

文章编号: 1000-0550(2006) 02-0282-07

# 密闭体系与开放体系模拟实验结果的比较研究及其意义

卢双舫 王 民 王跃文 徐立恒 薛海涛 李吉君

(大庆石油学院 黑龙江大庆 163318)

**摘 要** 利用广泛应用的高压釜和 Rock-Eval 热解实验技术,对松辽盆地 3 个有机质样品同时进行了密闭条件下的加水恒温热解实验和开放条件下的恒速升温热解实验。利用后一实验数据所标定得到的化学动力学模型计算了与高压釜相同实验条件下的有机质产油、产气率。结果表明,在线计量的恒速升温 Rock-Eval 实验方法由于不损失  $C_6-C_{13}$  的轻质烃组分,在计量液态油的产量方面较需要抽提、恒重的高压釜实验方法更为准确。因此为解决热模拟实验中难以计量、但对成烃评价有重要意义的  $C_6-C_{13}$  组分的计量问题提供了一条有效的途径。这可能也表明,先由实验数据建立有关的化学动力学模型,之后由它来进一步计算有机质的成烃率,不仅是可行的,而且应该更为准确。

**关键词** 模拟实验 密闭体系 开放体系 化学动力学 比较研究

**第一作者简介** 卢双舫 男 1962 年出生 教授 博士生导师 油气地质学和油气地球化学

**中图分类号** P593 **文献标识码** A

## 1 引言

作为认识成烃过程、成烃阶段、成烃机理及评价源岩生烃潜力、获取资源评价参数的重要手段,热模拟实验方法已在地球化学领域得到了相当广泛的应用。到目前为止,国内外已有许多学者用不同的实验设备(如高压釜、真空管、金管、Rock-Eval 热解仪及各种自制的加热设备),在不同的加热温度、时间和压力条件下,对各类烃源岩进行了许多模拟实验<sup>[1-10]</sup>。这些实验从开放程度上可以分为密闭体系和开放体系,按实验过程中是否有水存在可分为加水热解和干法热解,按实验加热方式可分为恒温热解和恒速升温热解。

一般来说,恒温实验更多地与密闭体系相联系,加水热解只能在密闭体系中进行。从实验结果与地质实际的相似性来看,越来越多的学者<sup>[1,2,3]</sup>推崇这种密闭条件下的加水恒温热解实验,并认为由此得到的产烃率—温度(或成熟度)关系可以以成熟度指标(如  $R_o$ )为桥梁直接应用到地质条件下。事实上,国内许多盆地模拟软件中的生烃模块就是以这类模拟实验所得的产烃率—成熟度关系为基础的。不过,这一实验及应用有两方面比较突出的问题,首先是  $C_6-C_{13}$  轻质组分的计量问题。虽然  $C_1-C_5$  的气态烃组分和  $C_{14}$  以上的烃组分可以分别通过实验后的排水集气法和抽提、恒重比较准确地计量得到,但  $C_6-C_{13}$

轻质组分目前还很难准确计量,而对演化程度较高的样品,这一部分可能占到相当大的比例。其次,由于实验条件和地质条件的明显差别所导致的实验与地质条件下镜质体演化的不平行,使实验结果能否以镜质体反射率为桥梁应用到地质条件下还很值得疑问<sup>[11]</sup>。

恒速升温实验较多的在 Rock-Eval 热解仪上进行,这种开放体系只能是干法热解。由于这一方法所需样品量少,实验相对快速、经济,产物实时、在线计量,所有烃类产物(包括  $C_6-C_{13}$  轻质组分)可以得到高精度的计量,因而被广泛应用于建立和标定有机质初次裂解成烃的化学动力学模型。由于这一方法首先将实验升华为理论,即化学动力学模型,因此其应用应该有更为可信的基础,代表了烃源岩定量评价研究的发展方向<sup>[11]</sup>。事实上,国际上许多著名的盆地模拟软件中的生烃模块都是以化学动力学模型为核心的。不过,由于这一实验难以得到产烃率与成熟度的直观关系,实验高温条件下所建立的化学动力学模型能否直接应用到较低温的地质条件下也受到一些学者的怀疑。但这一方法所建立的化学动力学模型为计算产烃率—温度关系提供了方便,从而使对比两种实验方法的结果成为可能。

那么,这两种被广泛应用的实验方法所得结果是否具有可比性?从对比中能说明什么问题?则正是本文试图探讨的问题。

## 2 样品与实验

研究所用样品取自松辽盆地中浅层和深层的主要源岩层。表 1 列出了实验所用 3 个源岩样品的基本地质地球化学资料。从表中可以看出, 杜 410 井  $K_{qn1}$  样品类型较好, 为 I 型有机质,  $K_{qn2+3}$ 、 $K_{sh}$  样稍差, 为 II 型有机质。各样成熟度低, 1、2 号样品有机碳含量较高, 适宜用于热解生烃实验。

表 1 模拟实验所用松辽盆地泥岩样品的基本地质地球化学资料

Table 1 The basic geological and geochemical data of mudstone samples from Songliao Basin

样品序号	1	2	3
岩性	灰黑色泥岩	灰黑色泥岩	黑色泥岩
井号	杜 410	盛 1	梅参 1
埋深	1220.0	516.5	1115.5
层位	$K_{qn2+3}$	$K_{qn1}$	$K_{sh}$
有机碳 TOC %	5.376	2.226	0.356
最高热解温度 $T_{max}$ (°C)	435	440	438
类型指数 ( $S_2/S_3$ )	19.30	17.02	2.89
氢指数 $HII$ (mg/gTOC)	490.30	1089.22	385.11
氧指数 $OII$ (mg/gTOC)	19.38	69.86	133.43
烃指数 $S_1/TOC I$ (mg/g TOC)	8.56	8.85	9.55
$R_o$ (%)	0.5	0.41	0.52

上述样品同时进行了高压釜密闭条件下的加水恒温加热模拟实验和开放体系的 Rock-Eval 恒速升温模拟实验, 具体实验条件如下:

(1) 高压釜密闭条件下的热模拟实验: 称样 100g 加水 10ml 分别在 250°C、300°C、330°C、360°C、390°C、470°C、550°C 的温度下, 恒温 48h 之后, 对气、液、固产物分别进行计量、分析 (深层  $K_{sh}$  样品在 250~550°C, 每 50°C 一个实验点的等温间隔的条件下加热)。

(2) Rock-Eval 恒速升温、开放体系的模拟实验: 在 1Q 2Q 3Q 4Q 50°C/min 的升温速率条件下, 将样品从 200°C 加热到 600°C, 实时记录产物量与加热时间的关系, 即可得产烃率—温度关系。

为了分别标定有机质成油、成气的动力学参数, 本文还进行了如下的实验: 在与上述实验相同的加温范围和升温速率条件下分温度段 (30°C) 收集热解产物并进行热解—气相色谱分析, 从气相色谱图上定出各温度段气态烃 ( $C_1-C_5$ ) 和液态烃 ( $C_{6+}$ ) 组分的相对含量, 结合前一实验结果, 即可将产烃率 (油+气)—温度关系转化为产油率—温度和产气率—温度关系 (图 1 以盛 1 井  $K_{qn1}$  和梅参 1 井  $K_{sh}$  样品为例), 供分别标定各样成油、成气的化学动力学模型之用。

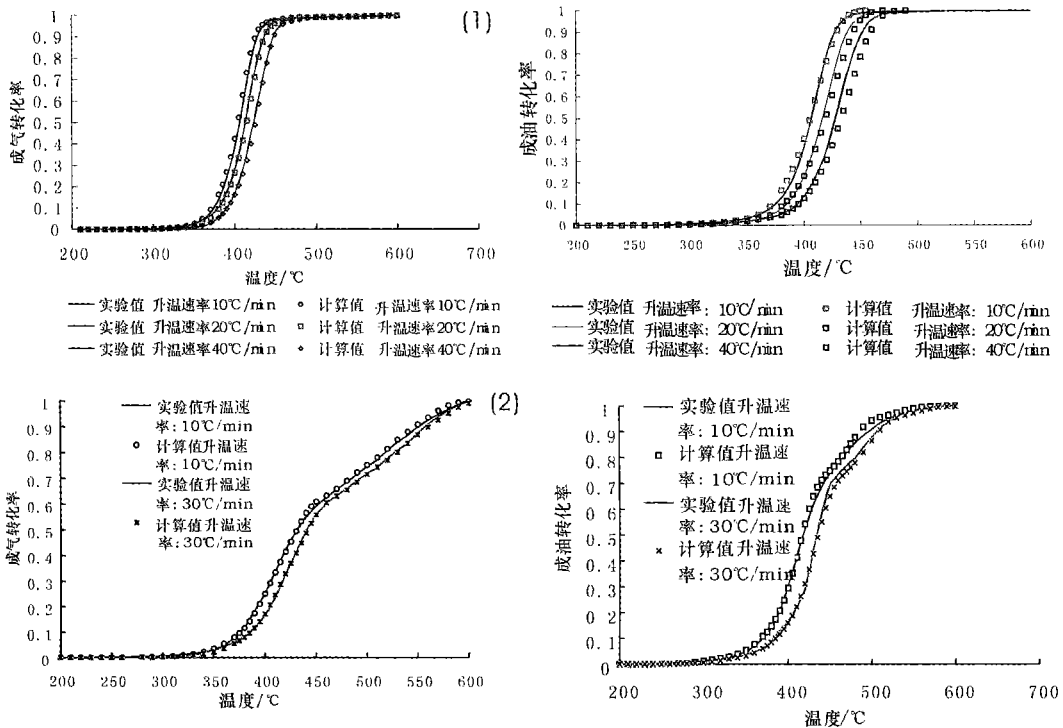


图 1 Rock-Eval 开放体系的恒速升温模拟实验的产烃率与温度及升温速率的关系  
(1) 盛 1 井  $K_{qn1}$  有机质和 (2) 梅参 1 井  $K_{sh}$  有机质

Fig 1 Hydrocarbon generation ratio vs. pyrolysis temperature and heating rate in open system of Rock-Eval

### 3 结果与讨论

#### 3.1 高压釜密闭体系加水恒温热解实验

图 2 中绘出了各样在高压釜加热模拟实验中所得到的烃气、油产率与温度的关系。从图中可以看出, 这些样品的成气较成油晚, 样品一般在实验温度达到 300°C (相应的镜质体反射率  $R_o$  约为 1.06%) 之后才开始大量生气, 产气量总体上随实验温度 (成熟度) 的升高而增大, 而生油高峰则在 300°C ( $R_o$  约为 1.06%)。对  $Kqn_{2+3}$ 、 $Kqn_{1k}$ 、 $Ksh$  样品, 最大产气量分别约为 441.36 mg/gC、585.46 mg/gC 和 369.68 mg/gC (为后面对比的需要, 已将产气量转换为质量), 最大产油量分别约为 151.90 mg/gC、402.47 mg/gC 和 53.66 mg/gC。

#### 3.2 Rock-Eval 开放体系恒速升温热解实验及化学动力学研究

图 1 以盛 1 井  $Kqn_1$  和梅参 1 井  $Ksh$  样品为例示出了其有机质成气、成油率与实验温度和升温速率的关系。从中可以看出, 随着温度的升高, 成烃转化率逐渐增大, 并且升温速率越低, 在相同的温度点成烃转化率越高, 这反映了时间对成烃的影响。 $Kqn_{1k}$ 、 $Kqn_{2+3}$  样品的成烃率曲线随温度的变化较陡, 这一般意味着有机质成烃的活化能分布将比较集中。

由于由恒速升温实验难以得到实验温度与样品成熟度 ( $R_o$ ) 之间的关系, 所得产烃率 - 温度关系难以被直接应用到地质条件下, 往往需要先建立化学动力学模型。因此选择、建立并标定有机质成油、成气的化学动力学模型, 是这一方法的关键和难点所在。

##### 3.2.1 化学动力学模型及其标定

大量的研究已经证明<sup>[11, 12]</sup>, 在目前提出的各种描述有机质成烃反应的化学动力学模型中, 有限个平行一级反应模型具有比较广泛的适用性和实用性。因此, 本文选用它来描述研究样品的成油、成气过程。这样, 不难推得<sup>[11]</sup>描述有机质成油反应的化学动力学模型为:

$$XO = \sum_{i=1}^{NO} XO_i = \sum_{i=1}^{NO} (XO_{i0} (1 - \exp(-\int_{T_0}^T \frac{AO_i}{D} \cdot \exp(-\frac{EO_i}{RT}) DT))) \quad (1)$$

式中,  $NO$  为平行反应的数目,  $EO_i$ 、 $AO_i$ 、 $XO_{i0}$  ( $i=1, 2, \dots, NO$ ) 分别为每个反应的活化能、指前因子和对应每一个反应的干酪根的生油潜量;  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度,  $D$  为升温速率 ( $dT/dt=D$ );  $XO_i$  为

第  $i$  个反应的生油量,  $XO$  为  $NO$  个平行反应的中的总生油量。有机质成气反应的化学动力学模型与式 (1) 相近, 只不过需将式中的副标由  $O$  (表油) 改为  $G$  (表示气)。

模型的标定, 即 (1) 式中的成烃动力学参数  $EO_i$ 、 $AO_i$ 、 $XO_{i0}$  的求取, 是这一方法的关键所在。具体标定的原理及方法可参见笔者过去的报道<sup>[11]</sup>。

##### 3.2.2 化学动力学模型标定结果及初步分析

图 3 绘出了标定所得 3 个源岩样品中有机质成油、成气的化学动力学参数 (活化能分布)。从中可以看出, 有机质成油反应的加权平均活化能一般低于其成气反应, 并且, 成油反应活化能较为集中, 这意味着干酪根成油门限及大量成烃阶段将较成气早一些, 并且成油窗较成气范围窄。与油成气的活化能分布相比<sup>[13, 14]</sup>, 各样中有机质成油、成气的活化能均低于油成气的活化能, 这意味着油成气的门限将更深, 大量油裂解成气的阶段将更晚。这些推论均与后面的应用结果相符。

上述所得的成油、成气的化学动力学模型 (参数) 可以用于描述有机质初次裂解成油、成气过程, 评价过程中所需的描述液态油进一步二次裂解成气的化学动力学模型, 利用我们以前的研究成果<sup>[13, 14]</sup>。

图 1 还绘出了由上述模型计算的不同升温速率、不同温度下的理论成烃 (油、气) 转化率, 与实验成烃转化率对比表明, 二者之间有良好的吻合性。这初步显示了本文所选用模型的可行性和所标定模型的精度。

##### 3.3 两种模拟实验方法所得结果的对比及其意义

虽然密闭体系和开放体系两种模拟实验方法所得的结果难以直接对比, 但由开放体系所建立和标定的化学动力学模型提供了计算与密闭体系相同的实验条件下所得油气产率的可能, 从而使比较两种实验结果成为可能 (图 2)。

从图中可以看出, 密闭体系的产气量一般等于或小于化学动力学模型的计算值, 这可能与这里比较的是两者的气体质量有关: 密闭体系实验中,  $C_{2+}$  烃气裂解成  $C_1$  气体比较充分, 因而质量较小 (开放体系中虽然考虑了油的二次裂解成气, 但有机质的初次裂解所成气中有部分  $C_{2+}$  烃气); 就产油量来说, 在较低温的实验条件下, 两种方法所得结果比较相近, 高压釜实验所得产油率甚至更高, 这可能与此时重质产物较多, 在 PY-GC 分析时未能以产物的形式被检测到。但超过 300°C 后, 由开放体系建立化学动力学模型后

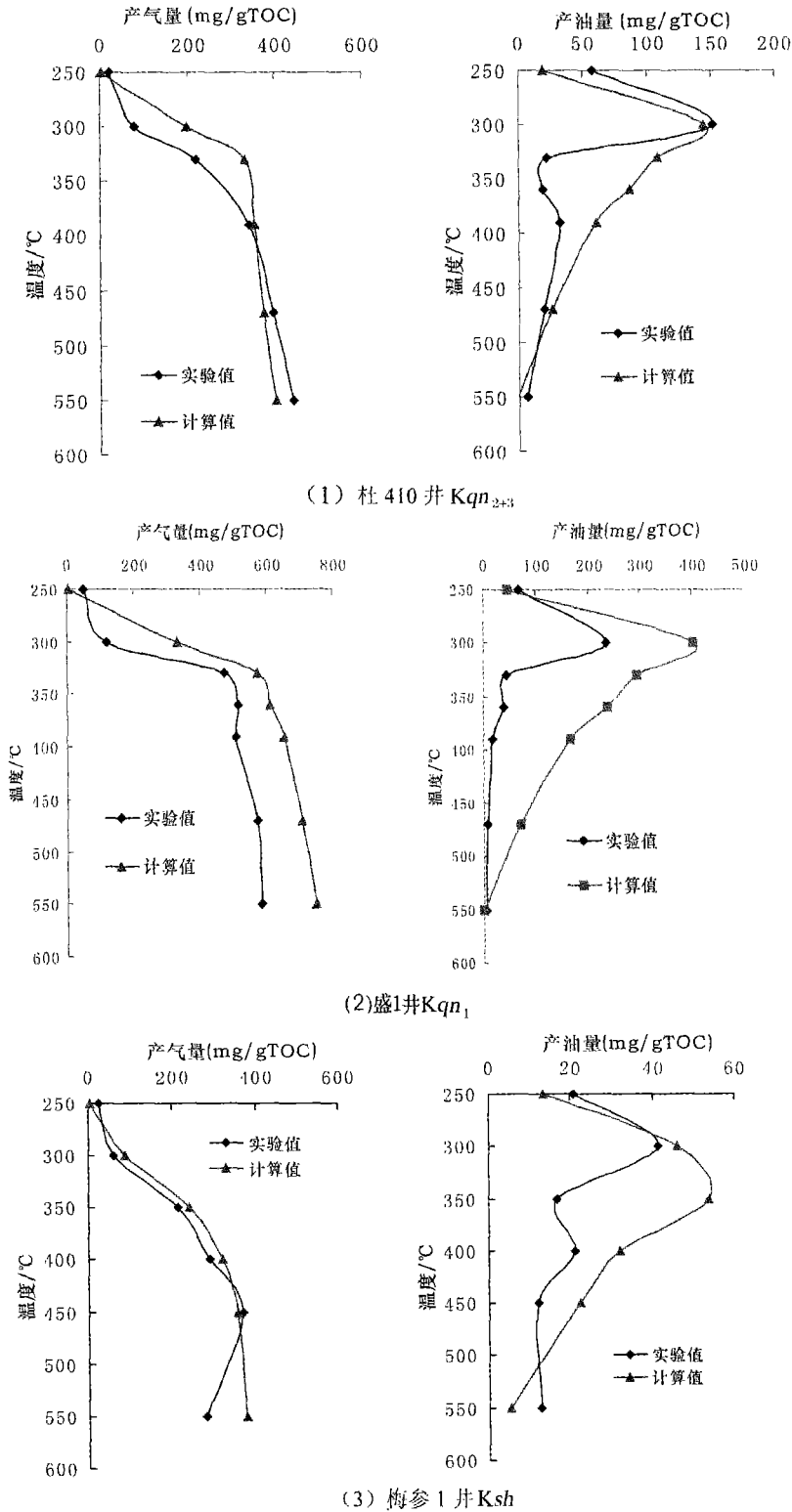


图 2 两种实验方法所得结果的对比

(图中实验值为高压釜密闭加水实验所得结果, 计算值为由开放体系实验建立化学动力学模型后再计算的与高压釜实验相同条件下的结果)

Fig 2 Comparison of simulation results from the closed and open experimental systems

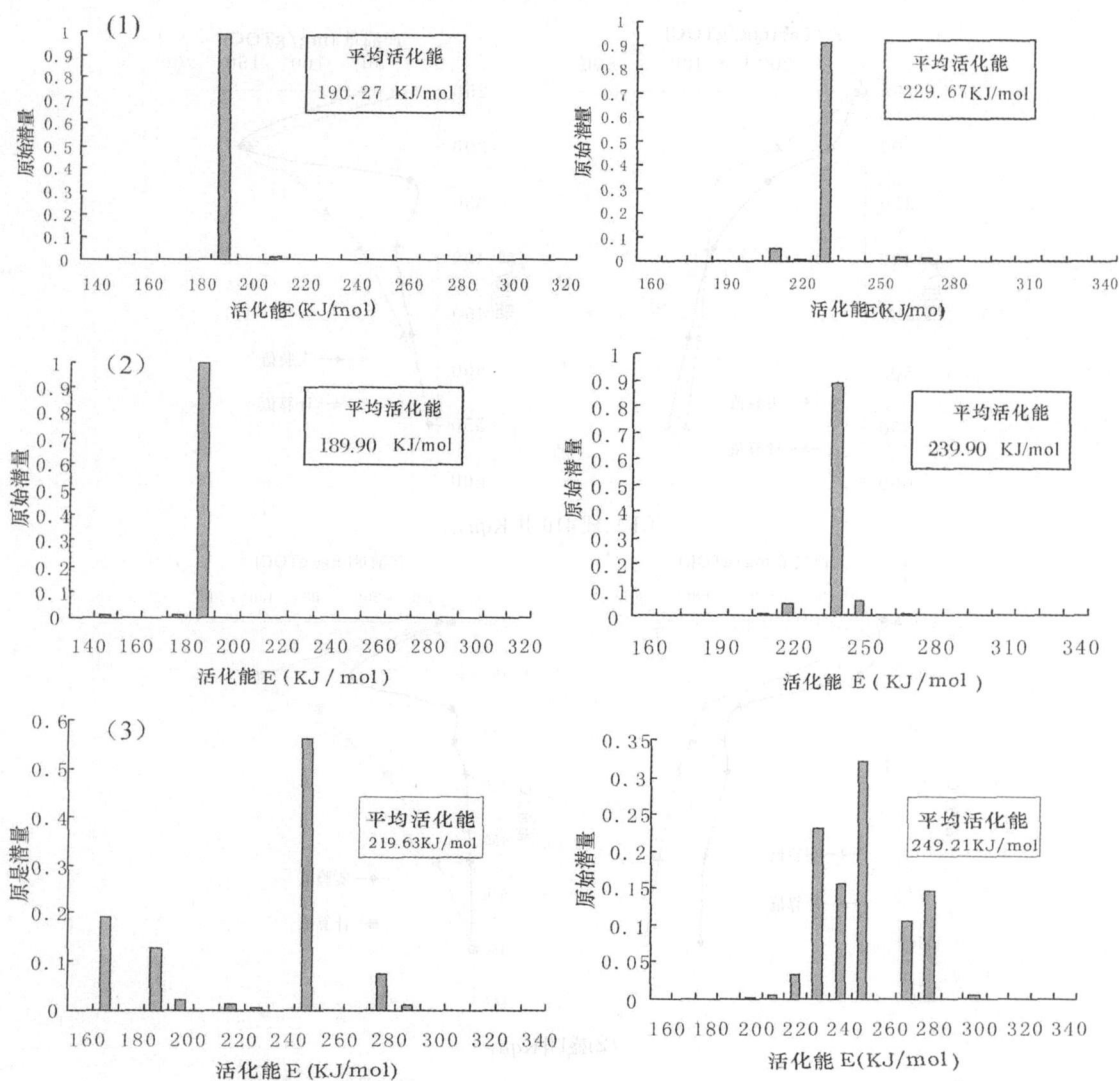


图 3 研究样品成油(左)、成气(右)的活化能分布  
(1)杜 410 井  $Kqm_{2+3}$ , (2)盛 1 井  $Kqn_1$ , (3)梅参 1 井  $Ksh$

Fig 3 A ctivation energy distribution of O.M to oil and to gas for samples studied

计算的产油率明显高于高压釜实验值。显然,这与此时液态产物中,含有大量的  $C_6-C_{13}$  轻质组分,高压釜实验后的抽提、恒重过程难以对此计量有关,而在线计量的恒速升温 Rock-Eval 实验方法由于不损失  $C_6-C_{13}$  的轻质烃组分,因此,在计量液态油的产量方面较需要抽提、恒重的经典实验方法更为准确。看来,这为解决热模拟实验中难以计量、但对成烃评价由重要意义的  $C_6-C_{13}$  组分的计量问题提供了一条有效的途经。

同时,上述模型在松辽盆地的地史和热史条件下的应用(图 4)表明,区内有机质开始明显成油的深度(成油门限)约为 1 200 m。这与前人<sup>[15]</sup>由地质综合分析所得到的该区生油门限相近。同时,从图中还可

以看出,研究区主要的成油深度范围介于 1 200~2 000 m 之间,有机质直接成气的门限深度约为 1 500 m,有机质成油后二次裂解成气的深度约为 1 600 m;主要成气区间从 1 500 m 到 3 700 m 以上。可见,上述对比及初步应用均表明,先由实验数据建立有关的化学动力学模型,之后由它来进一步计算有机质的成烃率,不仅是可行的,而且应该更为准确。

#### 4 结语

对不同源岩样品在高压釜中和在 Rock-Eval 热解仪上实验结果的对比评价表明,在线计量的恒速升温 Rock-Eval 实验方法由于不损失  $C_6-C_{13}$  的轻质烃组分,因此,在计量液态油的产量方面较需要抽提、恒

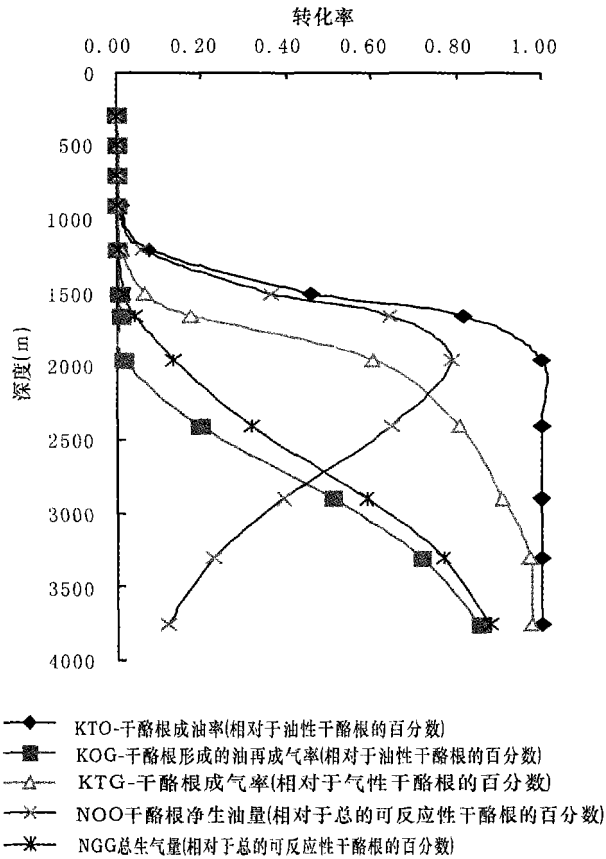


图 4 由化学动力学模型计算的松辽盆地有机质成烃转化率与埋深的关系

Fig. 4 Relationship between hydrocarbon generation ratio of O. M. calculated from the chemical kinetics model and depth in Songliao Basin

重的高压釜实验方法更为准确。从而为解决热模拟实验中难以计量、但对成烃评价由重要意义的  $C_6-C_{13}$  组分的评价问题提供了一条有效的途径。同时也可避免高压釜实验中可能会遇到的漏气问题对产气率计量精度的影响。这可能也表明, 先由实验数据建立有关的化学动力学模型, 之后由它来进一步计算有机质的成烃率, 不仅是可行的, 而且应该更为准确。

### 参考文献 (References)

- Lewan M D and Williams IA. Evaluation of petroleum generation from resins by hydrous pyrolysis. AAPG Bulletin, 1987, 7(2): 207~214
- 张大江, 姚焕新, 王培荣, 等. 褐煤中干酪根、腐殖酸、抽提物对成油的作用和贡献. 见: 黄第藩, 秦匡宗, 王铁冠, 等. 煤成油的形成和成烃机理. 北京: 石油工业出版社, 1995. 1~32 [Zhang Dajiang Yao Huanxin Wang Peirong et al. The effect and contribution of kerogen, humic acid and extractive from lignite to oil generation. In

Huang D ifan, Q in Kuangzong, Wang Tieguan, et al. eds. Formation and Mechanism of Oil from Coal. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995. 1~32.]

- 秦匡宗, 石卫, 郭绍辉. 煤在水介质下热压模拟的实验研究. 见: 黄第藩, 秦匡宗, 王铁冠, 等. 煤成油的形成和成烃机理. 北京: 石油工业出版社, 1995. 55~82 [Q in Kuangzong, Shi Wei, Guo Shaohui. Thermal pressure simulation experiment study on coal under water medium. In: Huang D ifan, Q in Kuangzong, Wang Tieguan, et al. eds. Formation and Mechanism of Oil from Coal. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995. 55~82.]
- Takeda N, Sato S and Machihara T. Study of petroleum generation by compaction pyrolysis- I: construction of a novel pyrolysis system with compaction and expulsion of pyrolyzate from source rock. Organic Geochemistry, 1990, 16(1~3): 143~153
- Bumhan A K, Braun R L. Development of a detailed model of petroleum formation, destruction and expulsion from lacustrine and marine source rocks. Organic Geochemistry, 1990, 13(4~6): 839~846
- Tang Y, Perry JK, Schoell M. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64: 2673~2687
- Cramer B, Eckhard F, Peter G. Reaction kinetics of stable carbon isotopes in natural gas- insights from dry, open system pyrolysis experiments. Energy & Fuels, 2001, 15: 517~532
- 高刚, 黄志龙. 碳酸盐岩油气生成模拟方法. 北京: 石油工业出版社, 2000. 1~103 [Gao Gang, Huang Zhibing. The Simulation Method of Oil Gas Generation from Carbonate. Beijing: Petroleum Industry Press, 2000. 1~103.]
- 卢双舫, 赵锡斌, 黄第藩, 等. 煤成烃的生成和运移的模拟实验研究: I 气态和液态产物特征及其演化. 石油实验地质, 1994, 16(3): 290~302 [Lu Shuangfang, Zhao Xibin, Huang D ifan et al. Modeling experiments on the generation and migration of coal-derived hydrocarbons. I: the characteristics of gaseous and liquid hydrocarbon products and their evolutions. Experimental Petroleum Geology, 1994, 16(3): 290~302.]
- 谢增业, 蒋助生, 张英, 等. 全岩热模拟新方法及其在气源岩评价中的应用. 沉积学报, 2002, 20(3): 510~514 [Xie Zhenye, Jiang Zhusheng, Zhang Ying. Novel method of whole rock pyrolysis and application to the evaluation of source rock. Acta Sedimentologica Sinica, 2002, 20(3): 510~514.]
- 卢双舫. 有机质成烃动力学理论及其应用. 北京: 石油工业出版社, 1996. 54~129 [Lu Shuangfang. Chemical Kinetic Theory of Hydrocarbon Generation and Its Application. Beijing: Petroleum Industry Press, 1996. 54~129.]
- Ungerer P. State of the art of research in kinetic modeling of oil formation and expulsion. Organic Geochemistry, 1990, 16(1~3): 1~25
- 卢双舫, 付晓泰, 王振平, 等. 油成气的动力学模型及其标定. 天然气工业, 1996, 16(6): 6~9 [Lu Shuangfang, Fu Xiaotai, Wang Zhenping et al. Kinetic model of oil-formed gas and its calibration. Natural Gas Industry, 1996, 16(6): 6~9.]
- 卢双舫, 付晓泰, 陈昕, 等. 原油族组分成气的化学动力学模型及其标定. 地质学报, 1997, 71(4): 365~373 [Lu Shuangfang, Fu

Xi otai Chen Xin. Chem ical kinetic models of generation of gas by various groups in crude oil and their calibration. Acta Geologica Sinica 1997, 71 (4): 365~ 373]

15 高瑞琪, 郭庆福, 刘耀光. 松辽盆地陆相油气生成运移和聚集. 哈

尔滨: 黑龙江科技出版社, 1984 1~ 96[ Gao Ruiqi Guo Qingfu Liu Yaoguang The generation, migration and accumulation of Continental oil-gas in Songliao basin Habin Heilongjiang Technology Press 1984 1~ 96 ]

## Comparison of Simulation Results from the Closed and Open Experimental Systems and Its Significance

LU Shuang-fang WANG Min WANG Yao-wen XU Li-heng  
XUE Hai-tao LI Ji-jun

(Daqing Petroleum Institute Daqing Heilongjiang 163318)

**Abstract** Four organic samples in Songliao basin are simultaneously tested in the closed-system of autoclave isothermal hydrous pyrolysis experiment and open-system of Rock-Eval constant heating rate pyrolysis experiment separately. Based on the latter experimental data, the chemical kinetic models are calibrated and then the generation rates of oil and gas under the same conditions as the former autoclave experiment are calculated from the models calibrated. The results show that it is more accurate to measure the liquid oil product by the on-line measurement of Rock-Eval than the autoclave experiment that needs extraction and a constant weight because of no light hydrocarbons ( $C_6-C_{13}$ ) missing in the constant heating rate experiment and clearly it provides an effective way to measure the light hydrocarbons ( $C_6-C_{13}$ ) that are difficult to measure in the thermal simulation experiment but significant to evaluate the amount of hydrocarbon generation. Simultaneously, this method can avoid gas leakage influencing gas generation rate accuracy in the autoclave experiment. It is possibly indicated that it is not only feasible to use the chemical kinetic model calibrated by the experiment data to calculate the hydrocarbon generation rate, but also more accurate.

**Key words** simulation experiment, closed-system, open-system, chemical kinetics