

奥陶系未成熟藻干酪根水解下动力学参数的计算^①

高岗 刚文哲 郝石生
(石油大学 北京昌平 102200)

提 要 利用爱沙尼亚奥陶系含藻干酪根未成熟生油岩样品的加水热模拟实验结果, 计算了下古生界藻干酪根在各不同演化阶段的平均表观活化能和频率因子。发现其演化的整个过程不完全符合化学反应的一级反应, 而是分段符合, 动力学参数随演化程度的升高而先降低后增加。其计算结果对于我国下古生界及中上元古界生油层盆地模拟和资源评价具有重要的参考价值。

关键词 奥陶系 干酪根 加水热解 动力学参数

第一作者简介 高岗 男 32岁 硕士 油气地球化学与地质学

1 引言

干酪根成烃动力学参数对于确定干酪根生烃机理、生烃能力、演化阶段及其类型等研究都具有重要意义, 是当前石油勘探中盆地模拟和资源评价最基础的参数。它们直接关系到盆地模拟和资源评价结果是否更符合沉积盆地或沉积盆地某套岩层的实际情况。目前大致有两大类方法可进行干酪根生烃动力学参数的计算。一类是自然演化剖面法, 一类是热模拟实验法。前一类方法是通过沉积盆地某套生烃层成熟度、有机质含量、埋藏时间、温度及深度等参数的测算, 建立热解动力学模型, 计算生烃动力学参数。后一类方法是选择代表性生油岩进行室内热解, 通过热解温度、时间和降解率的测定建立热解动力学模型, 计算动力学参数。目前的热模拟实验法主要有热重法、差热法和岩石评价仪法三种^[1]。这些方法都是在微量样品未加水条件下进行的, 并且温度高, 最高可达500℃以上, 所用时间最多仅几小时。所有这些条件都与地下的实际情况相差甚远。而加水热解被认为是目前最好的生烃模拟方法^[2, 3, 4, 5], 所以本文即采用加水热模拟实验方法。此外, 样品选择非常重要, 在我国目前正在加强中上元古界和下古生界油气勘探的新形势下, 合理计算这些地层的生烃动力学参数具有重要意义。在我国找不到合适的中上元古界和下古生界生油岩样品进行热模拟计算, 因为这些地层都处于高过成熟的演化阶段。目前对这些地层进行盆地模拟和资源量计

算时采用的动力学参数都是中、新生代岩样的计算结果, 这是不合适的。因为它们的有机显微组分差别很大, 成烃机理也不相同, 所以其动力学参数必然有异。有人^①曾利用这种方法进行过生烃动力学参数的, 并将其结果应用于塔里木盆地地下古生界生油岩, 但所用样品为下第三系—上白垩统的泥灰岩样品, 显然不太合适。为此, 我们选择国外一下古生界奥陶系含藻干酪根的未成熟生油岩样品进行加水热模拟实验, 据其结果计算中上元古界和下古生界的生烃动力学参数, 以期对我国下古生界和中上元古界油气勘探具一定参考价值。

2 实验样品与方法

实验所选择样品为爱沙尼亚库克赛特奥陶系油页岩, 其基本地化特征如表1所示。可见, 样品基本处于未成熟演化阶段。镜下观察其有机质主要由普里斯卡粘球形藻(*G. Prisca*)组成, 为典型海相成因。据研究, 对世界范围内的下古生界和中上元古界生油层来说, 其主要成烃母质就是各种菌藻, 所以采用此样品的加水热压模拟实验结果进行下古生界干酪根生烃动力学参数的估算是较为合适的。

具体实验方法在以前的文献中已作了详细介绍^[3], 不再赘述。共选了六个模拟温度点: 280、300、320、330、340、360℃, 对不同温度点的干酪根进行了热解和元素等分析(表2)。热解即为生烃动力学参数计算的基础数据。各温度点分别恒温72小时。

① 黄第藩等, 1994, 塔里木盆地古生界海相烃源岩地质地球化学特征、热演化和成烃模式, “八五”国家重点科技攻关成果报告。
收稿日期: 1997-10-06

表 1 爱沙尼亚奥陶系油页岩有机地化特征

Table 1 The organic geochemistry characteristics of oil shale from Ordovician system in Asania

岩性	TOC / %	Rob / %	T_{max} / %	HI /(mg·g ⁻¹)	OI /(mg·g ⁻¹)	H/C (原子比)
油页岩	47.4	0.48	4.27	1138	18	1.54
O/C (原子比)	碳酸盐 / %	显微组成 / %				
		腐泥组	壳质组	镜质组	惰质组	矿物沥青基质
0.11	16.7	89.2				10.8

3 生烃动力学参数计算

3.1 基本原理

根据化学反应动力学基本原理, 反应时间、反应物浓度与反应生成物的收率关系如下^[1]:

$$dx/dt = k(1-x)^n \quad (1)$$

根据阿伦尼乌斯方程, 上式中反应速度常数 k 与活化能 E 的关系为:

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

将公式(2)代入公式(1)有:

$$dx/dt = A \cdot (1-x)^n \cdot e^{-E/RT} \quad (3)$$

式中: E . 反应表观活化能(J/mol); A . 指前因子或频率因子(s⁻ⁿ); R . 通用气体常数(8.314 J/mol·K); T . 绝对温度(K); t . 反应时间(s); k . 反应速度常数(s⁻ⁿ); n . 反应级数, 无量纲; x . 生烃转化率, 无量纲。

根据大量研究认为干酪根主要生油阶段符合一级反应模式, 所以式中 $n=1$ 。

对于恒温反应, 公式(3)可变换为:

$$-\ln(1-x) = A \cdot t \cdot e^{-E/RT} \quad (4)$$

两边取对数则有:

$$\ln(-\ln(1-x)) = \ln(A \cdot t) - E/(RT) \quad (5)$$

若认为 E, A 不变, 则上式为一直线。据一系列恒温点得一直线, 据其斜率可求得 E , 据其截矩求得 A 。另外, 一般认为, 温度变化不大时, 活化能 E 和频率因子 A 不变, 故有:

$$\ln(-\ln(1-x_{T2})) - [-\ln(-\ln(1-x_{T1}))] = E \cdot (T_2 - T_1) / (R \cdot T_1 \cdot T_2) \quad (6)$$

得

$$E = R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot (\ln(-\ln(1-x_{T2})) - \ln(-\ln(1-x_{T1}))) \quad (7)$$

可求得两个恒温点间的平均表观活化能和频率因子。

3.2 动力学参数的计算

利用模拟实验得到的干酪根氢指数可求得不同模拟恒温点干酪根的生烃转化率。氢指数可近似看作干酪根的生烃潜力, 原始干酪根氢指数 $HI=915$ mg/g·Corg, 根据关系式:

$$T = -0.000172581HI^2 + 0.0751756HI + 35.3$$

求得原始干酪根 HI 对应的模拟温度为 279.6℃。这就是说, 只有当模拟温度超过 279.6℃时, 干酪根才开始降解, 反之则不降解。

由于本实验恒温点只有七个(表 2), 各恒温点间隔也不相同, 所以据已知点回归出了模拟温度与氢指数之间的关系(图 1)。

$$HI = 103506 - 1000.65T + 3.25774T^2 - 0.00354484T^3 \quad (8)$$

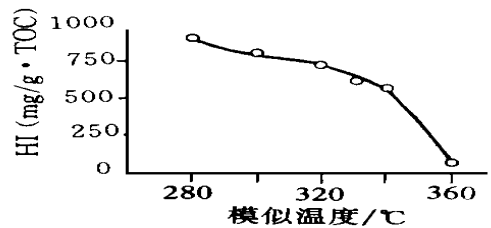


图 1 氢指数与模拟温度回归关系图

Fig. 1 The correlation of hydrogen index and simulation temperature

表 2 不同模拟温度点干酪根 H/C 原子比和热解氢指数数据表

Table 2 Hydrogen to carbon atomic ratio and Hydrogen index in different simulation teperature

模拟温度/℃	原始样	280	300	320	330	340	360
氢指数/(mg·g ⁻¹ ·TOC)	915	910	810	730	630	590	80
H/C 原子比	1.54	1.51	1.49	1.37	1.2	1.04	0.81

由公式 8 可求得不同温度点的烃转化率 (x) (表 3)。 x 据下式计算:

$$x = (HI_0 - HI) / HI_0 \quad (9)$$

式中 HI_0 为原始干酪根氢指数。 HI 为各温度点干酪根氢指数, 由公式 8 求得。图 2 表示了由公式 8、9 计算的烃转化率与温度的关系, 可见理论值与实际值吻合得较好。

表3 动力学参数计算结果表

Table 3 The Calculation results of chemical dynamic parameter

温度 /°C	H/C (原子比)	烃转化率 x/%	活化能 kJ/mol	活化能 kCal/mol	频率因子 /s ⁻¹	实际转化率 /%
280-285	1.56-1.5	0.56-0.48	2301	550	4.9E+208	0.55(280°C)
285-290	1.5-1.45	0.48-8.34	297	71	1.15E+21	
290-295	1.45-1.42	8.34-11.0	151	36.1	3.33E+7	
295-300	1.42-1.39	11.0-12.9	93.7	22.4	1.84E+2	
300-305	1.39-1.37	12.9-14.5	67.9	16.2	8.29E-1	11.45(300°C)
305-310	1.37-1.35	14.5-16.0	59.6	14.3	1.47E-1	
310-315	1.35-1.33	16.0-17.7	63.4	15.2	3.19E-1	
315-320	1.33-1.31	17.7-19.9	75.8	18.1	4.05E+0	
320-325	1.31-1.27	19.9-22.9	93.7	22.4	1.53E+2	20.22(320°C)
325-330	1.27-1.23	22.9-26.9	114	27.3	9.18E+3	
330-335	1.23-1.17	26.9-32.4	135	32.2	5.68E+5	31.15(330°C)
335-340	1.17-1.1	32.4-39.5	155	37.1	3.20E+7	
340-345	1.1-1.05	39.5-48.6	177	42.2	2.15E+9	35.52(340°C)
345-350	1.05-0.94	48.6-59.9	203	48.7	4.01E+11	
350-355	0.94-0.86	59.9-73.8	248	59.4	2.25E+15	
355-360	0.86-0.80	73.8-90.5	372	89.1	4.89E+25	91.26(360°C)

用不同温度间隔计算的 $1/T(\times 10^4)$ 与 $-\ln(-\ln(1-x))$ 关系式如图3所示。可见,不同温度间隔的曲线均在 280°C 附近有一转折点,这表明在 280°C 附近即刚开始降解时不符合一级反应模式,但在 280°C 附近降解很少,以致使得以 280°C 为起点的温度段对应的活化能很高(表3)。由于以 5°C 为间隔的曲线平缓剖分具更宽的分布范围,选择以 5°C 为间隔的曲线计算大于 280°C 的不同恒温段的动力学参数(表3)。根据表3计算结果,活化能(E)与转化率(x)的关系图如图4所示。

由图4可见,前四个温度段(表3)的活化能随转化率增大而下降。推测这主要是由于开始阶段干酪根降解速率增加相对较快(图1,2),即转化率 x 随温度升高而增加地稍快一些,从而使得 $1/T(\times 10^4)$ 与 $-\ln(-\ln(1-x))$ 关系图中相应范围曲线相对斜率较大(图3)而造成了上述情况。 300°C 以后(表3,图4)活化能 E 随 x 增加而增加,由最低的 59.6kJ/mol 增加到最高的 372kJ/mol ,反映了干酪根大量生烃需要的温度愈来愈高,生烃潜力不断降

低。上述特征与本类型干酪根的组成、结构及生烃特征有关。

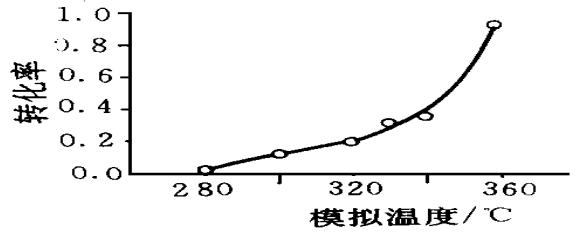


图2 烃转化率与模拟温度关系图

Fig. 2 The correlation of hydrocarbon conversion ratio and simulation temperature

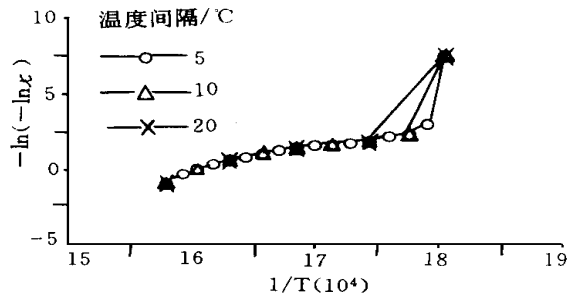
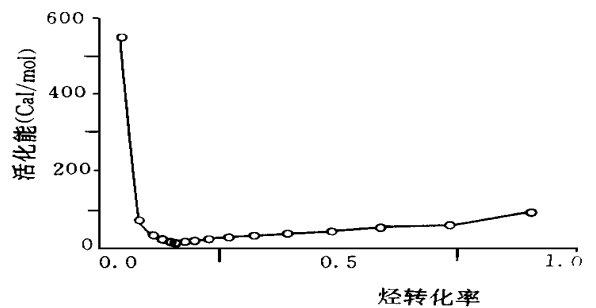
图3 不同温度间隔的 $1/T(\times 10^4)$ 与 $-\ln(-\ln x)$ 关系图Fig. 3 The relation of $1/T(\times 10^4)$ with $-\ln(-\ln x)$ in different temperature span

图4 活化能与转化率关系图

Fig. 4 The relation of active energy with hydrocarbon conversion ratio

表4为从 285°C 演化到各不同恒温点时,相应演化过程中反应的平均活化能 E 和频率因子 A 。可见, E 和 A 的变化规律是先降低后增加,与表3和图4的变化趋势相同。同样是本类型干酪根组成、结构及生烃特征的反映。

由上述动力学参数的计算结果(表3,表4)可

见,除演化初期和后期外, E 一般都在 $59 \sim 209 \text{ kJ/mol}$ 之间。说明在主要生烃阶段,本类型干酪根是利于生烃的,只不过不同阶段生烃动力学参数不尽相同。此外,由图3也可以看出,干酪根演化的整个过程并不完全符合化学反应动力学的一级反应,而是分段符合,本文计算的主要是各不同温度段的平均活化能和频率因子。

表4 从 285°C 演化到不同阶段的 E 和 A

Table 4 E and A from 285°C to higher different temperature

温度 / $^\circ\text{C}$	H/C (原子比)	活化能 $E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	活化能 $E/\text{kCal}\cdot\text{mol}^{-1}$	频率因子 A/s
300	1.39	181.62	43.449	$1.921\text{E}+10$
310	1.35	135.72	32.47	$9.713\text{E}+5$
320	1.31	117.62	28.139	$1.962\text{E}+4$
330	1.23	114.73	27.447	$1.051\text{E}+4$
340	1.10	119.79	28.658	$3.132\text{E}+4$
350	0.94	129.61	31.006	$2.598\text{E}+5$
360	0.8	151.12	36.153	$2.683\text{E}+7$

为了使上述实验结果能容易地应用于下古生界生油层盆地模拟和资源评价,给出了不同温度时的H/C原子比值(表3,表4)。因为下古生界地层没有镜质体,因而无法测定 R_o 。由于沥青的多成因特点,沥青反射率也难以应用。而对有机质类型单一的下古生界地层,H/C原子比可作为相对较好的成熟度参数。不同温度对应的H/C原子比依据H/C原子比与HI回归关系式: $H/C = 0.7846 + 1.4766 \times 10^{-4} HI + 7.7076 \times 10^{-7}$ 而定。应该指出,上述动力学参数虽然是据下古生界样品计算的,但也应适用于中、上元古界生油层,因为它们的有机质在总体特征上比较相近,都为海相沉积环境的菌藻来源。此外,在进行动力学参数 A 的计算时,时间 t 取了

72小时,此值只是本次实验采用的恒温时间。严格来说应该使用的某温度下干酪根充分反应所需时间,但未做这方面的工作,前人的工作也没有合适的的数据,有待以后工作的补充。

4 结论

已有多种方法进行干酪根生烃动力学参数的计算,本文只是一探索性的工作。通过上面的论述主要得出如下结论:

(1)采用目前较流行加水热模拟实验结果进行生烃动力学参数的计算,方法可行,符合化学反应动力学基本原理。

(2)采用的热模拟实验样品具有代表性,适合于用来计算下古生界和中上元古代生油层干酪根生烃动力学参数的计算。

(3)动力学参数的计算结果说明了本类型干酪根易于生烃,其生烃过程具有自己的特殊性。从总的演化过程来看,其整个演化过程并不完全符合一级反应,而是分段符合。

(4)将动力学参数与演化阶段联系起来,使得计算结果对中上元古界及下古生界生油层盆地模拟和资源评价工作具有重要的参考价值。

参 考 文 献

- 1 钱家麟,王剑秋.油页岩和生油岩热解动力学研究.第二届全国有机地球化学和陆相生油会议论文集,1984
- 2 石卫,郭绍辉,秦匡宗.烃源岩在水介质下热压模拟的初步研究.第五届全国有机地球化学会议论文集.南京:江苏科学出版社,1994.381~386
- 3 高岗,刚文哲,郝石生等.成熟腐水液态烃演化及运移效应.石油勘探与开发,1995,22(4):28~31
- 4 Lewan M D, et al. Generation of oil-like Pyrolyzates from Organic-Rich shale science. 1979, (203): 897~899
- 5 郝石生,高岗,王飞宇等.高过成熟海相烃源岩.北京:石油工业出版社,1996

Calculation of Dynamics Parameters of Immature Kerogen from Ordovician by Hydrous Pyrolysis

Gao Gang Gang Wenzhe Hao Shisheng

(Petroleum University Beijing Changpin 102200)

Abstract

According to the hydrous pyrolysis results of immature source rock from Ordovician system, average apparent activation energies and frequency factors of kerosene from the Lower Paleozoic at different evaluation stages are calculated. It indicates that the whole evolution courses is not in accord with the first order reaction, but different evolution stages are in accord with the first order reaction. These calculation results have important reference value to basin simulation and resource evaluation of source rock from the Lower Palaeozoic and Middle and Upper Proterozoic.

Key words Ordovician system kerogen hydrous pyrolysis dynamic parameter

(Continued from page 127)

sources, consequently the $\delta^{13}\text{C}$ values of aromatic hydrocarbons could be used to identify crude oils generated from different organic sources. Light oils (condensates) related to marine facies have D values higher than -150% , whereas that related to nonmarine facies have D values ($-210\% \sim -105\%$) which basically cover the D distribution range of marine light oils (condensates). With the depositional environments changes from fresh water to slightly salt water to brackish water to marine salt water, D values of light oils (condensates) become obviously heavier, indicating that D values mainly related to the depositional environment.

Key words Normal oil light oil (condensate) carbon and hydrogen isotopes depositional environment of organic sources