

Influence of Heating Rates on Kinetic Parameters of Hydrocarbon Generation from Organic Matter*

Min Wang^{1,2}, Yefeng Sun¹, Shuangfang Lu², Guohui Chen¹, Qi Dong¹, Xuefei Wang¹,
Xintong Yan¹, Yang Li¹, Wenguang Wang¹

¹Earth Sciences Institute, Northeast Petroleum University, Daqing

²China University of Petroleum (Huadong), Research Institute of Unconventional Petroleum and Renewable of Energy, Qingdao
Email: quickking@163.com

Received: Dec. 11th, 2012; revised: Dec. 27th, 2012; accepted: Jan. 2nd, 2013

Abstract: Open system pyrolysis experiments with multiple heating rates (10°C/min, 20°C/min, 30°C/min, 40°C/min, 50°C/min) of different types of organic matter samples have been accomplished. The kinetic model parameters can be calibrated by using the experimental data of different heating rates (10°C/min-20°C/min-30°C/min, 20°C/min-30°C/min-40°C/min, 30°C/min-40°C/min-50°C/min). Results show that the hydrocarbon processes of different types of organic matter can all be described by the parallel first-order rate model. Therein, the activation energy distribution range of type I organic matter is relatively narrow, distributed mainly in the major part of the activation energy. The activation energy distribution range of type III organic matter is relatively wide. The pre-exponential factor obtained by the experimental data, as well as the average activation energy, gradually decreased from slow heating rate combinations to fast heating rate combinations. Extrapolated by geological heating rate of 3.3°C/Ma shows that with the heating rate increasing, the geological T_{max} calculated by the kinetic model gradually decreases from 30°C - 40°C. Therefore, proposing a method using the source rock hydrocarbon data or maturity data of the study area to test the reliability of different kinetic parameters could contribute to select the appropriate kinetic parameters. It can also be used for further sensitivity analysis of the kinetic parameters and risk assessment of the kinetic model.

Keywords: Heating Rates; Pyrolysis Experiment; Hydrocarbon Generation Kinetics; Pre-Exponential Factors

热解升温速率对有机质生烃动力学参数的影响*

王 民^{1,2}, 孙业峰¹, 卢双舫², 陈国辉¹, 董 奇¹, 王雪飞¹, 颜鑫桐¹, 李 洋¹, 王文广¹

¹东北石油大学地球科学学院, 大庆

²中国石油大学(华东)非常规油气与新能源研究院, 青岛
Email: quickking@163.com

收稿日期: 2012年12月11日; 修回日期: 2012年12月27日; 录用日期: 2013年1月2日

摘 要: 完成了不同类型有机质样品多条升温速率(10°C/min、20°C/min、30°C/min、40°C/min、50°C/min)的开放体系热解实验。采用不同升温速率组合(10°C/min~20°C/min~30°C/min、20°C/min~30°C/min~40°C/min、30°C/min~40°C/min~50°C/min)实验数据标定了动力学模型参数。结果揭示: 不同类型有机质的生烃过程均可用平行一级速率模型描述, 其中 I 型有机质活化能分布范围相对较窄, 以一个占主要部分的活化能为主, III 型有机质活化能分布范围相对较宽。由慢速升温速率组合到快速升温速率组合实验数据获得的指前因子依次降低, 平均活化能也依次减小。以 3.3°C/Ma 的地质升温速率外推表明, 随升温速率的增加, 动力学模型计算的地质 T_{max} 依次降低, 范围在 30°C~40°C 之间。对此, 提出一种采用研究区烃源岩生烃数据或成熟度数据对不同动力学参数进行可靠性检验的方法, 有助于选择合适的动力学参数, 也可以进一步进行动力学参数敏感性分析及动力学模型的

*资助信息: 黑龙江省普通高等院校新世纪优秀人才培养计划(1252-NCET-012)和中国石油科技创新基金(2011D-5006-0101)联合资助。

风险评价。

关键词：升温速率；热解实验；生烃动力学；指前因子

1. 引言

盆地模拟技术可以模拟任一地质条件下有机质成油、成气过程，同时可以预测沉积盆地中烃类生成的量及时间。大量研究表明，沉积盆地中有机质成烃过程可视为热力作用下的化学反应过程(大分子有机质热裂解为小分子的过程)，可以用化学动力学方程来定量、动态描述^[1-3]。因此，在可控的温度和时间条件下对有机质进行热模拟，获得烃量/转化率与温度的关系曲线数据，进一步用来标定有机质成烃的动力学参数，再以地质条件下的升温速率进行外推，获得成烃史信息。国内外的研究表明，采用单一升温速率的热模拟实验将不被采纳^[4,5]，然而不同学者对同一样品采用不同升温速率的热模拟实验，获得了不同的动力学参数，得到了不同的地质外推结果，是动力学模型本身的问题还是热模拟实验的问题，值得研究。

通常认为，利用生烃动力学法评价盆地内烃类形成时期与盆地的埋藏史-热史及有机质类型相关，忽略了生烃动力学参数对生烃期的影响，而动力学参数除了与选择的动力学模型有关外^[3]，还与热模拟实验条件有关。目前，有机质生烃热模拟实验中升温速率范围较宽^[6-11]，一般介于 0.1℃~50℃/min。采用较低的热解升温速率(低于 5℃/min)存在两个局限，一是热解过程中可能存在二次裂解，影响下一步动力学参数标定；二是时间长，单位时间内的产率较低可能影响计量精度。因此，国内外学者大都采用快速升温速率实验。不同热解升温速率获取的动力学参数有一定差异，地质外推结果有较大差别，如采用较低和较高两

种升温速率条件时获取的动力学参数地质外推得到的 T_{\max} 差值可达 30℃^[6]。假定某区地温梯度为 3℃/百米，则对应埋深相差可达 1000 米。因此，进行不同升温速率条件对生烃动力学参数及地质外推的影响定量研究显得十分重要。这一方面国外学者最早对快速升温速率热模拟实验(50℃/min)的局限性进行了研究^[12]。Schenk (2004)探讨了 0.1℃~25℃/min 不同升温速率对动力学参数及地质外推的影响。国内有少数学者探讨了实验条件下不同升温速率对生、排烃量/时间的影响^[13]，而对动力学参数的影响及地质外推的影响尚无相关报道。

本次研究目的是开展不同类型有机质(I、II、III)的不同升温速率热模拟实验，考察不同的升温速率组合(10℃~20℃~30℃/min、20℃~30℃~40℃/min、30℃~40℃~50℃/min)对生烃动力学参数及地质外推的影响。

2. 样品与实验

2.1. 样品

本次采用 Rock-Eval-II 型热解仪对烃源岩进行热解，分析流程见行业标准(SY/T5117-1996)。结果见表 1，样品成熟度(R_o)范围为 0.35%~0.5%，具有较高的 TOC 值，HI 值从 217~851 mg HC/g TOC。一般来说，分析烃源岩的生烃动力学特征对样品的要求是低成熟、高丰度。从样品的分析结果来看，本次选择的样品适合于研究烃源岩生烃特征。样品中松辽盆地盛 1 井青一段灰黑色泥岩样品及渤海湾盆地沾化凹陷流

Table 1. Geochemical parameters of studied samples
表 1. 所用样品地球化学参数

样品名称	层位	岩性	R_o (%)	TOC (%)	T_{\max} (°C)	S_1 (mg/g)	S_2			HI (mg/g TOC)	OI (mg/g TOC)	类型
							S_3					
盛 1	K_1qn^1	灰黑色泥岩	0.41	3.11	434	0.19	26.47	1.55	851	50	I	
钟参 1	Es^3	暗色泥岩	0.35	4.25	437	3.03	36.12	2.82	850	66	I	
三塘湖灰岩	P	灰岩	0.37	4.49	441	1.05	18.79	0.94	418	25	II	
松辽煤	K_1sh	煤	0.5	73.39	427	2.95	159.28	2.04	217	3	III	

钟洼陷钟参 1 井暗色泥岩有机质类型为 I 型, 新疆三塘湖盆地二叠系灰岩有机质类型为 II 型; 松辽盆地沙河子组煤岩为 III 型有机质。

2.2. 实验

采用开放体系生烃热模拟热解实验, 装置为 Rock-Eval-II 型热解仪。泥岩样品进样量为 100 mg, 碳酸盐岩样品进样量 300 mg, 煤岩进样量 30 mg。所有样品热解前进行抽提处理, 在不同升温速率条件下 (10°C/min、20°C/min、30°C/min、40°C/min、50°C/min) 将样品从 200°C 加热升温至 600°C, 实时记录产物量, 用于进行有机质成烃动力学参数标定。

3. 动力学模型及参数标定

3.1. 模型的选择

目前业已报道的描述有机质成烃的化学动力学模型有总包反应、串联反应、平行反应、连串反应等多种反应速率模型, 并且每一种模型又可分为若干亚型^[3,14,15]。例如, 平行反应又可以分为无限个平行反应和有限个平行反应, 其中根据所采用平行反应方程中指前因子是否相同又分为具有一个相同指前因子(A)和一个活化能(E)分布的平行反应(SFF 模型)及具有不同指前因子和一个活化能分布的平行反应(MFF 模型)。从上个世纪九十年代以来, 各模型在源岩潜力评价中应用情况和众多盆地模拟软件 (Basinmod、Petromod、IFP) 中采用的动力学参数来看, SFF 模型应用最为广泛。这除了人们对复杂干酪根成烃机理认识程度的提高有关外, 最主要是与计算机计算能力的极大改进有关, 尤其是与动力学参数模拟计算软件 Kinetics 的推广应用有关, 同时又受对不同类型干酪根(不同源岩)生烃动力学参数对比的需求, 采用 SFF 模型得以广泛应用。本次研究也采用此模型。

3.2. 动力学模型参数的标定

设有机质成烃的过程由一系列(NKH 个)平行一级反应组成, 每个反应的活化能为 EKH_i , 指前因子为 AKH_i , 并设对应每一反应的干酪根的生烃潜量为 XKH_i , $i=1, 2, \dots, NKH$ 。这样由一级反应速率方程式和阿伦尼乌斯公式不难推得 NKH 个平行反应的总生烃量则为:

$$XKH = \sum_{i=1}^{NKH} XKH_i \times \exp(-EKH_i/R/T) \left(1 - \exp\left(-\int_{T_0}^T (AKH_i/D) \times \exp(-EKH_i/R/T) dT\right) \right) \quad (1)$$

式中, D 为升温速率, T 为绝对温度, R 为气体常数。模型标定的基本思路如下: 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, 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, 达到标定模型的目的。具体的动力学参数标定方法见文献^[3,11]。

3.3. 结果及分析

图 1 给出了采用上述模型计算的成烃转化率与热解实验得到转化率数据的对比图。可以看出, 模型具有很高的拟合程度(200°C 到 600°C, 每隔 5°C 取一个点做标定, 所有样品不同升温速率组合时拟合值与实验值绝对误差在 0.01 以下), 初步表明建立的化学动力学模型具有一定的可靠性。从实验转化率来看, I 型有机质样品及三塘湖灰岩 II 型有机质样品生烃时间较短(370°C~480°C), 表明样品化合物结构及化学键类型相对单一, 且断裂所需能量较少。III 型有机质样品生烃时间较长(340°C~540°C), 表明样品化合物结构非均质性较强。

图 2 给出了样品不同升温速率组合时得到的化学动力学模型参数-活化能分布图, 表 2 给出了各样品标定得到的指前因子和平均活化能值。可以看出 I 型有机质活化能分布范围相对较窄, 以一个占主要部分活化能为主(图 2 盛 1、钟参 1 示), III 型有机质活化能分布范围相对较宽(图 2 松辽煤)。随着升温速率的增高, 模型标定得到的各样品的活化能呈规律性变化, 依次逐渐降低(图 2, s-m-f 示, 表 2 平均活化能)。由不同升温速率实验得到数据标定动力学参数结果的差异与样品热裂解时的真实温度(样品内部温度)低于 Rock-Eval 热偶检测到的炉腔温度有关, 使得不同升温速率时对应的 T_{max} 值向高温方向偏移, 由 T_{max} 与 E, A 的关系 ($\ln r/T_{max}^2 = \ln(AR/E) - E/R \cdot 1/T_{max}$) 不难推导出这一偏移将使得计算得到的指前因子降低, 活

热解升温速率对有机质生烃动力学参数的影响

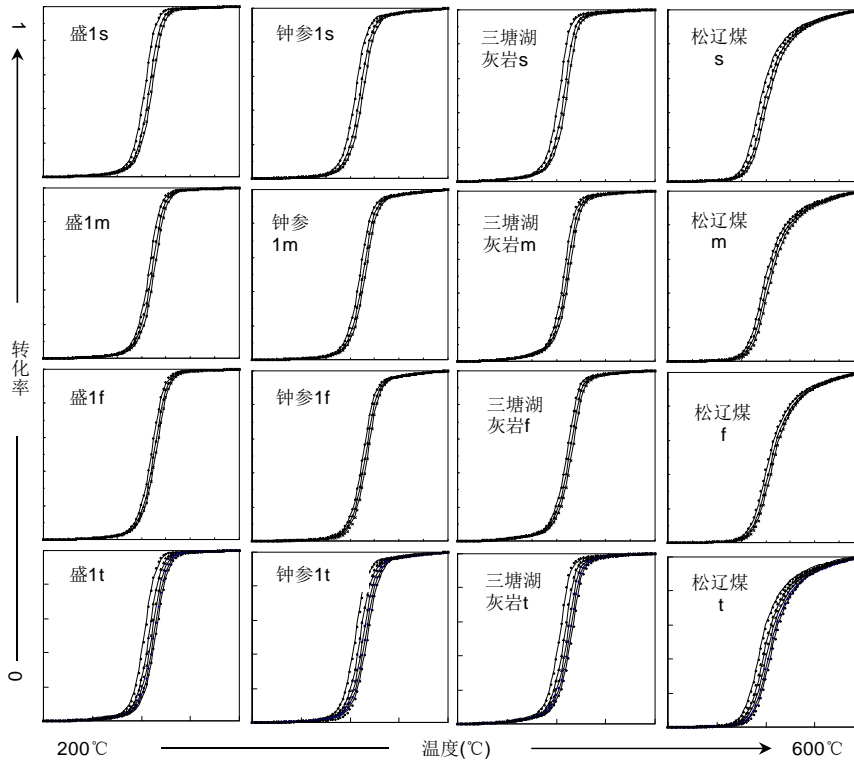


Figure 1. Transformation ratios calculated by kinetic model vs. experimental values

图 1. 实验转化率和模型计算值对比图(其中 s 表示慢速升温速率组合, 即 10-20-30°C/min 组合; m 表示中速升温速率组合, 即 20°C-30°C-40°C/min 组合; f 表示快速升温速率组合, 即 30°C-40°C-50°C/min; t 表示所有升温速率组合, 即 10°C-20°C-30°C-40°C-50°C/min 组合)

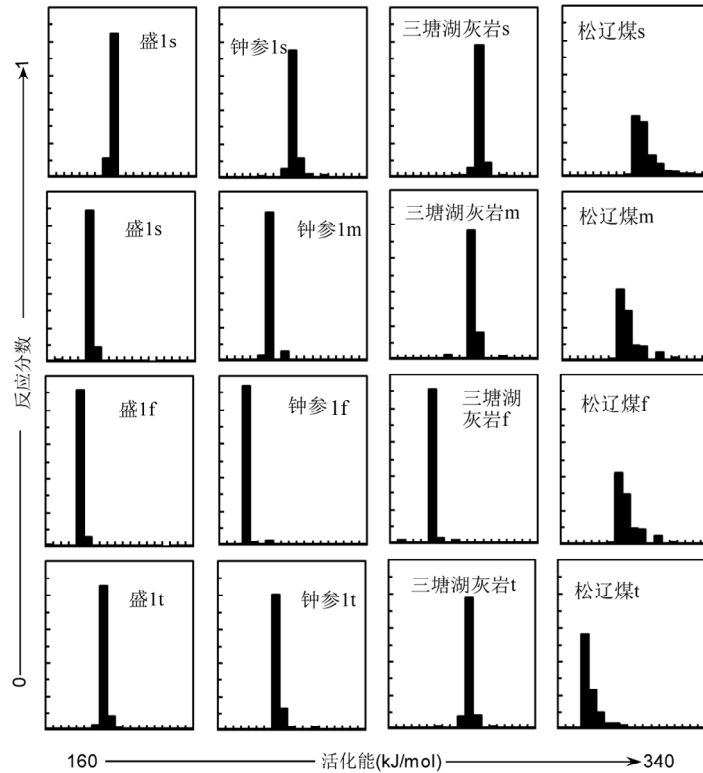


Figure 2. Activation energy distributions of studied samples

图 2. 样品活化能分布图

Table 2. Pre-exponential factors and average activation energy of studied samples
表 2. 各样品指前因子及平均活化能表

样品	指前因子(min^{-1})	平均活化能(kJ/mol)	样品	指前因子(min^{-1})	平均活化能(kJ/mol)
盛1-s	1.15×10^{18}	239.26	三塘湖灰岩-s	2.96×10^{20}	269.62
盛1-m	7.87×10^{15}	211.11	三塘湖灰岩-m	6.07×10^{19}	260.72
盛1-f	1.37×10^{15}	200.6	三塘湖灰岩-f	7.58×10^{15}	210.26
盛1-t	2.56×10^{17}	230.75	三塘湖灰岩-t	4.67×10^{19}	259.54
钟参1-s	6.57×10^{18}	251.86	松辽煤-s	1.04×10^{20}	263.67
钟参1-m	3.23×10^{16}	221.4	松辽煤-m	2.07×10^{18}	241.7
钟参1-f	1.73×10^{14}	191.44	松辽煤-f	9.13×10^{14}	198.43
钟参1-t	2.16×10^{17}	232.44	松辽煤-t	8.13×10^{18}	249.72

化能也随之降低^[6,16]。

3.4. 地质外推

由实验室热模拟数据标定的平行一级反应动力学模型可以通过调整升温速率很方便地外推到地质时间—温度下，获得成烃转化率与地质温度的关系。为了方便对比不同样品及不同模型地质外推结果的差异性，通常选用线性升温速率，即假定一个升温速率，这样可以避免其它地质上不确定因素的影响。一般认为沉积盆地平均升温速率在 $3^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ 之间，本次选用 $3.3^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ 的升温速率进行地质外推。图 3 给出了建立的动力学模型标定不同升温速率时样品的动力学参数地质外推得到的有机质成烃转化率图，从中可以看出不同升温速率获得的动力学参数外推时有明显差异，图中从左到右各升温速率依次降低，表明快速升温速率时得到的动力学参数外推将会得到有机质生烃相对容易，低速升温速率时得到的动力学参数外推将会得到有机质生烃相对较难的结论，其中采用所有升温速率时得到的动力学参数外推得到成烃转化率曲线介于两者之间。图 4 是根据各升温速率组合时得到的动力学参数以 $3.3^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ 的地质升温速率进行外推得到的 T_{max} 值，随着升温速率的降低， T_{max} 值逐渐降低，低速和快速升温速率得到的动力学参数外推 T_{max} 值相差较大，约 35°C 。假设某一盆地地温梯度为 $3.3^{\circ}\text{C}/\text{百米}$ ，则低速升温速率和快速升温速率得到的动力学参数外推得到的最大生烃速率时对应埋深差异可达 1000 m。

4. 实例应用

同一样品通过对不同升温速率组合实验数据标

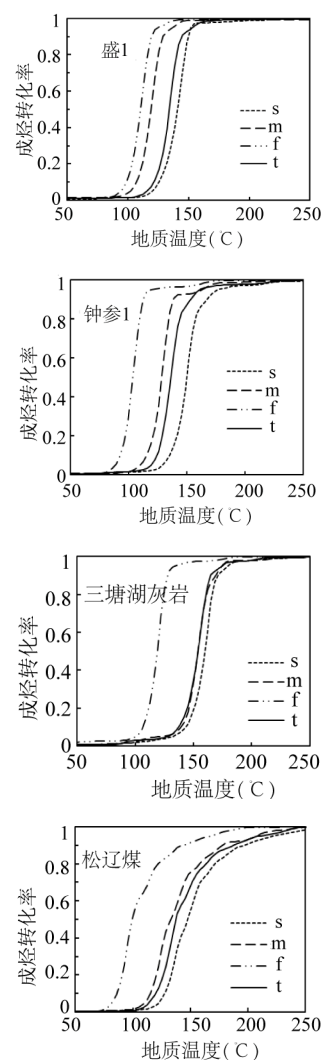


Figure 3. The relation between the geology temperature and the hydrocarbon generation ratio (with a heating rate of $3.3^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$): s: with lower heating rates; m: with medium heating rates; f: with higher heating rates; t: with all/five heating rates
图 3. 地质温度与有机质成烃转化率关系图(升温速率, $3.3^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$), s: 慢速升温速率; m: 中速升温速率; f: 快速升温速率; t: 所有升温速率

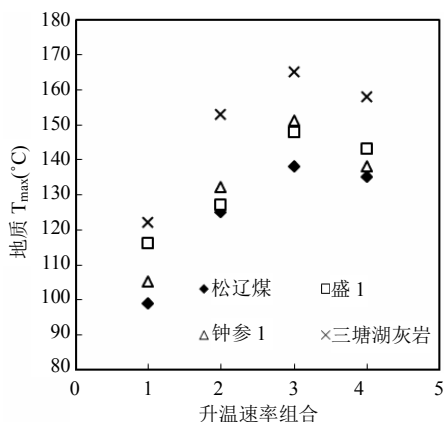


Figure 4. Influence of heating rates on the T_{max} (with a heating rate of $3.3^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$). 1: with lower heating rates; 2: with medium heating rates; 3: with higher heating rates; 4: with all/five heating rates
图 4. 升温速率对地质 T_{max} 的影响图($3.3^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$), 1: 快速升温速率; 2: 中速升温速率; 3: 快速升温速率; 4: 所有升温速率

定得到不同的动力学参数及动力学模型的地质外推产生了明显的区别, 如何确保动力学参数的可靠性, 提高模型的可信度值得研究, 而以往的资源评价中往往忽略了这一点。随有机质热成熟度的提高, 有机质生烃转化率增加, 烃源岩生烃潜力逐渐降低。因此, 将有机质成熟度指标或生烃参数与动力学模型预测的成烃转化率或成烃量进行对比, 可以实现对动力学模型参数可信度的检验。

图 5 给出了动力学模型在松辽盆地的实际应用结果。散点是松辽盆地主要凹陷青一段烃源岩 HI 实测分析值, 线是依据动力学模型计算的生烃转化率剖面(成烃转化率与深度关系)依据下式获得。

$$HI_r = HI_0 \times (1 - tr) \quad (2)$$

可以看出随着埋深的增加(成熟度增加), 实测 HI 值逐渐降低, 各动力学模型预测 HI 值也逐渐降低, 中速升温速率组合实验数据标定的动力学参数比较适合描述成烃过程, 而慢速升温速率组合实验数据标定的动力学参数应用结果严重偏离了实测数据。

在实际工作中, 建议将烃源岩 HI、 S_2 /氯仿沥青“*A*”等指示成烃或成熟度信息的参数与动力学模型预测结果相对比, 采用相对可靠的动力学模型参数进行油气资源评价, 或采用多个动力学模型进行风险评价。

5. 结论

1) 热模拟实验的升温速率对动力学参数(指前因

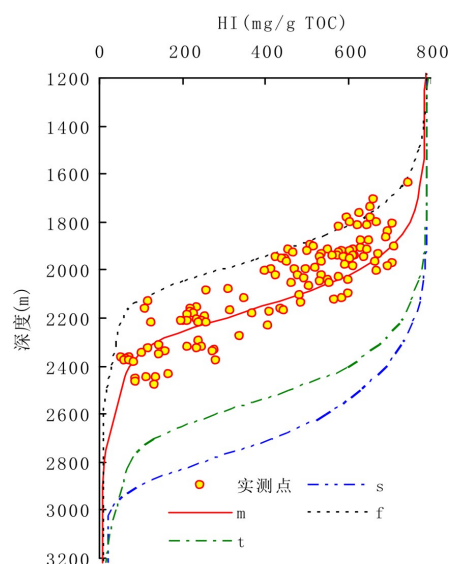


Figure 5. The geological application results (Solid points stand for measured HI values, lines stand for the geological application results of kinetic parameters from different combination heating rates. s: with lower heating rates; m: with medium heating rates; f: with higher heating rates; t: with all/five heating rates)
图 5. 动力学模型地质实例应用结果(点为实测 HI 数据, 线为不同升温速率组合时获得的动力学参数地质应用结果, 其中 s: 慢速升温速率; m: 中速升温速率; f: 快速升温速率; t: 所有升温速率)

子和活化能分布)及地质外推结果有较大影响。慢速升温速率组合到快速升温速率组合实验数据标定得到的指前因子依次降低, 平均活化能也依次降低。

2) 采用具有一个相同指前因子和一个活化能分布的平行一级反应动力学模型适合用于研究不同类型有机质成烃过程。I 型有机质活化能分布范围相对较窄, 以一个占主要部分活化能为主, III 型有机质活化能分布范围相对较宽。

3) 通过采用研究区烃源岩生烃参数或者成熟度参数对不同动力学模型参数进行可靠性检验, 有助于选择合适的动力学模型参数进行资源评价, 也可以进一步进行动力学模型参数敏感性分析及风险评价。

参考文献 (References)

- [1] B. P. Tissot, R. Pelet and P. Ungerer. Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation. AAPG Bulletin, 1987, 71(12): 1445-1466.
- [2] T. M. Quigley, A. S. Mackenzie. The temperature of oil and gas formation in the sub-surface. Nature, 1988, 333(9): 549-553.
- [3] 王民, 卢双舫, 董奇等. 有机质生烃化学动力学模型对比研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2011, 35(3): 12-18.
- [4] A. K. Burnham, B. J. Schmidt and R. L. Braun. A test of the parallel reaction model using kinetic measurements on hydrous pyrolysis residues. Organic Geochemistry, 1995, 23(10): 931-939.
- [5] 邹艳荣, 帅燕华, 孔枫. 油气生成过程实验研究的思考与展

- 望[J]. 石油实验地质, 2004, 24(4): 375-382.
- [6] H. J. Schenk, V. Dieckmann. Prediction of petroleum formation: The influence of laboratory heating rates on kinetic parameters and geological extrapolations. *Marine and Petroleum Geology*, 2004, 21(1): 79-95.
- [7] H. J. Schenk, B. Horsfield. Kinetics of petroleum generation by programmed-temperature closed-versus open-system pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(3): 623-630.
- [8] H. J. Schenk, B. Horsfield. Using natural maturation series to evaluate the utility of parallel reaction kinetics models: An investigation of Toarcian shales and Carboniferous coals, Germany. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(1-3): 137-154.
- [9] 金强, 钱家麟, 黄醒汉. 生油岩干酪根热降解动力学研究及其在油气生成量计算中的应用[J]. 石油学报, 1986, 7(3): 11-19.
- [10] 卢双舫. 有机质成烃动力学理论及其应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 1996: 136.
- [11] 卢双舫, 王民, 王跃文等. 密闭体系与开放体系模拟实验结果的比较研究及其意义[J]. 沉积学报, 2006, 24(2): 282-288.
- [12] A. K. Burnham, R. L. Braun, H. R. Gregg, et al. Comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters. *Energy & Fuels*, 1987, 1(6): 452-458.
- [13] 肖芝华, 方家虎, 胡国艺等. 开放体系下升温速率对烃源岩产气率的影响[J]. 天然气地球科学, 2006, 7(1): 129-132.
- [14] 李婷婷, 王民, 卢双舫等. 开放体系和密闭体系恒速升温实验条件下有机质生烃动力学特征对比及意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2011, 41(4): 1040-1047.
- [15] M. Wang, S. F. Lu and H. T. Xue. Kinetic simulation of hydrocarbon generation from lacustrine type I kerogen from the Songliao Basin: Model comparison and geological application. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28(9): 1714-1726.
- [16] H. E. Kissinger. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.