

文章编号:1673-5005(2007)01-0001-04

有机质初次生烃升温速率对二次生烃的控制作用

高 岗¹, 赵 哲², 姜振学¹, 庞雄奇¹

(1. 中国石油大学 资源与信息学院, 北京 102249; 2. 中国石油 勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要:对不同升温速率下加水热模拟残余样品热解生烃动力学特征进行了分析,并就初次生烃时的升温速率对残余有机质成烃动力学特征的影响进行了研究。结果表明,初次生烃时较慢的升温速率有利于烃类的初次生成,而残余有机质的二次生烃潜力明显降低,二次生烃时的启动温度增加;初次生烃时较快的升温速率不利于烃类的初次生成,但残余有机质二次生烃潜力大,再次生烃时的启动温度降低。通过模拟条件与实际地质条件的对比分析认为,在地质条件下也存在上述规律。在确定不同地区、不同地质时期的构造演化和地温变化情况下,可以对烃源岩的初次生烃量和二次成烃潜力进行合理的分析。

关键词:有机质;升温速率;动力学参数;二次生烃;控制作用

中图分类号:TE 122.113

文献标识码:A

Control role of primary hydrocarbon temperature-increasing velocity of organic matter to the secondary hydrocarbon generation

GAO Gang¹, ZHAO Zhe², JIANG Zhen-xue¹, PANG Xiong-qi¹

(1. School of Resource and Information Technology in China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, China National Petroleum Corporation, Beijing 100083, China)

Abstract: By the analysis of hydrocarbon-generating dynamic parameters of residual organic matter in hydropyrolysis of different temperature-increasing velocity, the influences of temperature-increasing velocity of the primary hydrocarbon on dynamic characteristics were researched. At the lower velocity of temperature increase, the hydrocarbons can be formed advantageously, the secondary hydrocarbon-generating potential of residual organic matter decreases and the beginning temperature of secondary hydrocarbon generation increases. At the higher velocity of temperature increase, the hydrocarbons can be formed disadvantageously, the hydrocarbon-generating potential of residual organic matter elevates and the beginning temperature of secondary hydrocarbon generation descends. The contrast analysis of thermal simulation to actual geological condition shows that this rule exists in geological history. According to the research result of tectonic evolution and paleotemperature variation, the amount and the potential of secondary hydrocarbon generation of residual organic matter can be analyzed rationally.

Key words: organic matter; temperature-increasing velocity; dynamic parameter; secondary hydrocarbon generation; control role

根据油气生成理论,有机质在演化过程中可受到多种因素的影响,如微生物作用、温度、压力、孔隙流体性质、埋藏经历的地质时间、有机质类型与成熟度等^[1,2],但各种因素中温度起着决定性作用。如构造应力在一定温度下可以促进有机质成烃^[3,4];流体性质、催化剂等也必须在一定温度下才会对生烃有

影响^[5,6]。一个盆地或地区,随着烃源岩埋藏深度增加,温度会逐渐升高^[7,8],但不同盆地或地区地温场特征不同,或偶然地质事件的影响,升温速率会有差异,这种差异在一定的时间段内也会对有机质成烃特征有影响,从而影响再次生烃的动力学特征。尤其对于叠合型盆地,往往因多次构造运动而使烃源

收稿日期:2006-03-30

基金项目:大港油田分公司 2003—2004 年项目“构造热事件对有机质热解成烃演化作用研究”

作者简介:高岗(1966—),男(汉族),陕西高陵人,副教授,博士,从事油气勘探与开发的科研与教学工作。

岩先埋深达生烃温度而经历初次生烃,然后抬升因温度降低而停止生烃;经历一定的地质时间后,由于地壳再次沉降、接受沉积而进一步埋深,当埋深经历的温度超过前次埋深时的温度时再经历二次生烃、甚至多次生烃^[9-10]。针对这一问题,笔者主要采用加水热模拟和热解生烃动力学参数分析技术,就初次生烃过程中的升温速率对二次生烃动力学参数的影响进行研究。

1 实验方法

选择成熟度较低的中东约旦上白垩统油页岩样品进行加水密闭金属容器热模拟实验。该样品的基本有机地化特征见表 1。由表 1 可见,该油页岩有机质丰度高、成熟度低、类型好,非常适合于模拟实验研究。

表 1 样品的有机地球化学特征

地化 参数	R_o /%	T_{max} /℃	C_{org} /%	I_H /($mg \cdot g^{-1}$)	I_o /($mg \cdot g^{-1}$)	H/C
油页岩	0.22	417	16.8	996	44	1.479
干酪根显微组成 w/%						
地化 参数	无定形	腐泥组	镜质组	壳质组	惰质组	矿物沥青基质
油页岩	—	35.3	4.7	2.8	3.1	54.1

实验分为两步:第一步是将样品置于密闭容器内进行加水热模拟实验,实验共设计了 3 个实验点/系列。根据以往的热模拟经验,各系列实验终点温度设定为 350 ℃。从常温到终点温度的升温速率分别选择 2, 5, 10 ℃/min。升温速率在模拟过程中很难控制,为了较准确地进行不同速率的程序升温,在模拟实验前进行了多次加水试验,基本弄清了不同终点温度、不同升温速率下加电的时间。模拟前首先将岩石样品粉碎至粒径为 1~2 mm,混合均匀,分成多个等份。样品用量一般为 30 g。将称量好的样品倒入高压釜内,加入约 50 g 蒸馏水后密盖高压釜,抽真空,最后关闭真空阀门。将高压釜放入加热炉内开始按照设定好的升温速率加热,当温度升至 350 ℃时,立即关闭电源停止加热。实验结束后,待温度降至常温时,分别收集气体、热解油和热解沥青,其中,热解油是存在于水面、高压釜壁、颗粒表面和管道内表面的热解液态产物,热解沥青是热解岩样残渣氯仿抽提物,两者的总和为热解液态产物。

第二步是对不同升温速率下加水热模拟实验得到的固体残渣样品进行生烃动力学热解,主要对热解结果进行分析。所用仪器为法国 Rock-Eval2-PLUS 岩石评价仪。热解温度为 250~600 ℃;采用

了 10, 15, 20, 25 ℃/min 4 种不同的升温速率对样品进行实验,每次样品用量小于 10 mg。

2 热解生烃动力学参数的求取

根据化学动力学的基本原理,反应时间、反应物的浓度与反应生成物的比率关系为

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

式中, t 为时间,s; x 为当时间为 t 时,反应所生成的烃量与反应终了时的全部烃量之比,小数; n 为反应级数,在本实验中, $n=1$; k 为反应速度常数, s^{-1} ($n=1$ 时)。

根据 Arrhenius 公式,式(1)中反应速度常数 k 与活化能呈指数关系,即

$$k = A \exp(-E/RT). \quad (2)$$

式中, A 为指前因子, s^{-1} ($n=1$ 时); E 为反应物的表观活化能,4.184 J/mol; R 为通用气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为反应温度,K。

将式(1)与式(2)合并可得

$$dx/dt = A \exp(-E/RT) (1-x)^n.$$

由于本次生烃动力学实验是在 10, 15, 20, 25 ℃/min 的不同升温速率下恒速升温,所以

$$T = T_0 + ct. \quad (3)$$

式中, T_0 为初始温度,℃; c 为升温速率,℃/s。

将式(3)微分,得 $dt = dT/c$ 。于是有

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{c} \exp(-E/RT) (1-x)^n,$$

即

$$\frac{dx}{dT} (1-x)^{-n} = \frac{A}{c} \exp(-E/RT). \quad (4)$$

当 x 为 0.05~0.95 时,以总包一级反应简化计算是可行的^[11],所以取 $n=1$ 。

将式(4)的两边取对数得:

$$\ln \left[c \frac{dx}{dT} (1-x)^{-1} \right] = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}. \quad (5)$$

设

$$\ln \left[c \frac{dx}{dT} (1-x)^{-1} \right] = Y, 1/T = x,$$

则式(5)为直线方程。根据实验数据回归求得该方程的斜率和截距,由其截距就可求得频率因子 A ,根据斜率就可求得表观活化能 E 。由于同一样品在 10, 15, 20, 25 ℃/min 不同升温速率下达到同样生烃率时的温度 T 及反应速率 dx/dt 不同,故可将同一生烃率时不同升温速率下的 T 及 dx/dt 值按式(5)依最小二乘法求得 A 及 E 。

3 热解生烃动力学特征分析

根据生烃动力学热解分析结果,具有不同生烃潜力组分的活化能分布见图1。图1中清楚地显示了加水热模拟从2℃/min升温速率到10℃/min升温速率,各点残余固体有机质的不同生烃潜力组分的活化能分布较有规律地变化。随加水热模拟升温速率加大,组分活化能分布不断向低值部分移动,2℃/min升温速率的固体有机质生烃组分活化能主要分布在225~265 kJ/mol,主峰在235~245 kJ/mol;

5℃/min升温速率的固体有机质生烃组分活化能主要分布在195~225 kJ/mol,主峰在205~215 kJ/mol,主峰明显低于2℃/min升温速率时;10℃/min升温速率下固体有机质生烃组分活化能主要分布在165~185 kJ/mol,主峰在175~185 kJ/mol。上述结果表明,对于同一母质类型来说,快速短时间升温对有机质成烃不利,低速长时间升温则有利于有机质成烃。可见,不同的加水热模拟升温速率对残余有机质的二次生烃潜力有较大的影响。

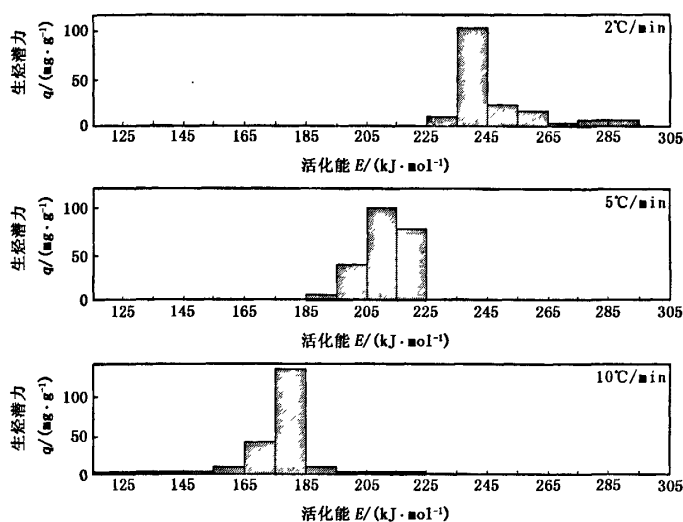


图1 不同加水热模拟升温速率下固体残余物热解生烃动力学特征

从不同加水热模拟升温速率2,5,10℃/min下残余有机质不同演化阶段平均活化能与生烃率的关系(图2)可见,在相同生烃率时,升温速率从2℃/min升到10℃/min,固体有机质平均活化能依次降低,这与组分活化能分布反映的情况一致。

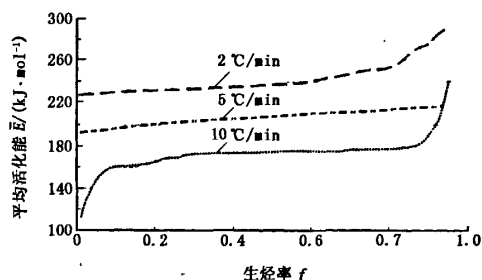


图2 不同加水热模拟升温速率下固体残余物平均活化能与生烃率的关系

从图2中看出,各种升温速率下的平均活化能均有随生烃率增加而增大的现象,其中低升温速率2~5℃/min在初始阶段就有较高的平均活化能,高升温速率10℃/min在初始阶段则有相对较低的平

均活化能,即升温速率从10℃/min到2℃/min,初始平均活化能依次升高。在主要生烃阶段,各样品平均活化能随生烃率增加而不断增大。生烃率到0.9左右以后,各样品的平均活化能均有急剧增加的现象。活化能与生烃率的变化特征表明,就某一类型的有机质来说,其生烃的平均活化能会随演化程度增加而增大,说明生烃所需要的能量越来越高,反应所需要的温度不断增加。

不仅加水热模拟结果反映了上述特征,干法热解在10,20,30,40,50℃/min的不同生烃率下的生烃动力学也反映了类似特征(图3)。由图3可见,在相同热解温度,随升温速率减小,生烃率逐渐增加,仍然反映了慢速升温对烃类的生成有利,而快速升温则不利于烃类的生成。可见,这种规律与模拟实验加水与否没有明显关系。

应该指出,上述结果是模拟实验得出的结论。在实际地质条件下,烃源岩主要生烃阶段经历的温度一般低于200℃,显然低于模拟实验温度。另外,

在实际地质条件下,升温速率和时间也不会象模拟实验中那样快。显然,模拟系统与实际的地质条件有一定的差别,但考虑到时-温补偿原理,两者仍然应有一定的可比性。即地质条件下也存在上述规律,只不过由于地质时间很漫长,实际上很难观察得到,但仍然可以通过基础地质研究,确定不同地区在不同地质时期的地温变化情况,从而对烃源岩已生烃情况和残余有机质成烃潜力进行合理的分析。

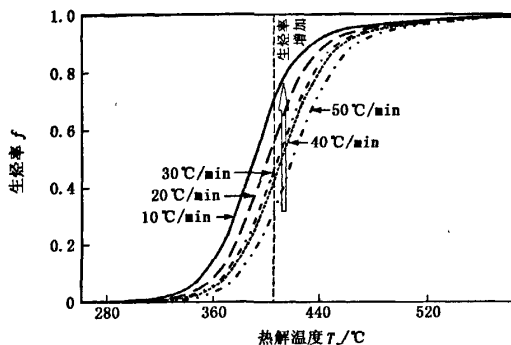


图3 干法热解中不同升温速率下热解温度与生烃率的关系

4 结束语

有机质初次生烃时的升温速率对初次生烃量和残余有机质的二次生烃潜力均有影响。在相同的时间内,初次生烃时较慢的升温速率有利于烃类的生成,残余有机质的二次生烃潜力明显降低,二次生烃时的启动温度升高;而初次生烃时较快的升温速率则不利于烃类的生成,残余有机质的二次生烃潜力增大,再次生烃时的启动温度降低。对于某一盆地或地区,可以通过构造演化、古地温史的恢复,对烃源岩的初次生烃量和二次生烃潜力进行估算。

参考文献:

- TISSOT B P, WELTE D H. Petroleum formation and occurrence [M]. New York: Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1984.
- 张厚福,方朝亮,高先志,等.石油地质学[M].北京:石油工业出版社,1999.
- 史斗,刘文汇.油气形成的构造动力学理论和油气藏勘探的地球动力学方法综述[J].地球科学进展,1996,11(5):460-468.
SHI Dou, LIU Wen-hui. The tectonic-dynamic theory for hydrocarbon formation and earth dynamic technology for oil-gas deposit exploration [J]. Advance in Earth Sciences, 1996,11(5):460-468.
- 刘文汇.油气形成的力化学作用——油气地质理论思考之一[J].地球科学进展,1999,14(4):340-345.
LIU Wen-hui. The mechanochemistry information of oil and gas—the first of thoughts to the theory of petroleum formation [J]. Advance in Earth Sciences, 1999,14(4):340-345.
- 李术元,郭绍辉,刘宗玉.盐水介质中煤的早期热解生烃特征和动力学[J].石油大学学报:自然科学版,1999,23(2):71-74.
LI Shu-yuan, GUO Shao-hui, LIU Zong-yu. Characteristics of hydrocarbon generation from hydrous pyrolysis of fanzhi lignite [J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 1999,23(2):71-74.
- HELENYI M. Simulated thermal maturation of type I and III kerogen in the presence and absence of calcite and montmorillonite [J]. Org Geochem, 1995,23(2):121-127.
- 任战利,赵重远,张军,等.鄂尔多斯盆地古地温研究[J].沉积学报,1994,12(1):56-65.
REN Zhan-li, ZHAO Zhong-yuan, ZHANG Jun, et al. Research on paleotemperature in the Ordos Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1994,12(1):56-65.
- 邱楠生,金之钧,王飞宇.多期构造演化盆地的复杂地温场对油气生成的影响——以塔里木盆地塔中地区为例[J].沉积学报,1997,15(2):142-144.
QIU Nan-sheng, JIN Zhi-jun, WANG Fei-yu. The effect of the complex geothermal field based on the multi-structure evolution to hydrocarbon generation—a case of Tazhong area in Tarim Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997,15(2):142-144.
- 刘玉魁,胡剑风,殷磊,等.塔里木盆地英吉苏凹陷成藏机理分析[J].天然气工业,2004,24(10):6-9.
LIU Yu-kui, HU Jian-feng, MIN Lei, et al. Tarim Basin, Yingjisu sag reservation mechanism [J]. Natural Gas Industry, 2004,24(10):6-9.
- 李祥臣.有效烃源岩及其与天然气藏关系探讨[J].天然气地球科学,2003,14(1):53-56.
LI Xiang-chen. Study on effective hydrocarbon source rocks and relationship between them and natural gas reservoirs [J]. Natural Gas Geoscience, 2003,14(1):53-56.
- 李术元,郭绍辉,徐红喜,等.烃源岩热解生烃动力学及其应用[J].沉积学报,1997,15(2):138-141.
LI Shu-yuan, GUO Shao-hui, XU Hong-xi, et al. Kinetics of the oil and gas generation from kerogen and its application to the Turpan-Hami Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997,15(2):138-141.

(编辑 刘艳荣)