

文章编号: 1001-6112(2009)04-0409-06

不同类型生烃模拟实验方法对比与关键技术

米敬奎^{1,2,3}, 张水昌^{1,2,3}, 王晓梅^{1,2,3}

(1. 中国石油勘探开发研究院 实验研究中心, 北京 100083; 2. 中国石油勘探开发研究院 有机地球化学重点实验室, 北京 100083; 3. 中国石油勘探开发研究院 提高石油采收率国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 有机源岩生烃模拟实验是油气资源评价、油气源对比等研究中非常重要的技术手段。目前, 该实验方法按其体系封闭程度可分为开放、半开放和封闭 3 种, 各具优缺点, 可根据不同的研究目的选择不同的模拟实验方法。实验过程中实际反应温度的测定是否准确, 主要由实验体系的结构决定, 对实验数据的应用效果影响非常大。不同类型样品在同一体系、不同压力条件下的系统实验, 对弄清压力对生烃过程的影响具有非常重要的意义。

关键词: 模拟实验; 生气能力; 开放体系; 封闭体系; 半开放体系

中图分类号: TE135

文献标识码: A

COMPARISON OF DIFFERENT HYDROCARBON GENERATION SIMULATION APPROACHES AND KEY TECHNIQUE

Mi Jingkui^{1,2,3}, Zhang Shuichang^{1,2,3}, Wang Xiaomei^{1,2,3}

(1. *Experiment Research Center, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China*; 2. *Key Laboratory of Organic Geochemistry, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China*; 3. *State Key Laboratory of Hydrocarbon Recovery Factor Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083*)

Abstract: Hydrocarbon generation simulation experiment is an important approach in resource assessment and confirmation. The experiment system can be divided into 3 types: open, semi-open and closed. Different system has different advantage and disadvantage, and can be chosen to resolve different problems. The accuracy of reaction temperature, mostly determined by the frame of simulation system, has great influence on the application of experiment results. Experiments of different samples under different pressure in the same simulation system are important for researches of influence of pressure on hydrocarbon generation.

Key words: simulation experiment; gas generation capacity; open system; closed system; semi-open system

地质条件下的源岩生气是一个漫长而又非常复杂的地质过程, 实验室内不可能重现地质条件下的这种低温、慢速的生气过程。自从 Waples^[1], Loptain^[2] 等提出温度可以弥补时间对有机源岩生烃的地质效应后, 出现了多种通过快速升温来模拟源岩生烃过程的实验方法, 这些方法也广泛应用到油气资源评价、油气源对比等研究中。因此, 源岩生烃模拟实验在油气勘探生产和研究中都具有很重要的意义。

1 生烃模拟实验发展历史

生烃模拟实验方法是随着人们对有机源岩生

烃过程认识的发展而出现的。其最根本的理论基础是随着温度的升高, 有机大分子可以分解成有机小分子。国外从 20 世纪 60 年代开始进行有机源岩的模拟生烃实验。最早的模拟实验基本只考虑温度对生烃过程的影响^[3~6], 起先的模拟实验多是在恒温条件下延长加热时间。为了考虑各种地质条件对生烃过程的影响, 之后进行的模拟实验考虑了不同有机质类型、温度、压力、时间、催化剂和水介质对产物特征的影响^[7~11]。我国的生烃模拟实验研究是从 20 世纪 80 年代初期开始的, 20 世纪 80 年代末期, 一些学者开展了对不同煤岩组分生烃的模拟实验研究^[12,13]。之后广泛展开了对不同

收稿日期: 2008-12-22; 修订日期: 2009-05-31。

作者简介: 米敬奎(1966—), 男, 教授, 主要从事有机地球化学和有机岩石学研究。E-mail: jkmi@petrochina.com.cn。

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司 2007 重大专项项目(07-02Z-01-01)。

类型、不同成熟度有机质在不同温、压以及有无催化剂条件下的生烃模拟实验研究^[14~30]。

2 实验方法分类

生烃模拟实验方法根据不同的内容,有多种分类。其中按照实验体系封闭程度的分类方法最为常见,可分为开放体系、半开放体系和封闭体系 3 类。从这 3 种实验方法的发展历史来看,最早出现的是开放体系,其次是封闭体系,最晚是半开放体系。

2.1 开放体系

开放体系包括 Rock-Eval 热解仪、Py-Gc 热解—气相色谱仪、Py-Gc-Ms 热解—气相色谱仪、热解失重仪等。最大优点是设备简单,便于操作。开放体系可以加热到 800~900 °C,完全反映源岩的生烃情况。目前最好的设备是热解—气相色谱—同位素质谱联用仪。该设备的最大特点是,热解室样品分解生成的气体通过载气直接带到气相色谱仪和同位素质谱仪,可以对气体的地球化学特征进行在线分析。Cramer^[14]曾利用该方法对北海三叠系煤的生烃能力进行模拟,其模拟最高温度达 800 °C,基本完全反映了煤的最大生烃能力(图 1)。开放模拟实验最大的缺点是无法考虑压力对生烃过程的影响;且在地质条件下,源岩生烃并不完全开放,因此实验数据很难直接应用于地质条件下。

2.2 封闭体系

封闭体系包括一般的钢质容器封闭体系、玻璃管体系和黄金管体系。最大优点是可以模拟源岩的最大生气量。由于生成的液态组分无法排出体系之外,在高温条件下液态烃与重烃气体组分都会发生裂解,因此不适用于原油模拟实验研究。

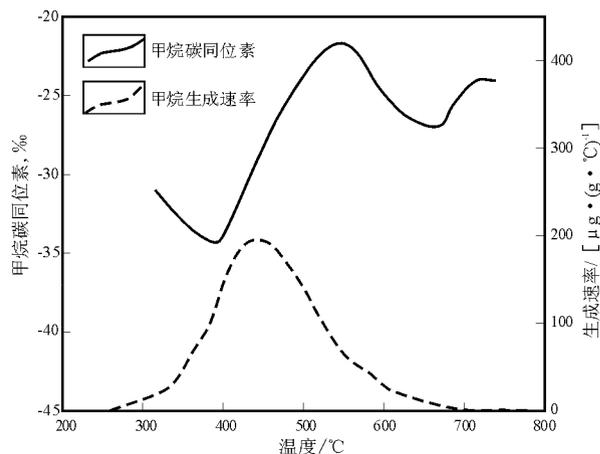


图 1 开放体系甲烷生成速率、甲烷碳同位素与模拟温度之间的关系

Fig. 1 CH_4 generation ratio and $\delta^{13}\text{C}_1$ under different simulation temperatures in open system

2.2.1 钢质容器封闭体系

钢质容器封闭体系是最传统的模拟实验方法,其工作原理是把样品装入一个带有密闭阀门的钢质密闭反应容器中,通过缠绕在反应容器外侧的电阻丝给样品加热,使其生烃。反应过程中一般没有外部压力施加给样品,反应体系中的压力只是由反应生成的气体产生。该体系的最大优点是反应装置简单,易于加工。其不足有以下几条:1)由于钢质材料在高温、高压条件下易变形,整个体系密封性变差,目前模拟温度一般不超过 600 °C,很难完全反映源岩的最大生气量;2)金属在高温条件下可能会在源岩生烃过程中起到催化剂的作用,影响源岩生烃能力的准确评价;3)一般钢质容器封闭体系的反应釜比较大,加热电阻丝缠绕在其外围,反应釜内的温度较难准确测定,而且反应釜内样品受热不均匀。由于以上原因,许多钢质封闭体系的模拟实验结果与地质实际的对比效果较差。

2.2.2 石英管封闭体系

石英管封闭体系也是最早使用的一种封闭模拟体系。加热方式一般有 2 种:1)把装有样品的石英管放在马沸炉中加热;2)利用电阻丝对石英管中的样品进行加热。由于石英熔点较高,样品可以加热到非常高的温度(1 000 °C),因此能够非常完全地模拟有机源岩的最大生气量。笔者曾利用石英管封闭体系对松辽盆地侏罗系沙河子组煤进行生气模拟实验研究,其结果显示了一种比较特殊的现象,甲烷产率在 650~700 °C 时突然降低(图 2),甲烷碳同位素也突然变重(图 3),相应氢气和一氧化碳量增加(图 4,5),这是甲烷在高温条件下分解的缘故。石英管易碎,因此其模拟实验结果不能反映压力对生烃作用的影响。

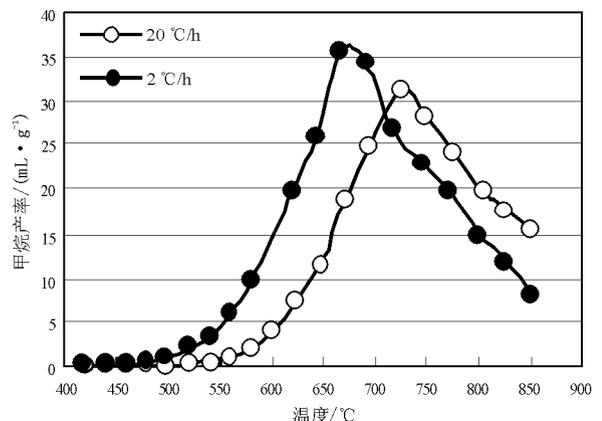


图 2 石英管封闭体系模拟生成甲烷累积量与温度关系

Fig. 2 Accumulated CH_4 under different temperatures in quartz tube closed system

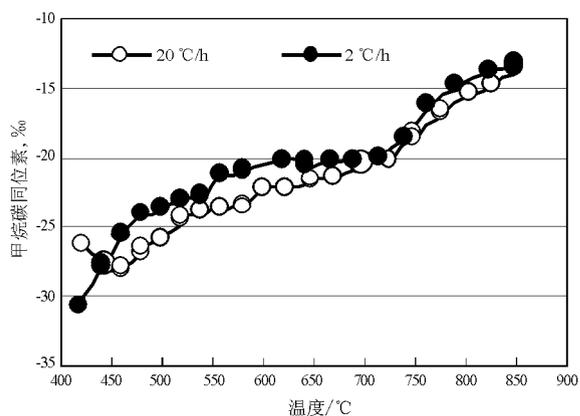


图 3 石英管封闭体系甲烷累积碳同位素与温度关系

Fig. 3 Accumulated $\delta^{13}C_1$ under different temperatures in quartz tube closed system

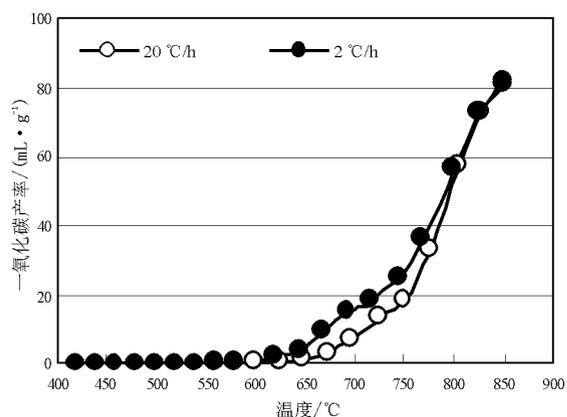


图 4 石英管封闭体系一氧化碳累积产率与温度关系

Fig. 4 Accumulated CO under different temperatures in quartz tube closed system

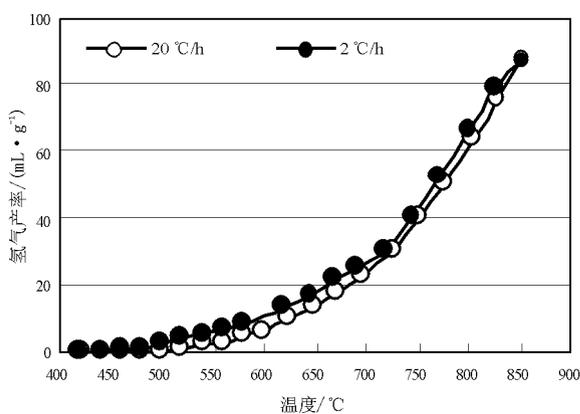


图 5 石英管封闭体系氢气累积产率与温度关系

Fig. 5 Accumulated H_2 under different temperatures in quartz tube closed system

2.2.3 黄金管模拟实验体系

黄金管模拟实验体系最早是由中国科学院广州地球化学研究所刘金钟研究员引进我国的,也是目前应用最广的一套封闭模拟实验系统(图 6)。工作原理:将模拟样品装在两头封闭的黄金管中,

通过高压泵利用水对釜体内部施加压力。由于黄金具有很好的延展性,外部压力可以比较容易地传递到样品上。黄金管封闭模拟体系与一般钢质容器和石英管封闭模拟体系相比,其最大优点是能探讨压力对生烃的影响,并能任意选择模拟升温速率。目前,广州地球化学研究所的黄金管模拟体系外加流体压力可达 100 MPa,但模拟的最高温度只有 600 °C。图 7 是一煤样在黄金管体系 50 MPa 压力、20 °C/h 与 2 °C/h 2 种升温速率条件下生成甲烷量的累积曲线。从理论上讲,不管模拟升温速率如何,源岩的最大生烃量应该一样,即图 7 中的 2 条线最后应该重合或接近,但实际实验结果显示:在最高模拟温度(600 °C)下,2 条曲线之间还有很宽的间距,说明 600 °C 不能完全模拟有机源岩的最大生烃量。

图 8 是利用钢质容器开放体系模拟的同一煤样甲烷累积量,图 9 则是 2 种体系不同升温速率模拟

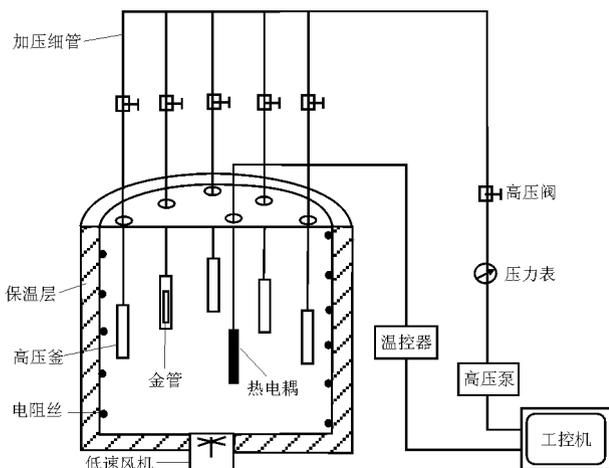


图 6 整体式黄金管模拟体系结构示意图

Fig. 6 Structure of golden tube closed simulation system

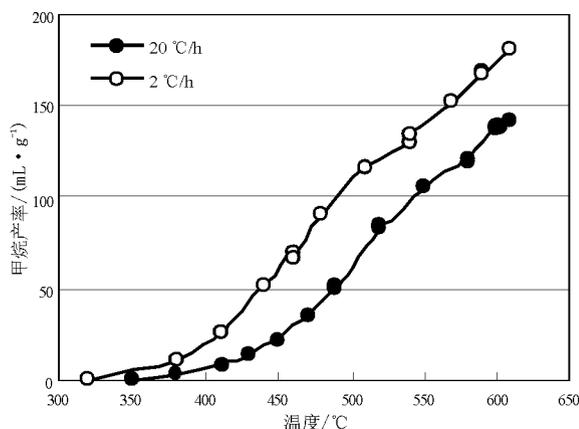


图 7 黄金管模拟体系甲烷产率与温度关系

Fig. 7 Accumulated CH_4 under different temperatures in golden tube closed simulation system

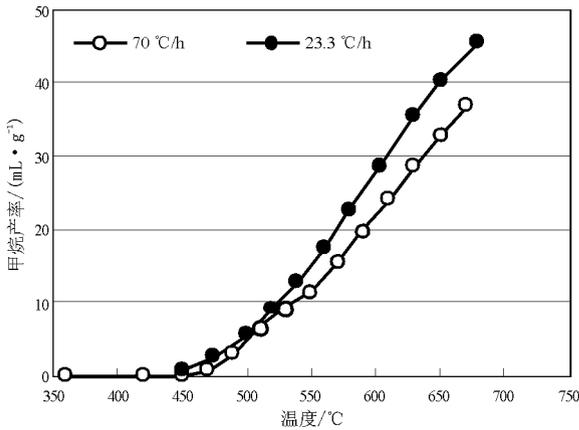


图 8 钢质开放体系甲烷产率与温度关系

Fig. 8 Accumulated CH₄ under different temperatures in steel open simulation system

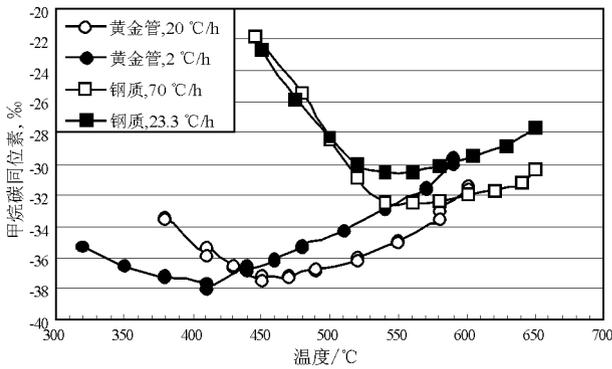


图 9 2 种体系不同升温速率模拟生成甲烷的碳同位素

Fig. 9 Accumulated δ¹³C₁ with different heating rate in 2 different simulation systems

生成甲烷的碳同位素。从对比结果可以看出:2 种体系的实验结果相差都非常大。因此,利用上述 2 种实验结果计算出来的各种地质、地球化学参数肯定也有非常大的差别。产生这种差别的原因除了 2 种体系的封闭程度不同、开放体系中生成的液态烃能够及时排除、不在体系中进一步裂解成气体而使甲烷产量降低外,温控方法、测温点布置、升温速率等因素对实验结果也都有较大影响。

中国石油勘探开发研究院地球化学重点实验室目前开发了一套分体式黄金管模拟实验系统。其外加流体压力可达 100 MPa,模拟最高温度只有 800 °C。它与广州地球化学研究所整体式黄金管模拟实验体系的最大区别是,每个反应釜体具有单独的加热和控制系统,可对不同的反应釜体单独进行温度和升温方式控制,因而可以根据需要,使样品在任一温度点具有充足的反应时间。

2.3 半开放体系

地质条件下,源岩的生烃过程既不是完全封

闭,也不是完全开放,而是一个边生边排的半开放体系。这种边生边排的过程在实验室内很难模拟,关键是这种半开放体系在实验室内较难以实现。随着科学的发展,这种模拟实验设备已经可以生产。半开放热模拟生烃实验体系的关键问题是模拟体系开放度控制。中国石油化工股份有限公司无锡石油地质研究所研制了一套半开放体系的模拟实验系统。

该系统的最大优点是,不但考虑了有机源岩在地质条件下受到的静水压力和上覆岩石压力的共同作用,而且可以模拟原始岩心而非提纯干酪根样品的生烃过程。其工作基本原理是,通过液压支柱给模拟岩心加压,来模拟源岩上覆岩石压力;通过高压泵向反应釜腔体注水,来模拟源岩在地质条件下受到的静水压力;体系开放度通过一个电磁阀进行自动控制,实验开始前对体系设置一个压力极限值(一般为源岩的驱排压力),整个实验体系处于封闭状态,随着模拟温度的升高,源岩生烃量增加,体系内压力不断增加,当压力达到设置体系极限压力时,电磁阀自动打开,源岩排烃使得体系内的压力降低,电磁阀又自动关闭。如此循环,整个体系始终处于封闭、开放的动态变化过程,更接近地质条件下源岩边生边排的过程。

该套半开放体系虽然目前应该最接近地质条件,但也存在一定缺陷:1)如果模拟样品是原始岩样而非干酪根,有机碳相对较低,生烃量不会很大,产生的压力能否使整个系统达到设置压力(源岩突破压力)?特别是生油模拟实验,大量模拟实验结果表明,不同类型源岩模拟实验一般在 300 °C 后才开始大量生烃,而此时生成的液态烃非常少,体系压力一般都达不到初始设置压力。如果油不能顺利排出,这套体系对生油模拟来说也就相当于封闭体系。2)该体系是一种加水模拟系统,水直接和样品接触,在超过水的临界温度(375 °C)的高压条件下,水的许多性质与有机溶剂非常相似,源岩的生烃和排烃能力可能受很大影响。而在地质条件下,源岩的主要生烃温度不超过 200 °C,水在 200 °C 以下性质变化不大。因此,直接利用该模拟实验体系得到的实验数据计算资源量时要非常慎重。

3 影响因素

3.1 温度

生烃模拟实验最本质的特征就是通过温度来补偿时间对生烃过程的影响,所以,温度是影响模拟实验结果最重要的因素。实验过程中温度测定

的准确与否,对实验数据的应用效果有很大影响。这里所说的温度是指源岩的实际反应温度,而反应温度测定与多种因素有关,主要包括加热方式、测温点位置、升温速率以及温度控制。

目前的加热方式主要有3种:电阻丝加热、以硅碳棒(硅钼)为发热体的电辐射加热和感应式加热。感应式加热体系内的温度最均匀,也比较好控制;硅碳棒发热体的电辐射加热次之;而电阻丝加热方式最差,特别是升温速度过快时,体系温度过冲,不好控制。但是由于成本和技术方面的原因,目前的模拟设备基本上都采用电阻丝加热。电阻丝加热方式中,电阻丝一般有2种:电阻丝排列在加热炉体周围,通过电阻丝热辐射;直接缠绕在反应釜体上。

目前测温点的放置有2种方式:热电偶放在釜体内部直接测量反应物的温度;热电偶贴在釜体壁上测定釜体的温度。不管何种加热方式,釜体壁和釜体内部都存在一定温度差。特别是生烃高峰期,3~5℃测定温度与实际反应温度之间的温差,对模拟实验的计算结果都会产生非常大的影响。热电偶放在釜体内部,假如测定的釜体内部反应物温度为400℃,这时釜体本身的温度会高于400℃,断电停止加热后加热体周围的温度仍高于400℃,釜体仍然会对样品加热,样品温度会出现过冲;电偶放在釜体壁,测定釜体的温度,而釜体内肯定低于釜体壁的温度。通过相关实验发现,有时装样品的釜体内外温差可达50~60℃,同时釜体内部不同点也有较大温差。因此,样品反应温度测定的准确与否,在模拟实验中非常关键。减小釜体内外温差的解决方法有2种:一是尽量降低升温速率,使釜体内外温度平衡时间加长,以达到釜体内外温度一致的目的;二是进行大量先导实验,对于某一确定实验体系,在开始实验前进行大量先导实验,确定不同测温方式和升温速率下釜体内外温度的系统误差,最后对实验结果进行校正。

目前模拟实验的升温方式有2种:直线式升温和台阶式升温。直线式升温是模拟实验中最常采用的方式。但是,不管其升温速率如何,相对于某一温度点来说,源岩反应时间都非常短,生烃不充分,实验结果很难反映源岩的生烃结果。从理论上讲,台阶式升温可以使反应体系在任意一个温度点保温一段时间,源岩可以充分反应。虽然台阶式升温方式较好,但是目前市场上的温度控制器的温度节点远达不到实际温度控制的需求。正在开发的分体式模拟系统可以很好地解决这一问题。

3.2 压力

关于压力对源岩生烃能力具有促进作用还是抑制作用的争论比较大,不同研究者根据不同模拟实验结果得出的结论不同^[31~35]。除与不同源岩特征有关外,采用不同模拟体系也可能得到不同的实验结果及认识。因此,降低实验过程相关因素对实验结果的影响,是获得正确认识的重要前提。同时,对同一样品,在同一体系、不同压力条件下的系统实验,对于澄清压力对生烃过程的影响,是一个非常值得研究的方向。

4 认识

1)随着人们对生烃过程认识和加工技术水平的不断提高,生烃模拟的实验方法在不断改进。

2)按照体系封闭程度,可将目前的模拟实验方法分为开放、半开放和封闭3种体系,不同实验体系具有不同优缺点,可根据不同的研究目的选择不同的模拟实验方法。

3)温度是影响模拟实验最主要的因素。实验过程中实际反应温度测定准确与否,主要由实验体系结构决定,对实验数据的应用效果影响非常大。

4)不同类型样品在同一体系、不同压力条件下的系统实验,对弄清压力对生烃过程的影响具有非常重要的意义。

参考文献:

- 1 Waples D W. Time and temperature in petroleum exploration[J]. AAPG Bulletin, 1980, 64: 916~926
- 2 Lopatian N V. Temperature and geologic time as factors in coalification[J]. IZV Akad Nauk SSSR Ser Geol Izvestiya, 1971, 3: 95~106
- 3 Eisma E, Jurg J W. Fundamental aspects of diagenesis of organic matter and the formation of hydrocarbon[A]. In: Proceedings of 7th world petroleum congress [C]. London: Applied Science Pub, 1967
- 4 Henderson W, Eglinton G, Simmonds P, et al. Thermal alteration as contributory process to genesis of petroleum[J]. Nature, 1968, 209: 1012~1016
- 5 Brooks J D, Smith J W. The diagenesis of plant liquids during the formation of coal, petroleum and natural gas—II. Coalification and the formation of oil and gas in Gippsland Basin[J]. Geochim et Cosmochim Acta, 1969, 33: 1183~1194
- 6 Tissot B P, Welte D H. Petroleum formation and occurrence: a new approach to oil and gas exploration[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1978
- 7 Hunt J M. Petroleum geochemistry and geology[M]. San Francisco: Freeman, 1979
- 8 Durand B M, Monin J C. Kerogen[M]. Paris: Editions Technip, 1980
- 9 汪本善,刘德汉,张丽洁等. 渤海湾盆地黄骅拗陷石油演化特征

- 及人工模拟实验研究[J]. 石油学报, 1980, 1(1): 43~51
- 10 刘德汉, 周中毅, 贾蓉芬等. 碳酸盐生油岩中沥青变质程度和沥青热变质实验[J]. 地球化学, 1982, (3): 237~243
- 11 傅家谟, 徐世平, 盛国英等. 抚顺煤树脂体成烃的初步研究(II)[A]. 见: 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室编. 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报[R]. 北京: 科学出版社, 1987. 13~22
- 12 刘德汉, 傅家谟, 戴童谟等. 煤成气和煤成油产出阶段和特征的初步研究[A]. 见: 中国科学院地球化学研究所编. 中国科学院地球化学研究所年报[R]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1986. 185~196
- 13 张惠之, 刘德汉, 傅家谟等. 不同煤岩组分的热解成气实验研究[A]. 见: 中国科学院地球化学研究所编. 中国科学院地球化学研究所年报[R]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1986. 150~152
- 14 Cramer B, Faber E, Gerling D, et al. Reaction kinetics of stable carbon isotope in natural gas — insights from dry, open system pyrolysis experiments[J]. Energy and Fuels, 2001, 15: 517~532
- 15 Berner U, Faber E, Stahl W. Mathematical simulation of the carbon isotopic fraction between huminitic coals and related methane[J]. Chemical Geology, 1992, 94: 315~39
- 16 Berner U, Faber E, Scheeder G, et al. Primary cracking of algal and landplant kerogens: kinetic models of isotope variations in methane, ethane and propane[J]. Chemical Geology, 1995, 126: 233~245
- 17 刘光祥. 塔里木盆地 S74 井稠油热模拟实验研究(一)——模拟产物地球化学特征[J]. 石油实验地质, 2008, 30(2): 179~185
- 18 刘光祥. 塔里木盆地 S74 井稠油热模拟实验研究(二)——沥青生烃潜力探讨[J]. 石油实验地质, 2008, 30(4): 382~385
- 19 胡国艺, 李振铎, 李志生等. 降温热模拟实验中烃源岩成熟度和产气率的变化特征[J]. 石油与天然气地质, 2006, 27(2): 253~257
- 20 张欣国, 缪九军, 徐良发等. 煤岩二次生烃模拟中生烃潜量损耗量研究[J]. 石油实验地质, 2008, 30(4): 792~796
- 21 刘全有, 刘文汇, 王晓锋等. 不同烃源岩实验评价方法的对比[J]. 石油实验地质, 2007, 29(1): 88~93
- 22 田静, 王云鹏, 刘德汉等. 利用全岩热模拟方法研究海相烃源岩生排烃过程及影响因素[J]. 油气地质与采收率, 2008, 15(3): 29~31
- 23 曹建军, 孔凡顺, 彭木高. 煤成气生气量热模拟实验条件对比综述[J]. 油气地质与采收率, 2004, 11(5): 14~16
- 24 张守春, 张林. 压力抑制条件下生烃定量模拟实验研究——以渤海湾盆地济阳坳陷为例[J]. 石油实验地质, 2008, 30(5): 522~526
- 25 孟庆强, 马亮帮. 不同藻类热模拟实验的生烃特征对比[J]. 石油实验地质, 2008, 30(3): 281~285
- 26 刘金钟, 唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生烃量之一例[J]. 科学通报, 1998, 43(11): 1187~1191
- 27 付少英, 彭平安, 张文正等. 鄂尔多斯盆地上古生界煤的生烃动力学研究[J]. 中国科学(D辑), 2002, 32(10): 812~818
- 28 Braun R L, Burnham A K, Reynolds J G, et al. Mathematical model of oil generation, degradation and expulsion[J]. Energy & Fuels, 1990, 4(1): 132~146
- 29 刘德汉, 付金华, 郑聪斌等. 鄂尔多斯盆地奥陶系海相碳酸盐岩生烃性能与中部长庆气田气源成因研究[J]. 地质学报, 2004, 78(4): 542~550
- 30 Monthieux M, Landais P, Durand B. Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam deltacoals[J]. Org Geochem, 1986, 10(3): 299~311
- 31 McTavish R A. Pressure retardation of vitrinite diagenesis, offshore northwest Europe[J]. Nature, 1978, 271: 648~650
- 32 Connan J, Montel F, Blanc P H, et al. Experimental study of expulsion of HCs from shaley source rocks[J]. Org Geochem, 1992, 19(2): 153~171
- 33 郝芳, 姜建群, 邹华耀等. 超压对有机质热演化的差异抑制作用及层次[J]. 中国科学(D辑), 2004, 34(5): 443~451
- 34 Price L C, Wenger L M. The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis[J]. Org Geochem, 1992, 19(1): 141~159
- 35 Dalla T M, Mahlmann R F, Ernst W G. Experimental study on the pressure dependence of vitrinite maturation[J]. Geochem Cosmo Acta, 1997, 61(14): 2921~2928

(编辑 韩 或)