

文章编号: 1671-0118(2012)04-0343-05

油气生成的热解实验与动力学研究进展

邹艳荣¹, 颜永何^{1,2}, 郭隽虹^{1,2}, 蔡玉兰¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 10039)

摘要: 在过去几年里, 关于油气生成进行了许多模拟实验工作, 在动力学和热解实验上取得了一些新进展和新的认识。结合实验和研究, 指出了应该注意的和有待解决的科学问题。选择开放体系还是封闭体系进行热解应取决于实验目的和研究目标。当前, 一级平行反应动力学模型依然是油气生成过程研究的重要模型; 具有超压的生烃动力学模型有待于进一步研究; ICTAC 动力学委员会推荐的无模型动力学方法对于超压等因素的研究是困难的; 对于包含油裂解的实验, 压力的设置需要结合具体地质背景确定, 最高热解温度须谨慎确定。

关键词: 石油天然气; 热解; 动力学

中图分类号: P618.13

文献标志码: A

Advance in the pyrolysis experiments and kinetic modeling of oil and gas generation

ZOU Yanrong¹, YAN Yonghe^{1,2}, GUO Junhong^{1,2}, CAI Yulan¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The past decades have witnessed many simulating experiments carried out on the oil and gas generation and some new insight and advances in the kinetics and pyrolysis achieved. This paper is focused on an overview and consideration and the problems under investigation, based on the combination of these achievements and experiment results. The selection of Open-or closed-system for the pyrolysis simulating experiments depends on the pyrolysis goals and the research objects. At present, the first order, parallel kinetics model remains an important one for the oil and gas generating process research. The iso-consensual method recommended by ICTAC Kinetics Committee is difficult for certain factors studies, such as overpressure and the kinetics model with overpressure effect needs in the future study. The maximum pressure set is expected according to the geological setting and the maximum temperature of pyrolysis is carefully set up for the pyrolysis including oil cracking.

Key words: oil and gas; pyrolysis; kinetics

石油和天然气统称为油气, 是重要的燃料和化工原料, 是烃源岩在地质温度、压力下, 经历漫长的

收稿日期: 2012-05-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41173054); 国家石油专项基金资助项目(2011ZX05008-002)

第一作者简介: 邹艳荣(1959-), 男, 黑龙江省勃利人, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 油气地球化学过程 E-mail: zouyr@gig.ac.cn.

地质历史时期形成的。近年来,烃源岩的研究在生烃动力学模型、模拟实验的方法等方面取得了一些重要进展,使得地质条件下的油气生成过程研究得以较广泛地应用。笔者就其最新进展、存在的问题与可能的发展方向进行讨论,以期对油气模拟实验与动力学研究有所裨益。

1 热解实验

热模拟实验是烃源岩评价和油气资源量计算的重要基础,尽管对模拟实验的要求和数据应用上已经有了很大不同。目前,定性的实验分析越来越少,而定量的实验研究逐渐成为重要的实验手段,并且,定量模拟实验主要是在开放体系和封闭体系两种端元体系下进行的。

开放体系是指在热解实验过程中,不但有能量交换,而且还有物质交换。常见的开放体系有热重仪、Rock-Eval 热解仪等。这两种仪器都是通过载气将热解产物携带出热解室对热解产物总体量的分析。热重分析是对样品加热过程中质量损失的计量。Rock-Eval 热解仪对热解产物中烃类及 CO 和 CO₂ 分别进行检测。韩辉等对热重和 Rock-Eval 热解的对比分析,发现热失重曲线比 Rock-Eval 热解生烃曲线温度范围宽,二者不一致,认为与早期水分蒸发和晚期矿物分解造成的失重有关^[1]。事实上,还可能与早期有机质热解生成 CO₂ 有关。研究显示, Rock-Eval 热解 S₃ 峰(有机 CO₂) 与有机酸含量正相关^[2]。开放体系热解是对产物/损失总量的计

量,产物的详细分析,需要联用技术进一步加以检测,或者对样品进行纯化,使其热解产物来源相对简单或产物已知。

封闭体系是指在热解实验过程中,只有能量交换,没有物质交换的体系。在油气热解实验中, MSSV (micro-scale sealed vessel)、金管-高压釜热解是常见的封闭体系。热解产物被密封在热解腔内,往往经历二次裂解过程。近年来,封闭体系开展了大量的热解实验研究,特别是金管-高压釜系统热解实验,而 MSSV 热解实验报道的不多。MSSV 是将样品密封在玻璃管中进行热解的,仪器体积小,为桌面型仪器。最近,笔者对该仪器进行了改进^[3]。金管-高压釜系统为大型仪器,最显著的特点是,实验是在一定压力下进行的,可研究压力对生烃的影响^[4-5]。封闭体系热解也存在一些问题。如对天然气生成的动力学实验,发现天然气的产率非常高;高温热解阶段乙烷、丙烷的碳同位素特别重,高于自然条件下的乙烷、丙烷的碳同位素值^[4]。这些与原油的二次裂解有关。压力抑制了原油裂解而对天然气生成在不同温度阶段有不同表现^[5]。这可能与热解体系中分析对象前身物的相态有关^[6]。

煤层气的研究已经取得很大进展^[7],近二三年来页岩油、页岩气的研究在我国方兴未艾。对于不同的研究对象,热解实验究竟采用开放体系还是封闭体系?这不但与研究的目的有关,而且与地质条件下研究目标的前身物的赋存状态密切相关。表 1 总结了研究目标与实验体系选择的思考,未必完全准确,仅供参考。

表 1 实验目的与热解体系选择

Table 1 Experimental objects and choice of pyrolysis system

研究目标	开放体系	封闭体系	说明
天然气	✓	×	天然气容易从源岩中运移出来,吸附量容易测量。
煤层气	✓	×	煤系源岩生成的轻烃不易在煤系中保存,多未经历二次裂解。
页岩气	×	✓	至少部分页岩气来源于油的裂解,晚期阶段甚至重烃气也发生裂解。
原油稳定性 原油裂解气	×	✓	原油只有在封闭条件下才能发生裂解。
轻烃	✓	×	轻烃在源岩中很难滞留,通常在生成后运移到储层。若研究油裂解生成的轻烃,用封闭体系。
正常油 页岩油	✓	✓	在“油窗”范围,很少原油裂解;裂解程度在实验条件下能够观测到。
沥青质裂解	✓	✓	研究沥青裂解生成油用封闭体系;研究沥青裂解成气或分析常用地化指标用开放体系。

选择热解体系不仅与油气的生成量有关,还涉及到测量的烃气同位素是否具有代表性,实验设计时当谨慎考虑。然而,开放体系的产物收集比较困

难,要进行详细的产物分析,需要采取一定的技术措施。灵巧的产物收集装置,有待进一步研发。实际上,开放体系和封闭体系各具优缺点。开放体系和

封闭体系相结合的研究有可能提供更多的干酪根结构信息^[8]和生烃的过程与反应路径^[9]。

2 生烃动力学模型

石油天然气从烃源岩中生成是在热力作用下的复杂化学反应,是一个从大分子固体有机质向小分子变化的体积增大过程。这一过程是在地质温压条件下缓慢发生的化学反应。为了模拟地质条件下的生烃过程,必须用数学模型对化学反应进行描述。然而,地质条件下的化学反应十分复杂,以至于必须对影响因素和化学反应进行一些简化。基于不同的考虑,简化后的模型各不相同。“所有模型都是错误的,但有些模型是有用的(all models are wrong, but some are useful)”^[10]。模型是否有用,取决于模型简化是否抓住了主要的影响因素。影响有机质生烃的因素包括内部因素和外部因素。内部因素主要是有机质的结构、组成和成熟度。外部因素有时间、温度、压力和催化作用。

内部因素中样品的成熟度是实验者可以选择的。有机质的结构和组成是有机质本身固有的,与沉积、保存条件有关。选择样品的成熟度取决于实验目的,如研究二次生烃或者晚期生烃,往往选择成熟度较高的样品。常见的生烃过程研究,往往选择成熟度较低的样品,但并非成熟度越低越好。样品成熟度 $R_o < 0.5\%$ 时,生物地球化学作用尚未结束,热解产物及固体剩余物的性质差别较大。这一点往往被忽略。另外,有些样品在成熟早期生成较多的极性组分,这些组分不易从源岩中排出,与源岩经历同样的热演化过程,可能对产物的产率、同位素等有影响。是否对源岩或干酪根进行抽提是实验设计时值得注意的。实验显示,煤的抽提物最大产峰大于煤的最大峰,而且向低温区移动^[11]。抽提物的热解产物中脂肪烃类产量较多,而且脂肪烃类产物的释放更集中和快速;抽提物热解产生的甲烷的生成量很少,甲烷更多可能还来源于煤结构中芳烃烷基侧链的分解。内部因素主要体现在有机质本身,是否更接近于地质条件,有的是受实验者掌握和控制的。外部影响因素主要体现在数学模型上。可以肯定地说,时间和温度是决定有机质生烃的主要外部因素;压力和催化作用是次要的外部因素。在特定条件下,压力起到不可忽略的影响。催化作用只能在热解实验中体现,也是热解实验能够反映出的唯一外部因素。因而,现在的动力学模型主要考虑温度和时间。

2.1 一级反应动力学模型

在热分析领域,所用的动力学模型中,反应速率都是温度(T)和转化率(x)的函数,即:

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x), \quad (1)$$

式中 $k(T)$ 为速率常数,取决于温度(T);反应模型 $f(x)$ 是转化率(x)的函数。方程(1)描述了单步过程的反应速率。速率常数 $k(T)$ 通常借助于 Arrhenius 方程进行参数化,

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (2)$$

这里 A 和 E 是动力学参数,分别为指前因子和活化能; R 为通用气体常数。必须注意的是,某些反应过程并不遵循 Arrhenius 方程。

在油气生成动力学研究中,一级动力学模型是最常见的动力学模型,应用最为广泛。一级动力学模型是假设反应模型 $f(x) = x$,因而有

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)x. \quad (3)$$

如果实验是以恒定的升温速率(h)进行热解,有

$$h = \frac{dT}{dt}. \quad (4)$$

将方程(4)略加变化,代入方程(3)有

$$h \frac{dx}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)x. \quad (5)$$

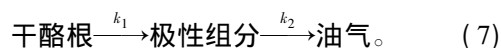
这就是一阶动力学模型的微分方程,也可以用积分方程表示:

$$\int_0^x \frac{dx}{x} = \frac{A}{h} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (6)$$

从前述方程中可见,时间与反应速率是线性关系;温度与反应速率是指数关系。一级动力学模型是单步反应模型,在地球化学研究中,也常视其为总反应模型(global)。

2.2 反应机理模型与平行一级反应模型

油气的生成过程比较复杂,有的实验发现油气的生成经过中间产物。目标产物与反应机理/反应路径有关:

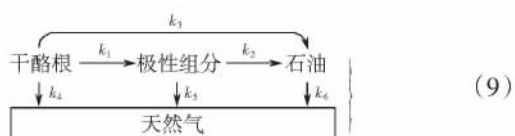


式(7)实际上是顺序反应。油气的生成动力学模型:

$$\frac{dx}{dt} = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) f(x). \quad (8)$$

需要知道每一步产物的转化率及其动力学参数,才能对油气生成过程进行模拟计算。这一过程比较复杂,早期是将动力学参数(活化能和指前因子)均简化为单一值,对油气生成进行计算。尽管如此,略复杂的生烃路径,往往包含不同来源、通过两

步及以上的生成过程,如式(9)中天然气的生成路径比较复杂。



精细地研究,须对每步中间产物对天然气生成的贡献进行计算,因而,需要用开放体系热解以得到干酪根初次热解产物的量;用封闭体系热解技术获取初次热解产物二次裂解生成天然气的量。另外,在动力学模型上,单一的动力学参数估计已经无法满足精细研究的需要。这样,反应机理模型与一级反应动力学模型结合,可以对石油与天然气生成过程、机理进行更精细的研究^[9]。这是精细化研究的发展方向之一。

另一个发展方向是,忽略天然气生成的中间环节,只对天然气生成的动力学进行研究。假定天然气具有有限个(n)不同的来源,每项来源都遵循一级反应动力学方程(方程1~6),那么

$$\frac{dx}{dt} = \sum_{i=1}^n A_i \exp(-E_i/RT) x_i \quad (10)$$

方程(10)即为平行一级反应动力学模型。通过对方程(10)的求解,可以获得一系列的指前因子、活化能,或者优化为单一指前因子和活化能分布。虽然并不知道那个活化能对应哪项来源,但是来源简单的油气,其活化能分布相对也简单。

尽管平行一级反应动力学模型简化了生烃的机理与路径,使得动力学参数求取变得简单,实际上,对热解实验的要求更高了,要求热解实验过程与实际的地质过程更加接近。不然,获得的动力学参数用于地质条件下,模拟计算的结果可能与实际相去甚远。这是热解实验和平行一级动力学模型应用须加以注意的。过去,在封闭体系下获得的天然气生成、同位素动力学参数及相应的认识,个别的可能需要重新思考。

2.3 有压力的动力学模型

前已述及,压力是影响烃类生成的因素,在特定条件下压力的作用是不可忽略的。然而,有压力影响的动力学模型很少。考虑压力作用的一级反应动力学模型为

$$\frac{dx}{dt} = k(T) g(p) x \quad (11)$$

其中 $g(p)$ 为压力的函数,其他符号含义同上。值得注意的是,压力是个笼统的概念,在不同的条件下有不同的含义。通常包括地层压力(即静岩压力)、静

水压力和超压。一般认为,现有动力学模型中,尽管没有明显含有压力项,但依然涵盖了地层压力和静水压力对生烃和有机质演化的影响,而超压的影响则不包括在内。所谓的超压是指岩层的流体压力超过了所处深度的静水压力。

根据化学反应平衡,油气的生成是体积增大的反应,超压不利于向体积增大方向进行。超压不但影响有机质向烃类的转化,而且还影响到有机质本身结构的变化和成熟过程。国内外发育很多超压含油气盆地,有机质成熟度偏低,认为有机质的成熟度演化受到抑制。根据方程(11)的不同理解^[12-13],提出了不同的有机质成熟度演化动力学模型,概括如下:

$$\text{PresRo: } \frac{dx}{dt} = 1.0E - 13 \times \exp(-p_o/590) \times \exp(-E/RT),$$

$$\text{T-P-Ro: } \frac{dx}{dt} = 1.0E - 14 \times \exp[-(E + 0.13 \times p_o)/RT],$$

式中 p_o 为超压(MPa);活化能以 kcal/mol(4.187 kJ/mol)为单位。可见,PresRo 将超压的影响作用在指前因子上,而T-P-Ro将超压的影响作用在活化能上,即是压力的函数也是温度的函数。模拟计算结果显示,T-P-Ro 更接近于实测的镜质组反射率^[13]。

压力对油气生成的影响比较复杂。不同的研究者用不同的实验设备对不同研究目标进行的研究,得出了不同的结论。一个重要的差别在于所用压力的性质不同、实验条件是否是地质条件下存在的,因而对压力影响的实验结果有些混乱不清。近年来,页岩气研究已经成为国内外研究的热点。页岩气的生成,因良好的封闭性相当多的原油在超压条件下经裂解成气。陶伟根据 T-P-Ro 的思路,在 30 ~ 200 MPa 下 $n - C_{22}$ 裂解成气态烃的实验显示,超压每增加 1 MPa,活化能增加 0.154 9 kJ/mol^[14]。有压力的动力学模型对研究页岩气的生成过程是十分必要的,常规的动力学模型已无法满足页岩气研究的需要。然而,至今仍缺乏包含超压影响的生烃动力学模型。具有超压的生烃动力学模型有待于深入研究,特别是对于页岩气生成过程的研究,应该考虑超压对烃气形成的影响。

2.4 无模型动力学

无模型(model-free)动力学是近几年发展起来的新概念,实际上就是等转化率方法(isoconversional method)。等转化率方法是将转化程度仅视为温度的函数。在转化率 x 在 0.05 ~ 0.95 区间,对方程(5)取对数,有

$$\ln \left\{ h \left(\frac{dx}{dT} \right) \right\} = \ln(xA_x) - \frac{E_x}{RT_x} \quad (12)$$

因转化率 x 为 $[0.05 \sim 0.95]$ 内的常数, 方程右端第一项为常数 (C), 方程 (12) 的较精确估计值为

$$\ln \left(\frac{h}{T_x^2} \right) = C - \frac{E_x}{RT_x} \quad (13)$$

对不同升温速率 (h) 下, 方程 (13) 求解并优化, 可获得一系列依赖于转化率 (x) 的动力学参数 (A_x , E_x)。

无模型动力学方法是国际热分析及量热学联合会 (ICTAC) 动力学委员会推荐的方法^[15]。众所周知, ICTAC 动力学委员会的研究是针对各类动力学分析。将所有因素, 包括内部因素和外部因素, 都归结到热解实验之中。这在很大程度上对热解实验提出了更高要求。同时, 也对生烃动力学研究提出了挑战, 无模型动力学关于压力、催化作用等地质因素, 尚不明确, 需要进一步探索。

ICTAC 动力学委员会在用热分析数据进行动力学计算时建议, 在进行动力学计算的时候要遵循一定的步骤。第一步是获得不少于三个升温程序的实测数据。第二步是应用等转化率法, 获取活化能 (E_x) 和转化率 (x)。如果活化能 (E_x) 和转化率 (x) 没有很大变化, 这个反应过程完全可以用一步反应的动力学描述。若活化能 (E_x) 和转化率 (x) 变化很大, 这个过程被描述成多步动力学反应。第三步, 验证计算出来的动力学参数, 证明这些参数可以被用于很好地再现得到这些参数的实验曲线。更严格的验证是测试计算的动力学参数是否可以用于预测没有包括在动力学计算中的实验动力学曲线^[15]。

对于油气生成动力学研究而言, 还有一个不能或缺的步骤: 根据实际盆地的热史, 预测地质条件下的油气生成过程, 计算资源量, 乃至预测烃源灶的演化^[16]。

3 结束语

热解实验是生烃动力学研究的基础, 动力学参数是模拟地下油气生成过程的关键。油气的生成受源岩本身的内部因素和地质背景等外部因素的共同约束。内部因素的影响是实验者可以选择的, 外部因素主要体现在实验过程和动力学模型上。在外部因素中, 催化作用是较难定量研究的, 原因在于热解实验都是在较高温度下进行的, 而地质条件下温度相对较低。有些催化剂在高温下发挥作用, 而在低温下可能并不起作用, 如铁系催化剂大多为高温催化剂, 在实验条件下能够观察到而在地质温度下可能并没有发挥作用。催化作用如何体现在动力学模

型中, 或者如何进行催化热解实验, 依然是热解实验和生烃动力学研究中的难题, 有待于进一步探索。

无模型动力学方法将所有因素均归结于热解实验之中。所获得的参数, 如何应用到温压条件不断变化的地质条件下, 仍有待于进一步考察。一级平行反应动力学模型仍是当前油气生成过程研究的首选。

热解实验选择开放体系还是封闭体系与研究目标密切相关。在正常油气生成过程中, 轻烃和天然气烃容易排出烃源岩, 很可能并未经历二次裂解, 更适用于用开放体系进行热解实验研究, 但开放体系的产物收集比较困难, 灵巧的产物收集装置亟需研发。正常原油、油页岩的生成选择开放体系和封闭体系均是适合的, 而页岩气的生成过程适于用封闭体系进行研究。具有超压的生烃动力学模型有待于进一步研究, 对于包含油裂解的热解实验, 研究中压力的设置需要结合具体地质背景确定, 最高热解温度须谨慎确定, 得到合适的动力学参数方能用于地质条件下。

致谢: 本文由国家自然科学基金 (41173054) 和国家石油专项 (2011ZX05008-002) 联合资助, 在此一并致谢。

参考文献:

- [1] 韩辉, 钟宁宁, 刘岩. 开放体系下的页岩油热解动力学: 岩石热解仪法与热失重法的比较研究 [C] // 中国石油协会, 第十三届全国有机地球化学学术会议, 南宁. [出版者不详], 2011: 565-566.
- [2] 刘平, 孟元林. 莺琼盆地高温高压下泥岩干酪根有机酸生成特征 [C] // 中国石油协会, 第十三届全国有机地球化学学术会议, 南宁. [出版者不详], 2011: 70-71.
- [3] 王磊, 邹艳荣, 魏志福, 等. 四川广安地区须家河组煤的天然气生成过程 [J]. 天然气地球科学, 2012, 23(1): 1-8.
- [4] 刘金钟, 李友川, 付宁. 文昌组干酪根生烃潜力及生烃动力学实验研究 [C] // 台湾大学地质科学系, 第二届海峡两岸天然气地球化学研讨会, 成都. [出版者不详], 2012: 13-14.
- [5] 田辉, 肖贤明, 黄保家, 等. 压力对煤及泥岩干酪根生气的影响 [C] // 中国石油协会, 第十三届全国有机地球化学学术会议, 南宁. [出版者不详], 2011: 146.
- [6] 邹艳荣, 魏志福, 陶伟, 等. 相态—原油裂解成气模拟实验中的一个重要问题 [J]. 天然气地球科学, 2010, 21(6): 980-988.
- [7] 彭平安, 邹艳荣, 傅家谟. 煤成气生成动力学研究进展 [J]. 石油勘探与开发, 2009, 36(3): 297-306.
- [8] 廖玉宏, 朱讯勇, 潘银华, 等. 封闭体系与开放体系相结合对于干酪根的生气行为的综合研究 [C] // 中国石油协会, 第十三届全国有机地球化学学术会议, 南宁. [出版者不详], 2011: 63.
- [9] BEHAR F S, JARVIE D. Artificial maturation of a type I kerogen in closed system: Mass balance and kinetic modelling [J]. Organic Geochemistry, 2010, 41: 1235-1247.

(下转第 353 页)

- [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2006, 39: 3674 – 3679.
- [20] ADELMAN S A, DOLL J D. Generalized langevin equation approach for atom-solid-surface scattering-general formulation for classical scattering off harmonic solids [J]. *J Chem Phys*, 1976, 64: 2375 – 2388.
- [21] MYLVAGANAM K, ZHANG L C. Effect of oxygen penetration in silicon due to nano-indentation [J]. *Nanotechnology*, 2002, 13: 623 – 626.
- [22] SANZ-NAVARRO C F, KENNY S D, SMITH R. Atomistic simulations of structural transformations of silicon surfaces under nanoindentation [J]. *Nanotechnology*, 2004, 15: 692 – 697.

(编辑 晁晓筠)

(上接第 347 页)

- [10] BOX G, DRAPER N R. Empirical model-building and response surfaces [M]. New York Wiley: [s. n.], 1987: 424.
- [11] 刘生玉, 王宝俊, 谢克昌. 镜煤抽提物热解特性的实验研究 [J]. *燃料化学学报*, 2003, 31(5): 402 – 405.
- [12] CAR A D. A vitrinite reflectance kinetics model incorporation overpressure retardation [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1999, 16: 355 – 377.
- [13] ZOU YANRONG, P PENG. Overpressure retardation of organic-matter maturation: a kinetic model and its application [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2001, 18(6): 707 – 713.
- [14] 陶 伟. 压力下天然气生成、原油裂解与费托合成—实验、动力学与应用研究 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2008: 77 – 96.
- [15] VYAZOVKINA S, BUMRNHAM A K, CRIADOC J M, et al. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 520: 1 – 19.
- [16] 郑 松, 陶 伟, 袁玉松, 等. 鄂尔多斯盆地上古生界气源灶评价 [J]. *天然气地球科学*, 2007, 18(3): 440 – 446.

(编辑 晁晓筠)