

关于生油岩的反应热力学研究（中篇）

干酪根低温热解实验中生成的O—N—S杂元素化合物

秋久国男

1. 前 言

在生油岩中石油的生成或成熟全是由温度支配的所谓经验性事实下，目前在评价生油岩时，一般采取根据地温梯度和地层埋藏深度来预测石油生成始期、主要生成期、热解气生成期等的位置及其深度的工作。

可是，相当于上述各时期的温度，在每个油区或沉积盆地里，由于地层时代和岩相的差异，所出现的温值肯定不会相同的。例如，按照Tissot等（1975），大量生成石油的起始温度在撒哈拉东部、加拿大西部泥盆系上部（350百万年）为50℃，巴黎盆地侏罗系下部（180百万年）为60℃，非洲西部的新第三系下部（35百万年）为70℃，洛杉矶盆地的新第三系上部（10百万年）为115℃（Philippi, 1965）。这说明，反映石油生成过程的是温度和时间相乘的效果，而不是仅看它的温度。另外，实际上还反映在压力、作为母质的干酪根原来性质的差别以及在岩相上所代表的催化效果等方百。

Karwell（1955）按照灶化作用是单纯一次反应因而服从Arrhenius法则的假定，以德意志鲁尔地区灶牌号（挥发性物质的重量%）与其相应的埋藏史（温度和时间）作成图表。还有Hood等（1974），为了预测地层中有机物的变质程度LOM，也基于Arrhenius法则，考虑将最大古地温 T_{max} 和有效热作用时间 t_{eff} 结合起来。再有 t_{eff} 和 T_{max} 之间差15℃以内是岩石被保存的时间。沉积岩中有机物成熟度这些研究，从反应热力学的角度（考虑到温度和时间）来处理，这一点是有深远意义的。

按照已经报道的大量文献，石油大部分（90%±）不能直接从生物起源的可溶性脂类部分生成，而是从不溶性中间物质（干酪根）中生成的（Welte, 1972）。基于这种石油的干酪根起源说，Tissot等从反应热力学的角度来处理干酪根的热解过程，研究定量评价石油生成量的方法。

作者在上篇报道中举出了伴随海藻和干酪根的低温热解实验而生成沥青反应的动态以及它的反应热力学的数理处理的例子。这一研究的目的，与Tissot等一样，是为了对生油岩（还包含其中的干酪根）的评价不局限于当前的静态的评价，而是通过沉积后不久就形成的干酪根一直到现在为止的整个埋藏过程中的各个阶段，作为了解干酪根形成多少石油量的予备性研究。

本文是作者第一篇的继续，以秋田县男鹿半岛安全寺附近的女川层最上部泥岩所单独分离的干酪根热解实验的反应热力学为手段，进行分解生成物（特别是O—N—S杂元素化合

物) 形成反应的研究。而在第三篇报道中, 将用已获得的反应热力学参数, 对安全寺地区及其周围地区所分布的女川层泥岩中的干酪根的O—N—S杂元素化合物形成量进行推称, 并与实际分析结果作比较进行探讨。还有很多值得探讨的问题, 在此作一报告, 望诸位批评指正。

2. O—N—S杂元素化合物生成反应

2.1 O—N—S杂元素化合物及其分离方法

这里叙述的O—N—S杂元素化合物相当于柳下(1962)所指的化合物。即由包括氧(—O—, —CO—, —CO—NH₂)、氮(—CO—NH₂, —NH—, —NH₂)、硫等的直链状和环状的复杂的化合物所组成的。因其分离过程与Cordell所指的“O+N+S化合物”有所不同, 所以不一定是同义语。Cordell使用这一术语是对应于Louis和Tissot(1967)所指的“胶质+沥质”。尽管没有明确的实验资料, 作者认为这个“胶质+沥质”和柳下使用的O—N—S杂元素化合物大概是类似的物质。

由于干酪根热解生成的抽提有机物以柳下(1962)的方法为基础用液相色谱分离为各成分。所用的色谱分离柱是直径10毫米, 长70毫米的活性氧化铝(300目)。把正己烷(40毫升)馏份(烷烃、环烷)和苯(35毫升)馏份(芳香烃)加在一起作为抽提剂, 把由吡啶(10毫升)、丙酮(10毫升)、乙醇(10毫升)所得到的各馏份加在一起作为O—N—S杂元素化合物, 把残渣物作为残渣进行称量。

2.2 O—N—S杂元素化合物的生成反应模型

Tissot(1969)提出把干酪根(A)的分解反应模型像图1a、b那样模式化。即图1a是从作为中间物质的重质杂原子化合物(B)各自独立平行地生成烃、胶质、沥质的反应(平行反应)模式, 图1b是从重质杂原子化合物一旦生成胶质、沥质, 即经过这些物质形成烃的反应(连续反应)的模式。

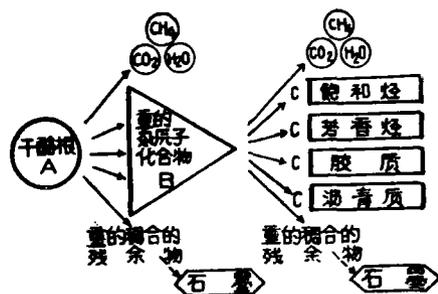


图1a 沉积物中有机质热分解的一般图式, 每个箭头表示许多平行的或连续的反应(Tissot, 1969)

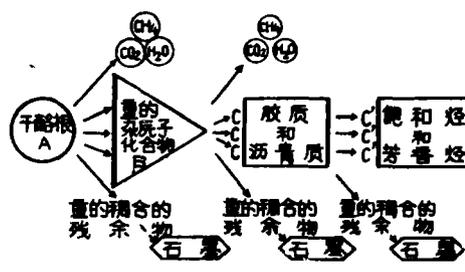


图1b 前图式的变种

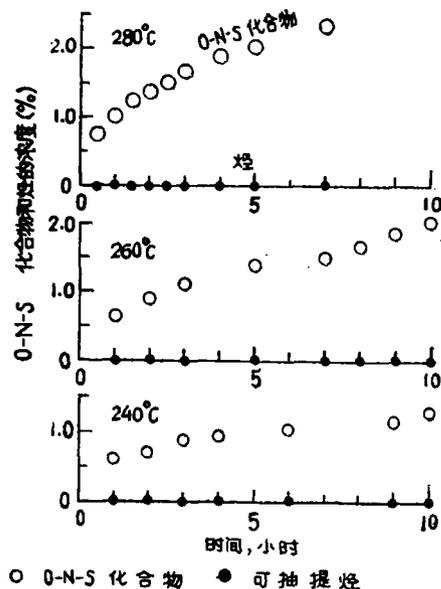


图2 由已除去可溶有机物的海带Ⅱ热解的O—N—S化合物和抽提烃的生成过程

如图2所示，作者把预先除去可溶性成分的海藻进行了热解实验，虽然可观见到O—N—S杂元素化合物的生成，但没能检测到抽提烃（碳15以上的烃）的生成。这一事实不符合图1b的O—N—S化合物→烃的反应过程的模式。关于图1a的模式，因为所用的海藻样品或它的中间生成物都不具有形成原来烃的势能，所以宁可支持这个方案。不过，将除去了可溶性成分的海藻的热解机理或者O—N—S化合物的性质看作与干酪根全然相同，尚为时过早。

从一般事实来判断，可以认为干酪根→中间生成物的反应速度与中间生成物→O—N—S化合物的反应速度相比远远大得多。一般在考虑A→B→C那样的连续反应时，在A→B的反应速度较B→C的反应速度大得多的情况下，B→C的反应速度近似于A→C反应速度。所以现在研究O—N—S化合物生成反应时，略去A→B的过程，而看作为A→C的反应模式。这示于图3。在这一模式中，各箭头是独立的--次反应，它的速度常数(k)是按Arrhenius式

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (1)$$

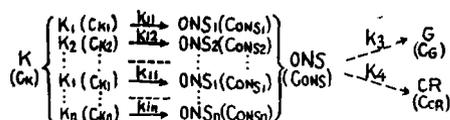


图3a 基于图1a设想的O—N—S化合物的生成过程的反应模式

K_i: 由i型的化学键组成的干酪根(K_i的热解导致ONS_i的形成)

ONS_i: 相应于K_i分解的O—N—S化合物(ONS)

HyE: 抽提有机物中的烃

LH: 轻烃

CR (或CR'): 残余碳

G: 气体

C (或C'): 浓度

k_{1i} : $K_i \rightarrow ONS_i$ 特有的反应速度

k_2 : $ONS \rightarrow HyE$ 特有的反应速度

k_3 : $ONS \rightarrow G$ 特有的反应速度

k'_3 : $HyE \rightarrow LH$ 特有的反应速度

k_4 : $ONS \rightarrow CR$ 特有的反应速度

k'_4 : $HyE \rightarrow CR'$ 特有的反应速度

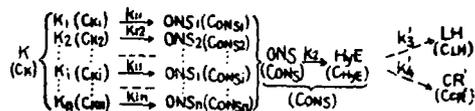


图3b 基于图1b设想的O—N—S化合物的生成过程的反应模式

这里A是频率因子, E是活化能, R是气体常数, T是绝对温度。还有, 把 $K \rightarrow ONS$ 的反应看作由几种类型的一次反应组合而成的想法在第一篇报道中已作了概述。再有, 关于O—N—S化合物(O NS)的生成量如果像图1a那样, 抽提烃(HyE)是在与O—N—S化合物平行的反应中形成的话, 就定义为图3a的 C_{NS} , 而如果像图1b那样在连续反应中形成的物质, 则就以图3b的 C'_{ONS} 表示之。

2.3 反应热力学参数的计标方法

在图2的模式中, 就上述的各种情况生成O—N—S杂原子化合物的量, 用数学式子表示, 则当时间 $t=0$ 时, 在 $C_{K_i} = C_{K_{0i}}$ (i型的最终反应物质量) C_{ONS} (或 C'_{ONS}) = 0, $C_{HyE} = 0$, $C_G = 0$, $C_{CR} = 0$ 的初期条件下, 与在第一篇报道中推导的过程一样, 成下式:

$$C_{ONS} = \sum_i \frac{k_{1i} C_{K_{0i}}}{k_{1i} - k_3 - k_4} \left\{ e^{-t(k_3 + k_4)} - e^{-tk_{1i}} \right\} \quad (2)$$

$$C'_{ONS} = \sum_i \frac{k_{1i} C_{K_{0i}}}{k_{1i} - k'_3 - k'_4} \left\{ e^{-t(k'_3 + k'_4)} - e^{-tk_{1i}} \right\} \quad (3)$$

还有, 因为加热实验是在较低温范围内进行的, 所以轻烃(LH)、残余碳(CR或CR')、气体生成物(G)等的生成量可以忽略不计, 这样 k_3 、 k'_3 、 k_4 、 k'_4 的值等于零。而且, 不是根据样品中干酪根的热解, 而是把予先吸附在O—N—S杂元素化合物的那些物质的量设为 θ 。在这些假设下把(1)式代入(2), (3)式, 成以下式子

$$C_{ONS} = \sum_i C_{K_{0i}} \left\{ 1 - \exp \left(-tA_{1i} e^{-\frac{E_{1i}}{RT}} \right) \right\} + \theta \quad (4)$$

$$C'_{ONS} = \sum_i C_{K_{O1}} \left\{ 1 - \exp \left(-t A_{1i} e^{- (E_{1i}/RT)} \right) \right\} + \theta \quad (5)$$

这样，在上述假定下，关于各个模式所表示的数学式子成为同一类型。即，函数 C_{ONS} （或 C'_{ONS} ）是在所设定的2个独立参数 T 、 t 的条件下的测量值， E_{1i} 、 A_{1i} 、 $C_{K_{O1}}$ （ $i=1\sim n$ ）、 θ 是可以求出的参数。这里从实用观点出发，设 $n=5$ ，例如予先将 E_{1i} 以下数值来表示之。

$E_{11} = 30$ 千卡/克分子

$E_{12} = 35$ 千卡/克分子

$E_{13} = 40$ 千卡/克分子

$E_{14} = 45$ 千卡/克分子

$E_{15} = 50$ 千卡/克分子

再之，假定这些 E_{1i} 值和它的范围，相对于实验值来说，可以进行最佳的回归分析。剩下的11个参数可按（4）式或（5）式作为重回归模式进行非线性回归分析来求得。

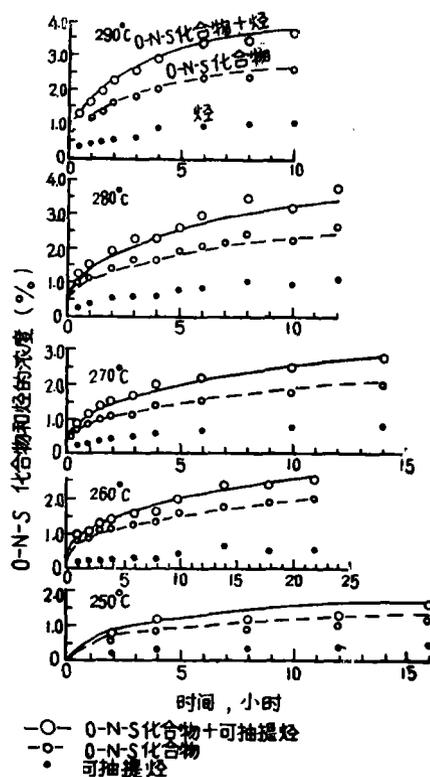
2.4 O—N—S化合物生成的反应热力学参数

（1）关于实验样品和 θ 项

样品处理前将泥岩粉碎，然后直接进行酸处理，被浓缩的干酪根在索氏抽提器中用苯、甲醇（7：3）的混合剂除去可抽提的成分。就以加热实验的干酪根性质在第一篇报道中已叙述过了，但是，在这里关于该样品和作为参考的从新泻县中条东方的七谷层泥岩中分离出来的干酪根，作者感到有必要叙述一下其他方石的性质。即为了使（4）（5）式的 θ 项的意义更明确一些。

象在图4、5、6中所见的那样，由于干酪根加热实验生成的O—N—S化合物和烃的比例，在各加热温度上，都是最初显著升高，然后增长率逐渐下降。因而作者担心，不论干酪根是否已予先抽提过，在酸处理过程中，由于弱化学键的存在，是否会有当初早已在泥岩中形成的O—N—S杂元素化合物（或O—N—S杂元素化合物+烃）的一部分（ θ ）带进来。

图4 从男鹿半岛安全寺女川层泥岩分离出来的干酪根（1克）在热解过程中所生成的O—N—S杂元素化合物和可抽提烃。虚线是方程式（4）（或O—N—S杂元素化合物的生成过程）的最小二乘解，实线是方程式（5）（或O—N—S杂元素化合物+可抽提烃的生成过程）的最小二乘解，假设 $\theta=0$



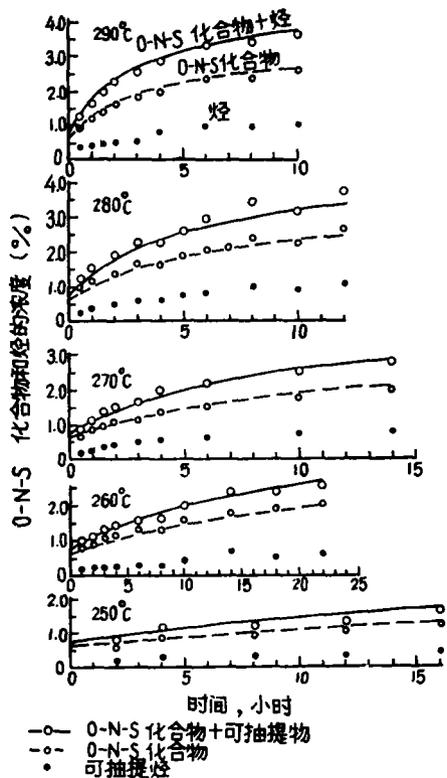


图5 从男鹿半岛安全寺女川层泥岩分离出来的干酪根(1克)在热解过程中生成的O—N—S杂元素化合物和可抽提烃。虚线是方程式(4)(或O—N—S杂元素化合物的生成过程)的最小二乘解,实线是方程式(5)(或O—N—S杂元素化合物+可抽提烃的生成过程)的最小二乘解,考虑了 θ 值

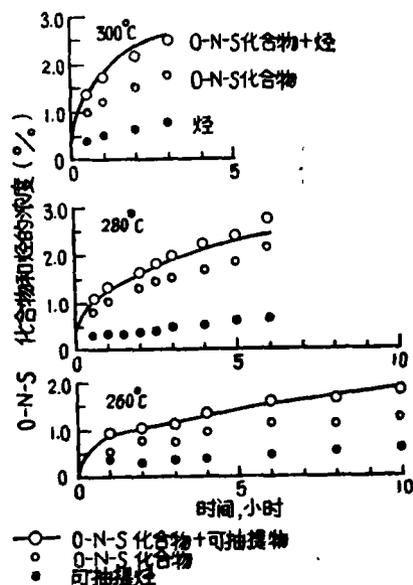


图6 从男鹿半岛安全寺女川层泥岩分离出来的干酪根(0.7克)在热解过程中生成的O—N—S杂元素化合物和可抽提烃。实线是方程式(5)(或O—N—S杂元素化合物的生成过程)的最小二乘解,假设 $\theta = 0$

表1 泥岩中有机物的成份(I)以及泥岩在酸处理后再抽提而分离出来的干酪根中的有机物成份(I)之间的比较

	安 全 寺				中 条			
	$\frac{\text{Ch}}{\text{Corg}}$	$\frac{\text{EOM}}{\text{Corg}} \%$	$\frac{\text{ONS}}{\text{Corg}} \%$	$\frac{\text{HyE}}{\text{Corg}} \%$	$\frac{\text{Ch}}{\text{Corg}}$	$\frac{\text{EOM}}{\text{Corg}} \%$	$\frac{\text{ONS}}{\text{Corg}} \%$	$\frac{\text{HyE}}{\text{Corg}} \%$
I	0.0038	6.13	1.57	0.44	0.0018	6.06	1.27	0.20
I	—	3.23	0.63	0.17	—	2.34	0.34	0.07

Corg: 有机碳总量, EOM: 可抽提有机物, ONS: O—N—S化合物, HyE: 可抽提烃, Ch: 在HyE中的碳

在表1中关于上述2种泥岩列出了泥岩经粉碎并抽提后的有机物中各成分的比例以及把未经抽提的泥岩用酸处理后,从浓缩的干酪根中抽出的有机物中的各成分的比例。一看就可以说,在哪一种泥岩中,用后一种方法所抽提出的有机物、O-N-S杂元素化合物以及抽提出的烃等对有机碳的比值(EOM/Corg, ONS/Corg, HyE/Corg)都要小得多。其中就EOM/Corg来说,作者认为发生上述现象的主要原因是由于附着在造岩矿物上的可抽提有机物(EOM)在泥岩酸处理过程中消失的缘故吧。还有关于抽提烃,象在图4的250℃, 260℃和图6的260℃, 280℃所见到的情况那样,它的生成起初很快,但一会儿就呈现变为平坦的趋势,这些事实暗示着有必要考虑象 θ 项那样的物质。另一方面,象图2所示那样,在海带I的场合未作酸处理,O-N-S杂元素化合物生成曲线的升高类似于干酪根。仅从这一事实来判断的话,则对考虑 θ 项的必要性就觉得奇怪的了。如上所述,因在现阶段 θ 值的情况还不明,所以就两方面的情况都研究。

(2) 参数的计算结果

关于从男鹿半岛安全寺附近的女川层最上部泥岩中单独分离出来的干酪根,进行等温热解实验所生成的O-N-S杂元素化合物和可抽提烃的测量值列于图4、5、6中。还有,关于这些一系列的测量值(C_{ONS} 或 C'_{ONS}),按2·3节中所述的方法求得的参数 $C_{K_{0i}}$ 或 A_{1i} 、 θ 等值列于表2、3、4中。图4、5、6中各曲线是回归曲线。

表2 O-N-S化合物(加可抽提烃)的生成过程的动力学参数。这些数值是根据男鹿半岛安全寺女川层泥岩的干酪根(1克)的热解实验数据,应用图3b中所示的反应模式,通过回归分析估算出来的。

表 2

化学键类型和它的活化能		$C'_{ONS} = \sum f_i(T,t)$		$C'_{ONS} = \sum f_i(T,t) + \theta$	
i	E_{1i} (千卡/克分子)	$C_{K_{0i}}$ (重量%)	A_{1i} (秒 ⁻¹)	$C_{K_{0i}}$ (重量%)	A_{1i} (秒 ⁻¹)
1	30	0.593	4.67×10^6	1.047	5.14×10^6
2	35	1.543	4.17×10^9	0.653	4.56×10^9
3	40	0.837	1.35×10^{13}	0.437	9.47×10^{11}
4	45	0.184	2.20×10^{14}	0.757	4.86×10^{13}
5	50	1.268	1.38×10^{15}	1.801	4.53×10^{14}
$\Sigma C_{K_{0i}}$		4.425		4.695	
				$\theta = 0.788$	
多元相关系数		0.990		0.982	
判定系数		0.980		0.965	
$\Sigma C'_{ONS}$ 的标准误差		0.120		0.134	

表3 O-N-S化合物的生成过程的动力学参数。这些数值是根据男鹿半岛安全寺女川层泥岩的干酪根(1克)的热解实验数据,应用图3a中所示的反应模式,通过回归分析估算出来的。

表 3

化学键类型和它的活化能		$C_{ONS} = \sum f_i(T, t)$		$C_{ONS} = \sum f_i(T, t) + \theta$	
i	$E_{i,i}$ (千卡/克分子)	C_{KO_i} (重量%)	$A_{i,i}$ (秒 ⁻¹)	C_{KO_i} (重量%)	$A_{i,i}$ (秒 ⁻¹)
1	30	0.858	4.94×10^6	1.230	5.44×10^6
2	35	1.297	4.28×10^9	0.671	3.75×10^9
3	40	0.707	1.16×10^{13}	0.174	8.58×10^{11}
4	45	1.034	2.39×10^{14}	0.586	4.92×10^{13}
5	50	0.547	1.07×10^{15}	0.413	4.08×10^{14}
ΣC_{KO_i}		4.443		3.074	
				$\theta = 0.644$	
多元相关系数		0.989		0.982	
判定系数		0.978		0.964	
ΣC_{ONS} 的标准误差		0.088		0.094	

表 4 O-N-S 化合物 (加可抽提烃) 的生成过程的动力学参数。这些数值是根据南鹿半岛安全寺女川层泥岩的干酪根 (0.7克) 的热解实验数据, 应用图 3b 中所示的反应模式, 通过回归分析估算出来的。

表 4

化学键类型和它的活化能		$C'_{NOS} = \sum f_i(T, t)$	
i	$E_{i,i}$ (千卡/克分子)	C_{KO_i} (重量%)	$A_{i,i}$ (秒 ⁻¹)
1	25	0.72	2.83×10^3
2	30	2.28	7.67×10^6
3	35	1.19	5.83×10^9
4	40	0.75	1.91×10^{13}
5	45	0.21	1.00×10^{14}
ΣC_{KO_i}		5.15	
多元相关系数		0.988	
判定系数		0.976	
$\Sigma C'_{ONS}$ 的标准误差		0.159	

如表 2、3 中所示的, 按重回归模式中 θ 项的有无, C_{KO_i} 的分布型式以及相当于高能级的 $A_{i,i}$ 值的顺序也不同。由于加热温度不一定是从同一实验值求得的, 所以在样品为 1 克和 0.7 克的场合所求得的各参数的比较 (参照表 2、3、4) 是困难的。尽管如此, $E_{i,i}$ 、 C_{KO_i} 、 $A_{i,i}$ 值仍然有明显的不同。

因有关O-N-S杂元素化合物的热解生成反应的报告以前几乎还没有过，所以在给定重回归模式时， E_{11} 的范围和数值，对于实验值来说，回归曲线可以毫不勉强地假定为试行错误。其结果，在第一篇报导中的沥青的场合下，回归曲线对在各分解温度的实验值的曲线来说，几乎看不到偏移的现象，重相关系数等的统计指标表示出明显的高值。可以认为这事不但只是由于 E_{11} 的给定值和参数的初期值的选择恰当，而且与沥青的场合相比，有关O-N-S杂元素化合物的实验值本身求得了更良好的精度的缘故。还有，以上所求的参数终究是表观的东西，关于这些数值在实际生油岩评价上是否适用，将在下一篇报道中讨论。

卢书铔译自日本《石油技术协会志》1977年42卷第6期，张义纲校