

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

盆地模拟技术中的化学动力学生烃模型与应用

赵永军 查明 李汉林

(石油大学勘探系, 山东东营)



本文以化学动力学原理为依据, 将干酪根热降解生油过程分为生物化学生气、热催化生油气和高温生气3个阶段, 并考虑了各阶段内更多的降解产物。在此基础上本文建立了化学动力学生烃史模型(产烃率史模型)。最后, 将本文提出的生烃史模型实际应用于陆西凹陷盆地模拟工作的生烃史研究中。

关键词 盆地模拟 生烃模型 干酪根热降解 产烃率 活化能

生烃史模型是盆地模拟技术中必不可少的主要模型之一, 它是在模拟出含油气盆地各地层的沉积发育史、温度史、成熟度史的基础上建立的。传统的体积法公式仍是计算生油岩生烃强度史(单位面积生烃量史)的基本模型:

$$Q_g(t) = H \cdot C_o \cdot \rho \cdot R_t(t)$$

其中 $Q_g(t)$ 为总生烃量(地质时刻 t), $R_t(t)$ 为产烃率(地质时刻 t), H 为生岩厚度, ρ 为生油岩密度, C_o 为生油岩原始有机碳含量。在上述体积法模型中, 和时间因素有关的仅有产烃率 $R_t(t)$, 因此, 有关生烃史计算的关键就在于生油岩产烃率历史的计算, 也就是说, 构造一个合理的产烃率史模型是生烃史模型是否成功的关键。目前盆地模拟中常用的产烃率史模型包括镜质体反射率(R_o)—产烃率曲线模型和 Tissot 化学动力学模型。 R_o —产烃率曲线模型是将模拟得出的生油岩时—温指数(TTI)史转化为 R_o 史, 结合由实验获取的 R_o —产烃率关系曲线, 确定生油岩的产烃率史。而 Tissot 模型是用化学动力学原理描述干酪根在温度和时间因素综合作用下向烃类转化的全过程提出的^[1], 它以6种平行反应模拟了干酪根热降解生油(第一阶段)和以一个单反应模拟了液态烃的生气作用(第二阶段)(图1)。

Tissot 模型是对生烃机理的简要概括, 因而, 它比产烃率曲线模型更加合理。但 Tissot 模型并未考虑到油气生成的多阶段性, 特别是未考虑到干酪根在生油的同时, 也有一定的气生成, 并且生成的气态物质除烃外, 还有诸如 CO_2 、 H_2O 、 N_2 等非烃类气态产物。基于这点考虑, 本文提出了一个新的改进型化学动力学产烃率模型。

1 化学动力学产烃率史模型的建立

我们把干酪根的热降解分为3个阶段: 生物化学生气阶段、热催化生油气阶段、高温生气阶段。生物化学生气阶段的主要产物是气态烃 CH_4 , 热催化生油气阶段的主要产物是液态烃、气态烃, 高温生气阶段的主要产物是气态烃(图2), 另外, 在各阶段中还伴生 CO_2 、 H_2O 等气态

产物。

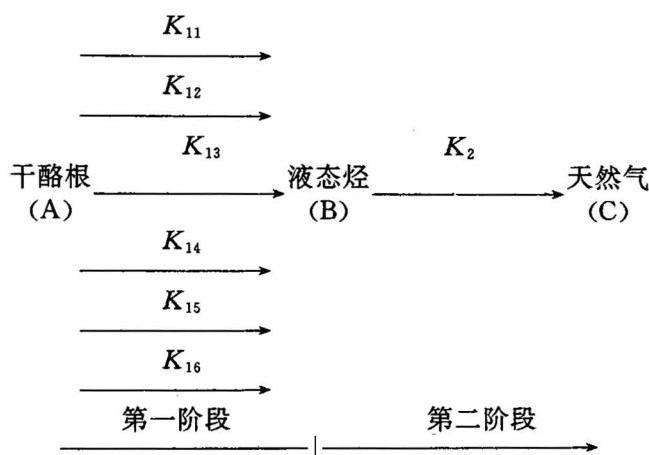


图 1 蒂索的干酪根生烃过程示意图

Fig. 1 The schematic diagram of model for hydrocarbon generation from kerogen (after B. P. Tissot)

K_{1i} — i 类键合物质裂解生烃的反应速率; K_2 —液态烃生气的反应速率

K_{1i} —The reactive rate of the type i bond—compound when generation by cracking;

K_2 —the reactive rate of gas generation from liquid hydrocarbons

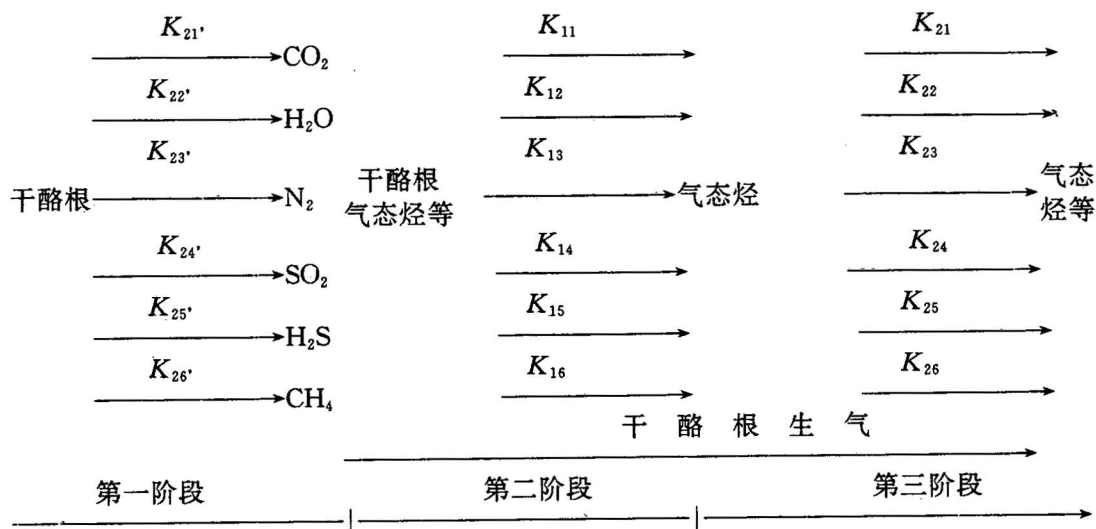


图 2 改进的干酪根生烃过程示意图

Fig. 2 The schematic diagram of modified model for hydrocarbon generation from kerogen

我们用以下一组化学动力学方程描述各阶段干酪根热降解过程,

(1) 生物化学生气阶段(主要产物为 CH_4 , 及其它气态产物, $R_o\% \leq 0.5$)

$$-dX_i/dt = (\sum K_{2j}') \cdot X_i$$

$$X = \sum X_i, Y = Y_0, U = X_0 - X$$

(2) 热催化生油气阶段(主要产物是液态烃和 CH_4 , 其它气态产物,

$$0.5 < Ro\% \leq 1.3)$$

$$-dX_i/dt = (K_{1i} + \sum K_{2j}') \cdot X_i$$

$$dY_i/dt = K_{1i} \cdot X_i$$

$$X = \sum X_i, Y = \sum Y_i$$

$$dU/dt = (\sum K_{2j}') \cdot X, U = X_0 + Y_0 + U_0 - X - Y$$

(3) 高温生气阶段(主要产物为 CH_4 , 其它气态产物, $Ro\% > 1.3$)

$$-dX_i/dt = (\sum K_{2j}') \cdot X_i$$

$$-dY_i/dt = (\sum K_{2j}) \cdot Y_i$$

$$X = \sum X_i, Y = \sum Y_i$$

$$dU/dt = (\sum K_{2j}') \cdot X + (\sum K_{2j}) \cdot Y, U = X_0 + Y_0 + U_0 - X - Y$$

$$\text{其中: } K_{1i} = A_{1i} \cdot \exp(-E_{1i}/RT_0), K_{2j} = A_{2j} \exp(-E_{2j}/RT_0)$$

上述方程组中, i 表示第 i 类键合 ($i=1, 2, 3, 4, 5, 6$), j 表示气态产物类别 ($j=1, 2, 3, 4, 5, 6$), t 表示时间 (Ma), K_{1i} 为第 i 类键合物质生油反应速率 (Ma^{-1}), K_{2j}' 为干酪根直接生成 j 类气的反应速率 (Ma^{-1}), K_{2j} 为液态烃生成 j 类气的反应速率 (Ma^{-1}), A_{1i} 、 A_{2j} 代表频率因子 (Ma^{-1}), E_{1i} 、 E_{2j} 表示活化能 (千卡/克分子), R 为气体常数, T 为绝对温度, Y 表示生油率 (克碳/克有机碳), U 为生气率 (克碳/克有机碳), X_0 为原始可降解干酪根数量, Y_0 为初始液态烃数量, U_0 为初始气态烃数量, $Ro\%$ 为镜煤反射率, 用于划分演化阶段。

在上述方程组中, 微分方程仅包括两种基本形式:

$$dA/dt = -K \cdot A \quad dB/dt = K_2 \cdot B_2$$

对这两种微分方程可用数值积分方法近似求解, 将 2 个方程分离变量后求定积分得:

$$A = A_0 \cdot \exp(-\int_0^t K_1 dt) \quad B = B_0 + \int_0^t K_2 B_1 dt$$

上述方程中, 地质时间是从 0 开始不断累加的, 显然, 只要我们在诸多数值积分方法中选择一种合适算法, 求解化学反应动力学方程组就相当容易了, 常用的方法如梯形法、辛普森法等。

2 参数确定

在本文提出的上述产烃史模型中, 需确定各阶段内干酪根生油、生气的反应速率, 据阿伦尼乌斯方程, 反应速率取决于相应的频率因子和活化能, Tissot 给出了 3 类干酪根生油潜量、活化能分布以及相应频率因子数据^[1]。

关于生气反应速率 K_{2j} 和 K_{2j}' , 通常的作法是只计算出产生甲烷的反应速率 K_{26} 和 K_{26}' , 由此推算出其它气态产物的反应速率。据 S. Cao 和 L. Lerche 等人^[2]的研究: 不同气态化合物的反应常数与它们的相应分子量有关, 较轻气态化合物所需的反应能量较少, 反应速率相对较

高,反应速率与该气态化合物的分子量成反比。例如:计算出 CH_4 的反应速率 K_{26} 和 K_{26}' ,产生 CO_2 的反应速率为 $K_{21} = (16/44) \cdot K_{26}'$,其中的 16、44 分别为 CH_4 和 CO_2 的分子量,据此整理出 6 种气态产物的反应速率和甲烷反应速率间的关系如下:

$$\begin{array}{ll} CO_2 & K_{21} = (16/44)K_{26} \quad K_{21}' = (16/44)K_{26}' \\ H_2O & K_{22} = (16/18)K_{26} \quad K_{22}' = (16/18)K_{26}' \\ N_2 & K_{23} = (16/28)K_{26} \quad K_{23}' = (16/28)K_{26}' \\ SO_2 & K_{24} = (16/64)K_{26} \quad K_{24}' = (16/64)K_{26}' \\ H_2S & K_{25} = (16/34)K_{26} \quad K_{25}' = (16/34)K_{26}' \end{array}$$

计算 K_{26} 和 K_{26}' 时,一般选用相应的 E_{26} 和 E_{26}' 在 $60\text{kcal/mol}—80\text{kcal/mol}$ ^① 之间。另外也常取 $K_{26} = K_{26}'$ 。

3 应用实例

陆西凹陷为开鲁盆地陆家堡坳陷的一个次级负向构造单元,它是在海西褶皱基底上发育起来的中生代单断箕状凹陷,构造走向为 NE 向。面积 760km^2 ,陆西凹陷的盆地模拟对象为九佛堂组下段、九佛堂组上段、沙海组、阜新组 4 套生油层,平面上采用正交均匀网格,包括凹陷边缘在内共划分 902 个计算点,每个点控制面积为 $1 \times 1\text{ km}^2$ 。

陆西凹陷各生油层干酪根类型包括:Ⅰ_A、Ⅰ_B 和 Ⅲ 型,我们在 Tissot 资料的基础上^[1],根据陆相盆地有机质的特点,结合本区生油岩热解资料确定了干酪根活化能分布及生油潜量数据(表 1)

与各生油层沉积发育史模拟、温度史和成熟度史模拟同步,按本文的化学动力学产烃率史模型,笔者计算出了各模拟点各生油层的产烃率史(表 2、3)。

在产烃率史的基础上,计算了各生油层的生烃史,结果表明:

(1) 陆西凹陷主要生油层为九佛堂组下段、九佛堂组上段和沙海组,它们累计生烃量分别占全区总生烃量的 48.863%、28.749%、21.914%,阜新组仅占 0.493%。

(2) 九佛堂组下、上段,沙海组和阜新组自开始生烃时起,各阶段生烃净增量呈上升趋势,且在燕山运动期增值达到高峰。这说明在燕山运动期 46Ma 的热演化过程中,时间对温度起着重要的补偿作用。

(3) 五十家子届洼陷为全区主要的生、排烃中心,可列为全区勘探的主要目标,其次是小井子洼陷。

本文所建立的化学动力学生烃史模型是对干酪根热降解生油过程的更精细描述,因而在理论上能更准确地计算生油岩的生烃历史。在具体使用过程中,动力学参数(各类干酪根的活化能、频率因子及生烃潜量等)的确定是一个关键,Tissot 等人提供的数据有一定的代表性,但最理想的方案是通过模拟地区进行有关的实验获取。另外,模拟时间步长的选取不宜过大。

① 编考注:按法定计量单位规定,卡(卡路里)和千卡(卡路里)已不再用了,应以焦(尔)表示,1 cal(卡)=4.868 J(焦)

表 1 干酪根的活化能分布及生烃潜能(实用于模拟)
Table 1 The distributions of active energy of kerogen and its potential of hydrocarbon generation (applied to modelling)

活化能		干 酪 根 类 型					
种类 E _{li}	平均值 (cal/mol)	Ⅰ _A 型		Ⅰ _B 型		Ⅱ 型	
		X _{io}	A _{1i}	X _{io}	A _{1i}	X _{io}	A _{1i}
E11	1. E4	0. 016	4. 75E4	0. 013	1. 27E5	0. 015	5. 20E3
E12	3. E4	0. 043	3. 04E16	0. 020	7. 47E16	0. 034	4. 20E16
E13	5. E4	0. 091	2. 28E26	0. 144	1. 48E27	0. 046	4. 33E25
E14	6. E4	0. 102	3. 98E30	0. 087	5. 52E29	0. 057	1. 97E32
E15	7. E4	0. 233	4. 47E31	0. 067	2. 04E35	0. 031	1. 20E33
E16	8. E4	0. 115	1. 10E34	0. 069	3. 80E35	0. 017	7. 56E31
X _o =∑X _{io}		0. 6		0. 4		0. 2	
Y _o		0. 057		0. 035		0. 018	

表 2 陆参 3 井生油层产烃率史(模拟点 522)
Table 2 The ratio of hydrocarbon generation during different period in well LC3(simulating point 522)

演化阶段	生 油 层			
	J _{3j} f 下段	J _{3j} f 上段	J _{3sh}	J _{3f}
九佛堂早期	0. 0000E00			
九佛堂晚期	0. 1265E-3	0. 0000E00		
沙海期	0. 7349E-3	0. 2313E-3	0. 2855E-4	
阜新期	0. 4140E-2	0. 1483E-2	0. 8347E-3	0. 0000E00
燕山运动期	0. 1736E-1	0. 8580E-2	0. 6504E-2	0. 6287E-3
白垩纪至今	0. 2461E-1	0. 1409E-1	0. 1073E-1	0. 8410E-3

表 3 包 1 井生油层产烃率史(模拟点 273)
Table 3 The ratio of hydrocarbon generation during different period in well B1(simulating point 273)

演化阶段	生 油 层			
	J _{3j} f 下段	J _{3j} f 上段	J _{3sh}	J _{3f}
九佛堂早期	0. 5352E-4			
九佛堂晚期	0. 4942E-3	0. 0000E00		
沙海期	0. 2238E-2	0. 2850E-3	0. 2468E-4	
阜新期	0. 1898E-1	0. 2024E-2	0. 9410E-3	0. 0000E00
燕山运动期	0. 4997E-1	0. 1035E-1	0. 7011E-2	0. 7807E-3
白垩纪至今	0. 5763E-1	0. 1637E-1	0. 1128E-1	0. 1029E-2

参 考 文 献

- 1 蒂索 B. P, 威尔特 D. H. 石油的形成与分布. 第二版. 徐永元等译, 北京: 石油工业出版社, 1990. 150—254.
- 2 S. Cao, G. Lezen W. H. 流体流、烃的生成和运移: 沉积盆地中动力演化的一个定量模型. OTC 5182.

THE MODEL OF CHEMICAL KINETICS FOR HYDROCARBON GENERATION IN METHODOLOGY OF BASIN SIMULATION AND ITS APPLICATIONS

Zhao Yongjun, Zha Ming and Li Hanling

(Department of Exploration, University of Petroleum, Dongying, Shandong)

Abstract

In light of chemical kinetic principles the process of thermal degradation of kerogen is divided into three phases, i. e. , generation of biochemical gas, thermal catalytic oil/gas and thermal crack gas and the products of various generation phases are taken into account. on that basis a model of chemical kinetics for hydrocarbons generation is proposed and applied to the study on hydrocarbon generation in basin simulation of the Luxi hollow of the Kailu basin.

Key words: basin simulation, model of hydrocarbon generation, thermal degradation of kerogen, hydrocarbon yield , activation energy

作 者 简 介

赵永军, 1961年生。1982年毕业于成都地质学院数学地质专业, 1989年于北京石油勘探开发科学研究院硕士研究生毕业, 现任石油大学讲师。近年来主要从事石油数学地质、盆地模拟、油气地表化学勘探、油藏描述、计算机图形学等方面的教学与科研。通讯地址: 山东东营石油大学勘探系石油地质教研室。邮政编码: 257062。