

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.560>



吉木萨尔凹陷芦草沟组致密油分子尺寸及结构特征

唐红娇^{1,2}, 杨立辉³, 朱峰⁴, 安科^{1,2}, 龙新满^{1,2}, 张自新^{1,2}

1. 中国石油新疆油田分公司实验检测研究院, 新疆克拉玛依 834000

2. 新疆砾岩油藏实验室, 新疆克拉玛依 834000

3. 新疆石油工程设计有限公司, 新疆克拉玛依 834000

4. 中国石油西部钻探工程有限公司井下作业公司, 新疆克拉玛依 834000

摘要:致密油分子尺寸及流动性的研究对致密油藏评价及开发具有重要意义。为明确吉木萨尔凹陷芦草沟组致密油的分子尺寸及其对原油流动的影响, 综合核磁共振、红外光谱、元素分析和相对分子质量测定等结果, 计算了典型井致密油不同馏分段的分子结构参数, 采用 Chemoffice 软件模拟了相应的分子结构。结果显示致密油组分主要集中在 350~500 °C 馏分段, 平均分子中含有多环环烷烃和多环芳烃结构, 平均分子尺度为 1.232~4.026 nm, 表明原油分子在纳米孔喉中占有率较高, 影响孔喉流动下限。

关键词:吉木萨尔凹陷; 芦草沟组; 致密油; 分子尺寸; 分子结构; 油气地质。

中图分类号: P618

文章编号: 1000-2383(2018)05-1587-07

收稿日期: 2017-09-20

Molecular Size and Structure Characteristics of Tight Oil of Lucaogou Formation in Jimusar Depression

Tang Hongjiao^{1,2}, Yang Lihui³, Zhu Feng⁴, An Ke^{1,2}, Long Xinman^{1,2}, Zhang Zixin^{1,2}

1. Research Institute of Exploration and Development, Xinjiang Oilfield Company, CNPC, Karamay 834000, China

2. Xinjiang Laboratory of Petroleum Reserve in Conglomerate, Karamay 834000, China

3. Xinjiang Petroleum Engineering Co. Ltd., Karamay 834000, China

4. Downhole Operation Company, Xibu Drilling Engineering Company Limited, CNPC, Karamay 834000, China

Abstract: The study of the size and fluidity of tight oil is of great significance for the evaluation and development of tight reservoirs. In order to determine the molecular size and its influence on mobility of tight oil of Lucaogou Formation in Jimusar depression, the average structure parameters of different fractions of Ji 174 tight oil were calculated on the basis of ¹H-NMR, IR, elemental analysis and molecular weight measurement. According to the parameters, the molecular structures of several fractions from Ji 174 tight oil were simulated by using the Chemoffice software. The results show that the components of the tight oil are mainly concentrated in the fraction from 350 to 500 °C, and there are polycyclic naphthene and polycyclic aromatic structures in the average molecules with the sizes of 1.232–4.026 nm. It is the large molecular scale that leads to high shares of oil molecules in nano-pore-throat and affects the pore throat flow limit of the reservoir.

Key words: Jimusar depression; Lucaogou Formation; tight oil; molecular dimension; molecular structure; petroleum geology.

准噶尔盆地二叠系芦草沟组是我国典型的致密油勘探领域, 吉木萨尔凹陷芦草沟组共发育上、下 2

套甜点体, 覆压孔渗结果显示储层孔隙度平均为 10% 左右, 90% 以上样品渗透率小于 $0.1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,

基金项目: 新疆砾岩油藏实验室开放课题 (No. 2017D04023)。

作者简介: 唐红娇 (1984—), 女, 工程师, 硕士, 主要从事油气田开发研究及相关工作。E-mail: tanghj_ll@petrochina.com.cn

引用格式: 唐红娇, 杨立辉, 朱峰, 等, 2018. 吉木萨尔凹陷芦草沟组致密油分子尺寸及结构特征. 地球科学, 43(5): 1587–1593.

总体上属典型的致密油储层(贾承造等,2012a,2012b;邹才能等,2012;任大忠等,2016;熊生春等,2017).鉴于致密储层复杂的微纳米特性,原油赋存及流动机理等问题尚未明确,而常规储层相关规律及认识不再适用,因此需要加强致密油储层的基础研究,深化致密油认识,这对致密油的开发具有重要意义.

常规研究均立足于储层物性,而对流体影响考虑较少,但对于同为纳米级别的孔隙介质和流体系统,流体的尺寸及结构的影响不可忽视.本项目旨在建立致密储层原油分子尺寸及结构的表征方法,明确吉木萨尔致密油结构特征,研究原油分子与孔喉介质的匹配关系,并从原油角度分析流体在微纳米介质中的可流动性,为致密储层有效动用及开发提供理论基础.

1 致密储层原油分子结构的表征方法

致密储层原油分子结构的表征综合采用测试、计算、模拟手段,通过以核磁共振波谱¹H-NMR 为主,红外光谱、元素分析、相对分子质量测定相结合的改进 B-L 法(Michon *et al.*, 1997;丁福臣等,2001;董喜贵等,2004)计算原油馏分的平均结构参数,通过软件模拟得出优化的原油馏分平均分子结构.利用改进的 B-L 法可计算得出的平均结构参数及参数意义见表 1.

1.1 元素分析及分子量测定

笔者选取吉木萨尔致密储层典型层位井原油,依据不同馏分段原油组分的差异将原油样品进行馏分切割,采用 Vario EL cube 元素分析仪(分解温度

为1 100 ℃,测定精度≤0.1%,标准偏差≤0.1%)测试各馏分段的元素含量,采用 CRYETTE WR 5009 分子量测定仪,室温下以苯为溶剂(温度传感器分辨率为 0.001 ℃,精度为±0.005 ℃,测量范围<2 000)测定相对分子质量,并计算出各馏分段分子的平均分子式(表 2).

从表 2 可以看出,原油组分主要集中在 350 ℃后馏分段,而 200 ℃前的轻组分较少;同时,随着馏分变重,原油组分的碳含量增加,氮、硫等杂原子含量增加,分子量增大,分子也变得更复杂.

1.2 核磁共振

核磁共振波谱能直接获得样品中的氢原子和碳原子所处的化学环境信息,是研究化学结构的重要手段.表 3 为原油核磁共振氢谱中各类氢的归属.

芳氢分率: $h_A = H_A / H_T$, (1)

α 氢分率: $h_\alpha = H_\alpha / H_T$, (2)

β 氢分率: $h_\beta = H_\beta / H_T$, (3)

γ 氢分率: $h_\gamma = H_\gamma / H_T$. (4)

利用¹H-NMR 得到各类氢的面积积分数据,并通过计算将其转化为各类氢分率.采用 BRUKER AV500 核磁共振波谱仪(氢谱分辨率:小于或等于 0.2 Hz;灵敏度:390 : 1 (5 mm0.1% EB);线型:0.55%处<10 Hz,0.11%处<5 Hz)测定各馏分段的¹H NMR 谱图,在室温条件下,以 CDCl₃ 为溶剂,共振频率 SF=500.13 MHz,采样间隔 D1=2 s,采样时间 AQ=1.6 s,90°脉冲功率 P1=13.50 μ s.图 1 为吉 174 不同馏分段¹H-NMR 谱图,利用 B-L 法计算平均分子结构参数(表 4).

从表 4 分子结构参数可以看出碳类型及其分布

表 1 原油平均结构参数
Table 1 The average structure parameters of crude oil

符号	参数意义	符号	参数意义
H/C	氢碳原子比	C _N	分子中环烷碳数
M _n	相对分子质量	C _P	分子中烷基碳数
C(%)	碳的百分含量	C _S	分子中环烷碳数与烷基碳数和
H(%)	氢的百分含量	R _A	分子中芳香环数
S(%)	硫的百分含量	R _N	分子中环烷环数
N(%)	氮的百分含量	R _T	分子中总环数
O(%)	氧的百分含量	f _A	芳碳率
H _A	与芳香碳直接相连的氢原子数	f _N	环烷碳率
H _{α}	与芳香环的 α 碳相连的氢原子数	f _P	烷基碳率
H _{β}	芳香环的 β 碳及 β 以远的 CH ₂ 、CH 基上的氢原子数	σ	芳香环系周边氢取代率
H _{γ}	芳香环的 γ 碳及 γ 以远的 CH ₃ 基上的氢原子数	H _{AU} /C _A	芳香环系缩合度参数
C _T	分子中总碳数	N _{CH₂} /N _{CH₃}	分子中亚甲基与甲基数之比
H _T	分子中总氢数	N _{CH₃}	分子中甲基数
C _A	分子中芳香碳数	L	平均链长参数

表 2 原油馏分样品元素分析与相对分子质量测定结果

Table 2 Results of elemental analysis and relative molecular mass determination of oil fraction samples

项目	馏分段			
	IBP~200 ℃	200~350 ℃	350~500 ℃	>500 ℃
馏分质量占比(%)	7.11	12.23	43.26	24.84
碳(%)	85.05	86.05	86.91	87.54
氢(%)	14.95	13.95	11.92	10.23
硫(%)	0	0	0.176	0.26
氮(%)	0	0	0.994	1.98
相对分子质量	130	240	748	1 080
平均分子式	C _{9.20} H _{19.28}	C _{17.20} H _{33.21}	C _{54.13} H _{88.45} S _{0.04} N _{0.53}	C _{78.72} H _{109.61} S _{0.09} N _{1.53}

表 3 各种类型 H 的定义及化学位移

Table 3 The definition and chemical shift regions of different types of hydrogens

符号	归属	化学位移 $\delta(10^{-6})$
H _A	与芳香碳直接相连的氢原子数	6.0~9.0
H _{α}	与芳香环的 α 碳相连的氢原子数	2.0~4.0
H _{β}	芳香环的 β 位以及 β 位以远的 CH ₂ 、CH 基上的氢原子数	1.0~2.0
H _{γ}	芳香环的 γ 位及 γ 位以远的 CH ₃ 基上的氢原子数	0.5~1.0

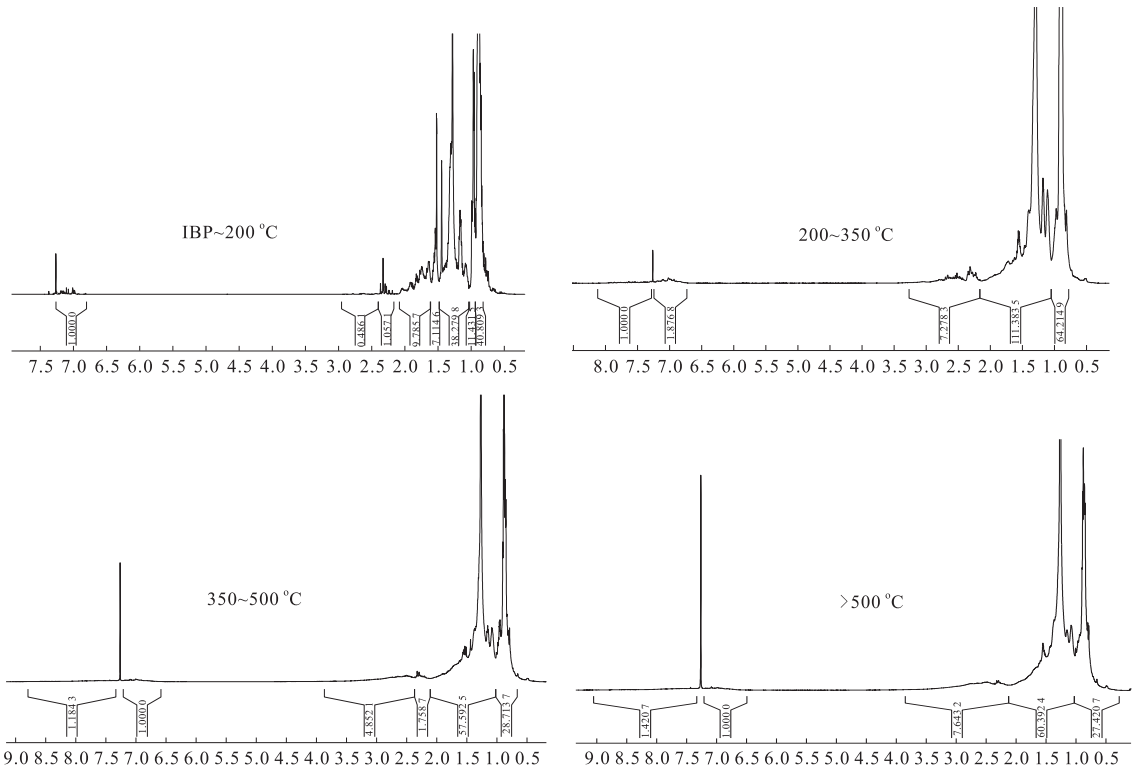


图 1 各馏分段¹H-NMR 谱图

Fig.1 ¹H-NMR of oil fraction samples

情况,随着馏分变重,馏分的芳碳率 f_A 逐渐增加,芳碳率越大,表明分子间缩合程度越大,芳香化程度也越大, f_A 的大小及其变化趋势表明了各馏分的芳香化情况.各馏分的总环数 R_T 、芳香环数 R_A 和环

烷环数 R_N 均随着馏分变重逐渐增加,总环数从 0 增加到 12.3,芳环数由 0 增加到 7.02,说明随着馏分变重,平均分子结构中的环状结构增多,分子间的缩合程度变大,芳香化程度也变大.

表 4 B-L 法计算分子结构参数

Table 4 The average structure parameters of oil fraction samples

参数	馏分段			
	IBP~200 ℃	200~350 ℃	350~500 ℃	>500 ℃
H _T	20	35	88	110
H _A	0	0	2.021 1	2.720 5
H _a	0	1.293 0	6.117 1	8.589 8
H _β	8.200 2	19.787 8	53.292 0	67.872 5
H _γ	10.428 0	11.408 0	26.569 6	30.817 0
f _A	0	0	0.205 7	0.318 6
C _A	0	0	11.139 3	25.080 6
C _S	9.206 0	17.195 6	42.989 4	53.639 7
H _{AU} /C _A	0	0.679 6	0.456 0	0.279 7
C _a	0	0	3.058 5	4.294 9
C _I	0	0	6.059 6	18.065 1
C _F	6	6	13.096 9	25.639 6
R _A	0	0	2.379 7	7.026 8
R _T	0.565 7	1.588 5	5.332 1	12.376 5
R _N	0.565 7	1.588 5	2.952 3	5.349 6
C _N	0	4.765 5	8.856 9	16.048 8
C _P	9.206 0	12.430 0	34.132 4	37.590 9
f _N	0	0.277 1	0.163 6	0.203 8

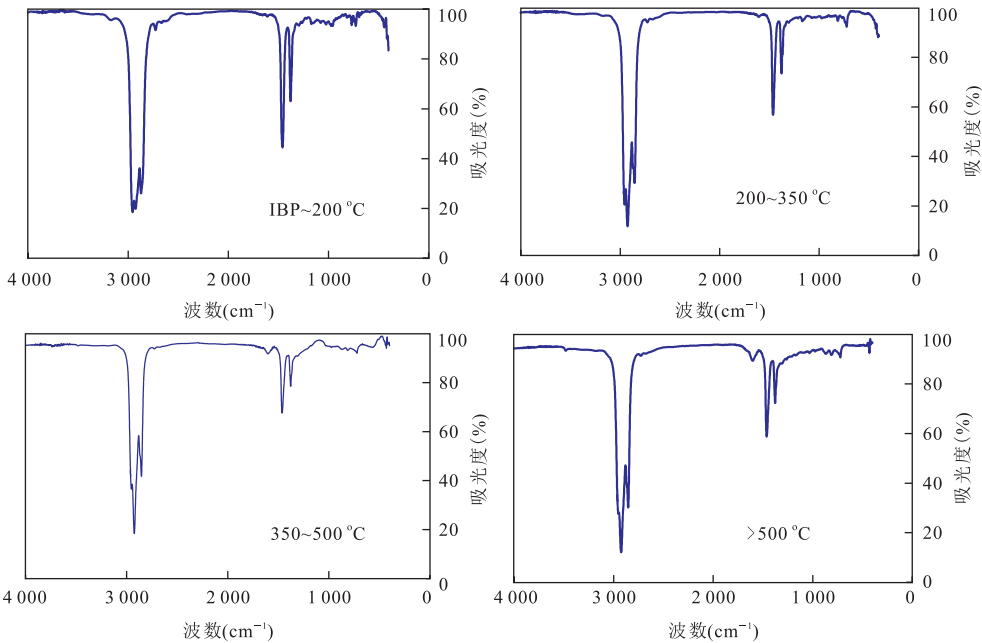


图 2 各馏分段红外光谱图

Fig.2 Infrared spectrogram of oil fraction samples

1.3 红外光谱

笔者采用 Magna-IR 750 傅立叶变换红外光谱仪 (最高分辨率: 0.125 cm⁻¹, 测量范围: 4 000 ~ 400 cm⁻¹) 测定各馏分段官能团情况.图 2 为各馏分段红外光谱图,从图中可以看出:波数为 2 960 cm⁻¹、2 870 cm⁻¹、1 380 cm⁻¹ 处为甲基的特征吸收峰,波数为 2 930 cm⁻¹、2 850 cm⁻¹、1 470 cm⁻¹ 处为亚甲基的

特征吸收峰,甲基与亚甲基的结构在所有馏分段均较明显;而波数为 1 600 cm⁻¹ 处为芳环的特征吸收峰,其明显出现在 350 ℃ 以后的馏分段,这也与 ¹H-NMR 谱测定结果相一致.

1.4 基于核磁共振的平均分子结构

笔者根据计算得到的各馏分的结构参数数据,利用 Chenoffice 软件 ChemDraw Ultra 模块生成成分

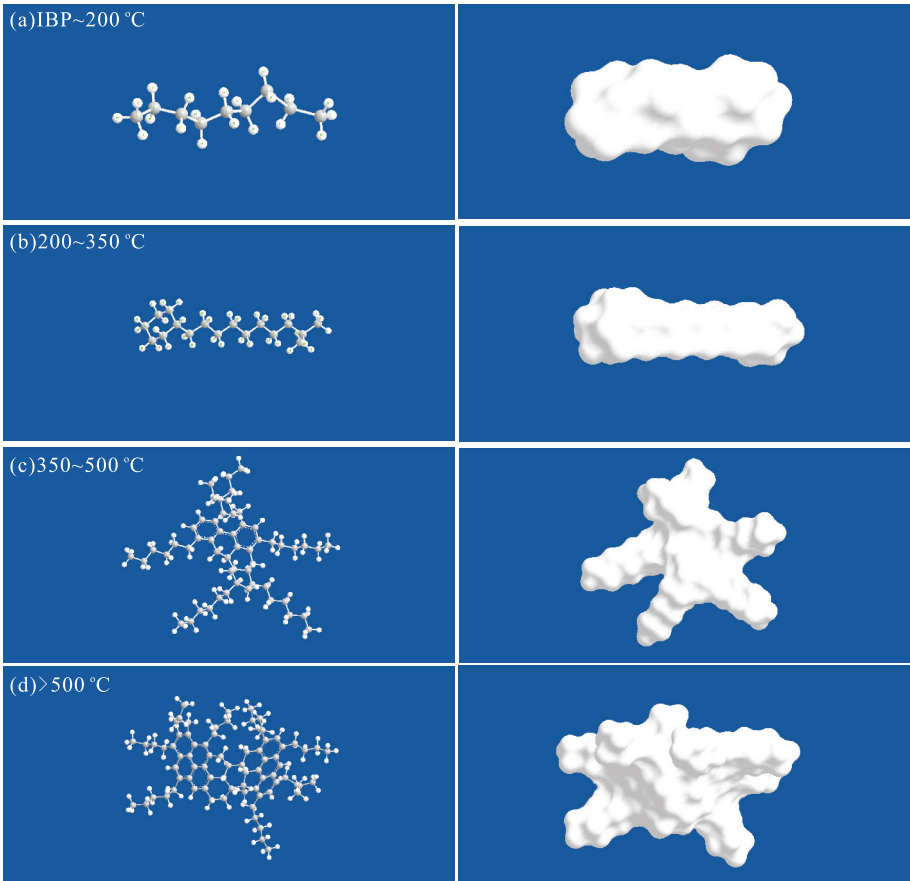


图 3 各馏分段平均分子结构

Fig.3 The average molecular structure of each fraction of oil samples

表 5 分子模拟结果

参数	馏分段			
	IBP~200 °C	200~350 °C	350~500 °C	>500 °C
平均分子式	C ₉ H ₂₀	C ₁₇ H ₃₄	C ₅₅ H ₉₀	C ₇₉ H ₁₁₀ N
分子直径(nm)	1.232	1.675	2.295~3.619	2.498~4.026
分子体积(nm ³)	0.169	0.239	0.864~0.896	1.014~1.109

子结构模型,对分子模型能量最小化处理后获得最优化稳定的分子构型,同时软件自动提供分子尺寸大小、分子体积等相关信息.由于最优化稳定的分子构型不一定为球形,故模拟结果中分子直径为该构型分子的最大二维尺寸.利用 Chem3D Ultra 模块将分子平面模型转化为三维模型,即可直观显示分子在空间的三维形态.各馏分段平均分子结构见图 3,模拟数据结果见表 5.

从模拟结果可以看出,IBP~200 °C 馏分平均分子结构为直链饱和烷烃,以小分子为主,分子链长较短,分子体积较小,平均分子直径 1.232 nm;200~350 °C 馏分平均分子结构为带烷基侧链的单环环烷

烃,分子链长有所增长,开始出现异构化,平均分子直径 1.675 nm;350~500 °C 馏分平均分子为多环环烷烃和多环芳烃结构,平均含有 3 个芳环、2 个环烷环,分子链长较长,分子体积较大,平均分子直径 2.295~3.619 nm,同时,分子中杂原子含量有所增加,分子极性增强.由于该馏分段在样品中比例最高为 43.26%,因此其可以代表该油中的主成分;>500 °C 馏分平均分子也为多环环烷烃和多环芳烃结构,与较轻馏分相比,碳数环数更多,平均含有 7 个芳环、5 个环烷环,平均分子直径 2.498~4.026 nm,同时,分子中杂原子含量增加,分子极性增强,分子结构以稠和类型为主.

2 原油分子结构特征与孔喉匹配关系

2.1 原油分子尺寸与孔喉尺寸关系

笔者通过毛管压力曲线得出典型井的平均毛管半径分布情况(图4).从毛管半径分布可以看出,

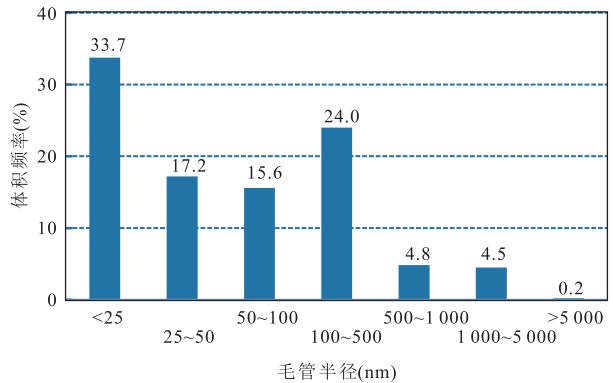


图 4 典型井平均毛管半径

Fig.4 The average pore radius of Ji 174

95%孔隙为纳米级别,其中 66%平均毛管半径小于 100 nm,平均值为 36 nm,原油分子直径以 4.026 nm 计算,油分子与孔喉尺寸之比平均为 1 : 18,分子尺寸在孔喉中占有率较高.

2.2 原油分子尺寸对边界层的影响

致密性储层渗透率低下,孔隙半径较小,开采困难,边界层的存在会进一步降低流体的流动通道(Alexander and Michael, 2004; Dwyer-Joycea *et al.*, 2004; 李中锋和何顺利, 2005; 徐绍良等, 2007).笔者将吉木萨尔岩心样品,放入夹持器中,以煤油作为介质用氮气进行驱替,计量不同压力梯度下的采油量.图 5 为边界层厚度随孔隙半径变化关系曲线,从曲线可以看出,最小边界层厚度约为 16 nm,以原油分子尺寸 4.026 nm 计算,吸附层最少吸附 4 个分子,在该假设条件下,分析了边界层占有率与油气介质关系(图 6).

从边界层占有率与油气介质关系曲线可以看出,在相同孔喉半径、相同吸附分子数量下,原油的边界层厚度及边界层占有率远高于甲烷.在 100 nm 以下储层中,原油边界层占有率高达 15%~75%,严重降低了孔喉流动半径,而甲烷的边界层占有率不足 10%.因此,原油分子虽然为纳米级别,但在纳米孔隙中,其分子尺寸的影响较大,且与甲烷相比,原油由于分子尺寸较大而加剧了边界层效应.

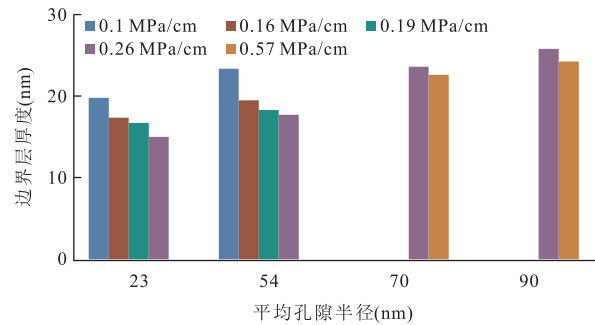


图 5 边界层厚度随孔隙半径的变化关系

Fig.5 The relationship curve of boundary layer thickness with pore size

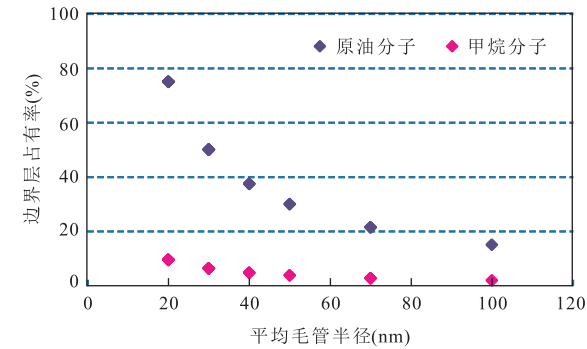


图 6 边界层占有率与油气介质关系

Fig.6 The relationship curve of boundary layer share with medium

3 结论

(1)以核磁共振波谱为主,红外光谱、元素分析、相对分子质量测定相结合的改进 B-L 方法可以表征致密储层原油的平均分子结构.

(2)致密储层原油不同馏分段分子结构参数各异,重组分中分子结构更为复杂.350 ℃前馏分中多饱和烷烃,芳烃较少,分子链长较短,分子体积较小,以小分子为主;350 ℃后馏分中分子多为多环环烷烃、多环芳烃,分子链长较长,分子体积较大,结构以稠和类型为主,杂原子增加.

(3)吉木萨尔致密原油分子平均尺度为 1.232~4.026 nm,吸附层在孔喉中占有率较高,严重降低有效流动半径.

致谢:感谢匿名审稿专家提出的宝贵修改建议和意见!

References

Alexander, P., Michael, G., 2004. Water-Graphite Interaction and Behavior of Water near the Graphite Surface. *The Journal*

- of *Physics Chemistry B*, 108: 1357—1364.
- Ding, F. C., Wang, Y. H., Jin, G. Z., et al., 2001. Macro-Size of Asphaltene Colloidal Particles in Organic Solvents. *Journal of Petrochemical Universities*, 14(2): 31—34 (in Chinese with English abstract).
- Dong, X. G., Lei, Q. F., Yu, Q. S., 2004. NMR Determination of Petroleum Asphaltenes and Their Model Molecules Evaluation. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 32(6): 668—672 (in Chinese with English abstract).
- Dwyer-Joyce, R. S., Harper, P., Drinkwater, B. W., 2004. A Method for the Measurement of Hydrodynamic Oil Films Using Ultrasonic Reflection. *Tribology Letters*, 17(2): 337—348.
- Jia, C. Z., Zheng, M., Zhang, Y. F., 2012a. Unconventional Hydrocarbon Resources in China and the Prospect of Exploration and Development. *Petroleum Exploration and Development*, 39(2): 129—136 (in Chinese with English abstract).
- Jia, C. Z., Zou, C. N., Li, J. Z., et al., 2012b. Assessment Criteria, Main Types, Basic Features and Resource Prospects of the Tight Oil in China. *Acta Petrolei Sinica*, 33(3): 343—350 (in Chinese with English abstract).
- Li, Z. F., He, S. L., 2005. Influence of Boundary Layers upon Filtration Law in Low-Permeability Oil Reservoirs. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 42(2): 57—59 (in Chinese with English abstract).
- Michon, L., Mzrtin, D., Planche, J. P., et al., 1997. Estimation of Average Structural Parameters of Bitumens by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Fuel*, 76(1): 9—15.
- Ren, D. Z., Sun, W., Huang, H., et al., 2016. Formation Mechanism of Chang 6 Tight Sandstone Reservoir in Jiyuan Oilfield, Ordos Basin. *Earth Science*, 41(10): 1735—1744 (in Chinese with English abstract).
- Xiong, S. C., Chu, S. S., Pi, S. H., et al., 2017. Micro-Pore Characteristics and Recoverability of Tight Oil Reservoirs. *Earth Science*, 42(8): 1379—1385 (in Chinese with English abstract).
- Xu, S. L., Yue, X. A., Hou, J. R., et al., 2007. Influence of Boundary-Layer Fluid on the Seepage Characteristic of Low-Permeability Reservoir. *Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition)*, 22(2): 26—28 (in Chinese with English abstract).
- Zou, C. N., Yang, Z., Tao, S. Z., et al., 2012. Nano-Hydrocarbon and the Accumulation in Coexisting Source and Reservoir. *Petroleum Exploration and Development*, 39(1): 13—26 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 丁福臣, 王宇航, 靳广洲, 等, 2001. 石油沥青质胶态粒子宏观结构尺寸的研究. *石油化工高等学校学报*, 14(2): 31—34.
- 董喜贵, 雷群芳, 俞庆森, 2004. 石油沥青的 NMR 测定及其模型分子推测. *燃料化学学报*, 32(6): 668—672.
- 贾承造, 郑民, 张永峰, 2012a. 中国非常规油气资源与勘探开发前景. *石油勘探与开发*, 39(2): 129—136.
- 贾承造, 邹才能, 李建忠, 等, 2012b. 中国致密油评价标准、主要类型、基本特征及资源前景. *石油学报*, 33(3): 343—350.
- 李中锋, 何顺利, 2005. 低渗透储层原油边界层对渗流规律的影响. *大庆石油地质与开发*, 42(2): 57—59.
- 任大忠, 孙卫, 黄海, 等, 2016. 鄂尔多斯盆地姬塬油田长 6 致密砂岩储层成因机理. *地球科学*, 41(10): 1735—1744.
- 熊生春, 储莎莎, 皮淑慧, 等, 2017. 致密油藏储层微观孔隙特征与可流动性评价. *地球科学*, 42(8): 1379—1385.
- 徐绍良, 岳湘安, 侯吉瑞, 等, 2007. 边界层流体对低渗透油藏渗流特性的影响. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 22(2): 26—28.
- 邹才能, 杨智, 陶士振, 等, 2012. 纳米油气与源储共生型油气聚集. *石油勘探与开发*, 39(1): 13—26.