

文章编号: 1000-0550(2008) 03-0525-06

# 东营凹陷民丰地区天然气生成机理 与化学动力学研究<sup>①</sup>

王秀红<sup>1</sup> 金强<sup>2</sup> 胡晓庆<sup>3</sup> 陈涛<sup>2</sup> 宋国奇<sup>4</sup>  
王力<sup>2</sup> 王娟<sup>2</sup> 林腊梅<sup>2</sup> 陈志伟<sup>5</sup>

(1. 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司地质科学研究所 山东东营 257015; 2 中国石油大学(华东) 山东东营 257061;  
3. 中国海洋石油研究中心 北京 100027; 4 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司 山东东营 257015;  
5 胜利油田西南石油工程管理中心试气工程部 四川达州 636154)

**摘要** 民丰地区天然气存在源岩热解和原油裂解成因的争议。本文采用高压釜封闭体系对该区烃源岩和原油样品分别进行了热模拟实验,从烃类气体生成过程、气态烃与部分单体烃生成动力学特征讨论了二者的生气机理,认为原油裂解比源岩热解生气活化能高 30~40 kJ/mol 原油比源岩生气需要更高的热力学条件。模拟实验证实,成熟阶段源岩热解气与原油裂解气相比,以环烷烃和芳烃相对含量低为特征,与民丰地区产出的天然气组成更接近,据此认为该区天然气主要为源岩热解成因。

**关键词** 烃源岩热解气 原油裂解气 热模拟实验 生烃动力学 生气机理

**第一作者简介** 王秀红 女 1981 年生 硕士 油藏地球化学 E-mail: dzywxl@sbf.com

**中图分类号** P599 **文献标识码** A

民丰地区埋深超过 4 200 m 的沙四段砂砾岩产出高产天然气和轻质油,成为胜利油田近年来重要的勘探突破,其周围发育沙四段盐湖相烃源岩达到了较高的成熟阶段。但就该区天然气是原油高温裂解成因还是烃源岩高成熟的产物存在争议,不同的天然气成因机制可能影响着进一步勘探的思路。前人用热模拟实验手段再现原油裂解气和源岩热解气生成过程<sup>[1,2]</sup>,主要考察了原油族组成对原油裂解生气的动力学影响<sup>[3,4]</sup>,或者考察压力、矿物质等外界因素对源岩生气过程的影响等<sup>[5-7]</sup>,对生气过程中单体烃生成动力学研究较少,有时影响了对天然气生成机理的认识。因此,本文通过开展烃源岩和原油的生气热模拟实验,讨论了单体烃的生成动力学特征,揭示源岩和原油的生气机理,并且用于民丰地区天然气成因的解释,为天然气勘探提供了理论依据。

## 1 热模拟实验及生烃动力学分析

### 1.1 样品

烃源岩样品为采自汶东地区 ZK16 井 412 m 的大汶口组盐湖相未熟油页岩,层位与本区沙四段相对应,为了模拟民丰地区的盐湖环境,加入了丰深 2 井 4 298.65 m 的盐岩,二者比例为 1:1。原油样品为采自东营凹陷王斜 131 井的低熟原油,二者的基本地球化学特征见表 1、表 2。

### 1.2 实验装置及流程

实验装置主要由高温高压油气成因热模拟系统

表 1 岩样基本地球化学参数表

井号	深度 /m	层位	TOC /%	$T_{max}$	$S_1$	$S_2$
ZK16	412	大汶口组	2.79	391	2.35	17.80

表 2 油样基本地球化学参数表

Table 2 Basic geochemical parameters of the oil sample

井号	深度 /m	层位	密度 /( $g/cm^3$ )	族组成百分含量 /%			
				饱和烃	芳烃	非烃	沥青质
王斜 131	2467.3~2495.8	Es <sub>4</sub>	0.832	58.02	11.36	9.63	5.43

①国家自然科学基金项目(批准号: 40572084, 40272061)资助。

收稿日期: 2007-06-23 收修改稿日期: 2007-08-22

(图 1)和气相色谱系统两部分组成。本套装置采用静密封和石墨垫双重密封,密封良好,其可承受的最高温度可达 800℃,最大压力为 100 MPa 气体收集采用排饱和食盐水取气法。

**源岩热解实验流程:**将样品粉碎至 80 目,进行超声抽提去除可溶有机质、晾干后称 8 g 装入釜内,同时加入 25% 的蒸馏水,密封后抽真空,充入 0.1 MPa 的  $N_2$ 。加热到 200℃ 后分别采用 40℃/h 和 180℃/h 的升温速率程序升温,达到预设温度点 (350~600℃) 提釜,冷却后利用排水取气法定量收集气态产物,利用色谱分析气体组成 (包括非烃类  $CO_2$ ), 抽提残渣得到液态产物。

**原油裂解实验流程:**将 (0.5~1 g) 油样装入玻璃管并放入釜体底部,密封、抽真空,充入 0.1 MPa 的  $N_2$  加热至 200℃ 后分别以 20℃/h 和 80℃/h 的升温速率程序控温,达到预设温度点 (400~600℃) 提釜,定量收集产物。

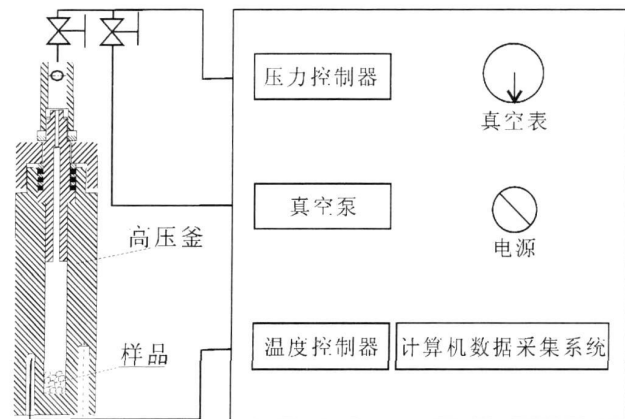


图 1 油气成因热模拟装置示意图

Fig 1 Schematic drawing of the petroleum generation simulating experiment

### 1.3 产物定量与生烃动力学参数计算

#### 1.3.1 产物定量

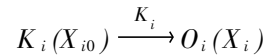
热解液态产物的定量相对简单,抽提残渣溶剂挥发后称量即可。针对气态产物中各单组分的定量,首先利用排水取气法得到各温度点总的产气率 (产气量/样品量),利用色谱对气态烃组分进行分析,将烃类和非烃类组分的峰面积乘以各自的质量校正因子后,以甲烷为桥梁进行归一化处理,即可得到不同温度下各单组分的体积百分数随温度的变化数据,再乘以总的产气率即可得到产率-温度数据。

#### 1.3.2 生烃动力学参数的计算

油气生成过程研究表明,平行一级反应模型更接

近地下有机质生烃过程,反映其动力学本质比较客观,对实验数据的拟合计算比较合理<sup>[8-10]</sup>。

设某一产物由  $N$  个平行反应生成,每个反应的活化能为  $E_i$ , 频率因子为  $A_i$ , 分布频率为  $X_{i0}$ ,  $i=1, 2, \dots, N$ , 即:



由化学反应速率方程和阿仑尼乌斯公式则可以得出:

$$\frac{dX_i}{dt} = K_i(X_{i0} - X_i) \quad (1)$$

$$K_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (2)$$

$K_i$  为第  $i$  个反应的反应速率常数,  $T$  为绝对温度, 设升温速率为  $D = dT/dt$ 。由 (1) ~ (2) 式可得:

$$\frac{dX_i}{X_{i0} - X_i} = \frac{A_i}{D} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) dT \quad (3)$$

从  $T_0 \rightarrow T$  积分并求和, 则  $N$  个平行反应的总生成量为:

$$X = \sum_{i=1}^N X_i = \sum_{i=1}^N (X_{i0} (1 - \exp(-\int_{T_0}^T \frac{A_i}{D} \cdot \exp(-\frac{E_i}{RT}) dT))) \quad (4)$$

在某一升温速率  $l$  条件下, 达到某温度  $j$  时产率为  $X_{lj}$ , 相同条件下, 由式 (4) 计算的产率为  $X_j$ 。如果存在一组  $E_i, A_i, X_{i0}$  使  $X_{lj} - X_j$  为一极小值, 就是所求的解。

本文在具体优化时应用了遗传算法<sup>[11]</sup>, 即利用 MATLAB 编程给出用二进制表示的总数为的群体, 群体中每个个体  $X$  都是待优化问题的解。通过反复遗传操作 (复制、交换和变异) 找到最佳个体  $X_j$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 源岩热解气和原油裂解气产率及其组成特征

两个升温速率下源岩热解气和原油裂解气中部分单体烃的产率数据见表 2 表 3。

### 2.2 源岩热解气与原油裂解气生成的化学动力学特征及其生成机理

本文对热解气态产物中具有代表性的环烷烃、芳烃、甲烷和总气态烃 (各单组分都进行了动力学分析 (包括通常含量最高的饱和烃) 但由于篇幅有限只选取几个典型, 其它会在以后的文章中体现) 的生成过程进行了动力学分析 (动力学参数见图 2), 进而分析了气态烃的生成机理。

(1) 源岩热解和原油裂解生成甲烷的活化能都

呈单峰分布,前者主要分布在 160~ 340 kJ/mol(众数为 230 kJ/mol),后者主要分布在 220~ 320 kJ/mol之间(众数为 260 kJ/mol),二者众数相差 30~ 40 kJ/mol,后者活化能分布范围较窄(图 2a)。因此甲烷在源岩热解过程中更容易生成。并且在源岩热解过程中,甲烷的生成有多种途径,包括长链烃甲基侧链的脱落、长链烃的断裂、C<sub>2</sub>~ C<sub>5</sub>的晚期裂解、芳环脱甲

基、稠环缩聚等多种反应。从产率特征上来看,甲烷主要来自 500℃以后长链烃的断裂、芳环脱甲基、稠环缩聚等反应(图 3左)。在原油裂解过程中,当温度低于 550℃时,以长链脂肪烃的断裂为主,由于中间的 C—C 键的键能小于两端的 C—C 键,因此以生成 C<sub>2</sub>~ C<sub>5</sub>为主,甲烷很少;当温度高于 550℃时,C<sub>2</sub>~ C<sub>5</sub>大量裂解生成甲烷(图 3右)。

表 3 源岩热解气的部分单体烃产率数据表 (m l/gTOC)

Table 3 Productivities of single component in gas from the pyrolysis of source rock

升温速率 40℃/h					升温速率 180℃/h				
T/℃	总气态烃	甲烷	环己烷	苯	T/℃	总气态烃	甲烷	环己烷	苯
400	0.89	15.28	0.007	0.007	450	0.22	0.93	0.0003	0.0015
500	4.73	76.33	0.068	0.126	500	1.09	2.41	0.0017	0.0055
550	8.33	164.77	0.069	0.151	550	3	10.65	0.032	0.031
600	12.02	93.6	0.014	0.685	600	4.95	24.17	0.017	0.056
650	12.8	360.28	0.009	0.893	650	5.49	60.54	0.001	0.255

表 4 原油裂解气的部分单体烃产率数据表 (m l/g油)

Table 4 Productivities of single component in oil cracking gas

升温速率 20℃/h					升温速率 80℃/h				
T/℃	总气态烃	甲烷	环己烷	苯	T/℃	总气态烃	甲烷	环己烷	苯
400	36	8.85	0.023	0.004	450	27	7.24	0.009	0.006
450	267	86.46	0.102	0.144	500	251	66.2	0.088	0.05
500	467	237.81	0.019	0.29	520	328	204	0.038	0.18
550	550	361.37	0.018	0.78	550	420	300	0.02	0.5
600	606	454.37	0.026	1.123	600	549	378	0.013	0.84

表 3 表 4 数据仅用于求取动力学参数,摘要中的“原油裂解气与源岩热解气轻烃组成特征差异在下文中三角图中得以体现,由于篇幅关系,没列相关的数据表。

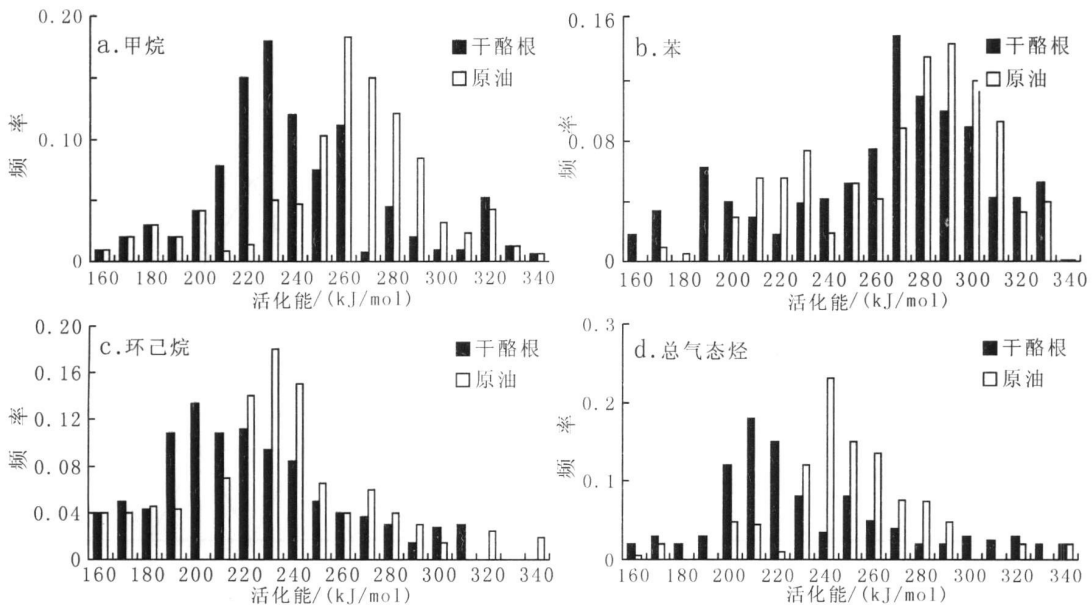


图 2 源岩热解和原油裂解生成部分气态烃的活化能分布

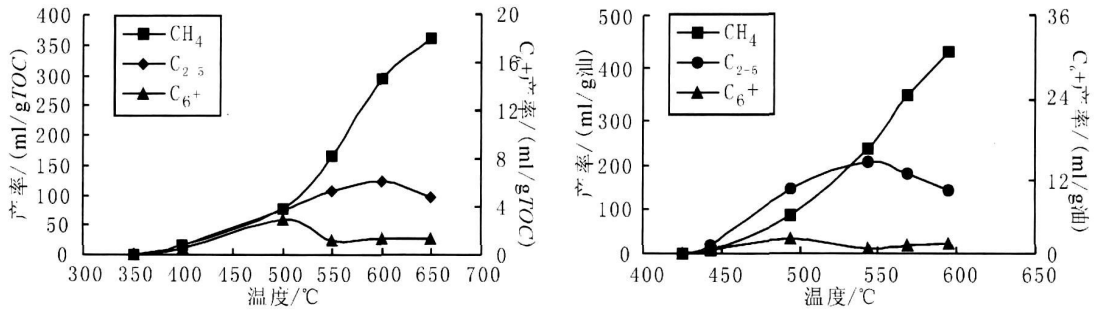


图 3 源岩热解气(左)和原油裂解气(右)甲烷等组分产率

Fig 3 Productivities of methane in gas generated from source rocks and oil

(2) 源岩热解生成苯的活化能呈双峰分布, 前一个峰位于 160~ 220 kJ/mol 之间(众数为 190 kJ/mol), 后一个峰主要分布在 220~ 330 kJ/mol(众数为 270~ 280 kJ/mol), 从二者的分布频率看后者占主导(图 2b), 并且从 C<sub>6</sub>轻烃组成演化特征也可以看出, 当温度低于 550 °C 时, 苯的含量小于 25%, 当温度高于 550 °C 苯含量开始迅速增加(图 4a)。上述特征说明源岩热解气中苯的生成过程主要有两类反应, 一个是高分子周边交联度低的芳环在低温阶段脱落, 另一个是高温阶段环烷烃和长链烃芳构化、甲苯脱甲基等反应, 以后者为主; 原油裂解生成苯的活化能也呈双峰分布, 前一个峰位于 200~ 240 kJ/mol 之间(众数为 230 kJ/mol), 后一个峰在 240~ 330 kJ/mol(众数为 280~ 290 kJ/mol)(图 2b), 也以后一个峰为主, 并且都比源岩热解要高, 表明主要来源于环烷烃和长链烃向芳烃转化、甲苯甲基侧链脱落等反应, 少量来自烯烃加成芳构化反应(图 4b)。

(3) 源岩热解生成环己烷的活化能分布于 160~ 310 kJ/mol(众数为 200 kJ/mol), 原油裂解生成环

己烷的活化能分布在 160~ 320 kJ/mol(众数为 230 kJ/mol), 二者都偏正态分布, 主要集中于低活化能区, 众数差值为 30 kJ/mol 表明两类母质生成环烷烃较早, 且源岩热解比原油裂解相对容易(图 2c)。从 C<sub>6</sub>轻烃组成演化特征可见源岩热解气中环烷烃生成于 550 °C 之前(图 4a), 主要来自干酪根边缘脂环的脱落、烯烃之间环化加氢等反应, 原油裂解气中环烷烃生成阶段为 500 °C 之前(图 4b), 主要来自链烃脱氢环化、烯烃加成反应。

(4) 源岩热解和原油裂解生成总气态烃的活化能都呈正态分布, 前者主要分布在 160~ 340 kJ/mol 之间(众数为 210 kJ/mol), 后者位于 200~ 290 kJ/mol 之间(众数为 240 kJ/mol), 二者众数相差 30 kJ/mol(图 2d)。从总气态烃产率特征也可以看出: 源岩热解生气的温度为 350 °C, 生气速率最高的温度为 450~ 550 °C, 而原油裂解生气的温度为 430 °C 左右, 生气速率最高的温度为 500~ 600 °C, 表明原油裂解比源岩热解需要更高的动力学条件(图 5左、右)。

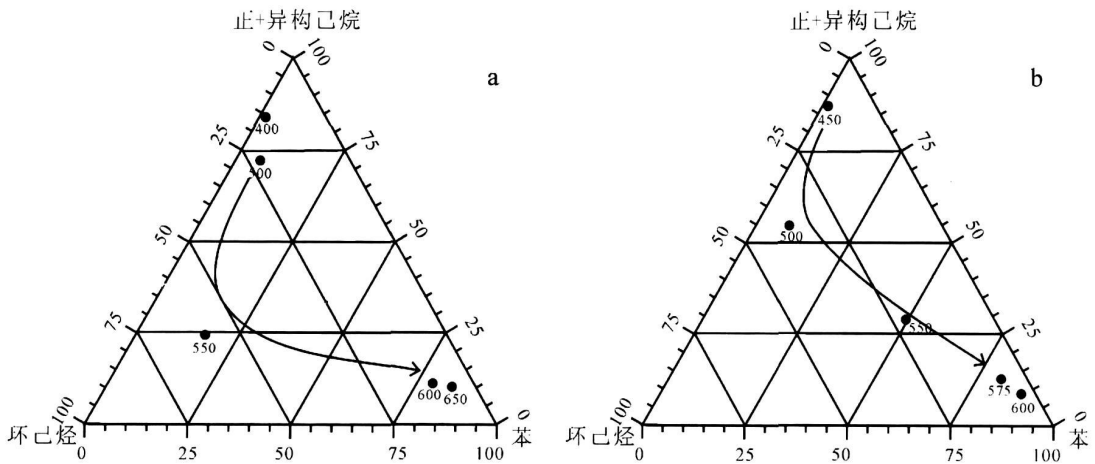


图 4 源岩热解气(a)和原油裂解气(b)C<sub>6</sub>轻烃组成演化特征

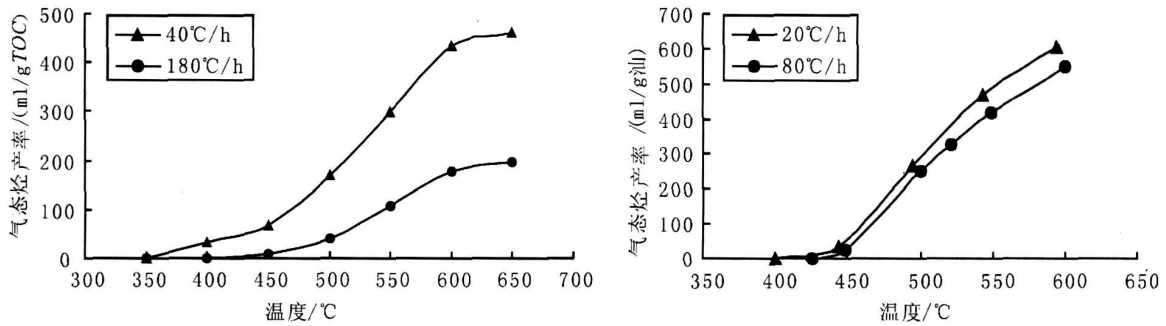


图 5 源岩热解气(左)和原油裂解气(右)气态烃产率

Fig 5 Productivities of gas generating from source rocks and oil

另外,利用丰 8 井的井温测试资料得出: 现今民丰地区埋深为 4 400 m 的沙四段烃源岩所处的地温为 160 °C 左右,  $R_o$  处于 1.3% ~ 1.5% 之间, 在此热演化程度下, 源岩热解生气处于高峰期, 而原油裂解处于初始阶段, 据此认为该区天然气主要为源岩热解成因。

### 3 结论

(1) 模拟实验表明, 源岩热解生成气态烃的活化能比原油裂解低 30~40 kJ/mol, 两者生气速率最高分别在 450~550 °C 和 500~600 °C, 即源岩降解气生成早于原油裂解气。民丰地区沙四段成熟度为 1.3% ~ 1.5%, 原油裂解和源岩降解生气均可以存在, 但是我们认为源岩热解生成的天然气为主。

(2) 源岩热解和原油裂解生成甲烷的活化能呈多峰分布, 反映出甲烷的多种生成机制, 但是总体上讲, 源岩降解气生成的活化能比原油裂解产生甲烷的活化能低 30 kJ/mol 左右。

(3) 源岩和原油生成苯的活化能均呈双峰分布, 前者活化能主峰在 240~300 kJ/mol, 后者在 260~330 kJ/mol, 活化能的次要峰前者为 180 kJ/mol, 后者为 230 kJ/mol。环己烷生成的活化能为偏正态分布, 但是仍然是源岩热解气低于原油裂解气, 约低 30 kJ/mol 左右。

### 参考文献 (References)

- 冯子辉, 迟元林, 杜洪文, 等. 原油在储层介质中的加水裂解生气模拟实验 [J]. 沉积学报, 2002, 20(3): 506-509 [Feng Zhihui, Chi Yuanlin, Du Hongwen, et al. Carbon isotopic composition and yield of gaseous hydrocarbon by oil hydrous pyrolysis in rock medium [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2002, 20(3): 506-509]
- 王建宝, 肖贤明, 郭汝泰, 等. 渤海湾盆地东营凹陷烃源岩生气动力学研究 [J]. 石油实验地质, 2003, 25(4): 403-409 [Wang Jianbao, Xiao Xianming, Guo Rutai, et al. Study on the hydrocarbon generation kinetics of source rocks from the Dongying depression, the Bohaiwan basin [J]. Petroleum Geology and Experiment, 2003, 25(4): 403-409]

- 卢双舫, 付晓泰, 刘晓艳, 等. 油成气的动力学模型及其标定 [J]. 天然气工业, 1996, 16(6): 6-8 [Lu Shuangfang, Fu Xiaotai, Liu Xiaoyan, et al. Kinetics model of oil formed gas and its calibration [J]. Natural Gas Industry, 1996, 16(6): 6-8]
- 卢双舫, 付晓泰, 陈昕, 等. 原油族组成分气的化学动力学模型及其标定 [J]. 地质学报, 1997, 71(4): 367-373 [Lu Shuangfang, Fu Xiaotai, Chen Xin, et al. Chemical kinetic models of generation of various group in crude oil and their calibration [J]. Acta Geologica Sinica, 1997, 71(4): 367-373]
- 田春志, 卢双舫, 李启明, 等. 塔里木盆地原油高压条件下裂解成气的化学动力学模型及其意义 [J]. 沉积学报, 2002, 20(3): 488-492 [Tian Chunzhi, Lu Shuangfang, Li Qiming, et al. The chemical kinetic model of oil cracking to gas under high pressure in Tarim Basin and its significance [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2002, 20(3): 488-492]
- 李术元, 林世静, 郭绍辉, 等. 矿物质对干酪根热解生烃过程的影响 [J]. 石油大学学报 (自然科学版), 2002, 26(1): 69-74 [Li Shuyuan, Lin Shijing, Guo Shaohui, et al. Catalytic effects of minerals on hydrocarbon generation in kerogen degradation [J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2002, 26(1): 69-74]
- 金强. 裂谷盆地生油层中火山岩及其矿物与有机质的相互作用—油气生成的催化和加氢作用研究进展及展望 [J]. 地球科学进展, 1998, 13(6): 542-546 [Jin Qiang. Hydrocarbon generation in rift basin, eastern China: catalysis and hydrogenation—interaction between volcanic minerals and organic matter [J]. Advance in Earth Sciences, 1998, 13(6): 542-546]
- 金强, 钱家麟, 黄醒汉. 生油岩干酪根降解动力学研究及其在油气生成量计算中的应用 [J]. 石油学报, 1986, 7(3): 12-19 [Jin Qiang, Qian Jialin, Huang Xinghan. The research of the thermal degradation and its application in the calculation of the hydrocarbon yield [J]. Acta Petrologica Sinica, 1986, 7(3): 12-19]
- Ungerer P. State of the art research in kinetic modeling of oil formation and expulsion [J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(1-3): 1-25

10 卢双舫, 著. 有机质成烃动力学理论及其应用 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1996 63-67 [Lu Shuangfang The Hydrocarbon Generation Kinetics Theory and Its Application [M]. Beijing Petroleum Industry Press 1996 63-67]

11 田明, 孙树栋, 著. 遗传算法原理及应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1999 80-90 [Tian Ming Sun Shudong The Fundamentals of Genetic Algorithm and Its Application [M]. Beijing National Defense Industry Press 1999 80-90]

## Kinetics of Gas from the Pyrolysis of Source Rock and Oil Cracking and Its Application in the Genesis of Natural Gases in Minfeng Area of Dongying Sag

WANG X iu-hong<sup>1</sup> JIN Q iang<sup>2</sup> HU X iao-qing<sup>3</sup> CHEN T ao<sup>2</sup> SONG Guo-q i<sup>4</sup>  
WANG L i<sup>2</sup> WANG Juan<sup>2</sup> LIN L a-mei<sup>2</sup> CHEN Zh i-wei<sup>5</sup>

(1 Research Institute of Geosciences Shengli Oilfield Company Ltd, Sinopec, Dongying Shandong 257015)

2 Department of Resources and Information, China University of Petroleum, Dongying Shandong 25706;

3 Research Institute of Petroleum Exploration CNOOC Research Center, Beijing 100027;

4. Shengli Oilfield Company Ltd SINOPEC, Dongying Shandong 257015;

5. The Department for Gas Testing in Southwest Petroleum Engineering Administrative Centre Shengli Oilfield Ltd, Dazhou Sichuan 646154)

**Abstract** It is controversial about the origin of the natural gas in Minfeng area. By using thermal simulation experiment of the sealed system, the genetic mechanism of Eocene source rocks and oils are discussed in the generation process of hydrocarbon, the generation kinetics of the gas and some individual hydrocarbon. The result shows that the activation value of oil cracking is 30 kJ/mol higher than the thermolysis of source rocks. At the mature phase, the cracking gas from source rock contains less aromatic hydrocarbons and cycloparaffinic hydrocarbons. In view of above, natural gases in Minfeng area is mainly from Eocene source rocks.

**Key words** gas from the pyrolysis of source rock, oil cracking gas, simulation experiment, hydrocarbon generation kinetics, mechanism