

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

原油族组成气的化学动力学模型及其标定

卢双舫 付晓泰 陈 昕 曲佳燕 薛尚义

(大庆石油学院, 黑龙江安达)



利用等温密封热解实验技术及恒速升温热解实验与 PY-GC 分析技术的结合, 本文分别建立并标定了原油中各族组分, 即饱和烃、芳烃、非烃和沥青质成气的化学动力学模型。结果表明, 原油中不同族组成气的过程均可用平行一级反应描述, 但不同组分在平均活化能及活化能分布上有明显的差异。各族组分在地史过程中成气的过程可由各自的化学动力学模型来描述。这将使原油成气过程的定量、动态描述成为可能。

关键词 族组成 成气动力学 活化能

地质条件下液态的油在热力的作用下可裂解成气, 因此, 对这一过程的正确评价关系到研究区气资源前景及其油资源潜力的评估。虽然前人已设计过油裂解成气的模拟实验来对这一过程进行直接观察^[1], 但实验结果还难以被应用到地质条件下; 密闭条件下有机质受热过程中的产气包括了有机质直接生成的气和有机质成油后进一步裂解所生成的气两部分, 不能作为描述油成气过程的基础, 并且, 所计量的总生气量是否能以镜质体反射率作为桥梁推广应用到地质条件下还很值得疑问: 从经验上讲, 模拟实验的产烃阶段性往往明显滞后于地质条件, 既然如此, 又如何能保证实验所得的其它结论可以应用? 从化学动力学理论出发则可以证明, 只有那些与镜质体的演化过程有相近动力学行为(相似的活化能分布和指前因子)的有机质的成烃过程才可以镜质体反射率为桥梁将实验结果推广应用到地质条件下, 而现有的有关有机质成烃动力学研究的成果已经显示, 大多数有机质成烃过程的活化能分布与镜质体有明显的差别^[2]。因此, 可以说, 迄今为止, 尚没有一套有效的方法来对油裂解成气的过程进行定量描述。

由于油裂解成气的过程是一个热力作用下的化学反应, 因此, 从理论上讲, 其反应的速率和程度及其与时间、温度的关系应该象许多热化学反应过程一样, 可以由化学动力学理论来定量描述。

如果将油裂解成气视为其中各族组分(饱和烃、芳烃、非烃、沥青质)成气过程的叠加, 并能建立并标定各族组成气的动力学模型, 则不仅有助于人们认识整个油成气过程的动力学特征, 同时也有助于将所得动力学模型应用于不同地区油成气过程的定量描述当中。因为, 虽然某一族组分的内部组成在不同地区的油样间可能存在一定的波动, 但较之不同地区油样整体的组成可能存在的差别要小得多。因此, 在建立并标定了各族组分的动力学模型之后, 在任一新区, 我们只需分析出样品的族组成, 即可近似应用有关模型来定量描述油成气的过程,

而无需再做大量工作来重新建立和标定该区的油成气的化学动力学模型。

1 样品和实验

取足够量的不同来源的油样(大庆油样、大庆岩石抽提物、吐哈(吐鲁番—哈密盆地)油样、海拉尔煤抽提物、黄县煤抽提物)混合后经柱层析即得饱和烃(C:H=1:1.7)、芳烃(C:H=1:2.01)、非烃、沥青质 4 种族组分。

为了标定有关的化学动力学模型,需要有各组分在受热过程中的产气率与加热温度(或时间)关系的实验数据。饱和烃、芳烃的裂解成气实验在密封玻璃瓶中进行,其方法如下:取一定量的饱和烃样品加入正戊烷配制成溶液。用注射器定量抽取一定体积的溶液分别置于若干特制玻璃瓶(10 mL)中,驱干溶剂后在 N₂ 气吹扫的条件下密封玻璃瓶。每个样品在一定的温度(270, 300, 330, … 450 °C)条件下加热 24 h,冷却后用特制装置收集计量所产生的气体并进行气相色谱分析,扣除非烃气后得到所产烃气(含 H₂ 气)的量,进一步可得到样品的产气率(mL/g)。由最高实验温度(450 °C)条件下所产烃气的百分组成计算出烃气的平均元素组成,与饱和烃的元素组成一起即可由物质平衡法计算出饱和烃的最大产烃气率(mL/g),与各实验温度下的产气率相比即得相应温度条件下的饱和烃的成气转化率(表 1)。这组数据即可供标定动力学参数时利用。

芳烃成气转化率(表 1)的获取途径与饱和烃相似,只是在配制溶液时以苯代替正戊烷。

表 1 饱和烃、芳烃成气率-加热温度关系(加热时间 24 h)

Table 1 The transformation ratio of saturates, aromatics to gas vs. heating temperature (heated 24 h)

实验温度(°C)	270	300	330	360	390	420	450
饱和烃成气率	0.10	0.47	0.63	0.73	0.81	0.85	0.92
芳烃成气率	0.09	0.28	0.39	0.60	0.70	0.85	0.86

非烃、沥青质的热裂解实验先在 Rock-Eval-Ⅱ 型热解仪上进行,加热温度从 200 °C 起,以 10—50 °C/min 间的某一升温速率加热至 600 °C,实时记录产物量与加热温度(时间)的关系。然后,在与上述实验相同的加温范围和升温速率的条件下,分温度段(40 °C)收集热解产物并进行 PY-GC 分析,从气相色谱图上定出各温度段气体(C₁—C₄)的相对百分含量,结合前一实验结果,即可得非烃、沥青质的产气率-温度关系曲线(图 1),供标定动力学参数之用。

2 化学动力学模型及其标定

在充分分析比较了目前业已提出的各种有机质成烃的化学动力学模型之后,笔者认为,有限个平行一级反应具有比较广泛的适用性和实用性^[3],因此,本文中各族组分的热解过程均选用平行一级反应模型来描述。这样,可设某族组分(Z)成气由 NZG 个平行一级反应组成,每一个反应的活化能为 EZG_i,指前因子为 AZG_i,对应的原始生气潜量(用占总可反应量的百分数表示)为 XZG_{i0},则不难推导出等温受热条件下 NZG 个平行反应的总气量计算公式:

$$XZG = \sum_{i=1}^{NZG} XZG_i = \sum_{i=1}^{NZG} XZG_{i0} (1 - \exp(-AZG_i \cdot \exp(-\frac{EZG_i}{RT}))) \quad (1)$$

和恒速升温(升温速率 D)条件下,所有平行反应的总生气量计算公式:

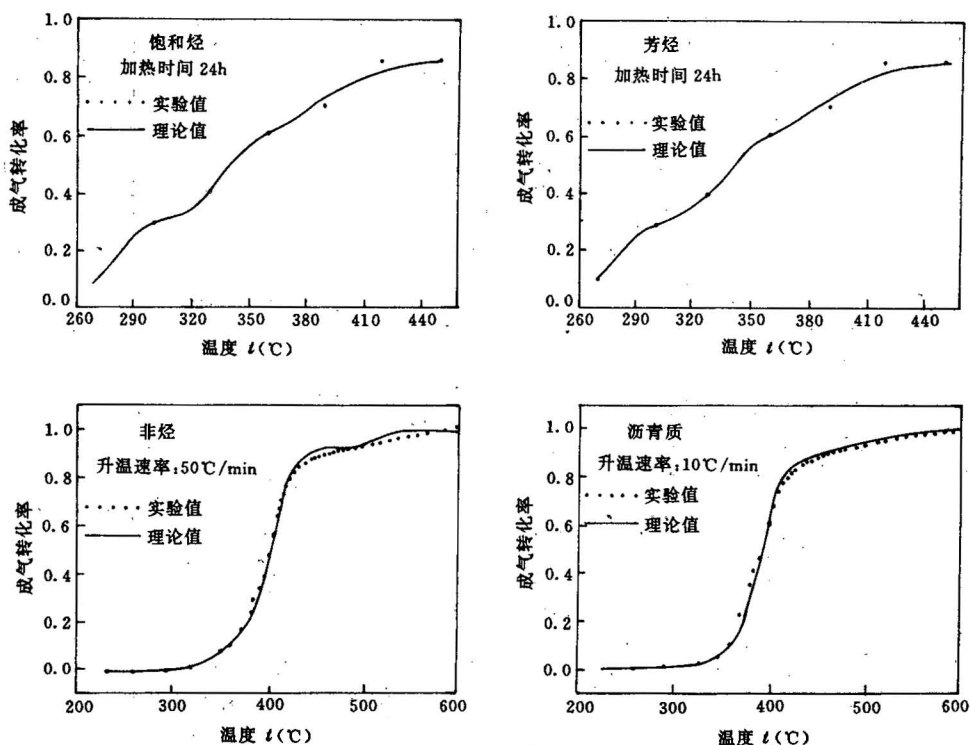


图1 各族组分的实验及理论成气转化率与温度的关系

Fig. 1 Experimental and theoretical transformation ratio of various group compositions to gas vs. temperature

$$XZG = \sum_{i=1}^{NZG} (XZG_{i0} (1 - \exp(-\int_{T_0}^T \frac{AZG_i}{D} \exp(-\frac{EZG_i}{RT(t)}) dT))) \quad (2)$$

式中, T 为实验温度(K), T_0 为起始实验温度(K), t 为实验时间(min), $T(t)$ 为随时间变化的温度, R 为气体常数(8.320 J/(mol·K))

这样,若能精确标定上述模型,即求取了各族组分成气的动力学参数 EZG_{i0} 、 AZG_i 和 XZG_{i0} 之后,结合研究区的热史 $T(t)$,则可由(2)式出发定量计算各族组分的成气史,进一步则可求出原油的裂解成气史。

模型的标定过程是动力学方法的难点所在,但限于篇幅,这里没有给出求解过程的推导和程序框图,仅就其思路简述如下:首先由模型计算值和实验值之差的平方和构造目标函数,由化学动力学参数的物理意义构造约束条件,再由目标函数和约束条件构造惩罚函数^[3],化有约束极值问题的求解为无约束极值问题的求解,最后用变尺度优化算法来求解极小点^[4],达到标定模型的目的。

3 结果和讨论

表2列出了按上述方法标定所得的各族组分的成气动力学参数,图2绘出了相应的活化

能分布。图 1 绘出了由所得模型计算的理论成气转化率和实验成气率与温度的关系,二者之间良好的吻合性初步显示了本文所选用模型的可行性和所标定模型的精度。图 3 绘出了吐哈盆地台北凹陷按现今的平均地温梯度和地层年龄应用上述模型所得结果。

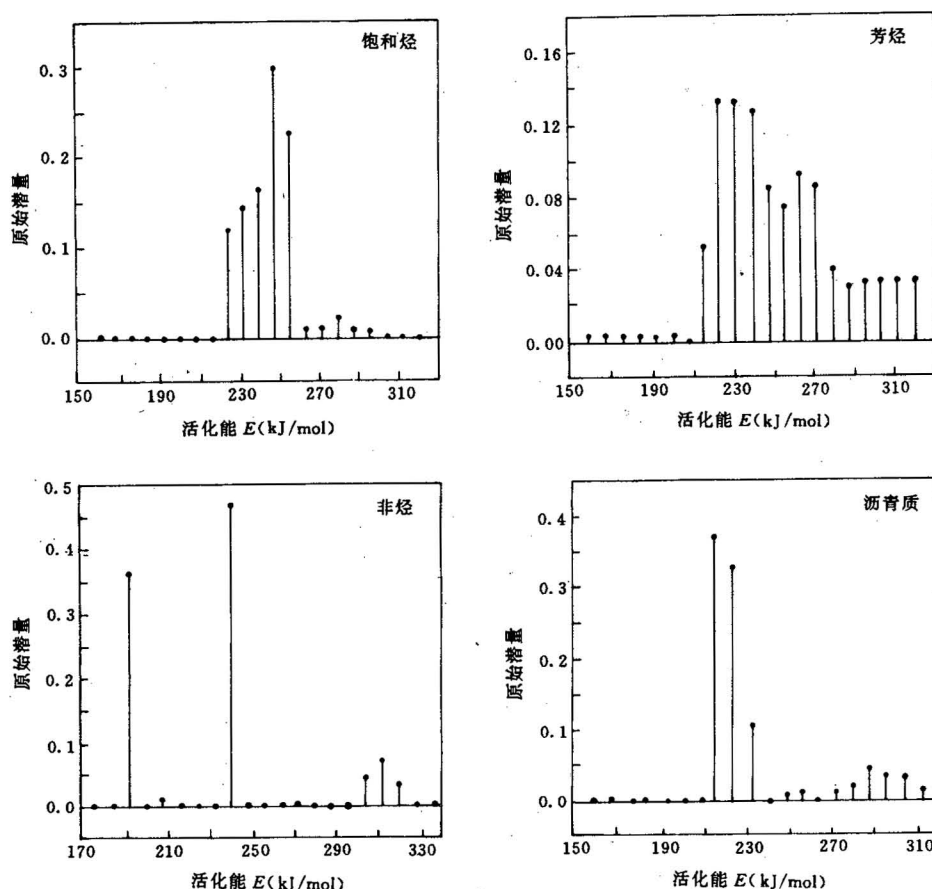


图 2 各族组分成气的活化能分布图

Fig. 2 Distribution of activation energy of various group compositions to gas

从表 2 和图 1 可以看出,不同族组分成气的动力学特征有着明显的差别:从平均活化能来看,芳烃较高(253.2 kJ/mol),非烃、沥青质较低(约 233 kJ/mol),饱和烃居中(244.3 kJ/mol),这与非烃、沥青质中含有一定量的杂原子,因而使部分键的断裂成气过程相对较为容易,而芳烃的开环断裂成气则较为困难是不矛盾的。这也意味着从总体上讲,非烃、沥青质的成气进程将早于饱和烃更早于芳烃(图 3)。从活化能的低值(第一个丰度较高的活化能)来看,非烃最低(192 kJ/mol),饱和烃较高(224 kJ/mol),而芳烃、沥青质居中(216 kJ/mol)。芳烃成气的活化能低值高于饱和烃,可能与芳烃侧链较易发生 β 位的断裂而成气有关。由于较低的地质温度条件下,低活化能的反应进行的速率较快,因此,这意味着非烃明显成气的始点应该较早,饱和烃成气始点较晚,而沥青质和芳烃的成气始点则介于上两者之间。从图 3 中可见,非烃的成气门

表2 原油族组成成气动力学参数

Table 2 The kinetic parameters of reactions of group compositions in oil to gas

	活化能 (kJ/mol)	指前因子 (min^{-1})	原始潜量		活化能 (kJ/mol)	指前因子 (min^{-1})	原始潜量
饱和 和 烃	160	1.000×10^{18}	1.517×10^{-3}	芳 烃	160	1.000×10^{17}	3.017×10^{-3}
	168	1.000×10^{18}	1.517×10^{-3}		168	1.000×10^{17}	3.017×10^{-3}
	176	1.000×10^{18}	1.517×10^{-3}		176	1.000×10^{17}	3.017×10^{-3}
	184	1.000×10^{18}	1.527×10^{-3}		184	1.000×10^{17}	3.017×10^{-3}
	192	1.000×10^{18}	1.517×10^{-3}		192	1.000×10^{17}	3.017×10^{-3}
	200	1.000×10^{18}	1.517×10^{-3}		200	9.288×10^{16}	3.016×10^{-3}
	208	9.990×10^{17}	1.439×10^{-3}		208	2.432×10^{12}	1.182×10^{-4}
	216	1.006×10^{17}	3.875×10^{-5}		216	2.557×10^{14}	5.258×10^{-2}
	224	7.528×10^{11}	1.174×10^{-1}		224	1.279×10^{18}	0.1326
	232	5.225×10^{14}	1.438×10^{-1}		232	2.555×10^{18}	0.1319
	240	1.074×10^{19}	1.633×10^{-1}		240	3.011×10^{17}	0.1261
	248	1.227×10^{20}	2.957×10^{-1}		248	6.302×10^{17}	8.472×10^{-2}
	256	1.036×10^{19}	2.239×10^{-1}		256	4.579×10^{18}	7.486×10^{-2}
	264	3.830×10^{17}	6.822×10^{-3}		264	1.774×10^{17}	9.255×10^{-2}
	272	6.614×10^{18}	8.617×10^{-3}		272	3.137×10^{18}	8.501×10^{-2}
280	5.867×10^{19}	1.907×10^{-2}	280	1.047×10^{18}	3.945×10^{-2}		
288	8.928×10^{21}	6.536×10^{-3}	288	1.610×10^{17}	2.969×10^{-2}		
296	1.126×10^{22}	4.637×10^{-3}	296	1.118×10^{17}	3.217×10^{-2}		
304	3.023×10^{19}	2.207×10^{-4}	304	1.028×10^{17}	3.310×10^{-2}		
312	2.657×10^{18}	7.470×10^{-5}	312	1.007×10^{17}	3.337×10^{-2}		
320	1.310×10^{18}	9.769×10^{-5}	320	1.002×10^{17}	3.345×10^{-2}		
平均活化能 $\bar{E}=244.3 \text{ kJ/mol}$				平均活化能 $\bar{E}=253.2 \text{ kJ/mol}$			
非 烃	176	1.611×10^{18}	1.645×10^{-4}	沥 青 质	152	1.000×10^{18}	1.357×10^{-5}
	184	3.700×10^{13}	1.073×10^{-7}		160	1.005×10^{18}	7.540×10^{-6}
	192	2.861×10^{14}	3.620×10^{-1}		168	2.605×10^{15}	4.253×10^{-3}
	200	8.111×10^{14}	1.580×10^{-5}		176	4.976×10^{21}	1.090×10^{-3}
	208	6.676×10^{-20}	1.143×10^{-2}		184	1.908×10^{16}	4.139×10^{-5}
	216	0.000	3.181×10^{-3}		192	1.292×10^{19}	3.404×10^{-3}
	224	2.361×10^{27}	2.001×10^{-7}		200	1.597×10^{16}	1.547×10^{-4}
	232	6.867×10^{15}	2.952×10^{-6}		208	7.316×10^{16}	2.793×10^{-5}
	240	4.912×10^{18}	4.637×10^{-1}		216	4.550×10^{16}	3.724×10^{-1}
	248	1.005×10^{21}	9.909×10^{-8}		224	1.473×10^{17}	3.299×10^{-1}
	256	2.971×10^{21}	7.981×10^{-7}		232	3.529×10^{18}	1.061×10^{-1}
	264	7.677×10^{21}	1.603×10^{-5}		240	3.324×10^{17}	1.440×10^{-4}
	272	1.094×10^{11}	1.655×10^{-5}		248	9.715×10^{19}	7.573×10^{-3}
	280	2.961×10^{24}	2.427×10^{-9}		256	6.138×10^{15}	1.230×10^{-2}
	288	4.320×10^6	9.388×10^{-6}		264	4.420×10^{15}	6.937×10^{-4}
	296	2.407×10^{15}	1.975×10^{-3}	272	6.922×10^{19}	1.235×10^{-2}	
	304	2.326×10^{25}	4.328×10^{-2}	280	2.345×10^{20}	2.285×10^{-2}	
	312	6.984×10^{20}	7.322×10^{-2}	288	8.745×10^{20}	4.691×10^{-2}	
	320	3.414×10^{27}	3.461×10^{-2}	296	1.623×10^{20}	3.460×10^{-2}	
	328	1.819×10^{16}	2.835×10^{-3}	304	4.412×10^{19}	3.288×10^{-2}	
336	1.292×10^{30}	3.896×10^{-3}	312	8.161×10^{18}	1.244×10^{-2}		
平均活化能 $\bar{E}=233.8 \text{ kJ/mol}$				平均活化能 $\bar{E}=233.2 \text{ kJ/mol}$			

限最浅,约为 2700 m。饱和烃最深,约为 3800 m。芳烃、沥青质居中,约为 3200 m,与上述推论

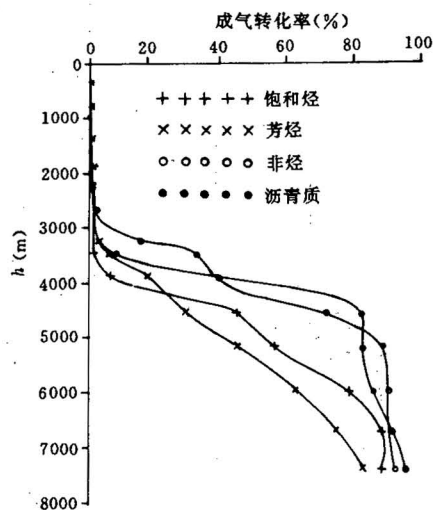


图3 吐鲁番—哈密盆地台北凹陷各族组分的理论成气转化率与埋深的关系

Fig. 3 Theoretical transformation ratio of various group composition to gas vs. depth in the Turpan—Hami Basin

一致。

需要说明的是,由于这里的成气转化率是相对于各族组分的可成气总量(对非烃、沥青质未包括非烃、沥青质成液态的饱和烃、芳烃后进一步裂解成气的那部分,而是相对于它们可直接成气的总量)而言的,并且,不同的样品中,各族组分的含量可有很大的差别,因此,有关的转化率高低并不代表它们生气绝对量的多少。

由于液态油裂解成气的速率超过其从干酪根生成速率的点对应着净油量最大点(传统意义上的“生油高峰”),大部分油均已裂解成气的点对应着油窗下限,因此,若将族组分成气的动力学模型与干酪根成油、干酪根直接成气的动力学模型一起应用,将有助于我们进一步认识净生油量(干酪根成油—油裂解成气耗油)、总生气量(干酪根成气+油成气),以及生油、气门限,油窗范围等具有重要理论和实际意义的问题。这一方法在吐哈盆地台北凹陷的实际应用,将另文报道。

4 小结

由模型计算的各族组分的理论成气转化率与实验值良好的吻合关系不仅表明了本文中模型标定的精度,而且也显示油中各族组分裂解成气的过程均可用平行一级反应来描述。不同的族组分成烃过程的动力学特征有明显的差异。本文的结果表明,就直接成气的平均活化能而言,非烃、沥青质较低,芳烃较高,而饱和烃居中;就活化能分布的低值来说,非烃较低、饱和烃较高,而芳烃、沥青质居中。这些化学动力学特征将决定各族组分在地质条件下成气的早晚和难易,它们的叠加则可用于定量描述油裂解成气的过程。

参考文献

- 1 王涵云,杨天宇.原油热解成气模拟实验.天然气工业,1982,2(3):25—32.
- 2 卢双舫,王子文,黄第藩,赵锡赓,刘晓艳.煤岩显微组分的成烃动力学.中国科学(B辑),1995,25(1):101—107.
- 3 卢双舫,付晓泰,王振平,曲佳燕.煤岩有机质成油成气热模拟动力学模型及其标定.地质科学,1996,31,(1):15—21.
- 4 李维铮,郭耀煌,甘应爱.运筹学.北京:清华大学出版社,1982.163—220.

CHEMICAL KINETIC MODELS OF GENERATION OF GAS BY VARIOUS GROUPS IN CRUDE OIL AND THEIR CALIBRATION

Lu Shuangfang, Fu Xiaotai, Chen Xin, Qu Jiayan and Xue Shangyi

(Daqing Petroleum Institute, Anda, Heilongjiang)

Abstract

Based on the data acquired from isothermal pyrolysis in a sealed vessel and from the combination of constant heating pyrolysis and the PY—GC technique, the authors constructed and calibrated the chemical kinetic models of gas generation from various groups of crude oil, i. e. saturated hydrocarbons, aromatics, nonhydrocarbons and asphaltenes respectively in this paper. The results indicate that the process of gas generation from different groups in crude oil can be described by parallel first-order reactions, but the average activation energy and distribution characteristics of activation energy for different groups may be different obviously. As for the average activation energy of gas generation, that of nonhydrocarbons and asphaltenes is the lowest and that of aromatics the highest, while that of saturated hydrocarbons is intermediate between the above two. As for the low value of activation energy distribution, that of nonhydrocarbons is lower, and that of saturated hydrocarbons higher, with that of aromatics and asphaltenes being intermediate between the above two. The onset and rate of gas generation from these groups in geological conditions depend on the chemical kinetical characteristics mentioned above. Thus the process of conversion of oil to gas can be described quantitatively and dynamically by the superimposition of the kinetic processes of gas generation by various groups.

Key words: group composition, chemical kinetics of gas generation, activation energy

作者简介

卢双舫, 1962年6月生。1983年毕业于江汉石油学院石油地质专业, 1986年获大庆石油学院石油地质专业硕士学位, 1993年获中国石油天然气总公司勘探开发研究院博士学位。现任大庆石油学院石油地质研究室主任、教授。主要从事石油地球化学研究工作。通讯地址: 黑龙江省安达市大庆石油学院勘探系, 邮政编码: 151400。