

# 应用 TGA-FTIR测定煤显微组分的 生烃动力学参数

张英<sup>1</sup> 蒋助生<sup>1</sup> Lloyd Snowdon<sup>2</sup> Dale Issler<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(石油天然气总公司勘探开发科学研究所廊坊分院,河北廊坊 102801)

<sup>2</sup>(Geological Survey of Canada, Calgary)

**提 要** 天然气生成的动力学参数的求取一直是天然气勘探盆地模拟技术中的难题。本文应用一套 TGA-FTIR(热失重与傅利叶红外光谱联用仪)对不同煤显微组分进行了分析,并将结果代入 Issler的最优化软件系统,求取这些组分的热解产物动力学方程,并对其热解性质进行了探讨。这些动力学方程可直接用于盆地模拟软件系统中,预测甲烷及其它产物的生成史。

**关键词** 煤显微组分 TGA-FTIR热解 天然气生成 动力学参数

**分类号** P 618.11

**第一作者简介** 张英 女 助理工程师 有机地球化学

## 1 前 言

目前,盆地模拟技术已广泛应用于石油天然气勘探中。但由于热模拟实验过程中气体产物的测定比较困难等实验技术问题,天然气生成的动力学模型多数来自推测或数学推算,准确的定性定量实验研究较少。这在一定程度上妨碍了盆地模拟技术在天然气勘探中的应用。如何利用现今世界先进的实验设备,不断开发新的实验技术,准确评价天然气在地质时代的生成性质,为天然气勘探中盆地模拟技术的应用提供可靠的实验和数据基础,是目前石油地球化学中亟待解决的一个问题。本文就是作者在天然气生成的动力学研究方面进行的一点探索。

## 2 实 验

对 6 个煤显微组分和若干源岩样品进行了 TGA-FTIR热解分析。表 1给出了这些煤显微组分的一些基本性质。

表 1 煤显微组分基本性质表

Table 1 Basic properties of coal macerals

样品名	树脂体	木栓质体	镜质体	藻类体	丝质体	壳质体
层 位	下第三系	二叠系	侏罗系	二叠系	侏罗系	侏罗系
$R_o$ (%)	0.54	0.65	0.42	0.64	0.69	0.42

本文应用一套 Perkin Elmer 热失重分析仪 (TGA)与傅利叶红外光谱仪 (FTIR)联用系统,进行了各种煤显微组分的热解产物的检定。该联用系统的工作原理示于图 1<sup>[1]</sup>。

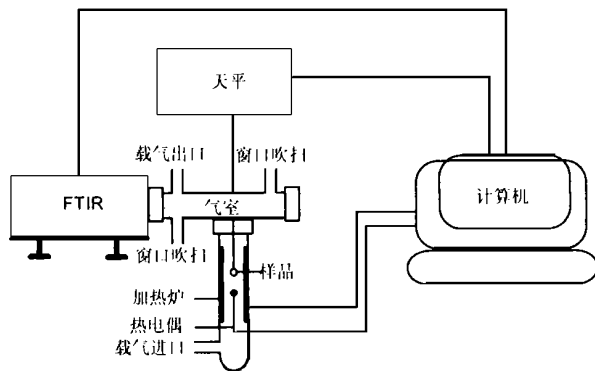


图 1 TGA-FTIR工作原理图

Fig. 1 Schematic diagram of TGA-FTIR

样品在热失重分析仪中以  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  恒速加热并连续称量。载气将热解产物带入傅利叶红外光谱仪的气室中进行连续分析。用一定的波数范围检定不同的产物组分: 甲烷,  $3\ 025\sim\ 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ;  $\text{C}_2$  以上烷烃  $3\ 000\sim\ 2\ 840\ \text{cm}^{-1}$ ; 芳烃  $1\ 680\sim\ 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ ;

二氧化碳,  $2\ 380\sim 2\ 320\text{ cm}^{-1}$ 。

在探讨煤显微组分热解生烃的动力学参数时,假设每种产物的热降解生成可由  $N$  个平行一级反应表示<sup>[2]</sup>,即

$$dX_i/dt = -k_i X_i, i = 1, \dots, N \quad (1)$$

式中,  $t$  为时间;  $X_i$  为反应  $i$  中所具有的油气生成潜力;  $k_i$  为反应  $i$  的反应系数

假设反应遵循 Arrhenius 方程

$$K = A e^{(-E/RT)} \quad (2)$$

式中,  $A$  为频率因子,  $S^{-1}$ ;  $E$  为活化能,  $\text{KJ/mole}$ ;  $R$  为理想气体常数;  $T$  为绝对温度 ( $K$ )

油气生成量 ( $Q$ ) 为

$$Q = \sum_{i=1}^N (X_{i0} - X_i) \quad (3)$$

式中,  $X_{i0}$  为反应  $i$  的初始 (即  $t = 0$  时) 生烃潜力

为使未知数减至最少, 设定表观活化能以一定间隔 (如  $10\text{KJ/mole}$ ) 分布。  $N$  为拟合产物生成曲线的最小方程数, 这样就有  $2N$  个参数进行求解。 这里应用一套 Issler 的非线性最优化软化软件系统, 求出在一定表观活化能时的初始生烃潜力, 从而得出每种产物的一系列热动力学方程。

需注意的是, 这里求出的动力学参数只用于表征干酪根热解时的总体性质, 而非分子水平的反应参数。

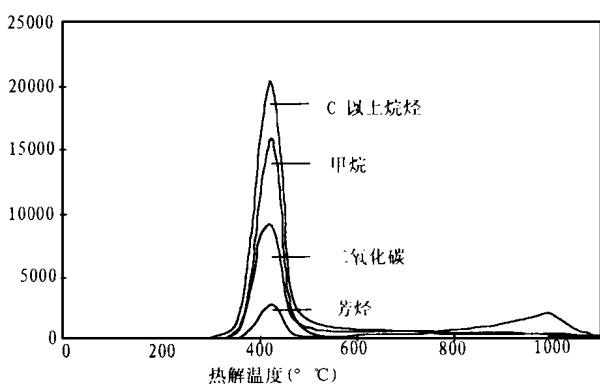


图 2 树脂体的 TGA-FIR 热解曲线

Fig. 2 TGA-FIR pyrolysis trace of resinite

### 3 结果与讨论

(1) TGA-FIR 分析结果表明煤显微组分生成油和气具有不同的性质。图 2 为一个典型的 TGA-FIR 热解曲线。图中可见, 树脂体热解中, 甲

烷、 $C_2$  以上烷烃、芳烃和二氧化碳同时达到生烃高峰,  $T_{\max}$  同为  $427.5^\circ\text{C}$ 。藻类体在热解生烃过程中,  $C_2$  以上烷烃与甲烷也同时达到生烃高峰, 但藻类体在  $600^\circ\text{C}$  左右还有较多甲烷产生。木栓质体两种产物  $T_{\max}$  差距不大,  $C_2$  以上烷烃  $T_{\max}$  为  $441.75^\circ\text{C}$ , 甲烷略为滞后, 其  $T_{\max}$  为  $460.75^\circ\text{C}$ 。而在镜质体和丝质体热解过程中, 甲烷的生成高峰滞后  $C_2$  以上烷烃生成高峰  $80\sim 100^\circ\text{C}$ 。富氢镜质体的  $C_2$  以上烷烃  $T_{\max}$  为  $460.75^\circ\text{C}$ , 甲烷产生的  $T_{\max}$  为  $546.25^\circ\text{C}$ 。这表明, III 型干酪根的主要产气阶段比产油阶段晚得多。表 2 列出了各显微组分的不同热解产物的  $T_{\max}$  值的测定结果。

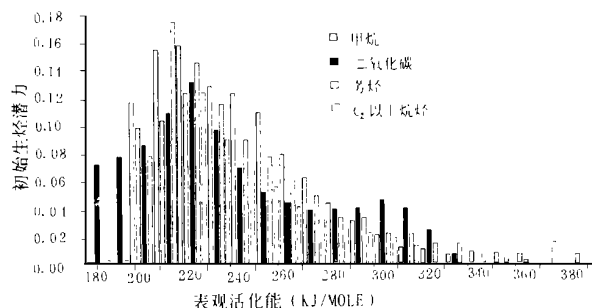


图 3 镜质体的动力学参数解

Fig. 3 Kinetic solutions of vitrinite

(2) 不同煤显微组分的热动力学方程也显著不同。应用 Issler 的最优化软件处理系统, 求得各煤显微组分的每个产物的动力学方程系列。图 3 为镜质体的一套动力学解, 其中甲烷生成高峰的表观活化能值明显高于  $C_2$  以上烷烃。图 4 进行了各显微组分甲烷生成的动力学参数的比较。由图可见, 富氢镜质体生成甲烷的表观活化能范围为  $200\sim 320\text{ KJ/mole}$ , 在表观活化能为  $230\text{ KJ/mole}$  时生烃潜力最大, 而树脂体生成甲烷的主要表观活化能范围在  $190\sim 210\text{ KJ/mole}$ , 且在表观活化能  $200\text{ KJ/mole}$  时有最大生烃潜力。根据甲烷的表观活化能分布, 推论生烃期集中的各种煤显微组分的甲烷生成顺序应为树脂体 > 木栓质体 > 藻类体, 而镜质体与丝质体生烃期长, 且丝质体生烃晚。

(3) 将这些热动力学方程代入盆地模拟软件系统, 结合盆地热史、地层参数等一些地质地层条件, 可进行甲烷及其它产物的生成史预测。图 5 即为塔里木盆地塔中 10 井志留系源岩的甲烷生成预测。

结果显示,甲烷在晚侏罗系达到第一次生烃高峰,在晚白垩系达到第二次生甲烷高峰,而且至今甲烷生成仍在继续。这里用的是 BASINMOD 盆地模拟软件。

程更具代表性。标准方程只针对几种类型的干酪根,更不可能完全代表实时实地样品的性质,故较为粗略。而对所研究区域的样品,进行 TGA-FTIR 热解并求得动力学方程,代入盆地模拟软件,即可较好预测甲烷、C<sub>2</sub> 以上烷烃生成期等参数。

表 2 表 TGA-FTIR 热解的 T<sub>max</sub> 表

Table 2 T<sub>max</sub> values of TGA-FTIR pyrolysis

样品	热解产物的 T <sub>max</sub> (°C)			
	甲烷	C <sub>2</sub> 以上烷烃	芳烃	二氧化碳
木栓质体	460.75	441.75	446.50	503.50
树脂体	427.50	427.50	427.50	422.75
藻类体	460.00	460.00	460.00	460.00
镜质体	546.25	460.75	484.50	475.00
丝质体	546.25	460.75	484.50	475.00
壳质体	446.50	446.50	446.50	441.75

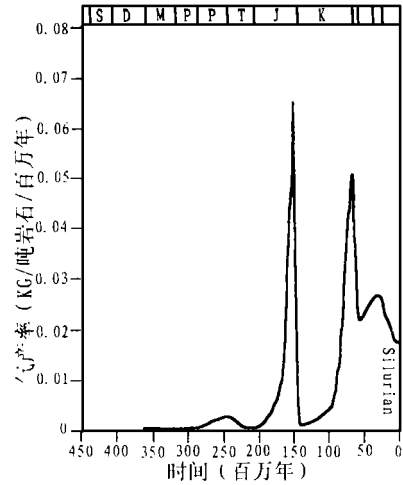


图 5 塔中 10 井志留系源岩甲烷生成预测

Fig. 5 Predicted result of the methane generation history for the TZ-10 well

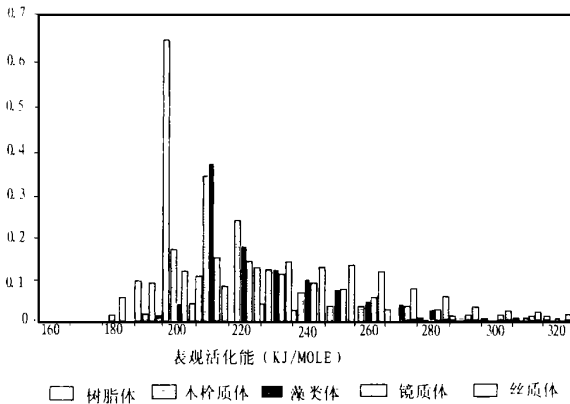


图 4 煤显微组分甲烷生成动力学参数图

Fig. 4 Kinetic solutions of the methane generation from different macerals

### 4 结 论

(1) TGA-FTIR 热解技术为盆地模拟技术及各种类型的烃源岩生烃期及生烃量的预测提供了可靠的依据。这项技术突出了对甲烷生成的热模拟和检定,是实验室生烃热模拟的一项全新技术。

(2) 应用 TGA-FTIR 热解技术可比 ROCK-EV AL 热解提供更多的关于样品的信息。

(3) 与以前习惯于引用的 TISSOT 等的标准干酪根热解生烃动力学方程相比,本文所用方法求得的方程具有更高的可靠性和实用价值。

总之,利用 TGA-FTIR 热解技术能区别不同的热解产物,较好地判断各种有机质类型的干酪根及烃源岩的油气生成的热动力学特性,为盆地模拟技术及各种类型的烃源岩生烃期及生烃量的预测提供可靠的依据,对石油尤其是天然气的勘探工作,具有重要意义。

### 参 考 文 献

[1] Whelan J, Carangelo R, Solomon P R et al. TG/plus a Pyrolysis

(4) 现今盆地模拟过程中所选生烃动力学参数,多来自 ROCK-EV AL 热解分析。ROCK-EV AL 热解中,热解产生的烃类由氢火焰检定器 (FID) 一并检出,这样就不能获得烃类各组分的生烃动力学参数。另外,FID 不能检测热解生成的二氧化碳。与之相较,TGA-FTIR 热解可用于测定包括二氧化碳在内的各种热解产物,具一定优越性。

(5) 与人们惯于引用的 TISSOT 等的标准干酪根热解生烃动力学方程相比,利用本文方法求得的方

method for following maturation of oil and gas Generation Zones Using Tmax of Methane, *Org. Geochem.*, 1990, 16(4-6): 1187- 1201.

bon Generation An Instruction Manual for using a Kinetic Optimization Software Package. Geological Survey of Canada Open File Report 3001, 1995, 23.

[2] Issler D R. Determination of Kinetic Parameters for Hydrocar-

## Using TGA-FTIR to Determine Kinetic Parameters of Coal Macerals

Zhang Ying<sup>1</sup> Jiang Zhusheng<sup>1</sup> Lloyd Snowdon<sup>2</sup> and Dale Issler<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(Langfang Branch, Research Institute of RIVED, CN PC, Hebei Longfang 102801)

<sup>2</sup>(Geological Survey of Canada, Calgary)

### Abstract

Kinetic parameters of kerogen pyrolysis have been widely used in basin modelling. Because the detection of gas products is more difficult than that of liquid products in thermal simulation experiments, the study of natural gas generation is random.

The combination of TG(thermogravimetric) analysis with Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis was used to analyze different coal macerals and detect the pyrolysis products.

The powdered samples were progressively heated (at a rate of 25°C /minute) and weighted in the TGA. A carrier gas transported the effluent through a multipass gas cell for continuous analysis by FTIR. Selected infrared absorption bands were used to detect different compounds. Data were captured for aliphatics, aromatics, carbon dioxide and methane.

The analytical results indicated that different coal macerals have different characters in pyrolysis.

Hydrocarbon generation can be modelled by assuming that a number of parallel first-order reactions control the thermal decomposition of kerogen. Issler's optimization software was used to derive kinetic parameters from the digitized pyrolysis traces. Kinetic solutions from TGA-FTIR data yield equations for special products. Inputting this equations into a numerical modelling package such as BASINMOD, along with other information, the generation of methane, aliphatics etc. could be predicted.

**Key Words** coal macerals TGA-FTIR pyrolysis natural gas generation kinetic parameters