

烃源岩热解生烃动力学及其应用^①

李术元 郭绍辉 徐红喜 王剑秋

(石油大学化学学部,北京 102200)

提 要 本文利用热解气相色谱仪(Py-GC),对我国吐哈盆地烃源岩样品进行了热解模拟实验,采用等温一级反应动力学模型,求得了烃源岩热解生成油和气的动力学参数,结合地温梯度等地质参数,计算出了吐哈盆地具有代表性的井位,在不同地质时期的油、气生成率和生成强度。该方法基于化学反应动力学理论,与以往使用的资源评价方法相比,将更为科学,更符合实际情况。

关键词 烃源岩 热模拟实验 化学动力学 油气生成

分类号 P 618.130.1

第一作者简介 李术元 男 37岁 教授 应用化学

引 言

烃源岩生烃潜力定量评价的研究方法,归纳起来可划分为四大类:数字化积分法(沥青法)、热压模拟法、盆地类比法和热解动力学方法。这些方法各具特色,都有其各自的优缺点,在生产实际中都被广泛应用,并得到了不断的完善和发展。其中热解动力学方法,建立在干酪根的组成结构和化学反应动力学基础之上,不存在人为的经验参数,因而从化学角度来看,该方法算出的生烃量无疑更为科学、准确,更符合实际情况。

目前,对烃源岩干酪根热模拟生烃动力学的研究,国内外虽然已经做了大量的工作,但大都停留在生烃动力学参数的求取方面,只有 Tissot 的平行反应模型,已被用于某些盆地的生烃率和生烃量的计算研究。在 Tissot 的平行反应模型中,假定干酪根的热降解由六个同时发生的平行反应组成,每个反应的活化能变化范围被规定为 10~ 80 kcal/mol^[1]。

根据我们已往的研究工作发现, Tissot 等人的平行反应模型并不完全适合中国的陆相烃源岩,我们更不能直接套用 Tissot 等人根据巴黎盆地下托尔页岩热解实验得出的动力学参数计算生烃量,特别是对于不同产地不同类型的干酪根,其热解特征差别很大,活化能变化范围很宽,因此,有必要建立一种适合我国陆相烃源岩热解生烃特点的动力学方法,并将其应用于油气资源评价。

1 实验部分

(1)样品: 本文选取吐哈盆地五种具有代表性的烃源岩样品,其中包括三种泥岩和两种煤岩。各种样品的性质分析结果见表 1。从表 1 的结果看出,镜质体反射率 R_o 值的范围为 0.5% ~ 0.7%,属于低成熟样品,将其用于热模拟实验研究是合适的。

(2)实验方法及条件: 热解气相色谱(Py-GC)分析技术可用于烃源岩干酪根热模拟产物的生成动力

表 1 各种烃源岩样品的性质分析结果

Table 1 Analysis data of properties of source rock samples

编号	地区	井号	井段 (m)	层位	岩性	C_{or} (%)	S_1 (mg/g)	S_2 (mg/g)	H/C	O/C	R_o (%)
4611	台 北	温 1	2264	J ₂ q	泥岩	5.70	1.57	40.00	1.32	0.089	0.53
4613	托克逊	托参 1	1712	J ₁ b	泥岩	1.85	0.10	1.92	0.91	0.120	0.53
4615	哈 密	哈 2	1140	J ₁ b	泥岩	2.58	0.07	3.20	0.78	0.076	0.74
4619	托克逊	托参 1	1865	J ₁ b	煤岩	64.40	4.30	245.2	0.89	0.180	0.50
4621	哈 密	哈参 1	930	J ₁ b	煤岩	56.40	1.90	158.8	0.85	0.170	0.58

① 国家自然科学基金和石油天然气总公司资助项目, (未熟—低熟石油成因的化学机理研究, 编号: 49402031) 的研究成果之一
收稿日期: 1996- 09- 01

学研究,热解产物的鉴定分析采用 Py-GC-MS 联用技术。热解仪为 CDS-1 000,铂线圈热解探头,所选的热解温度为: 450 °C、500 °C、550 °C、600 °C、650 °C。升温速度为 500 °C /s,色谱型号为 HP5890 II,联结器温度为 250 °C,色谱柱为 OV-101 型,长 25 m,内径 0.23 mm,固定液为聚二甲基硅氧烷。色谱柱条件: 初温 30 °C,终温 290 °C,升温速度为 4 °C /min,分流比为 40:1,氢火焰检测器。

具体实验步骤为: 称取一定量的样品,放入热解探头内,热解器置于预先设置好的热解温度。以不同的热解时间对样品进行热解实验,可得到某一热解温度下不同热解时间时的各种热解产物的生成量。

(3)地质参数: 本文所选择的地质参数,包括地质年代、地表温度、地温梯度、烃岩密度等,详见文献报导^[2]。

2 结果及讨论

2.1 油气生成动力学

本文对热解产物分成油和气两大类,采用归一法对其进行定量分析。即根据各产物色谱图的峰面积,乘以其质量校正因子后,对面积进行归一化处理,即可得到不同温度下各产物的累计生成率随时间的变化关系数据。其中编号为 4611 样品热解生油和生气的累计生成率与时间的关系见图 1 及图 2。

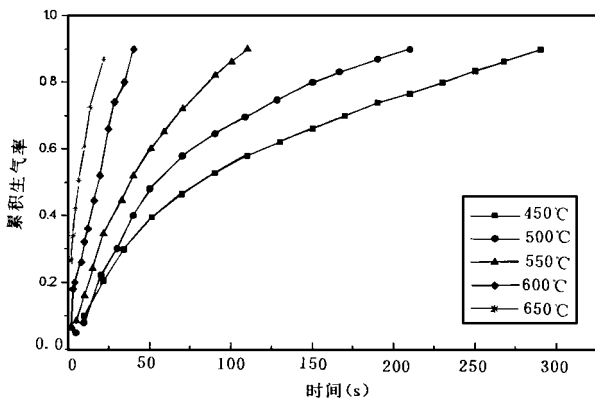


图 1 编号为 4611 样品热解生气 ($C_1 - C_4$) 的累计生成率与时间的关系

Fig. 1 Accumulated gas generation fraction vs time for Sample No. 4611

根据质量作用定律,烃源岩干酪根热降解反应的动力学方程可写为:

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-x) \quad (1)$$

方程 (1) 两边取对数,可得到:

$$\ln \frac{dx}{dt} = \ln A (1-x) - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中, x 为烃源岩干酪根热降解累计生气或生油率; t 为烃源岩干酪根热降解反应时间; T 为烃源岩干酪根热降解反应温度; A 为烃源岩干酪根热降解反应的视频率因子; E 为烃源岩干酪根热降解反应的表现活化能; R 是通用气体常数 ($R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)

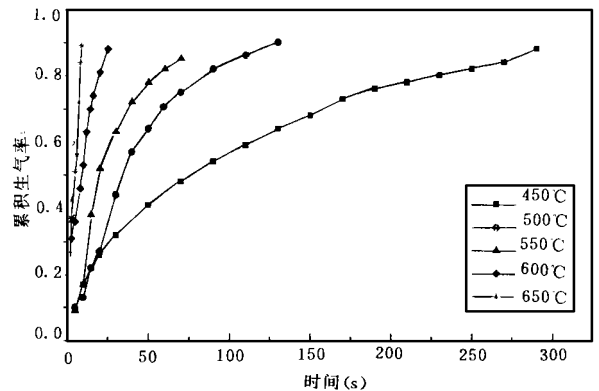


图 2 编号为 4611 样品热解生油 ($C_5 - C_{30}$) 的累计生成率与时间的关系

Fig. 2 Accumulated oil generation fraction vs time for Sample No. 4611

对于某一种烃源岩干酪根,在不同的温度下进行热模拟实验时,累计生油(气)率与时间的关系曲线(见图 1, 2)并不是重合在一起。温度越高,所需的时间越短,曲线变化越陡,因此,当累计生油(气)率取一系列不同的数值 (x_1, x_2, \dots, x_n) 时,在 5 个温度 (450, 500, 550, 600, 650 °C) 所对应的 $x-t$ 曲线上,每一个固定的 x 均对应着 5 个不同的时间 t 值,进而可求得 5 个相应的 dx/dt 值。即每一个固定的 x , 均对应有 5 组不同的 $[Ti, (dx/dt)_i]$ ($i = 1, 2, 3, 4, 5$)。由式 (2), 以 $[\ln(dx/dt)]$ 对 $1/T$ 做图或进行线性回归,则由每个 x 值所对应的那 5 组数据组成一条直线,由线性回归所得的斜率和截距,可分别求得每个 x 值所对应的表现活化能 E 和视频率因子 A 。

这种处理恒温动力学数据的方法,目前鲜见报导,本文尚属首次。其中编号为 4611 样品的计算结果见表 2。

表 2 温 1井泥岩样品(编号 4611)热模拟生成油(气)的动力学参数*

Table 2 Kinetic parameters of the oil and gas generation for Sample No. 4611

生油气 率 X(%)	生油过程				生气过程			
	E, kJ/mol	A, 1/s	Re	k ₁₅₀ , 1/s	E, kJ/mol	A, 1/s	Re	k ₁₅₀ , 1/s
10	67.3	1.056×10 ³	0.986	5.16×10 ⁻⁶	72.5	1.124×10 ³	0.987	1.252×10 ⁻⁶
20	73.9	6.967×10 ³	0.991	5.213×10 ⁻⁶	87.9	1.700×10 ⁴	0.998	2.375×10 ⁻⁷
30	84.6	1.022×10 ⁴	0.988	3.649×10 ⁻⁷	94.4	5.190×10 ⁴	0.997	1.142×10 ⁻⁷
40	89.5	1.567×10 ⁴	0.990	1.387×10 ⁻⁷	98.2	7.849×10 ⁴	0.995	5.862×10 ⁻⁸
50	94.5	3.200×10 ⁴	0.991	6.844×10 ⁻⁸	101.4	1.133×10 ⁵	0.990	3.406×10 ⁻⁸
60	98.9	6.274×10 ⁴	0.991	3.840×10 ⁻⁸	106.0	2.787×10 ⁵	0.990	2.265×10 ⁻⁸
70	104.5	1.084×10 ⁵	0.986	1.350×10 ⁻⁸	109.7	4.210×10 ⁵	0.992	1.195×10 ⁻⁸
80	110.6	2.257×10 ⁵	0.990	4.960×10 ⁻⁹	112.3	7.350×10 ⁵	0.986	9.96×10 ⁻⁹
90	115.2	4.653×10 ⁵	0.989	2.765×10 ⁻⁹	117.3	1.750×10 ⁶	0.990	5.723×10 ⁻⁹

* 表 2中, Re为回归过程的线性相关系数; k₁₅₀为 150℃时的生油(气)速率常数

从表 2中的结果看出,回归过程的线性相关系数 Re均接近或大于 0.99,说明恒温动力学方法的选择是正确的;在生油(气)率为 10%~90%的范围内,生气和生油的表观活化能值相差不大,其中生气过程略高于生油过程;随着生油(气)率的增加,表观活化能值呈增长的趋势,说明随着干酪根演化程度的加深,热降解反应从易到难逐渐进行,这与文献报导结果相一致^[3]。

表 2还给出了 150℃时生油和生气过程的反应速率常数 k₁₅₀值。一般地质条件下,干酪根晚期降解生成油气的温度约在 100~200℃范围内,所以 k₁₅₀值的大小反映了主要生油时期的油气生成速率。从表中的结果可以看出,在实际的地质温度下,当油气生成率小于 70%时,干酪根降解生成油的速率大于生成气的速率,说明油的生成先于气的生成;但当油气生成率超过 70%以后,结果恰好相反,生气的速率大于生油,这进一步证明了干酪根降解过程中前期主要生油,后期主要生气的结论。

文中仅给出了台北凹陷温 1井烃源岩样品的计算结果,其它地区样品的结果具有相似的变化规律。

2.2 生烃率和生烃强度的计算

利用前面求取的化学动力学参数 E和 A(见表 2),结合有关的地质参数,计算生烃率和生烃强度的方程式如下:

$$\frac{dx}{dt} = A(x) \exp\left[-\frac{E(x)}{RT}\right] (1-x) \quad (3)$$

$$T = T_0 + \sum_{i=1}^n B_i V_i \Delta t_i \quad (4)$$

$$Q = S \int_{h_i}^{h_j} x(h) dh \quad (5)$$

式中, T_0 为地表年平均温度(℃); B_i 为地温梯度(℃/m); V_i 为地层沉降速率(m/百万年); Δt_i 为埋藏时间间隔(百万年); i, n 为地质层位; Q 为油气生成量(万吨); S 为层位面积,当 $S=1$ 时算得的 Q 即为油气生成强度; ρ 为烃源岩密度(吨/m³); r 是烃源岩在岩石中所占的比例; c 为最大生烃潜量(mg/g); $x(h)$ 表示转化率 x 随埋深 h 是变化的。

应用龙贝库塔法,对式(3)和式(4)进行联立求解,可确定油气生成率 x 随埋深 h 的变化关系。在求解过程中,表观活化能 $E(x)$ 和视频率因子 $A(x)$ 是随 x 变化的,其变化关系符合表 2中给出的 $x-E-A$ 关系数据。应该指出的是,在计算不同地区不同层位的生烃率 x 时,所使用的动力学参数值(E, A 值),应该与样品所在的地区和层位相一致。

根据盆地内具有代表性井位的录井资料,结合上述已求出的生烃率随埋深的变化关系,利用式(5)可得到某口井内每一层位单位面积上的生油气量(取 $S=1$),即生油气强度。最后,再根据各层位的有效面积等参数,便可算出总的生油气量。作为该方法的计算例子,本文对吐哈盆地三个凹陷内 6口具有代表性的井位,进行了生油(气)率和生油(气)强度的计算,其中台北地区温 1井的结果见表 3。

根据油气生成率的计算结果可知,对于大多数井来说,在二叠系底部,泥岩的生油率均达 90%以上,而生气率仅为 50%~70%,说明泥岩的生油过程已基本结束,但尚有生气潜力。煤岩只存在于中

表 3 温 1 井各层位生烃率和生烃强度的计算结果

Table 3 Results of the fraction and intensity of the oil and gas generation in the Wen-1 well

地质层位	岩性	井深 (m)	年龄 (ma)	沉降速率 (m/ma)	地层温度 (°C)	生气率 (%)	生油率 (%)	生气强度 (万吨 /km ²)	生油强度 (万吨 /km ²)
J _q	泥岩	2107	152	13.9	65.7	3.0	5.2	0.0	0.0
J _q	泥岩	2329	159	31.7	71.4	5.5	14.2	2.0	9.9
J _s	泥岩	2753	172	32.6	82.3	7.0	22.0	0.4	2.7
J _x	泥岩	3000	180	30.9	88.7	8.5	28.4	1.0	6.8
	煤岩					11.2	40.0	29.3	50.3
J _s	泥岩	3100	190	10.0	91.3	9.2	36.7	0.4	3.4
J _b	泥岩	3280	208	10.0	95.9	13.2	65.1	3.7	37.0
	煤岩					21.3	48.7	118.5	147.6
T	泥岩	3380	250	9.3	106.0	42.0	95.6	4.2	26.4
P	泥岩	3580	290	20.0	126.7	54.0	100.0	14.5	64.3

下侏罗系两个层位,由于埋深较浅,煤的生油率约为 40%~60%,生气率约为 20%~40%,说明煤岩尚存在生油(气)潜力。

油气生成强度的计算结果表明,泥岩的生油强度大于生气强度,而煤岩的生油强度小于生气强度。不同地区的生油气强度顺序为:台北凹陷>哈密凹陷>托克逊凹陷。

从干酪根热解生成油气的动力学研究中,还可得到生油门限值,试验和计算表明,吐哈盆地的生油门限约为 1 900~2 200 m,生油下限约为 4 500~5 500 m。

本文提出的油气生成量计算方法基于化学反应动力学理论,并从干酪根不同产地不同成熟度具有不同热解特征的实际情况出发,与以往所使用的残

余沥青法、残余有机碳法、Tissot 平行反应模型等资源评价方法相比,将更为科学,更为具体,更符合实际情况。从计算所得的油气生成率与埋深的关系,以及油气生成强度的分布情况和总生成量结果,可以为新探区确定井位、井深,进行资源预测和地质类比等,提供具有科学依据的选择参数,因而具有重要的理论和实际意义。

参 考 文 献

- [1] Tissot B P, 郝石生等译. 石油形成与分布. 北京: 石油工业出版社, 1982, 400~406.
- [2] 徐红喜. 用动力学方法计算吐哈盆地生油生气强度. 石油大学(北京) 硕士论文, 1995, 38~41.
- [3] Li Shuyuan, *et al.* A novel kinetic method to estimate hydrocarbon evolution from kerogen. Proceedings of 17th International Meeting on Organic Geochemistry, 1995, 448~450.

Kinetics of the Oil and Gas Generation from Kerogen and Its Application to the Turpan-Hami Basin

Li Shuyuan Guo Shaohui Xu Hongxi and Wang Jianqiu

(University of Petroleum, Beijing 102200)

Abstract

In this paper, the thermal simulation experiments on the koregen degradation of source rocks were carried out by using pyrolysis gas chromatography. The isothermal experimental data were used to develop a kinetic model of oil and gas generation. A new method based on the kinetic reaction theory was proposed which offers a quantitative approach to the evaluation of natural gas and petroleum. As an example, the fraction and intensity of the natural gas and petroleum generation were calculated for the different burial units of the typical wells in the Turpan-Hami basin.

Key Words source rock thermal simulation chemical kinetics oil-gas generation