

东濮凹陷生油岩热解动力学研究

吴肇亮 王剑秋 黄醒汉

(华东石油学院)

作者根据东濮凹陷前-濮次凹陷盐湖相生油岩5个样品的岩石评价仪实测数据,计算了表现活化能和指数前因子。

在实验室内用生油岩样品或干酪根样品进行热解模拟实验,以求得能描述干酪根热降解过程的动力学参数,是研究石油、天然气生成过程的一项内容。一般热解模拟实验是用差热仪(DTA)、热重仪(TGA)或自制的干馏装置进行的^[1]。近年来开始用岩石评价仪(Rock Eval)进行化学动力学研究¹⁾。本文用岩石评价仪研究了东濮凹陷前-濮次凹陷沙河街组生油岩的热降解动力学参数。

一、样品及实验条件

5个岩样取自东濮凹陷北部前-濮次凹陷主要生油层——沙河街组三、四段盐湖相生油岩(表1)。生油岩热解实验都在岩石评价仪(Rock Eval I型)上完成。每次实验用100 mg小于80目的岩样。用流量为100 ml/min的氮气为载气。炉温达250℃后吹扫1分钟,进样,程序升温。J02样品做了2、5、10、15、20℃/分等升温速率的实验。J05、J07、J12、J17样品做了5℃/分的实验。最高热解温度在500℃以下。

表1 东濮盐湖相生油岩分析数据

样品编号	生 油 岩				干 酪 根				
	埋深 (m)	有机碳 (%)	氯仿A (%)	总 烃 (ppm)	H/C	O/C	R ₀ (%)	类型指数	成熟度
J02	1801	1.07	0.0449	149.9	1.24	0.179	0.33	54.5	未成熟
J05	2078	1.23	0.0918	347.0	1.48	0.202	0.42	62.2	未成熟
J07	2303	4.40	0.3994	1525.7	1.14	0.121	0.49	75.5	未成熟
J12	2704	1.37	0.2055	1007.0	1.10	0.091	0.69	68.7	低成熟
J17	3407	1.25	0.3460	2660.7	0.98	0.081	1.28	65.8	高成熟

表列数据由金强等测定。类型指数系根据干酪根镜检资料算出。

本文1985年12月7日收到。

1) 王剑秋、郭立言、钱家麟, 1984, 应用岩石评价仪进行生油岩热解生烃动力学的研究, 华东石油学院学报, 第1期。

二、实验结果及其动力学处理

根据岩石评价仪的积分仪打印出的裂解烃峰 (S_2) 瞬时面积 (升温速率 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 每隔 2°C 打印一次, 其余实验每隔 5°C 打印一次) 和总面积, 计算出各时刻的生烃率:

$$\text{生烃率 } x = \frac{\text{某时刻 } S_2 \text{ 峰累积面积}}{S_2 \text{ 峰总面积}}$$

图1为J02样品在各种升温速率下生烃率对温度的曲线。图2为各种样品在升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 时生烃率对温度的曲线。

将J02样品各次实验结果按Friedman (1965) 阐述的方法^[3]处理。

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x) \quad (1)$$

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

$$\ln \frac{dx}{dt} = \ln [A(1-x)] - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

式中 x 为生烃率 (即某时刻岩样已生烃量与最大生烃量的比率); k 为反应速度常数 (秒^{-1}); E 为表观活化能 (焦耳·摩尔 $^{-1}$); A 为指数前因子 (秒^{-1}); R 为通用气体常数 ($8.3143 \text{ 焦耳} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1}$); T 为绝对温度 (开); t 为时间 (秒)。

同一样品在不同升温速率下达到不同温度时, 可得到相同的生烃率, 此时它们的反应速率 dx/dt 却不同。故可用同一生烃率时各次实验 (不同升温速率) 的温度 T 与反应速率 dx/dt 数据, 按式 (3) 依最小二乘原理求得 A 及 E 。

在处理数据时, 用等步长 5 点求导公式^[4]计算每一次实验的各实验点的导数 dx/dt , 用拉格朗日插值公式取邻近 4 个实验点数据插值求得 x 从 0.05 至 0.95 每隔 0.05 的 19 组温度及 dx/dt 值。从不同升温速率实验插值结果中取同一 x 值的温度及 dx/dt , 按方程 (3) 依最小二乘原理求得一组 E 及 A 。共得 19 组不同生烃率时的活化能及指数前因子 (表 2)。它们的 $\ln(dx/dt)$

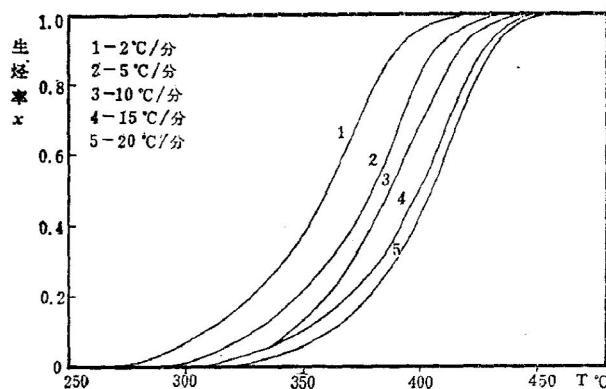


图1 J02样品实验结果

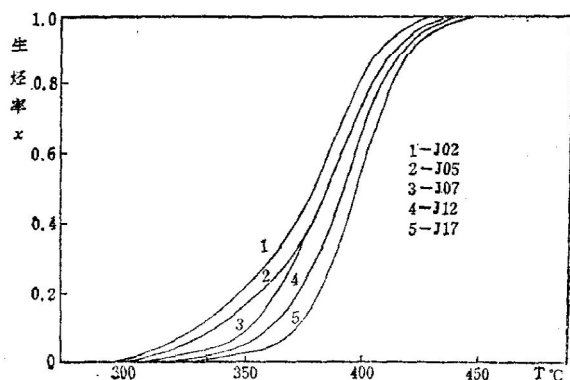


图2 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 实验结果

—1/T 图为图3，表观活化能对生烃率的变化关系见图4。

表2 J02样品 Friedman 方法处理结果

生 烃 率 x	表 观 活 化 能 E (千焦·摩尔 ⁻¹)	指 数 前 因 子 A (秒 ⁻¹)	相 关 系 数 R
0.05	131.1	1.155×10^8	0.9918
0.10	140.1	5.714×10^8	0.9960
0.15	147.4	2.051×10^9	0.9856
0.20	156.7	1.095×10^{10}	0.9787
0.25	170.4	1.375×10^{11}	0.9792
0.30	183.1	1.396×10^{12}	0.9785
0.35	192.0	7.000×10^{12}	0.9720
0.40	197.9	1.956×10^{13}	0.9648
0.45	199.3	2.455×10^{13}	0.9633
0.50	201.9	3.818×10^{13}	0.9694
0.55	204.0	5.430×10^{13}	0.9767
0.60	204.7	5.932×10^{13}	0.9825
0.65	204.3	5.317×10^{13}	0.9866
0.70	205.8	6.669×10^{13}	0.9894
0.75	207.8	8.969×10^{13}	0.9914
0.80	210.3	1.283×10^{14}	0.9920
0.85	213.7	2.140×10^{14}	0.9923
0.90	220.7	6.536×10^{14}	0.9913
0.95	249.7	8.215×10^{16}	0.9863

将各样品升温率为 5℃/分的温度与生烃率数据按总包一级反应动力学方程积分法^[5]处理。由式(1)、(2)得

$$\frac{dx}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = Ae^{-E/RT} (1-x) \quad (4)$$

令升温速率 $dT/dt=m$ ，则

$$\begin{aligned} \frac{dx}{1-x} &= \frac{A}{m} e^{-E/RT} dT \\ \int_0^x \frac{dx}{1-x} &= \frac{A}{m} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \\ -\ln(1-x) &= \frac{A}{m} \left\{ \left[Te^{-E/RT} + \frac{E}{R} \cdot E_1\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. - \left[T_0 e^{-E/RT_0} + \frac{E}{R} \cdot E_1\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \right] \right\} \quad (5) \end{aligned}$$

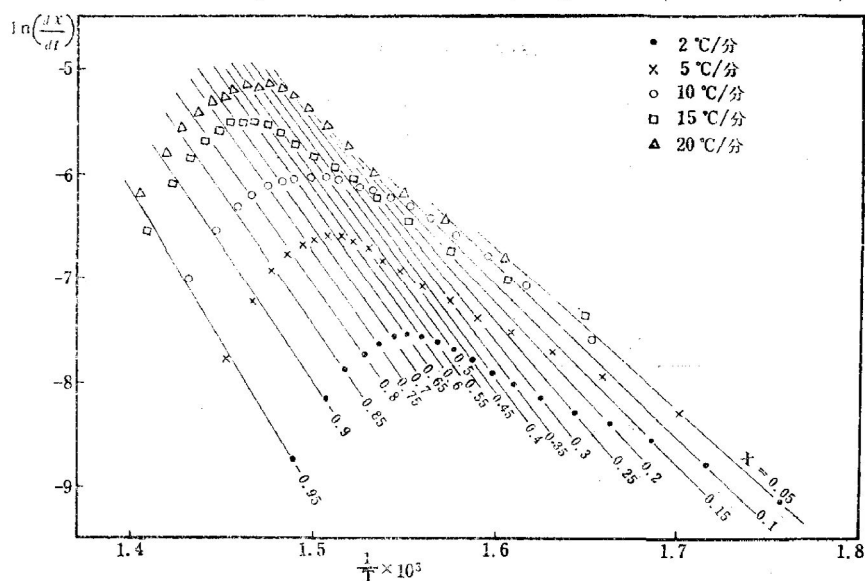


图3 J02样品 Friedman方法处理结果

式中

$$E_i \left(-\frac{E}{RT} \right) = -\frac{e^{-E/RT}}{E/RT} \left[1 - \frac{1!}{E/RT} + \frac{2!}{(E/RT)^2} - \dots \right] \quad (6)$$

式(5)中 T_0 为生烃率 $x=0$ 时的温度。因为 $T \gg T_0$, 大括弧中的后项较前项小得多, 故可忽略不计。此外, 式(6)的指数积分可只取前三项。于是方程(5)简化成:

$$-\ln(1-x) = \frac{ART^2}{mE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) e^{-E/RT} \quad (7)$$

$$\ln \left\{ \left[-\frac{\ln(1-x)}{T^2} \right] / \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right\} = \ln \frac{AR}{mE} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (8)$$

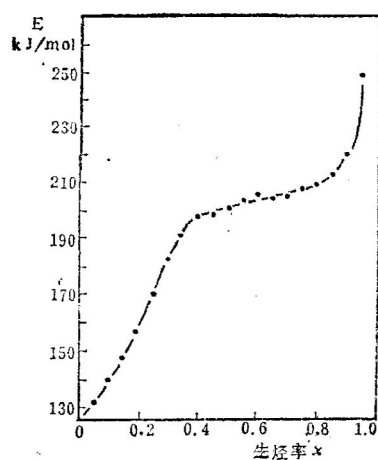


图4 J02样品表观活化能与生烃率关系

将实验得到生烃率 x 在 0.05 至 0.95 之间的各时刻的生烃率与温度数据, 按式(8)依最小二乘法试算表观活化能 E , 得总包一级反应动力学方程的表观活化能 E 及指数前因子 A 。计算结果如表3所列。

由表2看出, 干酪根的表观活化能随生烃率增加而逐步提高。这与许多研究者的研究结果^[1,2]相一致。它反映了干酪根热解过程中一系列连串反应各自不同的动力学特征, 所以表观活化能也可做为干酪根热解反应进行程度的标志。

表3 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{分}^{-1}$ 的各样品总包一级动力学处理结果

样品编号	埋 深 (m)	表观活化能 $E(\text{千焦}\cdot\text{摩尔}^{-1})$	指 数 前 因 子 $A(\text{秒}^{-1})$	相 关 系 数 R	生 烃 率 α
J02	1801	122.7	1.586×10^7	0.9830	0
J05	2078	130.5	5.348×10^7	0.9869	0.047
J07	2303	167.0	4.717×10^{10}	0.9903	0.238
J12	2704	184.8	9.000×10^{11}	0.9849	0.360
J17	3407	218.4	3.367×10^{14}	0.9860	0.883

三、处理结果分析

1. Friedman 方法处理结果和总包反应处理结果, 都表明东濮盐湖相生油岩热解反应是基本符合一级反应动力学的。

2. 用 Friedman 方法处理不同升温速率下较浅层未成熟生油岩的热解数据所得到的表观活化能的范围, 与不同埋深生油岩的总包一级表观活化能范围比较一致。

3. 从图4看出, 干酪根热解生烃过程主要是活化能为190—210 千焦·摩尔⁻¹的反应。进行活化能在130—190 千焦·摩尔⁻¹的反应时生烃较少, 而活化能在210 千焦·摩尔⁻¹以上的反应生烃更少些。这与 Tissot 对Ⅱ型干酪根的研究成果^[1]以及秋久国男的研究是基本相同的。

本文研究工作一直在钱家麟教授的指导下进行, 在此表示衷心感谢。实验工作由北京石油勘探研究院郭立言工程师帮助进行, 顺致诚挚的谢意。

参 考 文 献

- [1] Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1978, Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York.
- [2] 秋久国男等, 1977, 关于生油岩的反应热力学研究。卢书铎译, 1978, 石油地质实验, 第2期、第4期。
- [3] Friedman, H. L., 1965, Kinetics of thermal degradation of Char-forming plastics from thermogravimetry. Jour. of polymer Science, part B., pp. 183—195.
- [4] 李庆扬等, 1982, 数值分析. 华中工学院出版社。
- [5] Shin, S. M. and Sohn, H. Y., 1980, Nonisothermal determination of the intrinsic kinetics of oil generation from oil Shale. Ind. Eng. Chem. process Des. Dev., Vol.19, No. 3, PP.426—431.

PYRODYNAMICS OF SOURCE ROCKS IN DONGPU DEPRESSION

Wu Zhaoliang Wang Jianqiu Huang Xinghan
(Huadong College of Petroleum)

Abstract

The apparent activation energies and pre-exponential factors of the first order reaction are calculated in accordance with the Rock Eval data of 5 rock samples of the Tertiary Shahejie Formation buried in depth of 1801–3407m in the Dongpu Depression. When the ratio x (the ratio of generated hydrocarbons amount to potential amount of hydrocarbon generation) is 0.05, then the activation energy E is 131 kJ mol^{-1} , and the factor A is $1.155 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. While x reaches 0.95, E then increases to $249.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, and A increases to $8.215 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$.

松辽盆地梨树凹陷登娄库组首次发现工业油气流

在松辽盆地东南隆起区梨树凹陷的小五家子构造上,地质矿产部吉林石油普查勘探指挥所4018井队施工的松南13井,于1986年7月21日对下白垩统登娄库组下部的第六油气显示层组进行测试,喜获工业油气流。这是地矿部在松辽盆地开展第二轮油气普查勘探以来,首次获得的重大突破。从已揭示的第一性地质资料表明,梨树凹陷登娄库组不但含油含气,而且具有良好的生油条件,从而为该区油气普查勘探开拓了一个新的领域。

梨树凹陷是在晚侏罗—早白垩世断陷的基础上发展起来的。其中,深层的十屋断陷是以桑树台大断裂为沉降中心向东翘起的箕状断陷,断裂附近基底埋深近10000m,登娄库组及侏罗系厚达8000m,地层向东逐层超覆,分布面积达3100km²,推测有利生油凹陷小于1000km²,断陷的北坡和东坡是油气运移和聚集的指向地区。

早在五十年代,地质部第二普查勘探大队曾于断陷北缘杨大城子南14井的泉头组和基底变质岩中钻遇丰富的油气显示。这一发现曾激励着石油地质工作者的长期思考和不断探索。现在看来,该井原油可能系来自十屋断陷的登娄库组。

小五家子构造位于十屋断陷的北坡,是双龙鼻状构造带上的一个形成很早并长期发育的背斜构造,从周围几口井的含油气情况看,该构造具有一定含油面积。目前正在进一步扩大勘探中。

松南13井于1986年4月开钻,揭露的地层自上而下为:

下白垩统青山口组,为灰绿色泥岩、泥质粉砂岩、粉砂岩夹红色泥岩,厚91m。该组在梨树凹陷不具生油能力。

下白垩统泉头组,为褐红、紫红色泥岩与灰白色砂岩互层,厚760.5m。

下白垩统登娄库组(未钻穿),按其岩性可分为三段:上部,为灰、灰白色砂岩、砂砾岩与紫红色泥岩互层,厚226.5m;中部,为灰、灰黑色泥岩夹紫红色泥岩及灰色砂岩,灰黑色泥岩含介形虫及少量叶肢介化石,厚422.5m;下部,为灰黑色泥岩与块状砂岩互层夹少量暗紫红色泥岩,厚242.6m。

该井登娄库组在区域上相当于延吉盆地的大砬子组及蛟河盆地的保家屯组。

该井于井深218—1760m的泉头组及登娄库组中见74层油气显示(其中登娄库组48层),单层最大厚度达10余米,累计最大厚度在200m以上;灰黑色泥岩生油层累计厚度达300余米(未穿)。登娄库组的原油呈墨绿色,比重0.8388;泉头组的原油呈棕黑色,比重0.9476。据初步分析,生油岩为1095m以下的灰黑色泥岩。

松南13井的成功,不仅坚定了我们在松辽盆地南部寻找“深生浅储”和“自生自储”油气藏的信心,而且对提高松辽盆地的含油性评价,指导松辽盆地深部及其外围的油气普查勘探,以及重新认识松辽盆地成油地质条件等方面,都有十分重要的意义。

(周振南 郭 威 张守学)