

原油裂解的动力学及控制因素研究

何 坤, 张水昌, 米敬奎

(中国石油勘探开发研究院 CNPC 油气地球化学重点实验室, 北京 100083)

摘要:基于黄金管模拟实验对原油裂解的动力学及控制因素进行了研究。通过气态烃的定量分析,发现原油的持续裂解使得总裂解气体积及 CH_4 产量不断增加,而 C_{2-5} 的产量则先增加后减少。动力学计算可得,HD11 井原油裂解生气总反应的平均活化能为 59.8 kcal/mol (250.0 kJ/mol),频率因子 A 为 $2.13 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 。残留原油组分的色谱分析结果表明,不同族组分的相对稳定性存在差异,且原油中的大分子更容易发生裂解。同时,不同介质条件下的对比实验结果及前人的研究,都证实了压力、水及粘土矿物等因素很可能影响甚至控制原油的裂解。尽管作用机制不同,高压和水的存在都能抑制裂解过程中的自由基链反应,从而起到提高原油稳定性的效果。而粘土矿物,尤其是蒙脱石或伊/蒙混层矿物,则会通过酸催化作用加速原油或烃类的裂解,且裂解气产率与矿物表面的 Brønsted 酸位强度成正相关。

关键词:原油裂解气;黄金管热模拟;动力学;压力;水;粘土矿物

中图分类号:TE121.1

文献标识码:A

文章编号:1672-1926(2011)02-0211-08

引用格式:何坤,张水昌,米敬奎. 原油裂解的动力学及控制因素研究[J]. 天然气地球科学,2011,22(2):211-218.

0 引言

根据 Tissot 提出的油气生成模式,在持续的热应力作用下,早期干酪根热解生成的残留在生油岩中或进入油气藏中的原油会继续裂解生成湿气,而随着热演化程度的加深,湿气会进一步发生二次裂解生成干气^[1]。这种在热应力的驱动下,由原油发生裂解生成的天然气,就是所谓的原油裂解气。作为重要的天然气类型,原油裂解气被认为是许多气藏中天然气的主要来源,比如塔里木盆地东部地区部分气藏、川东北飞仙关组鲕滩气藏等^[2-6]。原油裂解气气藏的发现,促使国内外地球化学家基于模拟实验和地质观察,针对原油裂解气生成动力学及判别标志方面开展了大量的研究^[7-13]。Dieckmann 等^[9]通过 Toarcian 页岩的 MSSV 热解实验,得到了有机质演化到不同阶段时对应的动力学参数,他将地温条件设定为 5.3 K/Ma 时,推演得到原油开始

裂解生气对应的温度及镜质体反射率(R_o)分别为 150°C 和 1.2% ,生气高峰对应温度为 180°C 。Tsu-zuki 等^[11]基于原油中不同组分在裂解实验中得到的动力学参数,进行一定地质条件的推演,得出原油裂解气形成高峰的温度在 220°C 左右,且认为在小于 $5\,000 \text{ m}$ 深度时,不可能有原油裂解气生成。Prinzhofner 等^[12]基于大量裂解气稳定碳同位素的分析数据,归纳建立了区分来源于干酪根的热解气和来源于原油的裂解气的模版。显然,判别标志的建立,将有利于我们识别天然气来源,而将原油裂解动力学参数推演到实际的地质条件下,则能为我们预测原油稳定性及裂解气的形成深度提供重要的科学依据。

近年来,随着勘探和研究的深入,越来越多的地球化学家开始意识到,除温度外,压力和环境介质,比如水、粘土矿物和硫酸盐等,也很可能影响甚至是控制原油裂解行为^[14-16]。但是相对于动力学及原油

收稿日期:2010-08-15;修回日期:2010-09-08.

基金项目:国家自然科学基金(编号:40773032);国家重大专项(编号:2008ZX05007-001);中国石油天然气股份有限公司科技项目(编号:2008A-0600)联合资助。

作者简介:何坤(1982-),男,湖北钟祥人,博士研究生,主要从事油气地球化学研究. E-mail:hekun_nju@gmail.com.

裂解气地球化学特征的研究来说,关于原油裂解机理及其影响因素的专门研究仍然开展的较少,使得我们在这方面的认识还存在不足。

金管以其独特的延展性、优良的热传导性及化学惰性,被广泛应用于生烃热模拟实验。基于此,本文选用黄金管热模拟装置,首先通过 2 组不同升温速率下的原油裂解实验,对原油裂解动力学及行为进行了研究;同时结合不同介质条件下的对比实验和前人的工作,对原油裂解的可能受控因素,比如压力、水及矿物介质等,也进行了初步的探讨。

1 实验部分

1.1 样品及试剂

原油样品来自塔里木盆地哈得 11(HD11)井石炭

系地层 5 125~5 128.5 m 深度段,20℃ 密度为 0.94 g/cm³,粘度为 118.4 mPa·s,含蜡量为 4.66%,沥青质含量为 11.13%,胶质含量为 6.89%,含硫量为 0.83%,属于含硫低蜡原油。

实验所用的水均为去离子水;选用的粘土矿物为工业合成的蒙脱石 K10,比表面积为 240 m²/g,其化学成分及微孔分布特征如表 1 所示。

蒙脱石表面的 Fe³⁺ 或 Al³⁺ 的负载是在水溶液中进行,首先取一定量的蒙脱石 K10 加入到 0.5 mol/L 或 1.5 mol/L 的铁或铝的硝酸盐溶液中,在 80℃ 的水浴条件下,用磁力搅拌器持续搅拌 24 h,然后将混合液反复离心冲洗数次,并将得到的固体在 150℃ 条件下烘干,即可得到具不同表面酸位强度的蒙脱石样品。

表 1 蒙脱石 K10 的成分组成及孔分布特征

化学成分/%								微孔分布/(mL/g)		
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	烧失量	0~80 nm	0~24 nm	0~14 nm
73.0	14.0	2.7	0.2	1.1	0.6	1.9	6.0	0.36	0.30	0.26

1.2 原油热裂解实验

原油的裂解实验都是在分体式高温高压黄金管热模拟装置中进行的。金管的装样方法如下:首先在氩气保护条件下,用氩弧焊将金管(60 mm×5 mm)一端封闭,并从开口端装入一定质量的样品及试剂,然后将装好样品的金管固定在冷水槽中,用氩气轻吹约 5 min 排出空气后,用焊机将开口端封闭。然后将金管分别放入指定的反应釜中,设定温度程序进行实验。热解前后对金管进行称重以确保未发生泄漏。

本研究进行的金管模拟实验包括:2 组不同升温速率(2℃/h 和 20℃/h)的升温热解;不同加热时间(4 h, 8 h, 16 h)和不同介质条件下的 400℃ 恒温热解。反应体系的压力维持在 25 MPa 左右,偏差范围小于 0.1 MPa。反应釜的温度及压力均采用计算机终端程序控制,且温度误差范围小于 0.1℃。

1.3 分析方法

金管中的气体产物在真空收集装置中进行收集,首先将反应后的金管置于取样装置中,固定在合适的位置,装置封紧后抽至近真空状态,扎破金管,待压力表显示平衡后记录压力,利用理想气体状态方程 $PV=(m/M)RT$ 计算气体质量。

气体的组分分析是在 Agilent 公司生产的微量色谱分析仪上完成,该仪器由 Agilent 6890 气相色谱和 Wasson ECE 微量控制装置 2 部分组成,包括

一个 FID 检测器及一个 TCD 检测器。气体分析所用的进样口温度为 250℃,分流比为 25:1。柱箱温度条件:初始为 68℃,保持 7 min,然后以 10℃/min 速率升温至 90℃ 保持 1.5 min,再以 15℃/min 速率升温至 175℃,最后保持 5 min。

原油的族组分按照“SY/T 5119—2008 岩石中可溶有机物及原油族组分分析”方法进行分离和定量。饱和烃和芳烃组分的色谱—质谱(GC-MS)分析是应用 Trace GC Ultra 色谱与 DSQII 质谱(美国 Thermo 公司)联用完成,分析所用的色谱柱为 DB-5MS,规格为 30 m×0.250 mm,所用载气均为高纯氦气。饱和烃分析的柱温程序:初始温度为 100℃,保持 5 min 后开始升温,首先以 4.0℃/min 的速率升温至 220℃,然后以 2.0℃/min 速率升温至 320℃,最后保持 15 min;芳烃分析所用柱温程序:初始温度为 100℃,5 min 时开始升温,以 3.0℃/min 速率升温至 320℃,最后同样保持 15 min。质谱分析选用的是质荷比范围为 m/z 50~650 的全扫描。

2 原油裂解动力学

图 1a 和图 1b 分别给出了 HD11 井原油裂解过程中气体的体积和质量产率随热解温度的变化趋势。观察可以发现,随着热解温度的增加,原油裂解气的体积不断增加,在 650℃ 时,慢速和快速升温得到的裂解气体积产率趋于一致,基本达到平衡。C₁₋₅

的质量产率在 500℃ 达到一个极大值,当温度继续升高时,该产率表现出明显的降低。这很可能是由于 C_{2-5} 的气态烃发生裂解过程中,生成了固态碳沥青青^[12]。

假定原油裂解气生成的总反应服从一级反应,且当基本认为原油完全裂解时,定义其转化率为 1。本文利用 Kinetics 动力学软件以及模拟实验得到数

据结果,对 HD11 井原油裂解生气的总反应进行了动力学模拟。图 2 给出了 HD11 井原油裂解生气的动力学模拟曲线,可以发现,模拟结果与实验结果基本一致。利用高斯分布计算可得,HD11 井原油发生裂解反应生成裂解气的平均活化能为 59.8 kcal/mol(250.0 kJ/mol),频率因子 A 为 $2.13 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 。

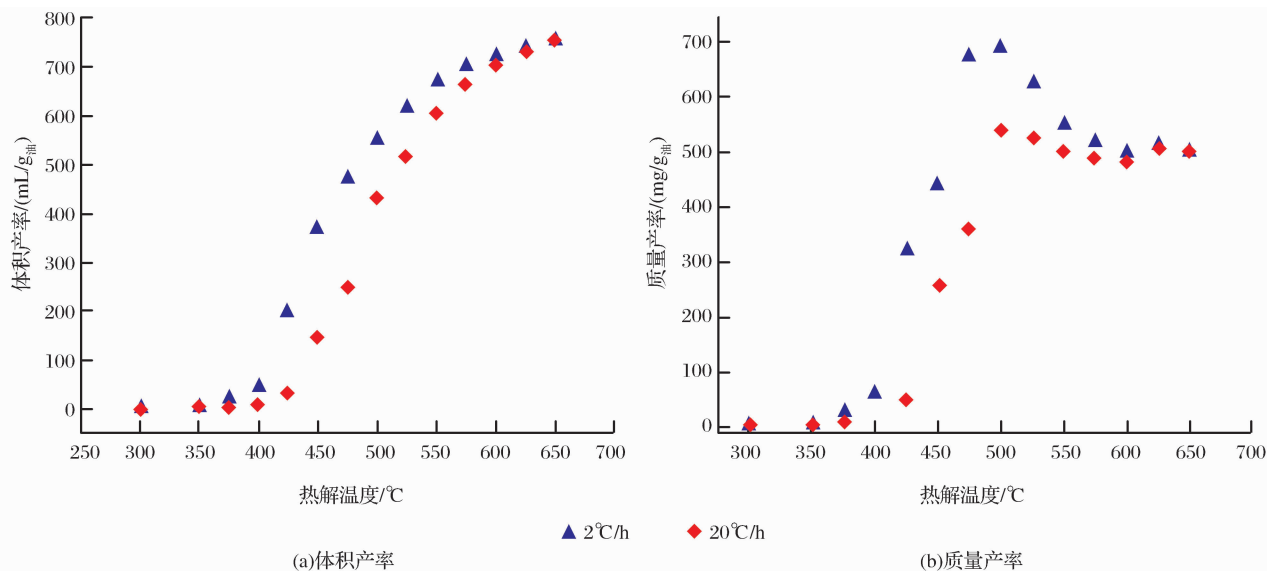


图 1 原油裂解气的总产率随热解温度的变化特征

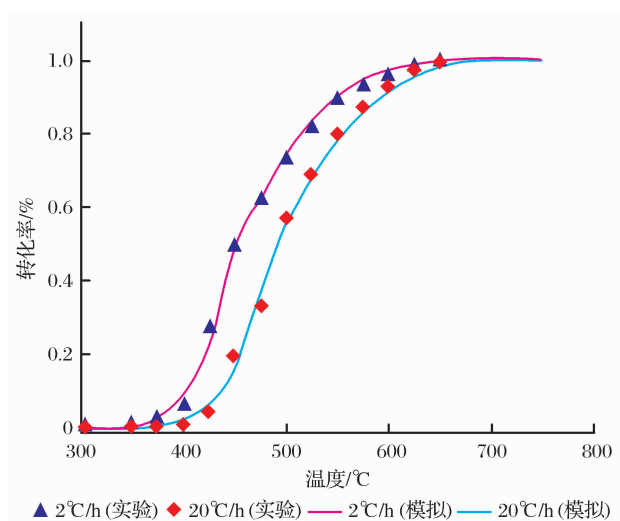


图 2 HD11 井原油裂解生气的动力学模拟曲线

3 原油及裂解气组分的演化

3.1 原油组分的演化

为了了解热解过程中原油组分和成分的变化趋势,本文进行了一系列恒温 and 升温的热解实验,并对残余原油族组分进行了定量分析,结果如图 3a 和图

3b 所示。由图可以看出,随着裂解程度的加深,原油中饱和烃和非烃类(胶质)的相对含量逐渐减少,而芳烃和沥青质的相对含量逐渐增加。升温热解过程中,芳烃/饱和烃值由 350℃ 时的 0.76 升高到 450℃ 时的 6.22。

然而,实际油气藏中的观察却与实验结果存在差异,即芳烃/饱和烃值是随原油裂解程度的增加而减少^[17]。这种现象主要归因于温度条件的差异,而温度的变化会引起 2 种组分相对稳定性的变化^[18]。在较低的地质温度条件下相对稳定的链烷烃,在较高的实验温度条件下($>300^\circ\text{C}$),变得更容易裂解。较低温(300°C)条件下进行的原油裂解实验可以得到与地质观察一致的结果,即随着裂解时间的增加,芳烃/饱和烃的比值不断减少^[16]。

实际上,原油的裂解,尤其是烃类的裂解主要是以 C—C 键的断裂为主,共价键首先在热应力或自由基引发剂(比如 $S\cdot$ 和 $R\cdot$)作用下发生均裂反应,生成自由基,继而引发自由基链反应。随着裂解反应的进行,原油中重烃含量会不断减少,同时伴随轻烃相对含量的增加。为了进一步了解各组分在裂解过程中的演化特征,本文对饱和烃和芳烃分别进行了 GC-

MS 分析。图 4a 给出了恒温热解过程中残留原油中饱和烃的总离子质量色谱图。观察可以发现,随着热解时间的增加,原油中饱和烃分布仅出现微弱的左移,这很可能是由于原油中的轻质组分易挥发,在收集时大量发生逸散损失,从而影响最终轻烃的定量。

但稳定性相对较差的生标类化合物,比如姥鲛烷、植烷、藿烷及甾烷类的却很快发生裂解。恒温热解过程中残留原油中芳烃分布的变化如图 4b 所示。观察可以发现,低环数或低分子量芳烃的相对含量出现明显的增加,而不稳定的噻吩类的相对含量迅速减少。

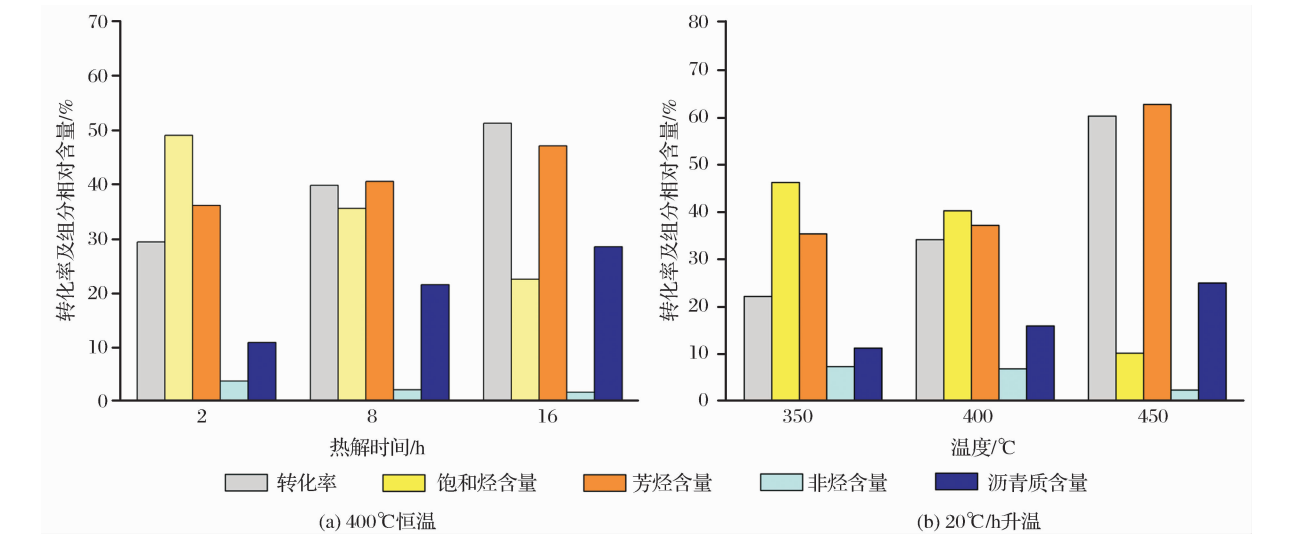


图 3 HD11 井原油裂解的转化率及残留物中各组分相对含量

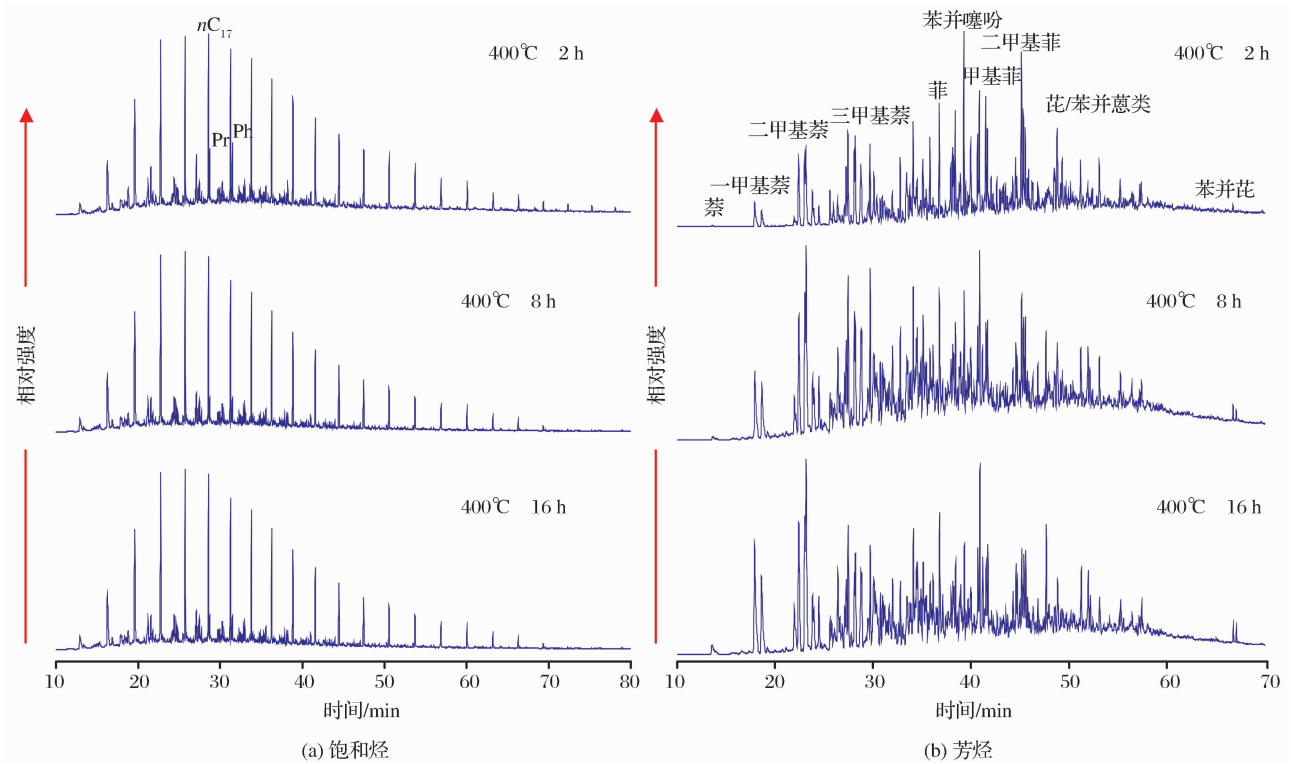


图 4 恒温热解过程中原油质量色谱图变化

3.2 裂解气组分的演化

随着热解温度的不断增加,烃类的裂解反应不仅会引起原油成分不断变化,同样会改变裂解气的组成。早期生成的 C_2^+ 气体组分,在持续的热应力

作用下,会进一步发生裂解,从而生成更低碳数的气态烃。图 5 给出了 HD11 井原油裂解过程中气体产物中 CH_4 及 C_2^+ 组分的变化趋势。 CH_4 含量的不断增加及 C_{2-5} 含量的先增加后减少,证实了 C_2^+ 二

次裂解的存在。

4 原油裂解的受控因素

上述讨论可以看出,温度不仅决定了原油裂解的速率,还会影响某些组分裂解反应的途径及产物的分布。实际上,除了温度外,其他的一些介质条件,比如压力,水及粘土矿物等都能在一定程度上影响甚至控制原油的裂解过程。

4.1 压力的影响

由于原油裂解生气过程中伴随有体积的改变,因此压力的影响不容忽视。之前原油裂解的模拟实验表明体系压力的增加会引起裂解反应活化能的增加或裂解气产率的降低^[11, 19]。这是由于裂解反应是以气相反应的形式进行,压力的增加会引起反应体系中自由基浓度的降低,继而减缓了自由基链反应的速率。

Fabuss 等^[20]曾研究了各种烷烃及环烷烃的裂解速率随压力的变化,结果发现,饱和烃的裂解速率对压力的响应存在一个极大值,当压力小于 400 bar 时,烷烃的裂解速率随压力的增加而增大;当压力大于 400 bar 时,压力的增加将抑制烷烃的裂解。之后的实验结果也证实,正构烷烃在不同压力下的裂解行为符合关系式: $k = k'P^{1/2} / (1 + k''P)$ ^[14, 21],式中 k 为速率常数, P 为压力。

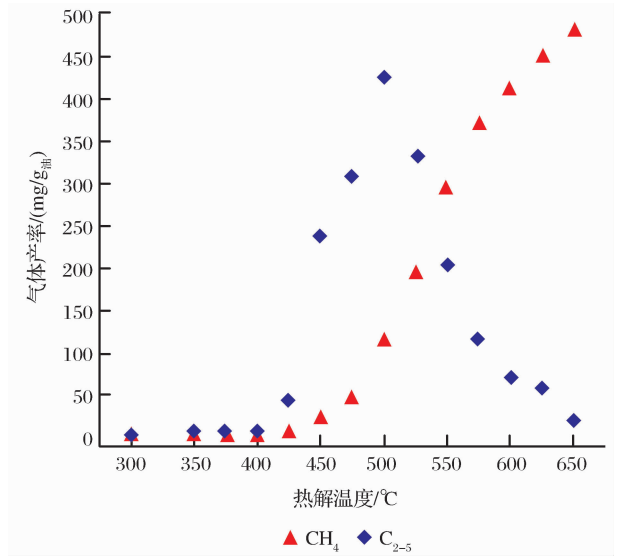


图 5 20 °C/h 升温热解过程中原油裂解气各组分的演化趋势

实际上,原油开始大量裂解的温度通常不小于 170 °C^[10],假设地温梯度为 3 °C/100 m,地表温度为 20 °C,则该温度范围对应深度的流体压力应不小于 500 bar。因此,对于实际地质条件来说,原油的

裂解通常是发生在高压条件下,随着压力或深度的进一步增加,油藏中原油的裂解会受到一定程度的抑制。

但是相对于温度来说,压力对烷烃裂解速率的影响要微弱很多^[22],表 2 显示了 $n\text{-C}_{25}$ 裂解反应的速率常数随温度和压力的变化。虽然埋深引起的压力效应要弱于温度效应,但这种影响也往往不能忽视,尤其是对于超压地层中的原油裂解来说。实际上,除了对原油裂解速率存在影响外,压力的改变也很可能会改变裂解反应的动力学参数^[23-24]。

表 2 不同温压条件下 $n\text{-C}_{25}$ 裂解反应的速率常数^[21]

速率常数/ s^{-1}	350 °C	375 °C	400 °C	425 °C
k_{120}	7.4×10^{-7}	5.4×10^{-6}	4.3×10^{-5}	2.7×10^{-4}
k_{400}	12.3×10^{-7}	9.3×10^{-6}	N	N
k_{800}	8.6×10^{-7}	6.8×10^{-6}	N	N

K_p 代表压力为 $p(\text{atm})$ 时的速率常数。

因此,对于实际地层中发生裂解的烃类或原油来说,压力的增加不仅会抑制裂解反应的进行,同时还会引起反应的活化能及频率因子的增加。

4.2 水的影响

众所周知,原油充注进入圈闭的过程,即是原油排替水的过程,而油藏底部通常也存在大面积的油水界面。因此原油在后期的热裂解过程中,不可避免地要受到水的影响。然而由于水与油的不互溶性,地球化学家们在很长一段时间里忽视了水与油气之间可能存在的有机-无机相互作用。

近年来,随着生烃研究的深入,研究者们开始发现,水不仅会影响原油裂解的速率,还能改变裂解产物的组分分布。羧酸及烃类的有水和无水热解分别得到异构和正构烃为主的现象^[25],说明水的存在很可能改变了有机质热解反应的途径^[26]。

针对水对原油裂解的影响,本文进行了无水和有水存在条件下的对比实验,结果如图 6 所示。结果表明,水的存在明显降低了体系中总裂解气及 C_{1-5} 烃类气体的产量,但提高了气体产物的干燥系数。实际上,大量的研究都证实,水的存在能提高热解体系中原油的稳定性。Hesp 和 Rigby^[19]曾观察到,有水体系中原油裂解气的产量大幅降低,但他们似乎更倾向于将这种抑制效应归因于高温下水衍生出的高饱和蒸汽压力的作用。Lewan^[27]在研究水对于干酪根生烃的影响时,提出水与烃类或有机分子的反应能产生 H_2 ,后者能捕获体系中的自由基,从而抑制原油裂解过程中的自由基链反应,提高原油

的稳定性和产率。由于本实验选用了同样的限定压力,因此有水体系中出现的抑制现象表明,水更可能

是通过抑制自由基反应,而不是增加体系压力来减缓原油裂解。

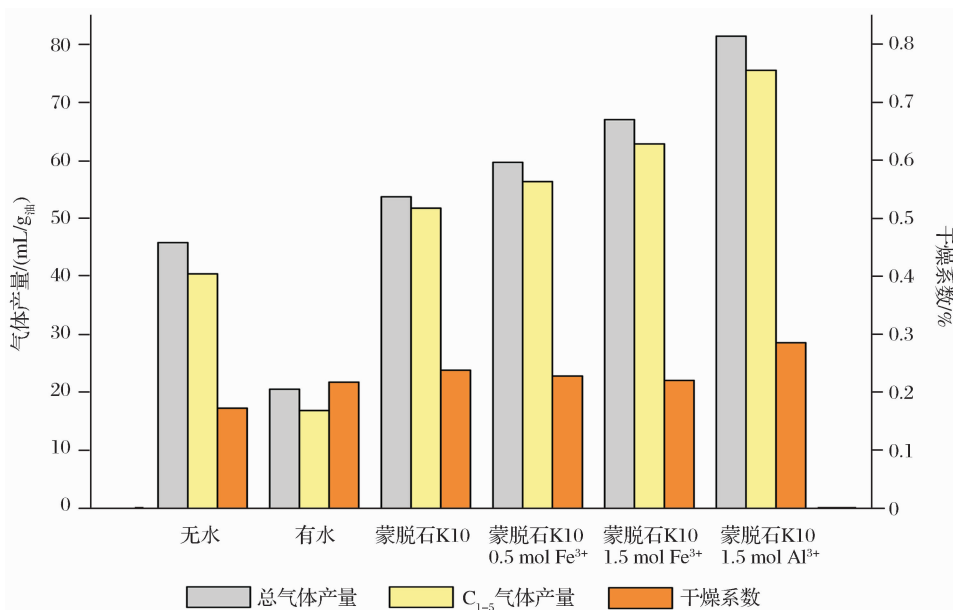


图6 水及粘土矿物对原油裂解的影响

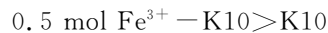
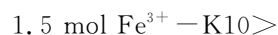
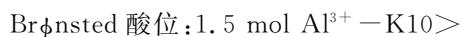
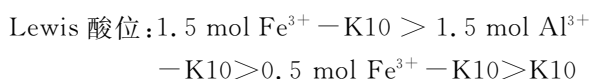
因此,油藏或含油体系中水的存在能抑制原油裂解过程中的自由基反应,从而提高原油的稳定性。

4.3 粘土的催化作用

作为生油岩甚至是储集岩中普遍含有的矿物,粘土(尤其是层状结构的蒙脱石)在有机质生烃过程中可能存在的催化作用很早就引起了地球化学家的关注^[28-30]。之后的地质观察和实验研究都表明,蒙脱石的加入,会在一定程度降低烃类或原油裂解反应的活化能,从而加速原油裂解气的生成^[16]。

蒙脱石之所以对原油的裂解能表现出一定的催化效果,主要是由于粘土矿物表面存在大量具催化活性的酸位,这包括能催化羧酸的脱羧基反应的 Lewis (L) 酸位及促进烃类裂解的 Brønsted (B) 酸位。

为了研究粘土矿物的催化活性与表面酸位的关系,本文选用了工业合成的具理想比表面积的酸性层状粘土矿物蒙脱石 K10,以及负载不同类型或浓度的金属离子的 K10,分别进行了 HD11 井原油的催化裂解实验,最终不同体系得到的气体产物分析结果如图 6 所示。显然,粘土矿物的加入促进了原油的裂解和烃类气体的生成,且提高了气体的干燥系数。氨气吸附及催化活性表征的结果表明,负载不同类型或浓度离子的 K10 的 2 种表面酸位强度存在如下关系^[31-32]:



不同体系得到裂解气及烃类气体产量的对比结果表明,原油的裂解速率与粘土矿物表面的 B 酸位强度呈明显的正相关,与 L 酸位强度关系似乎不大,这是由于 B 酸位能提供 H⁺,从而促进烃类或原油以碳正离子机理发生裂解。

实际上,地层中具催化活性的蒙脱石矿物在埋深成岩过程中,会发生结构及成分的转变,逐渐发生伊利石化。相对于具可膨胀层和更多表面活性酸位的蒙脱石来说,层间不含 Brønsted 酸位的伊利石催化活性很低,因此在成岩过程中,随着蒙脱石的伊利石化,其催化活性似乎应降低。但实际上,伊利石化过程中的脱水作用、四面体取代 (Al³⁺ 替代 Si⁴⁺) 的发生以及增加的层间电荷,都将导致矿物表面 Brønsted 酸位增多,因此早期形成的无序的或有序的 R₁ 型伊/蒙混层相对纯的蒙脱石往往具有更高的催化活性。针对不同深度地层中粘土矿物催化活性的分析结果也证实了这一点^[33]。

尽管进入粘土矿物成岩演化的后期阶段,即蒙脱石转化为 R₃ 型伊/蒙混层或伊利石时,层状粘土的催化活性变的很弱或基本丧失,但是由于该阶段发生的温度通常在 170~180℃ 之间^[34],原油已经开始大量裂解,因此粘土矿物很可能在原油裂解的早

期起到了重要的催化作用。

5 结论

原油裂解模拟实验证实,随着热演化程度的加深,裂解气的干燥系数会不断增加,气体体积产率增加的同时伴随质量产率的降低。通过动力学计算得到,HD11井原油裂解生气的总反应的平均活化能为 59.8 kcal/mol(250.0 kJ/mol),频率因子 A 为 $2.13 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 。

在原油裂解过程中,轻烃含量不断增加。而 2 种组分在高温和低温条件下的相对稳定性的改变,将导致饱和烃/芳烃的比值在实验条件和地质条件下的差异变化。

原油存在的地质环境或介质条件,比如压力、水和矿物等,会在一定程度上影响甚至是控制原油的裂解行为。对于在深层发生裂解的原油来说,高压会引起气相反应中自由基浓度的降低,从而在一定程度上抑制原油的裂解。而水能与有机分子反应生成 H_2 ,后者能捕获烃类自由基并减缓自由基链反应,进而起到提高原油稳定性的效果。高压与水的共同作用,将有利于高温环境下的深层或超深层油藏的保存。粘土矿物(主要是蒙脱石和伊/蒙混层矿物),会促进原油或烃类的裂解,且该裂解速率与矿物表面的 Brønsted 酸位强度呈正相关。实际储层或生油层中的原油裂解过程应是温度、压力、水及矿物等因素交织在一起,共同作用的。哪种因素起主导,不仅取决于原油的类型和成分,还取决于原油存在的环境及其热演化的阶段,这也有待于我们进一步的探讨。

参考文献:

- [1] Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence [M]. New York: Springer-Verlag, 1978.
- [2] Zhao Mengjun, Zhang Shuichang, Liao Zhiqin. The cracking gas from crude oil and its significance in gas exploration[J]. Petroleum Exploration and Development, 2001, 28(4): 47-49. [赵孟军, 张水昌, 廖志勤. 原油裂解气在天然气勘探中的意义[J]. 石油勘探与开发, 2001, 28(4): 47-49.]
- [3] Zhang Shuichang, Zhao Wenzhi, Wang Feiyu, *et al.* Paleozoic oil cracking gas accumulation history from eastern part of the Tarim basin: A case study of the YN2 gas reservoir[J]. Natural Gas Geoscience, 2004, 15(5): 441-451. [张水昌, 赵文智, 王飞宇, 等. 塔里木盆地东部地区古生界原油裂解气成藏历史分析——以英南 2 气藏为例[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(5): 441-451.]
- [4] Zhang Shuichang, Zhu Guangyou. Natural gas origins of large and medium-scale gas fields in China sedimentary basins[J]. Science in China: Series D, Earth Sciences, 2008, 51 (supplement I): 1-13. [张水昌, 朱光有. 中国沉积盆地大中型气田分布与气田成因[J]. 中国科学, D 辑: 地球科学, 2007, 37 (增刊 I): 1-11.]
- [5] Cheng Honggang, Ran Qigui, Wang Zongli, *et al.* Resources assessment of the lower Paleozoic oil cracked gas in eastern Tarim basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2009, 20(5): 707-711. [程宏岗, 冉启贵, 王宗礼, 等. 塔东地区下古生界原油裂解气资源评价[J]. 天然气地球科学, 2009, 20(5): 707-711.]
- [6] Zhao Wenzhi, Wang Zecheng, Wang Yigang. Formation mechanism of highly effective gas pools in the Feixianguan Formation in the NE Sichuan basin[J]. Geological Review, 2006, 52(5): 708-718. [赵文智, 汪泽成, 王一刚. 四川盆地东北部飞仙关组高效气藏形成机理[J]. 地质评论, 2006, 52(5): 708-718.]
- [7] Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, *et al.* Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerosene and oil cracking[J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1/3): 173-189.
- [8] Pepper A S, Dodd T A. Simple kinetic models of petroleum formation, Part II: Oil-gas cracking[J]. Marine and Petroleum Geology, 1995, 12(3): 321-340.
- [9] Dieckmann V, Schenk H J, Horsfield B, *et al.* Kinetics of petroleum generation and cracking by programmed-temperature closed-system pyrolysis of Toarcian shales[J]. Fuel, 1998, 77 (1/2): 23-31.
- [10] Waples D W. The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: Constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31: 553-575.
- [11] Tsuzuki N, Takeda N, Suzuki M, *et al.* The kinetic modeling of oil cracking by hydrothermal pyrolysis experiments[J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 39: 277-250.
- [12] Prinzhofer A A, Huc A Y. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases[J]. Chemical Geology, 1995, 126: 281-290.
- [13] Tian Hui, Wang Zhaoming, Xiao Zhongyao, *et al.* Oil cracking to gases: Kinetic modeling and geological significance[J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(22): 2763-2770. [田辉, 王招明, 肖中尧, 等. 原油裂解成气动力学模拟及其意义[J]. 科学通报, 2006, 51(15): 1821-1827.]
- [14] 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): 941-953.
- [15] Guo Liguang, Tian Hui, Jin Yongbin, *et al.* Reaction mechanism, medium influence factors and identification and evaluation of oil-cracking gas[J]. Geochimica, 2008, 37(5): 499-511. [郭利果, 田辉, 靳永斌, 等. 原油裂解成气反应机理、介质影响因素与判识评价[J]. 地球化学, 2008, 37(5): 499-511.]
- [16] Pan C C, Jiang L L, Liu J Z, *et al.* The effects of calcite and montmorillonite on oil cracking in confined pyrolysis experiments[J]. Organic Geochemistry, 2010, 41: 611-626.

- [17] Hunt J M. Petroleum Geochemistry and Geology[M]. San Francisco:W. H. Freeman and Company, 1979.
- [18] Behar F, Lorant F, Mazeas L. Elaboration of a new compositional kinetic schema for oil cracking[J]. Organic Geochemistry, 2008, 39: 764-782.
- [19] Hesp W, Rigby D. The geochemical alteration of hydrocarbons in the presence of water[J]. Erdöl and Kohle-Erdgas, 1973, 26: 70-76.
- [20] Fabuss B M, Smith J O, Satterfield C N. Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons[J]. Advances in Petroleum Chemistry and Refining, 1964, 9: 157-201.
- [21] Watanabe M, Adschiri T, Arai K. Overall rate constant of pyrolysis of n-alkanes at low conversion level[J]. Industrial and Engineering Chemical Research, 2001, 40: 2027-2036.
- [22] Behar F, Vandenbroucke M. Experimental determination of the rate constants of the n-C thermal cracking at 120, 400 and 800 bar; implications for high-pressure/high-temperature prospects[J]. Energy and fuels, 1996, 10(4): 932-940.
- [23] Al Darouich T, Behar F, Largeau C. Pressure effect on the thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil: Implications for deep prospects[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37: 1155-1169.
- [24] Mallinson R L, Burnham A K, Braun R L, *et al.* Effects of Pressure on Hydrocarbon Cracking[M]//Manning D A C. Organic Geochemistry, Advances and Applications in Energy and the Natural Environment. Manchester: Manchester University Press, 1991: 309-312.
- [25] Jurg J W, Eisma E. Petroleum hydrocarbons: Generation from fatty acid[J]. Science, 1964, 144: 151-152.
- [26] Kissin Y V. Catagenesis and composition of petroleum, origin of n-alkanes and isoalkanes in petroleum crudes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(9): 2445-2457.
- [27] Lewan M D. Experiments on the role of water in petroleum formation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61: 3691-3723.
- [28] Brooks B T. Active-surface catalysts in formation of petroleum[J]. AAPG Bulletin, 1948, 32: 2269-2296.
- [29] Johns W D, Shimoyama A. Clay minerals and petroleum-forming reactions during burial and diagenesis[J]. AAPG Bulletin, 1972, 56: 2160-2167.
- [30] Goldstein T P. Geocatalytic reactions in formation and maturation of petroleum[J]. AAPG Bulletin, 1983, 67: 152-159.
- [31] Brown D R, Rhodes C N. Brønsted and Lewis acid catalysis with ion-exchanged clays[J]. Catalysis Letters, 1997, 45: 35-40.
- [32] Hart M P, Brown D R. Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 212: 472-482.
- [33] Johns W D, Mckallip T E. Burial diagenesis and specific catalytic activity of illite-smectite clays from Vienna basin, Austria[J]. AAPG Bulletin, 73(4): 472-482.
- [34] Zhou Zhangjian. Summary of the studying for illitization of the smectite on its controlling factors, transformation mechanism and modes[J]. Geological Science and Technology Information, 1994, 13(4): 257-271. [周张健. 蒙脱石伊利石化的控制因素、转化机制及其转化模型的研究综述[J]. 地质科技情报, 1994, 13(4): 257-271.]

Research on the Kinetics and Controlling Factors for Oil Cracking

HE Kun, ZHANG Shui-chang, MI Jing-kui

(CNPC Key Laboratory for Petroleum Geochemistry, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper studied the kinetics and controlling factors for oil cracking process by gold-tube pyrolysis experiments. Yields analysis of the gas hydrocarbons generated from pyrolysis of HD11 crude oils indicated that the yields of total gas and methane increased with the heating process, while a sudden decrease occurred following an initial increase for that of C_{2-5} due to their subsequent cracking. The average active energy and frequency factor A for total cracking reaction of HD11 crude were calculated to be 59.8 kcal/mol (250.0 kJ/mol) and $2.13 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ separately. GC-MS analysis results revealed that the relative stability of different fractions varied and larger organic molecular seemed to be more readily cracked. Meanwhile, results of a series control experiments and former works demonstrated that potential factors, involving pressure, water and clay minerals, could affect or even dominate the cracking of oils. Despite working in different mechanism, both high pressure and the presence of water could inhibit the free radical reactions and consequently promote the stability of oils. On the contrary, clays, especially montmorillonite or illite-smectite (I/S), could avail the cracking of oils or hydrocarbons due to the catalysis initiated by their surface acid sites. Furthermore, it was substantiated that there was a positive relation between the catalytic effects of gases with the strength of Brønsted acids on clays.

Key words: Oil-cracking gas; Gold-tube pyrolysis; Kinetics; Pressure; Water; Clay minerals.