

台北凹陷煤中有机质的成烃动力学模型 及其初步应用

卢双舫 陈 昕 付晓泰

(大庆石油学院,黑龙江安达 151400)

提 要 在恒温升温热解实验和 PY-GC分析结合的基础上,利用数学优化求解技术,建立并标定了台北凹陷煤有机质成油成气的化学动力学模型。结合我们近期报导的木栓质体成烃的动力学模型,定量计算了干酪根成油、木栓质体成油的理论剖面,并进一步定量探讨了吐哈盆地台北凹陷烃源岩评价中的生烃门限、木栓质的早期生烃及有机质原始生烃潜力和原始丰度的恢复等问题。

关键词 台北凹陷 化学动力学 煤源岩 木栓质体

分类号 P 168. 11

第一作者简介 卢双舫 34岁 教授 博士 石油地球化学

关于吐哈盆地煤成烃生成的评价问题,前人已作过相当系统和出色的研究^[1],但至少在以下几个方面,还有待于作深入的工作:①木栓质体早期生烃的问题:虽然已有多方面的证据表明,煤中的木栓质体能早期生烃,并对区内的油气藏形成有重要贡献,但这还有待于定量证实和描述;②有机质原始生烃潜力和原始丰度的恢复问题:由于现有的有机质丰度和性质指标是基于已发生过生、排烃之后的残样测得的,而越来越多的研究已经表明油气的生成和排出均可达到高效,故仍由它们来指示演化程度较高的样品的有机质的原始丰度和原始生烃潜力已不适宜。因此,为使烃源岩的定性评价和定量计算建立在更加可信的基础之上,很有必要进行这一工作。

在目前业已提出的解决上述问题的各种方法中,应该说化学动力学方法较其它方法具有更为可信的理论基础。但由于在模型的选择、建立、标定及应用的过程中存在许多具体的技术难题,使得该法虽早被提出,但迄今未能得到广泛、成功的应用。我们近期的深入研究,已使化学动力学方法在海拉尔盆地呼凹陷和湖凹陷烃源岩评价中得到了成功的应用^[2,3],本文则进一步报导了对吐哈盆地台北凹陷煤有机质成油、成气动力学模型的研究结果及它们在解决前述问题中的应用。研究中用到的木栓质体成烃的动力学模型,我们已另文报导^[4]。

1 样品和实验

实验样品取自台北凹陷煤窑沟煤层,其镜质体

反射率约为 $R_o = 0.61\%$ 。实验条件同文献^[3]。

2 模型的建立和标定

设干酪根成油过程由一系列(NKO 个)平行一级反应组成,第 i 个反应对应的活化能为 EKO_i ,指前因子为 AKO_i ,并设相应的干酪根的原始潜量为 XKO_{i0} (用占总原始生油潜量的百分数表示),则不难推得(卢双舫等, 1996),干酪根的生油量可由下一模型计算:

$$XKO = \sum_{i=1}^{NKO} \left\{ XKO_{i0} \left[1 - \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{AKO_i}{D} \exp \left[- \frac{EKO_i}{RT(t)} dT \right] \right] \right] \right\} \quad (1)$$

上式中,积分下、上限 T_0 和 T 分别代表干酪根样品刚沉积时所处的温度和对它进行考察时所处的温度。 D 为干酪根样品受热时的升温速率。 $T(t) = T_0(t) + DG(t) \cdot Z(t)$,实际计算中地表温度 $T_0(t)$ 可近似取今地表温度 11.3°C 。

同理可得干酪根直接成气的动力学模型:

$$XKG = \sum_{i=1}^{NKG} \left\{ XKG_{i0} \left[1 - \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{AKG_i}{D} \exp \left[- \frac{EKG_i}{RT(t)} dT \right] \right] \right] \right\} \quad (2)$$

另外,在研究区的煤样组成中已鉴定出相当部分的可早期生烃的木栓质体组分,由于我们用于标定干酪根成油模型的样品的成熟度较高($R_o = 0.61\%$),因此木栓质体的生油过程和生油量不能在(2)式中得到反映,有必要单独建立木栓质体成油的动力学模型如下:

$$XSO = \frac{NSO}{E} \left\{ XSO_{i0} \left[1 - \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{ASO_i}{D} \exp \left[- \frac{ESO_i}{RT(t)} dT \right] \right] \right] \right\} \quad (3)$$

(2) - (3)与(1)式的区别仅在于将(1)式中的副标“KO”(表示干酪根成油)改为“KG”(表示干酪根成气)和“SO”(表示木栓质体成油)。

表 1 台北凹陷煤成油动力学参数

Table. 1 Dynamic parameters of the coal-derived oil in the Taibei seg

活化能 (KJ/mol)	指前因子 (min ⁻¹)	原始潜量
128	1.000× 10 ¹⁹	5.283× 10 ⁻⁵
136	1.000× 10 ¹⁹	5.283× 10 ⁻⁵
144	1.000× 10 ¹⁹	5.283× 10 ⁻⁵
152	1.000× 10 ¹⁹	5.283× 10 ⁻⁵
160	1.000× 10 ¹⁹	5.283× 10 ⁻⁵
168	1.000× 10 ¹⁹	1.449× 10 ⁻⁵
176	5.838× 10 ¹⁷	4.814× 10 ⁻⁹
184	4.330× 10 ¹⁸	1.244× 10 ⁻⁶
192	2.853× 10 ¹⁹	7.887× 10 ⁻⁴
200	7.032× 10 ¹⁷	3.070× 10 ⁻³
208	7.188× 10 ¹⁵	3.078× 10 ⁻¹
216	1.250× 10 ¹⁶	3.180× 10 ⁻⁴
224	4.560× 10 ⁸	1.120× 10 ⁻⁷
232	2.702× 10 ¹⁴	2.781× 10 ⁻⁷
240	1.064× 10 ¹⁷	1.177× 10 ⁻¹
248	2.253× 10 ¹⁰	3.014× 10 ⁻¹
256	1.115× 10 ¹⁹	1.438× 10 ⁻¹
264	2.660× 10 ¹⁶	2.400× 10 ⁻²
272	2.097× 10 ²⁰	7.168× 10 ⁻²
280	2.001× 10 ²⁶	1.211× 10 ⁻³
288	2.000× 10 ⁹	2.705× 10 ⁻²
296	3.353× 10 ¹³	1.055× 10 ⁻⁶
304	4.479× 10 ¹⁰	2.141× 10 ⁻⁵
312	8.434× 10 ¹⁵	8.305× 10 ⁻⁴

平均活化能 $\bar{E} = 237\text{KJ/mol}$

如果已知上述各式中的动力学参数,则可结合源岩的受热史,动态计算出有机质在各时期的生油生气量。现在的问题是如何求取有关的动力学参数,即如何标定(1) - (3)式。

应该说,这是化学动力学方法的难点所在,但限于篇幅,这里仅以干酪根成油模型(1)式的标定为例,将其思路简述如下,其它模型标定的原理相同。

由一定条件下测得的实验产油率与相同的条件下,之后,由模型(1)计算的理论产油率,假定 EKO 、 AKO 、 XKO 按最小平方和原理构造出目标函数,由各项动力学参数的物理意义可构造出约束条件,由惩罚函数法将目标函数和约束条件化为惩罚函数,最后用变尺度优化算法求解出惩罚函数的极小点,即达到了标定模型的目的^[5]。

表 2 台北凹陷煤成气动力学参数

Table. 2 Dynamic parameters of the coal-formed gas in the Taibei seg

活化能 (KJ/mol)	指前因子 (min ⁻¹)	原始潜量
160	1.000× 10 ²¹	1.219× 10 ⁻⁵
168	1.000× 10 ²¹	1.241× 10 ⁻⁵
176	1.000× 10 ²¹	1.229× 10 ⁻⁵
184	1.000× 10 ²¹	1.232× 10 ⁻⁵
192	3.694× 10 ¹⁴	4.453× 10 ⁻¹
200	1.916× 10 ³²	1.195× 10 ⁻⁵
208	1.411× 10 ¹⁴	5.547× 10 ⁻⁷
216	3.080× 10 ¹⁸	4.350× 10 ⁻²
224	3.293× 10 ³¹	9.823× 10 ⁻⁶
232	1.668× 10 ¹⁸	1.855× 10 ⁻⁷
240	1.493× 10 ⁻¹	1.186× 10 ⁻⁵
248	1.325× 10 ¹⁵	4.140× 10 ⁻²
256	2.493× 10 ⁸	7.047× 10 ⁻⁴
264	4.634× 10 ¹⁷	1.053× 10 ⁻¹
272	2.386× 10 ¹⁹	1.769× 10 ⁻¹
280	1.301× 10 ²²	1.140× 10 ⁻¹
288	7.935× 10 ²³	4.375× 10 ⁻²
296	1.519× 10 ²¹	1.110× 10 ⁻⁶
304	4.848× 10 ¹⁹	2.365× 10 ⁻²
312	1.089× 10 ⁹	7.124× 10 ⁻⁵
320	2.395× 10 ¹⁶	6.884× 10 ⁻⁴

平均活化能 $\bar{E} = 234\text{KJ/mol}$

表 1和表 2分别列出了按上述原理标定所得的干酪根成油、成气的动力学参数。木栓质体成油的动力学参数我们已另文报导^[4]。

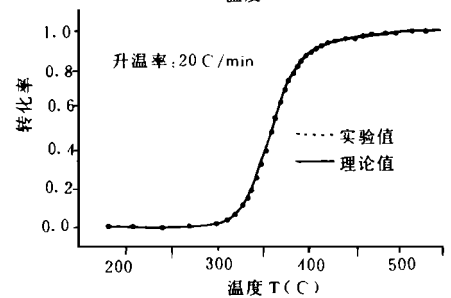
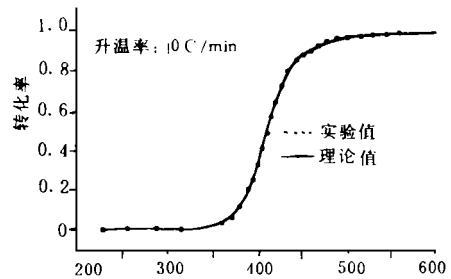


图 1 煤干酪根实验产烃率和理论产烃率与温度的关系
Fig 1 Experimental and theoretical transformation ratio of the hydrocarbon generation from coal kerogen vs. temperature

图 1绘出了不同条件下干酪根的实验产烃率与由本文标定模型所计算的理论产烃率与温度的关

系,二者之间的良好的吻合关系初步显示了本文所建立的模型的可行性和所标定的模型的精度

3 模型在有机质原始生烃潜力和原始丰度恢复中的应用

关于有机质原始丰度和生烃潜力的恢复,很多学者都曾作过探讨^[5,7]。本研究中,建立了一种利用化学动力学模型计算的生烃率,通过逐步递推来恢复有机质的原始生烃潜力(I_H)和原始有机碳(C_0)的方法,其原理如下:

设已测得了样品的残余有机碳(C)、氢指数(I_H)和烃指数(I_{HC}),由氯仿“ A ”经轻烃补偿校正或烃指数(I_{HC})经重烃补偿校正可得残油量 B 。通过对未熟样品的统计,可给定源岩中原生沥青(非干酪根热降解成因)的量 B_0 ,通过前述动力学模型,可求得干酪根的成油转化率(X_0)和成气转化率(X_g)。

表 3 台北凹陷各层位源岩原始生烃潜量和原始有机碳的恢复
Table. 3 Restoration of the primary hydrocarbon-generation potential and organic carbon of various source rocks in the Taibei sey

	地层代号	氢指数 I_H (mg HC/g C)	原始生烃潜量 I_H (mg HC/g C)	残余有机碳 (C, %)	原始有机碳 C_0 (%)
泥	七克台组 (J_{2q})	352.9	333.3	2.37	2.38
	三间房组 (J_{2s})	214.1	227.9	1.13	1.14
	西山密组 (J_{2x})	116.4	192.5	1.91	1.95
岩	三工河组 (J_{3s})	135.0	177.1	2.16	2.23
	八道湾组 (J_{1b})	150.0	248.4	2.47	2.67
	西山组 (J_{2x})	207.4	243.9	49.3	50.70
煤	八道湾组 (J_{1b})	264.0	397.6	67.5	70.77

显然,由下式计算的 I_H 的值应比实测 I_H 能更接近样品的原始生烃潜力

$$I_H = I_H + (I_H \cdot X_0 + B_0 - B) + I_H \cdot X_g \quad (4)$$

这里等式右边的第三项为产气量,我们认为它在进行 Rock-Eval 分析之前,大部分已损耗,未在实测 I_{HG} 、 I_H 中得到体现,因此在恢复原始生烃潜量时应该加上。第二项为排油量(干酪根生油量+原生沥青量-残油量)。

如果计算所得 I_H 使 $I_H - I_H$ 较小,这意味着排油量和生气量较小,则由(4)式求得的 I_H 即可近似视为实际的原始产烃潜量。否则,以(4)式求得的 I_H 替代(4)式后两项 I_H 进行递推直到满足精度要求 $[(I_H - I_H) / I_H < 0.01]$ 为止。

同时,可求得原始有机碳

$$(m_c + m_c \cdot \Delta I_H \cdot K / 1000) m_r = C(1 + \Delta I_H \cdot K / 1000)$$

这里 K 为转有机质为有机碳的系数, m_r 为一定体积的源岩的现今质量, m_c 为相应有机碳的质量, $\Delta I_H = I_H - I_H$ 为原始生烃潜力的恢复量, C 为实测残余有机碳

表 3列出了由上述方法恢复所得研究区泥岩和煤样品的原始生烃潜量和原始有机碳的结果。可以看出,对埋藏较浅的七克台组源岩,二者恢复的幅度都不大,表明浅部所生成,特别是排出的油、气量较少。随着源岩埋深的增加,生油气量增大,特别是排烃量增大,从而使原始生烃潜力和原始有机碳恢复的幅度逐渐增大。不过由于该区有机质性质相对较好的七克台组源岩埋深较浅,而其它层位源岩的有机质性质总体上较差,使有机质丰度的恢复幅度并不大,如埋深较大的八道湾组泥岩有机碳的恢复幅度也仅为 8.1%,煤岩因吸附能力强使排烃能力相对较小,八道湾组煤有机碳的恢复幅度仅为 4.8%。但是,有机质原始生烃潜量的恢复幅度却相当之高,如八道湾组泥岩和煤岩分别可达 65.6%和 50.6% (煤岩有机质性质较泥岩好而恢复幅度较低与煤岩吸附能力强使排油量相对较小有关)由此可见,有机质原始丰度特别是原始生烃潜量恢复对正确评价烃源岩具有极为重要的意义。

4 在生烃评价中的应用

有了上述标定的动力学参数,结合源岩所经受的热史,即可由(1)-(3)式定量计算源岩在任一时刻由干酪根和木栓质体所生成的油量、干酪根直接气量和各族组成成气的量,并进一步计算出净生油量和总生气量如下:

$$\text{净生油量} = \text{干酪根成油量} + \text{木栓质体成油量} - \text{转化率}(\%)$$

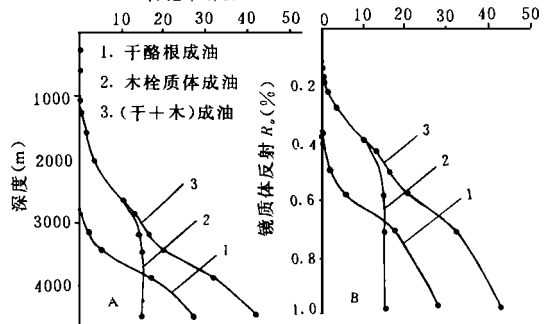


图 2 台参 1 井干酪根和木栓质体成油与埋深 (A)和 R_o (B)的关系

Fig. 2 Transformation ratio of the oil generation from kerogen and suberinite vs. burial depth(A) and vitrinite reflectance(B)

各族组成成气耗油量之和+ 原始油量

总生气量 = 干酪根成气量+ 各族组成 (饱和烃、芳烃、非烃、沥青质)成气量之和

从而达到定量评价生油气史的目的。不过,由于地层沉积和受热的分段性,实际的计算过程比上述原理模型要复杂得多^[3]。但限于篇幅,本文仅给出了干酪根生油量和木栓质体生油量剖面(图 2),并就有关的问题作了一些探讨。

图 2绘出了按上述化学动力学模型计算的台参 1井有机质的生油转化率与埋深和镜质体反射率的关系。可以看出,若不考虑木栓质体,干酪根开始大量向油转化的门限深度约为 3 150 m,相应的镜质体反射率约为 0.5%。这与前人研究所得认识(3 170 m)相当一致^[1],也支持了本文所建立的模型的可行性。但是,由动力学模型所计算的木栓质体的成油门限则浅得多,在埋深仅为 1 500 m左右时即开始明显向石油转化,相应的镜质体反射率为 0.22% (非实测值,而仅是由台参 1井的 R_o -深度关系外推得到),而木栓质体达到生油终点的埋深也仅为 3 000 余 m。这从化学动力学理论的高度有力地支持了木栓质体能早期生烃的观点。若将二者综合起来考虑,可以认为研究区富含木栓质体的源岩的生油门限应不超过 2 000 m。

5 结 语

从化学动力学理论出发所作的定量计算表明区

内干酪根的成油门限约为 3 150 m,与前人通过地质研究所得结论相当一致,这也支持了从化学动力学理论出发来评价有机质生烃的可行性。而区内木栓质体的成油门限不到 2 000 m,远浅于不包括木栓质体的干酪根的成油门限,这一方面从化学动力学理论上定量支持了木栓质体能早期生烃的认识,同时可能意味着从动力学理论出发来研究未熟油生成机理的可行性。

本文的研究表明,有机质原始生烃潜力和原始有机碳的恢复对正确评价烃源岩有着重要的意义。特别对成熟度较高的源岩其原始生烃潜力恢复的幅度可高达 50% 以上。

参 考 文 献

- [1] 程克明.吐哈盆地油气生成.北京:石油工业出版社,1994.
- [2] 卢双舫,刘晓艳,曲佳燕等.海拉尔盆地呼和湖凹陷有机质原始生烃潜力和原始丰度的恢复.大庆石油学院学报,1995,19(1): 31~ 34.
- [3] 卢双舫,付晓泰,王振平等.煤岩有机质成油成气热模拟动力学模型的建立及标定.地质科学,1996,31(1): 15~ 21.
- [4] 卢双舫,王子文,黄第藩等.煤岩显微组分的成烃动力学.中国科学(B辑),1995,25(1): 101~ 107.
- [5] 李维铮,郭耀煌,甘应爱等.运筹学.北京:清华大学出版社,1982.163~ 220.
- [6] 庞雄奇,方祖康,陈章明.地史过程中的岩石有机质含量变化及其计算.石油学报,1988,9(1): 17~ 24.
- [7] 秦匡宗等.用固体¹³C核磁共振波谱测算煤与干酪根油气潜力的一种新方法.见黄第藩等著.煤成油地球化学新进展.北京:石油工业出版社,1992.38~ 51.

Chemical Kinetic Models of the Hydrocarbon Generation by Coal Organic Matter in the Taibei seg and Its Initial Application

Lu Shuangfang Chen Xin and Fu Xiaotai

(Daqing Petroleum Institute, Heilongjiang Anda 151400)

Abstract

Based on the data obtained from the combination of constantly heating rate pyrolysis and PY-GC and by the method of mathematical optimum algorithm, the chemical kinetic models of the oil and gas generated from the coal organic matter in the Taibei seg were constructed and calibrated in this paper. Combined with the chemical kinetical model of the hydrocarbon generation by suberinite that was reported recently, the theoretical profiles of oils generated from kerogen and suberinite were calculated quantitatively, and a number of problems on the source rock evaluation in the Taibei seg of the Turpan-Hami basin, such as the early hydrocarbon generation from suberinite, recovery of the original hydrocarbon potential and original abundance of organic matter, as well as the threshold of hydrocarbon generation, were further studied quantitatively in the paper.

Key Words Taibei seg chemical kinetics coal source rock suberinite