不溶解的主要原因，事实上，分子量和极性是在一定范围能相互补偿以产生相同效果的两个因素（Long 1979）。当沉淀剂的碳数在正构烷烃系列中提高时，分子量和极性两者都增大（Long 1979）。

胶质和沥青质的总含量随着原油的性质而变化：在石蜡基原油（Tissot 和 Welte 1978 分类）中胶质和沥青质含量通常低于10%，在石蜡环烷基原油中胶质和沥青质含量低于20%，在居中的芳香基原油中胶质和沥青质含量在10%至40%之间变化。由化学或生物化学降解形成的重质油中，此含量在25%至60%变化，例如 ATHABASCA 和 ORENOQUE 沉积岩中的原油。

二、原油胶质和沥青质的结构

胶质和沥青质的结构可看作两种标度：相当于分子量从几百至几千的实体微型结构；在这些实体之间相互组合或与烃类组合形成更大的结构而产生巨形结构。沥青质的分子量以及某些物理特性，如粘度等，好象直接受巨形结构的存在所影响，在给定浓度下随介质中沥青质的存在而变化。对原油甚至其炼制产品，这种天然介质中胶质和沥青质的分析，我们掌握的方法很少。

由于上述原因，大多数的分析方法均是基于预先沉淀沥青质的基础上。在这些基础上，晏德福（1972）曾经描述作为基本单位的结构是中等大小（1至1.5nm）的带有脂肪链和官能团的多环芳烃层。他的描述直至现在仍被视作经典基础。3至5个薄层按小数量堆积成由分子组合的颗粒，在多环芳烃薄层之间 $\pi-\pi$ 键相链，这在分子组合中起了重要的作用。因而，粒子能够相互结合以形成巨形结构（集合体或胶束团），见图1-1。

此外，PFEIFFER 和 SAAL（1940）认为，在原油中由于胶质的存在，沥青质才能分散。胶质和沥青质相互作用有利于沥青质与沥青质的组合，并使它们保持悬浮状态。这称其为一种胶束型的结构，在此结构中沥青质（它可能是晏德福所指的粒子）被胶质所包围，而胶质本身泡在烃类，尤其是芳烃的环境中，从而确保向饱和烃占优势的石油基体过渡。图1-2表示此巨形结构的两种可能变种：

（1）沥青质全部分散在原油中，由于胶质和芳烃量足，原油的粘度保持适中。

（2）沥青质与沥青质结合的发展，由于胶质和芳烃含量不足，而引起原油的高粘度。

三、胶质、沥青质和干酪根

迄今，人们对胶质和沥青质详细的化学结构（包括层数和链的结构类型）还没有透彻地了解，但从这些重质组分的热解结果使人联想起，沥青质热解产生的烃类和干酪根热解产生的

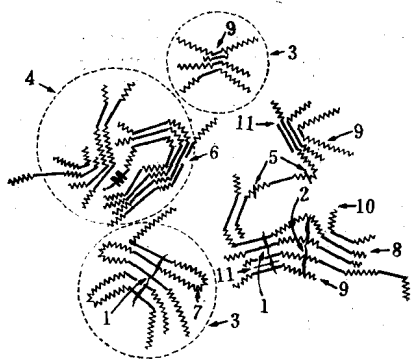


图 1-1 晏德福 (1972) 提出的沥青质结构
1—微晶; 2—链束; 3—粒子; 4—胶束; 5—弱键; 6—间隙和断缺口; 7—内束团; 8—外束团; 9—胶质; 10—单层; 11—石油卟啉;

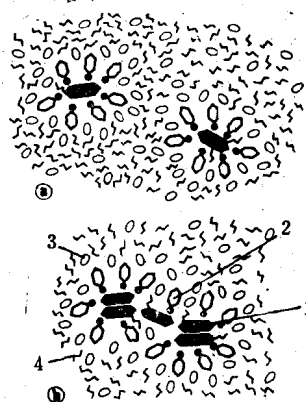


图 1-2 重质组分的巨型结构 (由 Tissot 及 Welte 1984 根据 Pfeiffer 和 Saal 1940 的设想修正)

1—沥青质; 2—胶质; 3—芳烃;
4—脂肪烃和(或)环烷烃

烃类都具有组成的连续性。这就澄清了沥青质在石油生成中所起的作用。

Rubinstein 等人 (1979) 首先把从 Prudhoe Bay 原油中分离出的沥青质的热解产物与此原油中存在的天然组分相比较。最近, Béhar 等人 (1984) 热解了委内瑞拉各种原油的沥青质馏分, 并证实了热解所得到的饱和烃与存在于原油的天然饱和烃十分相似。他们还比较了原油中沥青质的热解与生成这种原油的生油岩中沥青质的热解, 并且与相同生油岩的干酪根热解进行对比, 图 1-3 (Béhar 1984) 所示。他们指出, 对由 Tissot 和 Welte (1978) 划分的 I 类、II 类、III 类不同类型的干酪根, 在干酪根热解产物和沥青质热解产物之间存在

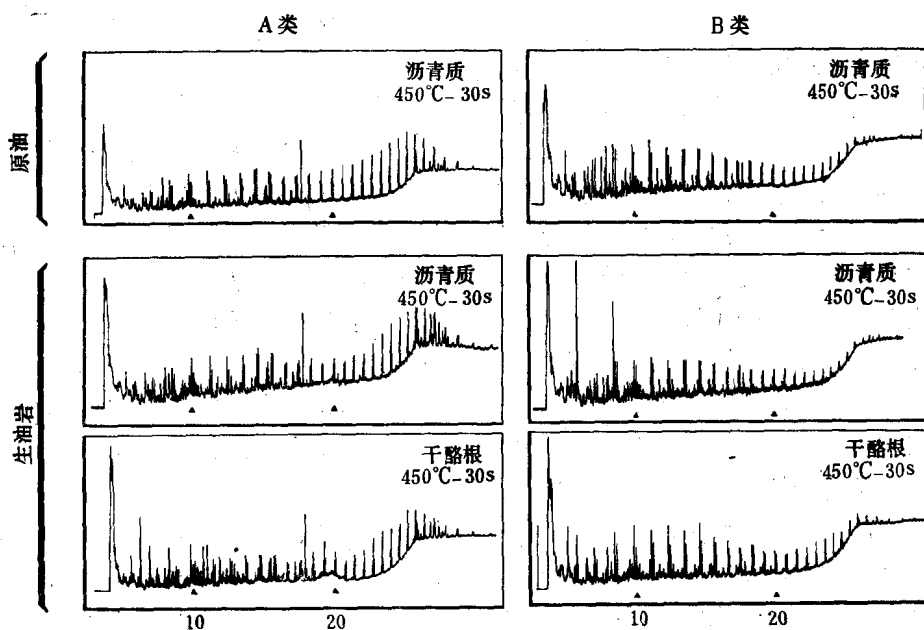


图 1-3 原油的沥青质热解与生油岩的沥青质和干酪根热解的比较 (Béhar 等 1984)

着极其相似之处，而且每类有机质都具有特征热解谱图，如图1-4所示。此外，Chappe (1982) 通过化学途径实现了选择区分沥青质和干酪根中的醚键。在这两方面，他区分了包含 $G_{2,0}$ 和 $C_{4,0}$ 异戊间二烯链的甘油醚。这些试验结果得出的结论是，生油岩的干酪根和沥青质都具有相类似的结构，并且能通过热降解途径产生相同类型的产物。沥青质可看作是干酪根的碎块，是在热演化开始阶段（成岩作用）由于干酪根的杂原子键或其它键断裂生成分子量较小的产物 (Tissot 和 Welte 1978)。然而它们之间存在的差异是：当干酪根为Ⅰ类和Ⅱ类时，干酪根和沥青质之间H/C原子比是相近的，但Ⅲ类干酪根的H/C原子比相应的比沥青质低。这一事实说明，除了分子量较小外，沥青质与干酪根本体相比较，具有较少的芳环和较低的缩合。同样地，从H/C原子比值相同方面看，干酪根产生的热解产物比沥青质多。为此我们认为由于芳香核的缩聚较低，所以沥青质比干酪根含有更多的芳香氢 (Béhar 等 1984)。

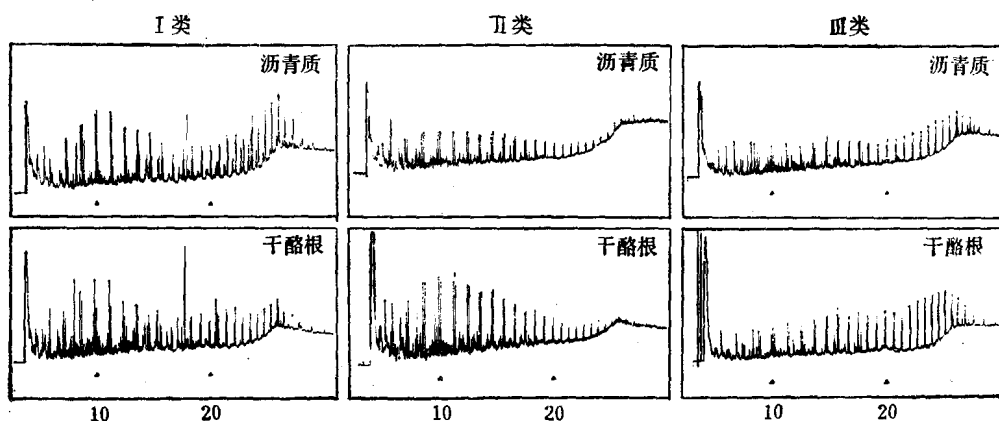


图 1-4 I类、II类、III类干酪根和来自相同生油岩的沥青质的热解图谱 (450 °C 30s) (Béhar等 1984)

四、石油生成中的重质组分

从胶质和沥青质结构的论述以及沥青质的热解结果，使我们更好的了解到它们在沉积盆地有机质的演变和烃类生成中所起的作用。某些类型的胶质或沥青质化合物(我们称作AS 1)已经存在于现代沉积岩中，现代沉积岩中有多量的可由溶剂抽提的非烃组分，这些非烃组分占矿物量的几百ppm，或占有机质重量的1%。然后，在成岩作用和深成作用阶段，从干酪根产生第二代胶质和沥青质 (AS 2)，这第二来源的胶质和沥青质无疑与石油中或生油岩中观察到的大部分重质组分相符合。上面所介绍的结构特征直接与AS 2组分相适应，但我们可以推断AS 1的结构也不会有很大的差异。

因而我们可以提出以下的概括。在年青的沉积岩中，来源于生物的产物及由于混杂的聚合，而结束其生化降解的重新组合和聚合生成了不溶的有机质—干酪根，也产生了数量较少、结构相似，但可溶性较小的重质组分AS 1。随着埋藏深度增大和温度升高，结果是，由于脆弱键的断裂，尤其是杂原子键，干酪根破碎，生成与干酪根相类似、分子量较小的、但可溶的胶质和沥青质AS 2。这一阶段通常在烃类形成阶段以前，如象对盆地的观察 (杜亚拉盆地 Albrecht 1969，煤组的研究 Durand 等 1977)，或在试验室试验所观察的一样。从同样的资料和上面提到的热解试验来看，我们推测，在深成作用阶段，干酪根和AS 1及AS 2重质组分一同生成烃类，由于化学键的逐渐断裂及一些官能团被淘汰，生成了体形较小的产

物。在这蓝图中，沥青质和胶质AS 2代表在干酪根生成烃类时某些反应谱系的中间产物，由于干酪根本身的相继破碎而成为越来越小的个体，然而其它的反应（例如烷基上C—C链的断裂或去官能团）使干酪根直接生成烃类，这些烃类是通过简单的杂原子键或甚至烷基侧链与干酪根基体相连。

这些假设与本文所报道的热解结果相符合。此外这些假设还说明为什么沥青质的热解可以作为油与油、或油与生油岩之间对比的工具，如 Rubinstein 等人（1977）和 Béhar 等人（1984）建议的那样。这一方法与 Seifert（1978）所建议的干酪根热解是类似的，但它也可以用于生物降解原油。Arefjef 等人（1980）曾研究过苏联的生物降解原油，并指出油的饱和成分可以通过沥青质的热解来恢复，以及用通常的方法来进行对比。Béhar 等人（1984）介绍了一种委内瑞拉东部生物降解原油，他们把这种原油与相同盆地未经生物降解的原油进行了很好的对比，也用沥青质热解方法与相应生油岩的干酪根进行了很好的对比。如图 1-5 所示。

由此我们达到曼德福（1972）早已提出的干酪根—沥青质—胶质—烃类连续性的想法。碳原子超过35~40个的石油重馏分并不是由单纯烃类组成的。 C_{25} — C_{35} 馏分已经含有很多多环化合物（环烷芳烃）、硫化物（噻吩衍生物）和氧化物（多环酸）。比此馏分更重的是超过 C_{35} 的多环分子不含杂原子的很少。并且发现芳构化也增大了。从多环芳烃或极性官能团出现时开始，胶质和沥青质的特性之一，就是相互组合的倾向增加。

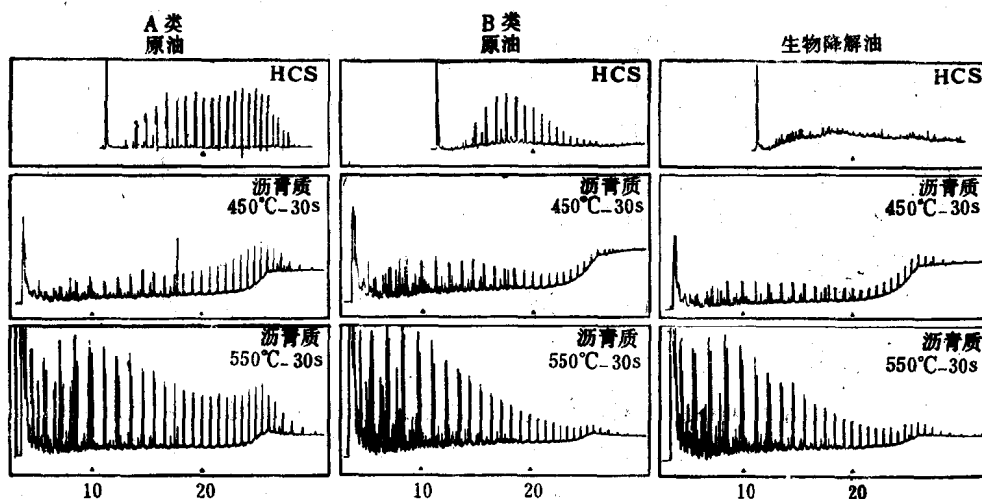


图 1-5 用沥青质热解把生物降解原油与正常原油 B 对比，原油 A 不能对比（委内瑞拉 Béhar 等人 1984）

五、石油运移中的重质组分

胶质和沥青质在石油运移中的作用目前还不大清楚。我们知道，石油从生油岩中以不同的烃类相排出（初次运移）。当排出呈气相时，如同高温高压的 Mahakam 三角洲深层（Durand 等人 1979、1983）那样，沥青质很少被携带走。相反，在通常情况下，运移是以液相进行的，在重质组分不受吸附或滞留现象影响的条件下，溶解或分散在油中的胶质和沥青质与油一同运移。

然而我们观察到在油藏内积聚的石油和在生油岩中的石油之间有系统组成上的差异，在

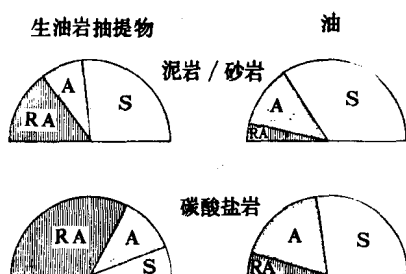


图 1-6 石油运移造成的组分的变化 (Tissot 和 Pelet 1971)

RA—胶质和沥青质，A—芳烃，S—饱和烃

生油岩中与烃类一样丰富的胶质和沥青质却在储集层中只占少量，至少在原油没有被降解的情况下是如此，如图 1-6 (Tissot 和 Pelet 1971)。此外，当储集层处在与生油层接触的位置时，可以观察到排油规模与储集层距离的关系，以及排油对流体组成的效果 (Neruchev 和 Kovacheva 1965; Tissot 和 Pelet 1971)。从表 1 看出，排烃对与储集层接触的生油岩头 10 米影响较大，这接触段烃类较多，而胶质和沥青质却广泛地留在生油岩中。在靠近储集层排烃最好的层段，从相对值看，胶质和沥青质含量增大。

这些事实的解释是相关的。Welte (1972) 首先指出，生油岩中孔隙的平均直径与沥青质结构的直径相似。从 1000 米深度开始，孔隙大小能阻止 8—10 nm 的胶束分子团流通，同样 2000—2500 米深度也会阻止 3—4 nm 沥青质粒子。Tissot 和 Pelet (1971) 在矿物基体上研究了带官能团的多环芳烃重质组分的优先吸附现象，他们比较了饱和烃、芳烃、胶质和沥青质含量在原油中依次降低的数值和在矿物表面上增长的吸附值。

最后，我们对比了生油岩和储油层中石油的平均组成与上述沥青质分散的胶束结构。我们发现在生油岩中，胶质加沥青质与芳烃的比值平均为 2.6 左右，而在储油层中未降解的石油中此比值为 0.5。假如设想沥青质被胶质溶解并与芳烃形成胶束团，那么每一滴原油能把一定量的胶质和沥青质从生油岩中带走的原因是：原中油含有芳烃能溶解胶质和沥青质。剩余的重质组分留在生油岩内 (Tissot 1981)。我们可以把此假设进行一次十分广泛的对比，用所有未被降解的原油烃类中的芳烃含量和胶质、沥青质含量进行比较：线性对比关系为 0.8 (349 个油藏)。特别是贫芳烃的石蜡基油，它只含极少的沥青质，而芳香基油却含有大量沥青质 (Tissot 和 Welte 1978)。

这种对比显然不适用于含大量胶质和沥青质的已降解油，因为生物降解是在石油运移之后的储油层内发生的。

表 1 泥岩生油岩中抽提物的组成和丰度与向储集层距离的关系 (阿尔及利亚泥盆系)
(每一数值是 3 次或 4 次测定的平均值) (Tissot 和 Pelet 1971)

向储集层的距离 (m)	抽提物/有机碳 (mg/g)	烃类/抽提物 (%)	沥青质/抽提物 (%)
2	72	54	12.2
4	86	61	11.2
7	90	63	7.5
10.5	112	63	5.7
14	118	64	5.8

六、重油中的胶质和沥青质

从世界规模来说，富含胶质和沥青质的重质原油总储量为 4500 至 10000 亿立方米，可与相当于估计约 6000 亿立方米的已探明的一般石油储量进行比较 (这两项都是地质储量而不是可

表 2 原油的平均组成 (Tissot和Welte 1978)

石 油 类 型	在 生 油 岩 中 的 石 油	储 藏 在 油 藏 中 的 未 经 降 解 的 石 油
样 品 数	1057	517
(1)饱和烃(%).....	29.2	57.2
(2)芳香烃(%)	19.7	28.6
(3)胶质+沥青质(%)	51.1	14.2
(3)/(2).....	2.6	0.5

采储量, 因为某些特重原油的采收率目前还很低, 这将靠未来工艺技术的发展)。单是Athalasca油田重油的地质储量就有1400亿立方米, 相当于世界最大油田沙特阿拉伯Ghawar油田石油储量的3倍。

重油的组成特征(见表3)是贫饱和烃和富含重质组分。胶质和沥青质平均占重油的一半量(对加拿大和委内瑞拉东部的46个重油的统计中胶质、沥青质占54%), 而对不同来源的517个一般原油的统计中胶质和沥青质只占14%。随着重质组分的增多, 重油所含的硫、氮和金属(钒、镍)也比一般原油多。

重油的来源和它富含胶质、沥青质的由来应从它的地质历史方面来研究。未经生物降解的重油有限储集是存在的, 如象法国南部的Grenade油藏。这样的油藏象是由于未成熟的生油岩在某些情况下排出成熟度低的原油形成的, 生油岩排油是在深成作用刚开始时发生, 排出的原油中烃类含量比胶质和沥青质低。但这样起源的重油看来仅仅占全世界重油储量的极小部分(可能小于1%)。

世界上大多数重油的储量来自一般原油, 以流体状态的原油进入储集层以后, 遭受一种或多种降解, 如: 生物降解、水的冲刷、轻质组分的损失、无机氧化。这些降解集在一起, 通常产生的结果是除掉了油中的轻质馏分和正构烷烃以及低分子量的芳烃。相反, 多环芳烃和胶质、沥青质的含量增加了, 因为这些化合物受各种降解形式的影响很少。我们也考虑过胶质和沥青质的其它生成途径, 例如原油的氧化, 从未得到明确的答案。这些各种各样的降解结果产生了重油, 高密度、高粘度(50℃时 10^2-10^5 毫泊●), 富含氮、硫(达10%)和金属。

加拿大西部和委内瑞拉东部巨大油藏的来源如图1-7所示(Demaison 1977)。生油岩的成熟段在下倾方向伸向盆地的最深部位, 大规模的侧向运移, 通过几十或几百公里, 把油带至露头附近, 在这里油遇到渗入油层的雨水。这些带有氧气的水在降解石油的同时冲刷较易溶解的石油轻质馏分。降解本身也为圈闭大量石油作出贡献, 因为把石油降解为重油时增加了它的粘度, 并且降低了它的流动性, 而且形成了一个“沥青塞子”, 用这塞子从露头侧封闭住油层。

原油降解对其物理性质影响的结果体现在原油的密度和粘度, 影响原油化学组成的首先是硫、氮和金属, 如钒、镍等含量的变化。这些性质所造成的困难不论在采油、重油炼制或是重油工业应用中都会遇到。

● 1泊(P)[=0.1Pa·s]

表 3 一些重油的组成

地 区	沥青质 (%)	胶质 (%)	烃 类 (%)		样 品 数
			芳 香 烃	饱 和 烃	
Athabasca	23.3	28.6	32.2	15.9	15
Wabasca	21.6	30.6	32.1	15.6	7
和 平 河	48.7	23.2	20.5	7.6	3
冷 湖	20.6	28.0	30.5	20.9	7
东委内瑞拉沥青	22.1	37.6	26.0	14.3	9
东委内瑞拉重油	12.6	32.4	36.4	18.6	5
46个重油的平均值	22.9	30.6	30.4	16.1	46
517个常规原油	14.2		28.6	57.2	517

七、重质组分和油田的开发

对常规原油来说,胶质和沥青质的含量并不妨碍采油。在油藏条件下粘度保持较低(小于100厘泊)使油能正常的流向生产井。这是由于重质组分含量比较低或沥青质被胶质充分溶解的结果以及由于芳烃的协调,避免了粘度增大形成沥青质巨形结构的潜在因素。对重油(超过100mPa·s和20°API)和超重油(超过10000mPa·s和10°API),用一般采油方法效果甚微甚至无效。

粘度与存在原油中重质组分的巨形结构有关,这种巨形结构产生一些分子量极大的集合体和胶束团(分子量为 10^5 至 10^6)。然而很难在粘度和含量之间建立一种直接关系。最强的相关性体现在粘度和密度之间如图1-8[对2000个油样的线性相关系数为0.82(Tissot和Welte

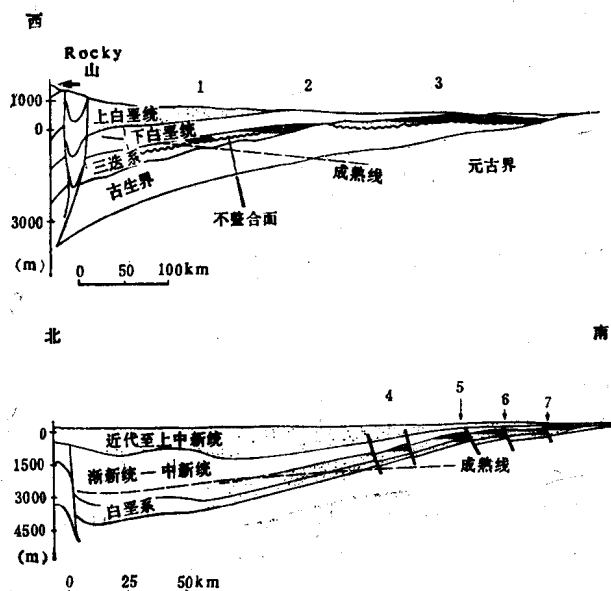


图 1-7 加拿大西部和委内瑞拉东部盆地重油油田地层剖面示意图(据Demaision 1977)

1—26°API Bellshill湖; 2—23°—8°和平河Lloydminster 16°; 3—10°—13° Wabasca Athabasca 10°—6° 冷湖10°—17°; 4—25°—40° Oficina; 5—10°—25° Temblador; 6—Pilon; 7—<10° API Cerro Negro

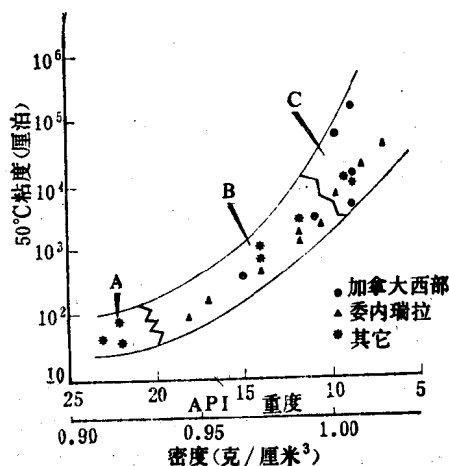


图 1-8 重油的粘度—密度关系 (Tissot 和 Welte 1984)

A—一般原油 $R+A \leq 20\%$;
B—重油 $R+A = \text{ca } 25-40\%$;
C—超重油(焦油砂) $R+A = \text{ca } 50\%$ 或更大

1978)]。事实上,原油的密度和粘度主要与它含有的重质组分有关,高含蜡原油的长链石蜡可能是另一高粘度的原因。

用注蒸气的采油方法(EOR)主要是降低重油的粘度。我们发现提高一定的温度,粘度较密度降低得更厉害,温度从20℃升高至75℃时,轻质原油(阿拉伯轻油)的粘度降低三倍,Loyminster重油(15°API)降低30倍,而Athabasca(8°API)超重油则降低1000倍。粘度大幅度降低的原因估计是高分子量集合体的巨形结构重新排列,也就是说在油中沥青质的物理状态发生了变化。我们也可以认为这是沥青质和胶质的歧化作用。产生烃类和高凝聚的残渣,如表4所示的,在水和350℃水蒸气作用下经过200小时两种稠油的演变结果。

对火烧油层方法来说,提高温度也是为了降低粘度的作用,但是在燃烧前缘,原油热解生成轻油和碳渣(焦)是主要方面。燃烧前缘的焦被烧掉,并提供所需的能量。由热解产生的焦碳量主要与重质组分的含量有关,尤其是与沥青质有关,康氏残碳的测定可为这方面提供指示。

表4 在水和水蒸气(350℃, 200小时, 20MPa)作用下两种稠油的演变结果(Monia等)

油 样	沥青质 (%)	胶 质 (%)	烃		40℃ 粘 度 mPa·s	40℃ 密 度 kgm ⁻³
			芳 香 烃 (%)	饱 合 烃 (%)		
东南亚油	0.4	33	27	39	1130	936
经演变后的东南亚油	1.5①	18	32	48	6.2	886
西加拿大油	11.5	31	36	21.5	1000	992
经演变后的西加拿大油	2.5①	25.5	43	29	16	905

① 生成不溶的残渣。

对注二氧化碳或混溶气体方法,沥青质造成的相分离问题是要担一定的风险。随原油的性质,二氧化碳在某些条件下会引起沥青质的沉淀而堵塞地层。另外,当把添加某些表面活性剂(磺酸盐)的水注入油层时,Clementz(1977)曾发现在某些情况下,油层中的沥青质能使水的活性大大降低。

八、结论

在石油生成和运移中,胶质和沥青质起了一定的作用。在油田开采中,尤其是强化采油方法中,胶质和沥青质也带来了困难,这说明我们对这种直到近年来仍很少被研究的石油组分应进行更深入的研究。

在那些可期待有最好结果的研究当中,我们列举以下两种。

(1) 胶质和沥青质的组成和微型结构及它们的热性能,这些研究数据将有可能澄清干酪根和胶质沥青质在石油生成中所起的作用,并能更好的了解到火烧油层采油方法中所用的措施。

(2) 在天然气介质的原油中,胶质和沥青质的物理状态(巨形结构)与原油性质的关系,尤其是与粘度的关系;此研究可以更好地了解石油的运移以及在重油开采中降低地层重油粘度的方法。

参 考 文 献

- Albrecht, P., Thèse, Université de Strasbourg (1969)
- Arefjev, O.A., Makushina, V.M., Petrov, A.A., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. geol.*, 4, 124-130 (1980)
- Béhar, F., Pelet, R., Roucaché, J., *in Advances in Organic Geochemistry 1983*, ed. by P.A. Schenck (in press)
- Chappe B., Thèse, Université de Strasbourg (1982)
- Clementz, D.M., *J. Petrol. Tech.* 1091-1093 (1977)
- Demaison G.J., *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 61, 1950-1961, (1977)
- Durand, B., Nicaise, G., Roucaché, J., Vandenbroucke, M., Hageman, H.W., *in Advances in Organic Geochemistry 1975*, ed. by R. Campos, J. Goni, Enadimsa, Madrid, 601-631 (1977)
- Durand, B., Oudin, J.L., *Proc. 10th World Petrol. Cong.*, 1, 3-11 (1979)
- Durand, B., Ungerer, Ph., Chiarelli, A., Oudin, J.L., *Proc. 11th World Petrol. Cong.*, PD1, Paper 1 (1983)
- Hernandez, M.E., Vives, M.T., Pasquali, J., *Org. Geochem.* 4, 173-178 (1983)
- Long R.B., *Preprints, Div. of Petrol. Chem., Am. Chem. Soc.* 24 (4), 891-900 (1979)
- Louis, M., Tissot, B., *Proc. 7th World Petrol. Cong.*, 2, 47-60 (1967)
- Neruchev, S.G., Kovacheva, I.S., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 162, 4, 913-914 (1965)
- Pfeiffer, J.Ph., Saal, R.N.J., *J. Phys. Chem.*, 44, 139-149 (1940)
- Rubinstein, I., Spyckerelle, C., Strausz, O.P., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1-6 (1979)
- Seifert, W.K., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 473-484, (1978)
- Tissot, B., *Revue Inst. Français du Pétrole*, 36, 429-446 (1981)
- Tissot, B., Pelet, R., *Proc. 8th World Petrol. Cong.* PD1, Paper 4 (1971)
- Tissot, B., Welte, D., *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 538 pp. (1978) ; 2è. édition, sous presse (1984)
- Welte, D.H., *J. Geochem. Explor.* 1, 117-136 (1972)
- Yen, T.F., *Am. Chem. Soc. Meet. reprints* F 102-114 (1972)

鄒立言译 钱婉华校

2. 石油残渣的特性

D. SEVERIN 等

石油在加工中及自然界皆为最复杂的体系。

图2-1示出蒸馏加工的简图。就科学技术而言，真空蒸馏石油残渣尤为困难。石油残渣的基础研究是以成功的分析工作为基础的。

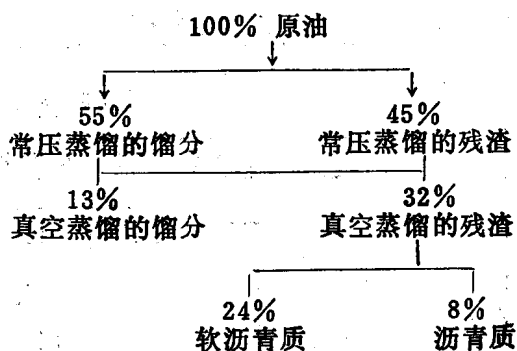


图 2-1 典型的原油馏分加工示意图

对于未经分离的混合物来说，已知的几种分析方法没有多大实用价值，因此分离预处理是分析工作的基础。最成功的方法包括反复蒸馏，液相色谱法及气相色谱法。

图2-2示出短程分子蒸馏装置 (Distact, Leybold)，该装置如蒸馏那样，有助于加工大量的真空蒸馏残渣。其方法是通过齿轮泵将已预热的混合物泵入真空装置中，借助于滚柱的作用，使挨近壁的一层形成薄膜在温度不高于330℃的条件下进行蒸馏，而液相移动极少。在体系压力低于 10^{-4} ●毫巴的条件下，自此薄层蒸发出来的分子未经与其它分子相撞而冷凝析出，也就是未经与外相平衡即分离出来，这样所得的结果自塔壁不能推断出沸点或沸腾范围。

图2-3示出两种典型的蒸馏工艺（即累积法和差分法）。累积法得到馏分的实际产率为塔壁温度的函数。物料经相应的蒸发而被蒸出。就分析研究而言以这种方法为好，因馏分的蒸馏范围较小。

表1示出科威特原油真空蒸馏残渣 (VR) 的蒸馏物产率。用Distact方法可得高达48% (重) 的蒸馏物。蒸馏物的特性以平均分子量 ($\bar{M}$) 硫、镍、钒等 (环境与工业中的重要元素) 的含量示出。Distact-残渣中的含硫量为5.7%，比Distact-蒸馏物中的含硫量稍浓一些，蒸馏物中的含硫量为4.2%。表1示出，蒸馏物和残渣中皆含有含硫的化合物，且含量的情况相似。含镍化合物经常只存在于短程蒸馏方法分离不出来的残渣中，因此即使在最剧烈的蒸馏条件下，其含量亦不变。钒元素的含量在蒸馏温度高达约270℃时不变，之后约下降

● 1巴=10⁵帕(斯卡)