

文章编号: 100020550(2004) 0320525204

爱沙尼亚干酪根催化降解生烃过程及动力学研究¹

赵桂瑜¹ 刘洛夫¹ 李术元²

1(石油大学油气成藏机理教育部重点实验室 石油大学(北京)盆地与油藏研究中心 北京昌平 102249)

2(石油大学化工学院 北京 102249)

摘要 以爱沙尼亚油页岩干酪根为对象,利用热模拟实验方法和化工催化原理,考察了不同介质对干酪根热解生烃过程的影响,从热解生烃量、生烃组成特征及生烃动力学等方面进行了探讨。结果表明:膏岩对干酪根的生烃具有明显催化作用,碳酸盐岩对干酪根的生烃具有一定反催化作用,各种盐类对干酪根的生烃量影响较小。干酪根热解动力学研究表明,生烃动力学参数表观活化能 E 与指前因子 A 两者之间不是独立变化的,而是具有一定的关系,即: E 与 $\ln A$ 之间服从直线关系($R = 0.99$),这些认识对于深入探讨爱沙尼亚油页岩干酪根的化学结构、建立热解动力学模型具有一定的参考价值。

关键词 爱沙尼亚 干酪根 催化降解 动力学

第一作者简介 赵桂瑜 女 1976年出生 硕士 地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

沉积有机质的热演化生烃过程是地质条件下低温、长时间、复杂的反应过程,既有生物化学作用,又有热催化转化、热裂解作用。其中,有机质的热催化转化过程是石油形成的主要阶段,因而受到人们的特别重视,成为研究石油成因机理的核心。由于地质条件下催化作用的复杂性,其研究难度较大,所以长期以来,从事石油成因研究的工作者往往忽视了催化作用,而主要考虑有机质的热转化反应。因此,关于沉积有机质催化生烃的研究,国内外一直属于薄弱环节,至今仍存在若干争议,缺乏令人满意的结果。

针对不同沉积环境、热模拟体系和分析方法,近年来,国外许多有机地球化学家对矿物基质在油气生成过程中的催化作用进行了初步的探讨^[1~2]。关于干酪根热解生烃动力学的研究,国内外已有过广泛的研究^[3~5],但在催化反应机理、催化生烃动力学等方面仍缺乏深入系统的研究。本文以爱沙尼亚油页岩干酪根为对象,采用 OGE-0 油气评价工作站,在不同介质条件下,对爱沙尼亚油页岩干酪根的催化降解生烃过程及动力学特征进行了考察。

2 实验部分

2.1 实验样品及性质

干酪根:爱沙尼亚油页岩干酪根(奥陶系)。其中:

$R_o = 0.48\%$, 氢碳比 1.54, 氧碳比 0.114。

催化剂:实验选取碳酸盐岩(取自奥陶系平凉组,有机质含量 0.04%)、泥岩(取自松辽盆地白垩系,有机质含量 0.15%)、白云石(取自浙江余杭,纯度 99%以上)、 $CaSO_4$ 、 $CaCl_2$ 、 Na_2SO_4 、 $NaHCO_3$ (以上四种均为化学纯)七种矿物和盐类作催化剂。

样品制备:矿物与干酪根的配制采用研磨法,参照实际地质情况,将矿物与干酪根按 20:1(重量比)的比例在研钵内充分研磨混合均匀(粒径 < 200 目)。参照地层水矿化度,无机盐与干酪根按 1:10(重量比)的比例采用浸渍法配制,即将无机盐配成 5% 的水溶液,滴加在干酪根上,在自然条件下风干。需说明的是,由于 $CaSO_4$ 是一种膏岩,不溶于水,其制备方法与矿物相同。

2.2 实验仪器及分析方法

实验仪器:OGE-0 油气评价工作站

工作参数:

空气:0.3~0.4MPa

He:0.2~0.3MPa

H₂:0.2~0.3MPa

FID:氢火焰离子检测器(检测热解烃)

TCD:热导池检测器(检测残余碳)

催化热解方法:样品在 300℃ 恒温 3 分钟,以

¹ 国家重点基础研究规划项目(973)(编号:G1999043307)资助。

收稿日期:2003200210;收修改稿日期:20030825

50 e/min 升温至终温(分别为: 400 e、450 e、500 e、600 e), 恒温 1 分钟。

动力学参数测定方法: 样品在 200 e 恒温 5 分钟后, 分别以 10 e/min、20 e/min、30 e/min、50 e/min 升温到 600 e。

3 结果与讨论

3.1 催化剂对热解烃产量的影响

不同介质条件下, 爱沙尼亚干酪根热解实验表明,

干酪根热解生烃量随介质不同而不同(见表 1)。

可以看出: 对同一种样品, 随着热解温度的升高, 热解烃产量都有不同程度的提高, 表明温度在干酪根演化过程中起重要作用。当热解温度达到 500 e 后, 热解烃产量变化不大, 表明此时干酪根中能降解的物质绝大部分已经降解, 干酪根热解过程基本完成。

碳酸盐岩由于其具有较强的吸附性, 使干酪根热解生烃量降低, 表现出反催化作用, 而且温度越低, 这

表 1 不同催化剂条件下干酪根样品热解烃 S₂ 生成量(mg/TOC)

Table 1 The S₂ yield in the catalytic degradation of Estonia kerogen at the different temperatures

温度/e	干酪根	干酪根+ 碳酸盐岩	干酪根 + 泥岩	干酪根 + 白云岩	干酪根 + CaSO ₄	干酪根 + NaHCO ₃	干酪根 + Na ₂ SO ₄	干酪根 + CaCl ₂
400	785.4	260.6	445.5	483.9	720.4	759.0		
450	926.5	426.8	745.1	697.4	911.1	929.2	927.7	928.9
500	952.7	470.0	805.4	799.2	961.3	938.5		
600	953.4	553.8	966.9	973.6	1040.5	953.5	968.9	966.7

种作用越明显。低温时, CaSO₄ 对干酪根热解烃产量的影响并不大, 但随温度的升高, CaSO₄ 的存在, 使干酪根热解烃产量明显增加, 表现出较强的催化作用。

低温时, 泥岩和白云岩均使干酪根的热解生烃量降低, 但随温度的增加, 这种作用逐渐消失, 600 e 时, 二者对干酪根的热解生烃过程基本无影响。在不同热解温度下, 无机盐类(CaCl₂、Na₂SO₄、NaHCO₃)对干酪根的热解生烃过程影响都不大。

3.2 爱沙尼亚干酪根催化降解动力学特征

目前, 烃源若干酪根的化学结构并不清楚, 普遍认为, 干酪根是一个具有多种官能团、含有多种化学键的复合多聚物。在其热演化过程中, 反应物的性质及断裂的化学键类型都在不断变化, 反应的本性也随之不断变化。另外, 根据化学动力学的研究结果^[6], 串联一级反应动力学模型基本上适用于各种类型干酪根的热解过程。综合这两方面原因, 本文选用串联一级反应模型来研究干酪根催化降解生烃动力过程, 使表观活化能 E 及频率因子 A 随反应进程不断变化, 从而能够比较客观地反映干酪根热解的动力学特征。

当考虑串联一级反应时, 动力学方程写为:

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

两边取对数, 得:

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

其中 A 为频率因子(1/min), E 为表观活化能, (J/mol), R 为通用气体常数(J/mol#K), T 为温度

(K), t 为时间(min), x 为生烃率。

对干酪根进行不同升温速率(如: 10、20、30、50 e/min)的热模拟实验, 得到不同升温速率所对应的热解生烃率 x、生烃速率 dx/dt 与温度 T 的关系曲线(即 x-T 和 dx/dt-T 曲线)。随升温速率的升高, x-T 曲线并不重合在一起, 而是向高温区推移(图 1)。因此, 当生烃率取某一值 x₁ 时, 在 4 个升温速率所对应的 x-T 曲线上, 均有一固定温度 T 与之相对应, 进而可求得 4 个相应的 dx/dt 值。以 ln(dx/dt) 对 1/T 进行线性回归, 可得一组化学动力学参数 E 和 A。同样, 不同的生烃率 x, 可得相应的 E 和 A 值, 它反映了干酪根热解过程中反应本性的变化。表 2 为爱沙尼亚干酪根热解动力学参数的部分计算结果。

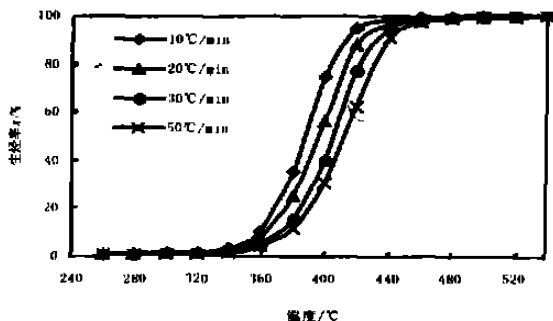


图 1 爱沙尼亚干酪根 x-T 关系图

Fig. 1 The yield of hydrocarbon vs. T of Estonia kerogen

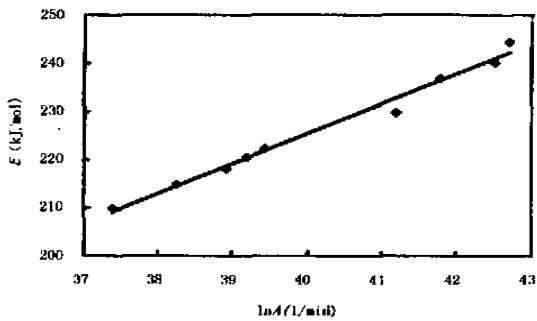


图2 爱沙尼亚干酪根 E- ln A 关系图

Fig. 2 Plot of E vs. ln A of Estonia kerogen

表2 爱沙尼亚干酪根热解动力学参数

Table 2 The kinetic parameters of catalytic degradation of Estonia kerogen

生烃率/%	E/(kJ/mol)	A/(1/min)	R	k ₁₂₀ /(1/min)
10	229.7	7.81E+ 17	0.971	2.37E- 13
20	217.9	8.08E+ 16	0.982	9.05E- 13
30	209.7	1.72E+ 16	0.989	2.35E- 12
40	214.7	4.04E+ 16	0.999	1.20E- 12
50	220.4	1.04E+ 17	1.000	5.47E- 13
60	222.2	1.34E+ 17	0.997	3.98E- 13
70	240.1	2.88E+ 18	0.997	3.58E- 14
80	236.8	1.40E+ 18	0.985	4.85E- 14
90	244.4	3.48E+ 18	0.981	1.18E- 14

注:表2中,R为回归方程的线性相关系数,k₁₂₀为120e时的生烃速率常数。

由表2可以看出,回归方程的线性相关系数R均大于0.97,表明选择串联一级反应动力学模型比较合理。随生烃率的增加,表观活化能E基本呈增加的趋势,说明随着干酪根热演化程度的加深,干酪根热解反应的难度逐渐加大。

表2还给出了120e时干酪根生烃过程的反应速率常数k₁₂₀。它是由不同生烃率所对应的表观活化能和指前因子值,通过阿累尼乌斯方程求得的。一般地质条件下,干酪根降解生成油气的温度约在100-150e范围内,所以k₁₂₀的大小反映了地质条件下干酪根生烃速率的大小。可以看出,反应速率常数k₁₂₀与表观活化能的变化相对应,即:随着生烃率的增大,表观活化能增加,k₁₂₀减小,反应越难于进行。

考察干酪根生烃过程中表观活化能E与指前因子A之间的关系,发现E与lnA之间存在很好的线性关系(图2)。它们之间符合 $E = a \ln A + b$ (相关系数为0.993),表明在干酪根热解过程中,这两者之间不是独立变化的,它们之间存在指数关系。

图3反映了干酪根热解过程中,表观活化能E随生烃率x的变化情况,随着生烃率的提高,表观活化能逐渐增加,说明反应进程按能障由小到大的顺序进行。当温度低、降解率小时,键能弱的基团首先降解生成油气,而键能较大的基团则需要较高温度、提供较大能量才能发生断裂。

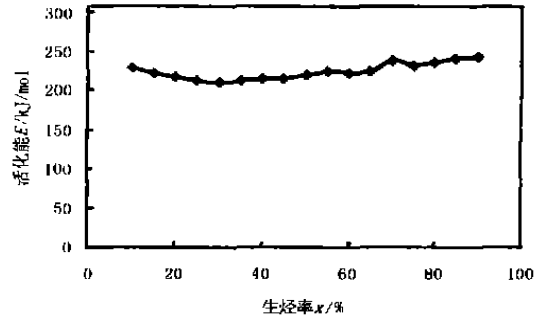


图3 爱沙尼亚干酪根 E- x 关系图

Fig. 3 Plot of E vs. x of Estonia kerogen

4 结论

在不同介质条件下,干酪根的热解生烃量不同:碳酸盐岩存在时,干酪根热解生烃量降低,表现出反催化作用;膏岩CaSO₄的存在,使干酪根的热解生烃量增加,表现出明显的催化作用;无机盐类(CaCl₂、Na₂SO₄、NaHCO₃)对干酪根热解生烃过程基本无影响。

在不同升温速率下,干酪根热解的x-T曲线并不重叠,而是随升温速率的升高向高温区逐渐推进。对不同的样品而言,在相同热解速率时,同一温度所对应的生烃率不同,与纯干酪根的生烃率相比较,生烃率越高,催化作用越显著,反之,则表现为反催化作用。

干酪根热解动力学研究表明,随生烃率x的增大,表观活化能E增大,反应速率常数k₁₂₀减小,说明反应进程按能障由小到大的顺序进行。当温度低、解率小时,键能弱的基团首先降解生成油气,而键能较大的基团则需要较高温度、提供较大能量才能发生断裂。

考察干酪根热解生烃过程中E与A之间的关系发现,二者之间不是独立变化的而是具有一定的关系,即:E与lnA之间服从直线关系(R=0.993),这对于认识烃源岩干酪根的化学结构以及建立动力学模型具有一定的意义。

参考文献(References)

- Hubbard A B, Robinson W E. U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., No. 4744, 19501
- Weikamp A W, Cutberlet L C. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.,

- 9, 1970: 31
- 3 Chen W J, Nuttall H E. 86th AICHE National Meeting, Houston, Texas, 1979, 41
- 4 李术元, 钱家麟, 等. 油页岩热解本征动力学的研究. 石油学报(石油加工), 1986, 2(2): 1~ 11 [Li Shuyuan, Qian Jialin, et al. Study on intrinsic kinetics of oil shale pyrolysis. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 1986, 2(2): 1~ 11]
- 5 杨国华, 吴肇亮, 钱家麟. 不同类型干酪根热解生烃动力学. 石油大学学报, 1990, 14(1): 19~ 25 [Yang Guohua, Wu Zhaoliang, Qian Jialin. Study on degradation kinetics of different types of kerogens. Journal of Petroleum University, 1990, 14(1): 19~ 25]
- 6 李术元, 郭绍辉, 徐红喜, 等. 烃源岩热解生烃动力学及其应用. 沉积学报, 1997, 15(2): 138~ 141 [Li Shuyuan, Guo Shaohui, Xu Hongxi, et al. Kinetics of the oil and gas generation from kerogen and its application to the Turpan-Hami Basin. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(2): 138~ 141]

Study on Characteristics and Kinetics of Catalytic Degradation from Estonia Kerogen

ZHAO Guizhu¹ LIU Luofu¹ LI Shuyuan²

1(Key Laboratory for Hydrocarbon Accumulation Mechanism, Ministry of Education; Basin and Reservoir Research Center, University of Petroleum, Beijing 102249) 2(School of Chemical Engineering, University of Petroleum, Beijing 102249)

Abstract The effects of catalysts on hydrocarbon generation from kerogen have been investigated by using simulation experiment and chemical catalysis mechanism. The simulated samples were selected from Estonia area. The catalytic action of different catalysts was studied on the product composition, hydrocarbon yield, kinetics of hydrocarbon generation. In the presence of carbonatite, the yield of generated hydrocarbon S_2 has been decreased because of the adsorption of carbonatite on pyrolysates. The insoluble salt, $CaSO_4$, as a catalyst, has enhanced kerogen degradation to increase the yield of hydrocarbon (S_2). The soluble salts including $CaCl_2$, Na_2SO_4 and $NaHCO_3$ have no effect on the hydrocarbon generation from kerogen. As the kinetics is concerned, carbonatite has a negative catalytic effect and decreases the reaction rate, but $CaSO_4$ has a positive effect and gives rise to the reaction rate. In addition, it is also found that the kinetic parameters, apparent activation energy and frequency factor, have a relationship with each other, which can be reasonably described by an exponential function.

Key words Estonia, kerogen, catalytic degradation, kinetics