

DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/6_2019

УДК 552.578.061.32:551.762.3(571.1)

Кашапов Р.С., Обласов Н.В.

ОАО «ТомскНИПИнефть», Томск, Россия

Гончаров И.В.ОАО «ТомскНИПИнефть»; ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский томский политехнический университет», Томск, Россия, GoncharovIV@nipineft.tomsk.ru**Самойленко В.В.**

ОАО «ТомскНИПИнефть», Томск, Россия

Гринько А.А.

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский томский политехнический университет», Томск, Россия

Трушков П.В.

ОАО «ТомскНИПИнефть», Томск, Россия

Фадеева С.В.

ОАО «ТомскНИПИнефть»; ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский томский политехнический университет», Томск, Россия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НЕФТЕГАЗМАТЕРИНСКИХ ПОРОД

Рассмотрены теоретические основы и условия проведения кинетического эксперимента пиролитической деструкции органического вещества типичной нефтематеринской породы (баженовская свита, Южно-Сургутская площадь, Западная Сибирь). Поэтапно описана обработка полученных данных для расчета оптимального значения константы Аррениуса и получения кинетического спектра распределения генерационного потенциала по энергиям активации. Сопоставлены реализация генерационного потенциала в ходе естественной термической эволюции с его реализацией в соответствии с полученной кинетической моделью. Выполнена корректировка кинетической модели путем смещения распределения генерационного потенциала в сторону более высоких энергий активации.

Ключевые слова: кинетическая модель, баженовская свита, Rock-Eval, пиролиз, константа Аррениуса, энергия активации.

Введение

Обязательным этапом бассейнового моделирования является расчет количества генерированных углеводородов (УВ) на различных стадиях термической эволюции органического вещества (ОВ) нефтегазоматеринских пород. Поэтому кинетические исследования являются его неотъемлемой частью. Именно благодаря этим исследованиям удастся перейти от лабораторных температур пиролиза (300-700°C) к температурам пласта (60-140°C), а от того насколько корректно выполнено моделирование кинетики, зависит как время начала генерации УВ, так и их количество.

Целью кинетического моделирования является математическое описание процесса

пиролитической деструкции ОБ в УВ, в основе которого лежит уравнение Аррениуса. В существующие программные комплексы (Temis, PetroMod и др.) закладываются основные кинетические параметры в виде константы Аррениуса и распределения генерационного потенциала по энергиям активации.

Результаты кинетического моделирования зависят как от условий проведения эксперимента, так и от математического алгоритма, используемого для его описания. Поэтому, даже применяя современные программные продукты (Optkin, Kinetics и др.), можно получить многочисленные вариации в значениях кинетических параметров.

К сожалению, в последнее время почти нет публикаций, отражающих проблемы и сложности моделирования кинетики нефтегазообразования при пиролизе ОБ, поэтому специалисты, занимающиеся бассейновым моделированием, обычно используют полученные кинетические спектры без предварительной оценки их корректности и поправок в случае необходимости.

Цель работы

На примере типичной нефтематеринской породы раскрыть ход кинетического эксперимента и особенности обработки экспериментальных данных для получения кинетического спектра распределения генерационного потенциала по энергиям активации. При анализе результатов моделирования показать, что реализация генерационного потенциала в кинетической модели может отличаться от аналогичного процесса при естественной термической эволюции ОБ. Объяснить причины данного расхождения и выполнить корректировку кинетической модели.

Теоретические основы

Как правило, кинетику химической реакции изучают при фиксированной температуре – в изотермических условиях, а для определения ее энергии активации кинетический эксперимент обычно проводят при нескольких температурах. Однако такой подход к исследованию химических реакций не является единственным, и весьма ценную информацию об их кинетике можно получить в случае, когда температура процесса непрерывно меняется [Романовский, 2006]. Этот экспериментальный подход – метод политермической кинетики, используется при исследовании в режиме линейного подъема температуры пиролитической деструкции ОБ.

Пиролиз ОБ – это система параллельных и последовательных реакций крекинга, синтеза, поликонденсации, дегидратации, декарбоксилирования и т.д. В рамках кинетического эксперимента рассматриваются процессы преимущественно первичного крекинга ОБ, так как они требуют наибольшего количества энергии (времени), и их можно представить в виде серии параллельных реакций, каждая из которых имеет свою константу Аррениуса и энергию

активации.

Продуктами первичного крекинга независимо от типа керогена являются преимущественно тяжелые УВ (C_{15+}). Поэтому некорректно отождествлять УВ, полученные в ходе кинетического эксперимента, с УВ, образованными в осадочном бассейне и претерпевающими первичную миграцию. Дело в том, что в осадочном бассейне УВ подвергаются вторичному крекингу, результатом которого является появление более легких и подвижных УВ. Процесс вторичного крекинга также можно рассматривать как серию параллельных химических реакций со своими константами Аррениуса и энергиями активации. В результате процессов вторичного крекинга состав УВ, которые могут мигрировать в коллектор, меняется. Особенно это касается гумусового ОВ (угли), с которым традиционно связывают газовые месторождения, хотя в процессе первичного крекинга оно генерирует большое количество асфальто-смолистых компонентов [Рогозина, 1967; Глебовская, 1974; Лопатин, Вассоевич, Козлов, 1979; Неручев, 1983].

Более подробно состав продуктов пиролиза при проведении кинетических экспериментов с различными типами керогена описан в работах французских ученых [Behar et al., 1997, 2008]. Также необходимо отметить, что отдельные реакции, протекающие в природе (например, гидрирование продуктов крекинга), в ходе лабораторного эксперимента почти не имеют места. На это указывают результаты анализа образующихся продуктов, в которых присутствует огромное количество непредельных соединений, отсутствующих в природных нефтях.

Кинетический эксперимент нефте- и газообразования из ОВ пород подразумевает идентичность химических реакций при различных скоростях нагрева. Поэтому при планировании эксперимента важно понимать, что скорость нагрева ОВ должна быть достаточной для того, чтобы тяжелые УВ, образующиеся в результате первичного крекинга, долго не задерживались в поровом пространстве породы, а испарялись и током инертного газа подавались в пламенно-ионизационный детектор (ПИД). В противном случае они будут подвергаться вторичному крекингу и значительно позже подаваться в ПИД, это приведет к искажению ширины пика S_2 , и уже будет некорректно говорить о серии параллельных реакций. С другой стороны, скорость нагрева не должна быть очень большой, чтобы выдерживалась линейность подъема температуры. Поэтому рекомендуется выбирать её в диапазоне от 2 до 40°С/мин [Espitalie, Marquis, Drouet, 1993].

Неконтролируемый вклад в формирование вида пика S_2 дают и тяжелые органические соединения, сорбированные в поровом пространстве породы. Совместно с продуктами крекинга они будут испаряться и подаваться в ПИД, что приведет к искажению истинной картины разложения керогена. Поэтому предварительно кинетическому эксперименту

рекомендуется проведение экстракции образца породы органическим растворителем [Espitalie, Marquis, Drouet, 1993].

С учетом всего вышесказанного очевидно, что получаемые в лабораторных условиях кинетические параметры далеки от природных. Задача лабораторного кинетического эксперимента и последующей обработки полученных результатов заключается в том, чтобы максимально минимизировать эти расхождения и на основе полученных экспериментальных данных описать термическую эволюцию ОВ в конкретных геологических условиях.

Также при выборе образцов пород для кинетических исследований необходимо руководствоваться следующими рекомендациями [Espitalie, Marquis, Drouet, 1993]:

1) значение водородного индекса (HI) образца должно соответствовать среднему значению материнской породы. В пределах одной свиты может быть выделено несколько материнских пород, представленных разнообразными типами керогена и обладающих различными кинетическими параметрами [Гончаров и др., 2016];

2) степень зрелости ОВ должна соответствовать этапу вступления материнской породы в зону нефтеобразования (T_{max} 420-435°C, R_o 0,50-0,70%). Это условие особенно важно для керогена III типа, так как незрелый кероген этого типа содержит значительное количество еще не удаленных в ходе докатагенетических преобразований кислородсодержащих функциональных групп (-ОН, -СОО, -СООН), что может обуславливать искажение истинных значений и форм пика S_2 . Для I типа керогена значения параметра T_{max} , соответствующие вступлению материнской породы в зону нефтеобразования, могут быть значительно выше (до 440-450°C);

3) содержание органического углерода (ТОС), предпочтительно, должно быть более 1,5%.

Экспериментальная часть

Для проведения эксперимента авторами отобран типичный образец керна из разреза баженовской свиты скважины Южно-Сургутской площади, расположенной в центральной части Западной Сибири. Его характеристика по результатам Rock-Eval пиролиза приведена в табл. 1.

Таблица 1

Rock-Eval пиролитическая характеристика породы баженовской свиты из скважины Южно-Сургутской площади

S_1 , мг УВ/г	S_2 , мг УВ/г	PI	T_{max} , °C	T_{peak} , °C	HI, мг УВ/г ТОС	OI, мг CO ₂ /г ТОС	ТОС, %	MINC, %
7,20	113,48	0.06	424	463	663	1	17,12	2,22

Перед проведением кинетических исследований образец подвергли экстракции

хлороформом в аппарате Сокслета в течение 72 часов. После экстракции он сушился при 80°C в течение 8 часов, затем для расчета кинетических параметров анализировался на приборе Rock-Eval 6 Turbo при трех скоростях нагрева (табл. 2).

Таблица 2

Условия анализа, использованные для кинетических исследований

Стадия	Начальная температура, °C	Конечная температура, °C	Скорость нагрева, °C/мин	Выдержка при начальной температуре, мин	Выдержка при конечной температуре, мин
Пиролиз	300	700	5, 15, 25	10	0
Окисление	300	850	20	1	5

Таким образом, для образца получен набор из трех пиролитических кривых в координатах *сигнал пламенно-ионизационного детектора – время* (рис. 1).

Обработка экспериментальных данных

Обработка экспериментальных данных проведена в три этапа. На первом этапе велась работа с полученными пиролитическими кривыми и профилями температур (см. рис. 1):

- корректировка пиролитических кривых на фоновое значение ПИД (вычет фонового значения сигнала ПИД);
- перестроение кривых из координат *сигнал ПИД – время* в координаты *сигнал ПИД – температура*;
- перестроение кривых из координат *сигнал ПИД – температура* в координаты *скорость генерации УВ – температура*;
- определение температур максимума генерации УВ и скорректированных скоростей нагрева.

На рис.1б площади под кривыми не равны, так как в координатах *сигнал ПИД – температура* их величины зависят от скоростей нагрева. Чем выше скорость нагрева, тем больше площадь под кривой. Тем не менее, каждая из этих площадей отражает 100% реализацию генерационного потенциала, поэтому каждую из них можно пересчитать на 100%.

На втором этапе определялось оптимальное значение константы Аррениуса.

Поиск оптимального значения константы Аррениуса заключается в минимизации расхождения между экспериментальными и расчетными данными (регрессионный анализ). Обычно в качестве таких данных выступают степень конверсии или скорость генерации УВ как функции температуры.

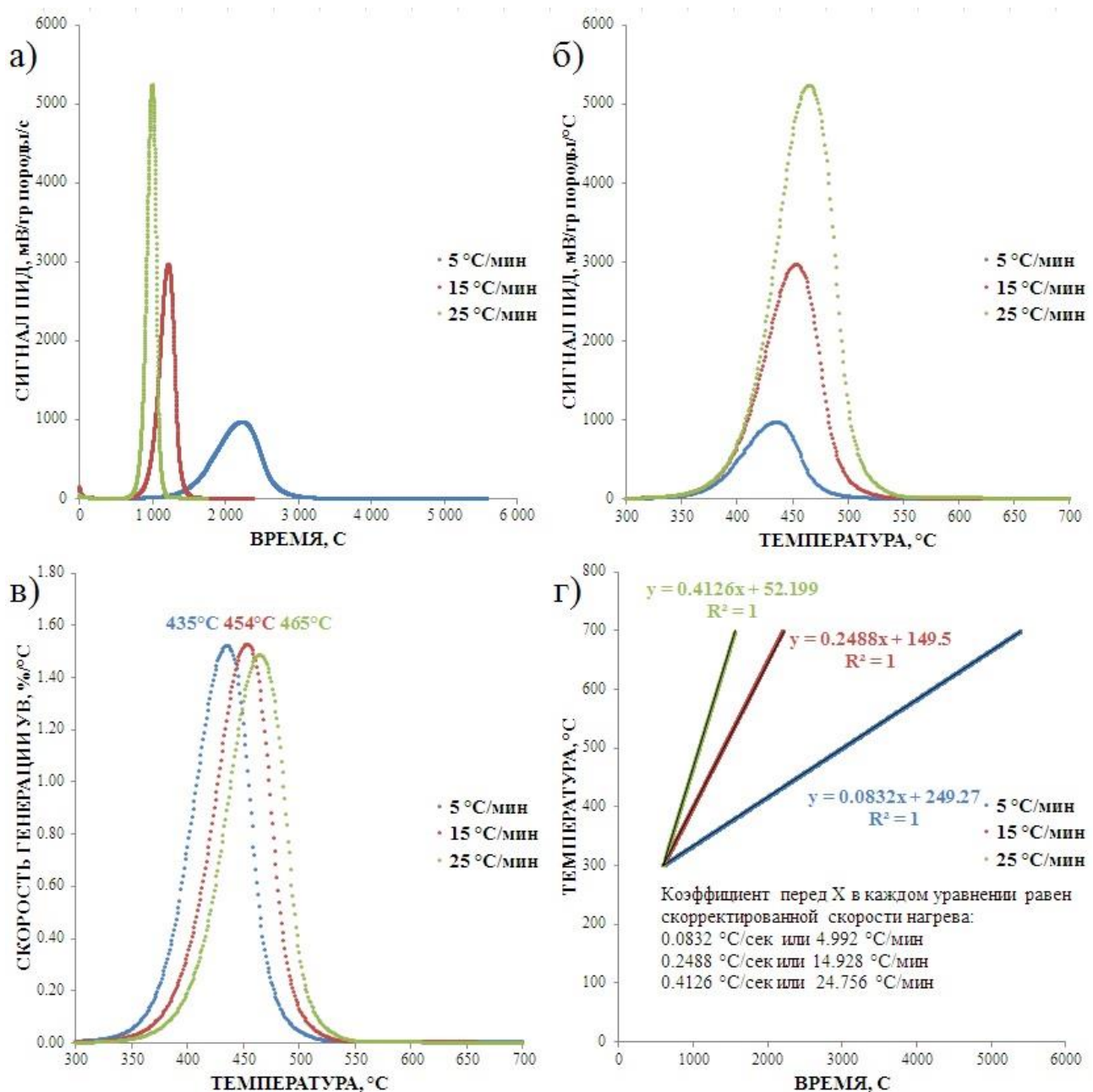


Рис. 1. Диаграммы первого этапа обработки экспериментальных данных

В случае линейной регрессии в качестве уравнения вида $y = ax + b$ рассматривают уравнение:

$$\ln(V/T_{peak}^2) = -E_a/(RT_{peak}) + \ln(AR/E_a) \quad (1),$$

где A – константа Аррениуса, c^{-1} ; E_a – энергия активации, ккал/моль; T_{peak} – температура максимума скорости генерации УВ, К; R – универсальная газовая постоянная, ккал/моль/К; V – скорость нагрева, К/с.

Скорости нагрева (см. рис. 1г) и температуры максимальных скоростей генерации УВ (см. рис. 1в) известны, поэтому методом наименьших квадратов можно определить значения

коэффициентов a и b , а также коэффициент корреляции r^2 (рис. 2). Зная величины a и b , рассчитывают оптимальное значение константы Аррениуса.

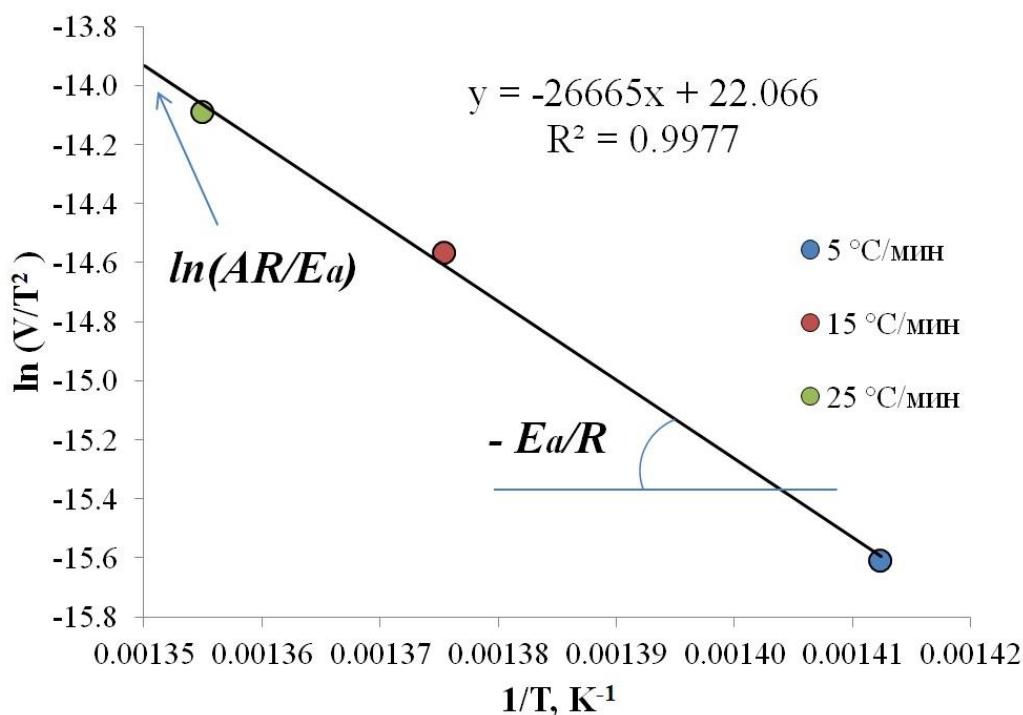


Рис. 2. Графическое отображение поиска оптимальной константы Аррениуса

Определенную таким способом константу Аррениуса, как правило, используют для бассейнового моделирования только в случае, если коэффициент корреляции больше 0,997 [Burnham, 2017].

В случае нелинейной регрессии минимизируется функция разности между измеренными и рассчитанными скоростями генерации УВ, обычно в качестве этой функции выступает сумма квадратов разностей (СКР):

$$СКР = \sum (Y_{\text{эксперимент}, i} - Y_{\text{расчет}, i})^2 \quad (2).$$

Скорость генерации УВ при различной температуре и скорости нагрева рассчитывается по уравнению Аррениуса для неизотермического режима:

$$Y_{\text{расчет}} = dx/dT = -A/V \times \exp(-E_a/RT) \times f(x) \quad (3),$$

где dx/dT – скорость генерации УВ, %/°C; A – константа Аррениуса, с⁻¹; E_a – энергия активации, ккал/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, ккал/моль/К; V – скорость нагрева, К/с; $f(x)$ – доля генерационного потенциала, %.

В отличие от линейной регрессии данный способ не имеет аналитического решения. Минимум функции может быть найден путем использования математического алгоритма, который варьируя значениями энергии активации, константы Аррениуса и начального генерационного потенциала минимизирует расхождение между расчетными и

экспериментальными значениями скоростей генерации УВ при различных скоростях нагрева и, таким образом, определяет оптимальное значение константы Аррениуса.

При расчете оптимального значения константы Аррениуса методами нелинейной регрессии всегда существует вероятность нахождения локального минимума функции (2) раньше, чем глобального. Избежать данной проблемы позволяют корректно заданные начальные условия поиска или использование нескольких начальных условий поиска.

На третьем этапе рассчитывалось распределение генерационного потенциала по энергиям активации.

Расчет велся по уравнению Аррениуса для неизотермического режима:

$$dx_i/dT = -A/V \times \exp(-E_{ai}/RT) \times f(x_i) \quad (4)$$

$$\sum f(x_i) = 100 \quad (5),$$

где dx_i/dT – скорость генерации УВ i -ой реакции, %/°C; A – константа Аррениуса, c^{-1} ; E_{ai} – энергия активации i -ой реакции, ккал/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, ккал/моль/К; V – скорость нагрева, К/с; $f(x_i)$ – доля генерационного потенциала, участвующая в i -ой реакции, %.

Уравнение (4) при заданной скорости нагрева, константе Аррениуса, энергии активации и доле генерационного потенциала, соответствующей этой энергии активации, описывает «колоколообразную» кривую. Пример расчета такой кривой приведен в табл. 3. На этом этапе обработки экспериментальных данных задача состоит в поиске оптимальных значений долей генерационного потенциала, соответствующих энергиям активации от 40 до 75 ккал/моль с шагом 1 ккал/моль. Для ОВ на этапе вступления материнской породы в зону нефтеобразования данного диапазона обычно достаточно для получения корректного распределения. Поиск необходимо осуществить таким способом, чтобы для каждой скорости нагрева сумма «колоколообразных» кривых максимально точно описывала экспериментальную кривую. Поставленная задача может быть решена несколькими путями. По мнению авторов статьи, наиболее простым, удобным и достаточно точным является способ с решением системы линейных уравнений.

Суть способа отражена на рис. 3 для случая, когда необходимо описать экспериментальную кривую при скорости нагрева 5°С/мин тремя «колоколообразными» кривыми с энергиями активации 50, 52 и 54 ккал/моль. Площадь под каждой «колоколообразной» кривой – это доли генерационного потенциала, которые необходимо найти. Обозначим их через $X_{50(5)}$, $X_{52(5)}$, $X_{54(5)}$. Экспериментальная и каждая «колоколообразная» кривые состоят из 401 точки (диапазон температур 300-700°С, шаг 1°С) в координатах скорость генерации УВ – температура. Если через любую температуру провести вертикальную прямую и учесть, что отрезки a_i , b_i , c_i прямопропорциональны величинам $X_{50(5)}$,

$X_{52(5)}$, $X_{54(5)}$, а величина d_i – экспериментальная, можно составить уравнение (6):

$$a_i \times X_{50(5)} + b_i \times X_{52(5)} + c_i \times X_{54(5)} = d_i \quad (6).$$

Таблица 3

Пример расчета «колоколообразной» кривой, описываемой уравнением Аррениуса

Номер	T, °C	T, K	Формула расчета остаточного генерационного потенциала	Остаточный генерационный потенциал ($X_{ост}$), %	Формула для расчета скорости генерации УВ	Скорость генерации УВ, %/°C	Количество генерированных УВ ($X_{ген}$), %
1	300	573	На данном этапе $X_{ост} = X_{исх}$	100,0000	$A/V \times \exp(-E/RT) \times X_{ост}^*$	0,0013	0,0013
2	301	574	$X_{исх} - X_{ген}$	99,9987		0,0014	0,0026
3	302	575		99,9974		0,0015	0,0041
4	303	576		99,9959		0,0016	0,0057
5	304	577		99,9943		0,0017	0,0074
6	305	578		99,9926		0,0018	0,0092
...
133	432	705		42,1504		1,9740	59,8236
134	433	706		40,1764		1,9792	61,8027
135	434	707		38,1973		1,9790	63,7817
...
401	700	973		0,0000		0,0000	100,0000

*Примечание. Расчет выполнен для энергии активации равной 50 ккал/моль, константе Аррениуса равной $1,24E+13 \text{ c}^{-1}$, скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и доле генерационного потенциала равной 100%.

Произведя аналогичные действия с другими температурами можно составить систему уравнений (7). К этой системе необходимо добавить два условия: сумма долей генерационного потенциала должна равняться 100%, а сами доли должны быть неотрицательными.

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 \times X_{50(5)} + b_1 \times X_{52(5)} + c_1 \times X_{54(5)} = d_1 \\ a_2 \times X_{50(5)} + b_2 \times X_{52(5)} + c_2 \times X_{54(5)} = d_2 \\ \dots \\ a_{401} \times X_{50(5)} + b_{401} \times X_{52(5)} + c_{401} \times X_{54(5)} = d_{401} \\ X_{50(5)} + X_{52(5)} + X_{54(5)} = 100 \\ X_{50(5)} \geq 0 \\ X_{52(5)} \geq 0 \\ X_{54(5)} \geq 0 \end{array} \right. \quad (7).$$

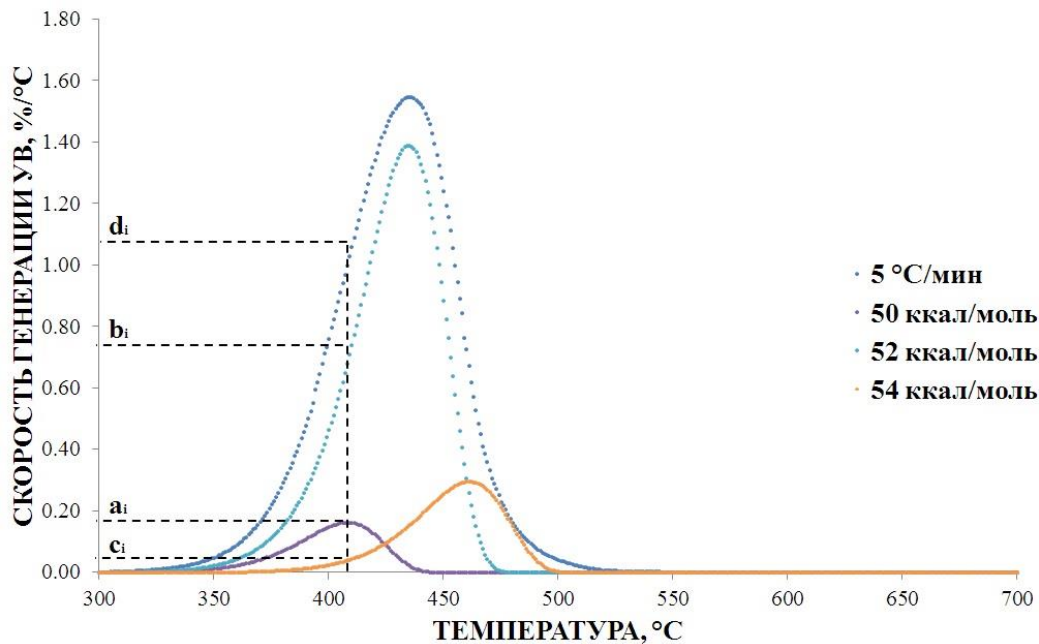


Рис. 3. Экспериментальная пиролитическая кривая, разложенная при скорости нагрева 5°C/мин на «колоколообразные» кривые, описываемые уравнением Аррениуса

Очевидно, что система уравнений (7) не имеет обычного решения. В данном случае корректней говорить о псевдорешении, которое максимально удовлетворяет перечисленным условиям.

Аналогичным образом составляются системы уравнений и рассчитываются значения долей генерационного потенциала для пиролитических кривых при остальных скоростях нагрева. Оптимальным значением доли генерационного потенциала для каждой энергии активации является арифметическое среднее долей генерационного потенциала соответствующих этой энергии активации при разных скоростях нагрева.

Отличие расчета оптимальных значений долей генерационного потенциала для энергий активации в диапазоне от 40 до 75 ккал/моль состоит только в количестве переменных – вместо 3 их будет 36.

Произведя все описанные выше расчеты можно построить гистограмму распределения оптимальных значений долей генерационного потенциала от энергии активации (рис. 4).

Анализ и обсуждение результатов

Обработка пиролитических кривых образца баженовской свиты при различных скоростях нагрева позволила вычислить два оптимальных значения константы Аррениуса и построить два распределения генерационного потенциала по энергиям активации (см. рис. 4):

- а) Методом линейной регрессии ($1.02E+14 \text{ с}^{-1}$, пик распределения 53 ккал/моль);
- б) Методом нелинейной регрессии ($2.44E+13 \text{ с}^{-1}$, пик распределения 51 ккал/моль).

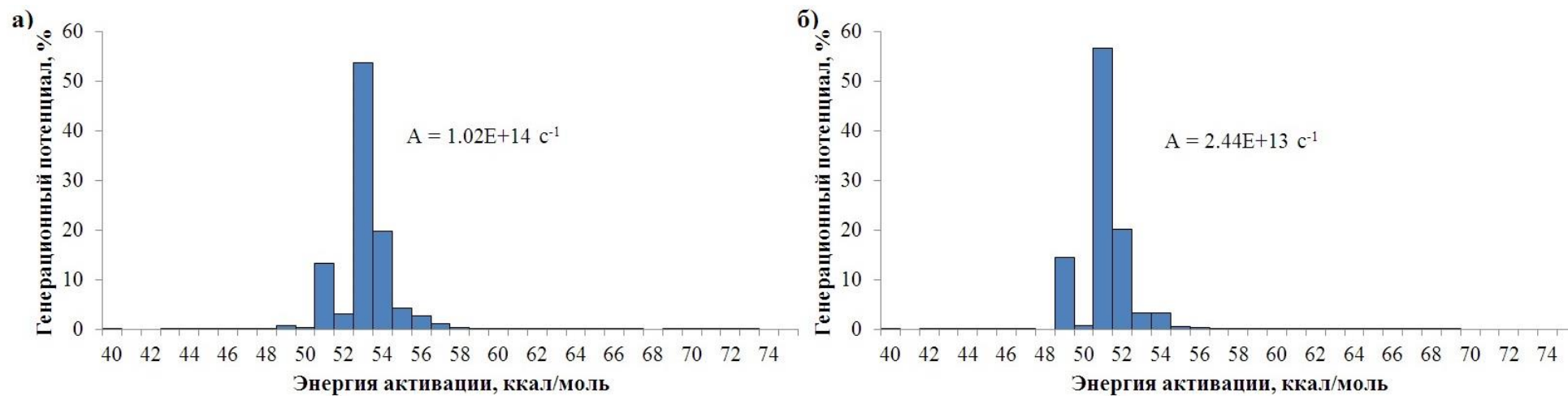


Рис. 4. Диаграммы распределения долей генерационного потенциала по энергиям активации для константы Аррениуса, рассчитанной методом линейной регрессии (а) и методом нелинейной регрессии (б)

Предпочтение обычно отдается распределению, в котором константа Аррениуса вычислена методом нелинейной регрессии, так как он в ходе расчета учитывает большее количество экспериментальных данных и менее подвержен влиянию погрешности измерения температуры в ходе эксперимента [Гончаров и др., 2015].

В качестве первичной оценки корректности полученных результатов может выступить сопоставление реализации генерационного потенциала, построенной кинетической модели, с природной диаграммой $HI - T_{max} (HI - R_o)$ для ОБ баженовской свиты на разных стадиях катагенеза (рис. 5). Массив экспериментальных данных для этой диаграммы содержит результаты пиролитических исследований около 5000 образцов баженовской свиты. Если полученные данные расходятся с реализацией генерационного потенциала в условиях естественной термической эволюции ОБ, как на рис. 5а, нужно скорректировать кинетическую модель.

Согласно уравнению Аррениуса (4) корректировку можно осуществить тремя способами:

- 1) варьируя значением константы Аррениуса, что ведет к линейному увеличению/уменьшению скорости всех параллельных химических реакций;
- 2) смещая реализацию генерационного потенциала в сторону более высоких/низких энергий активации, что ведет к экспоненциальному уменьшению/увеличению скорости всех параллельных химических реакций;
- 3) меняя вид распределения долей генерационного потенциала по энергиям активации, что ведет к увеличению/уменьшению скоростей реакций с определенными энергиями активации.

Если проанализировать уравнение (4) становится очевидным, что первый и второй способы являются аналогами, так как влияют на скорости всех параллельных химических реакций, поэтому на практике константу Аррениуса обычно оставляют постоянной, а изменяют только E_a .

Смещение распределения HI по энергиям активации на +1 ккал/моль позволяет добиться гораздо лучшей корреляции между кинетической моделью и реализацией генерационного потенциала в условиях естественной термической эволюции ОБ (см. рис. 5б). Аналогичный результат может быть получен без смещения распределения по энергиям активации, а уменьшением значения константы Аррениуса в 2 раза («Правило 1-2-3» [Peters et al., 2017]). Однако, как отмечено выше, обычно значение константы Аррениуса оставляют неизменным.

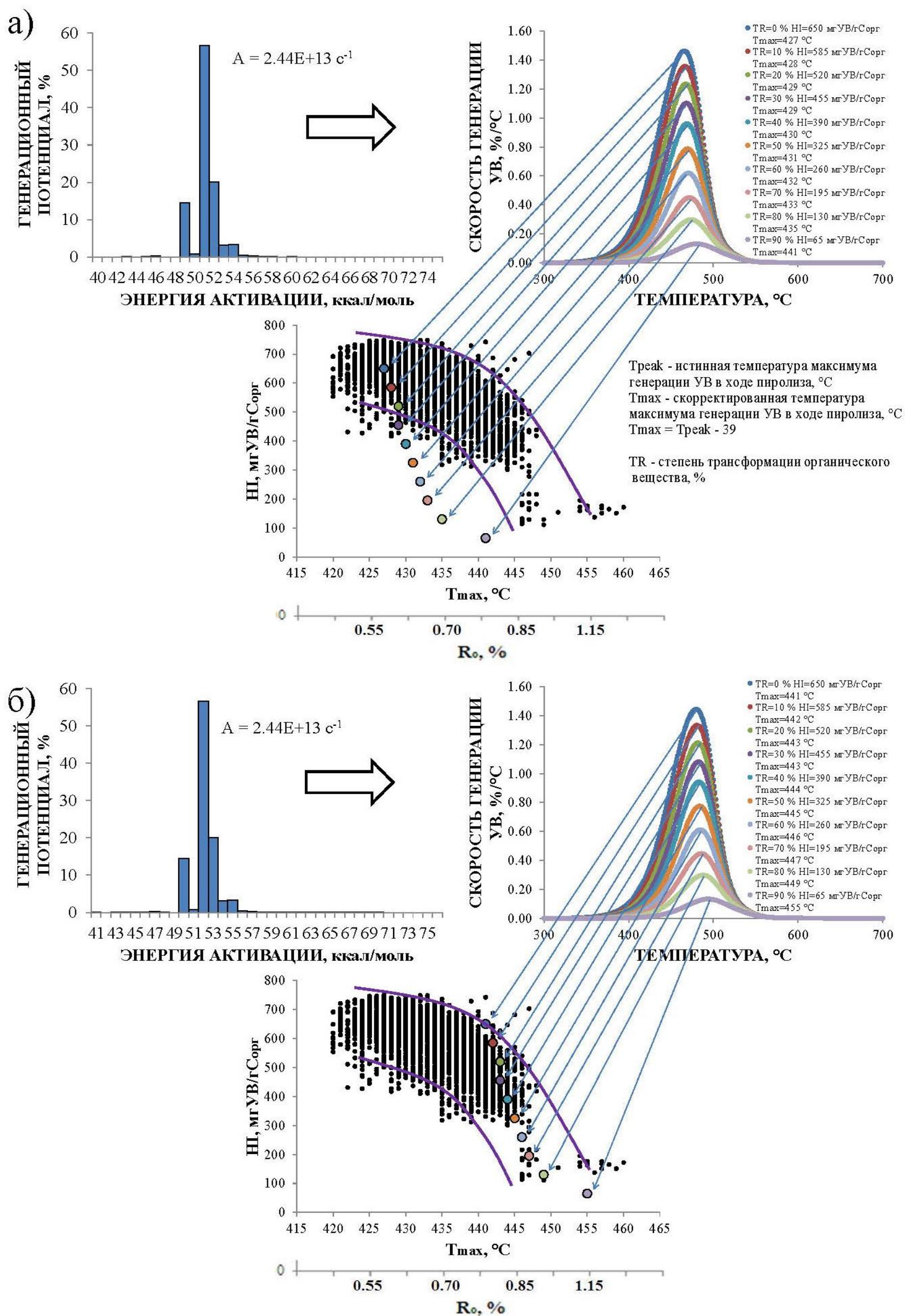


Рис. 5. Графическое сопоставление реализации генерационного потенциала по кинетическим моделям с генерационным потенциалом образцов баженовской свиты различной степени катагенеза

а – для исходной кинетической модели, б – для кинетической модели, скорректированной путем смещения распределения HI по энергиям активации на +1 ккал/моль.

Метод корректировки кинетической модели, основанный на изменении вида распределения генерационного потенциала по энергиям активации, описан в работе Z. Chen с соавторами [Chen et al., 2017]. Результатом расчета становится перераспределение НИ по энергиям активации, значения энергий активации остаются неизменными. Данный способ позволяет тонко подстроиться под изменение НИ с ростом катагенеза. Однако он ограничен в случае большого расхождения между экспериментальными и расчетными данными, особенно для образцов с T_{\max} около 410-425°C.

В дополнение к перечисленным способам можно воспользоваться корректировкой распределения, основываясь на расчете значения константы Аррениуса методом нелинейной регрессии.

Как изложено выше, при поиске минимума функции разности между измеренными и рассчитанными скоростями генерации УВ математический алгоритм варьирует значениями энергии активации, константы Аррениуса и начального генерационного потенциала. Если есть серьезные основания считать, что пик распределения должен приходиться на какое-то конкретное значение энергии активации, то можно заложить в математический алгоритм именно это значение. Результатом расчетов станет константа Аррениуса и вид распределения генерационного потенциала, которые соответствуют пику в запрограммированной энергии активации. Однако важно понимать, что полученное распределение соответствует локальному минимуму функции (2). В качестве таких оснований могут выступать:

- 1) предыдущий успешный опыт моделирования подобного осадочного бассейна с данной потенциальной нефтематеринской породой;
- 2) комплексный анализ геологических, геохимических и других данных, на основании которого определены временные интервалы вступления ОВ породы в зону «oil window», степень его трансформации и объемы генерации УВ.

Анализ рис. 5б позволяет сделать важный вывод. Моделирование осадочных бассейнов с низкой степенью трансформации ОВ (до 10-15%) сопряжено с большими рисками получения недостоверных результатов. Связано это с тем, что скорректированные кинетические модели хорошо описывают реализацию генерационного потенциала при T_{\max} более 435-440°C, когда степень трансформации ОВ больше 10-15%. В противном случае наблюдается большое расхождение между лабораторным и природным экспериментами (рис. б).

Данное расхождение обусловлено тем, что при невысоких степенях катагенеза ($T_{\max} < 435^\circ\text{C}$) в условиях мягкого теплового воздействия на протяжении миллионов лет перестройка структуры ОВ осуществляется за счет удаления функциональных групп, содержащих гетероатомы (СО, СО₂, Н₂О, Н₂С, N₂ и др.), которые не фиксируются ПИД. Также перестройка сопровождается незначительной реализацией генерационного потенциала (не

более 10-15%), ведет к упрочнению структуры ОБ и отражается на параметре T_{max} , который увеличивается с 420-425 до 435°C.

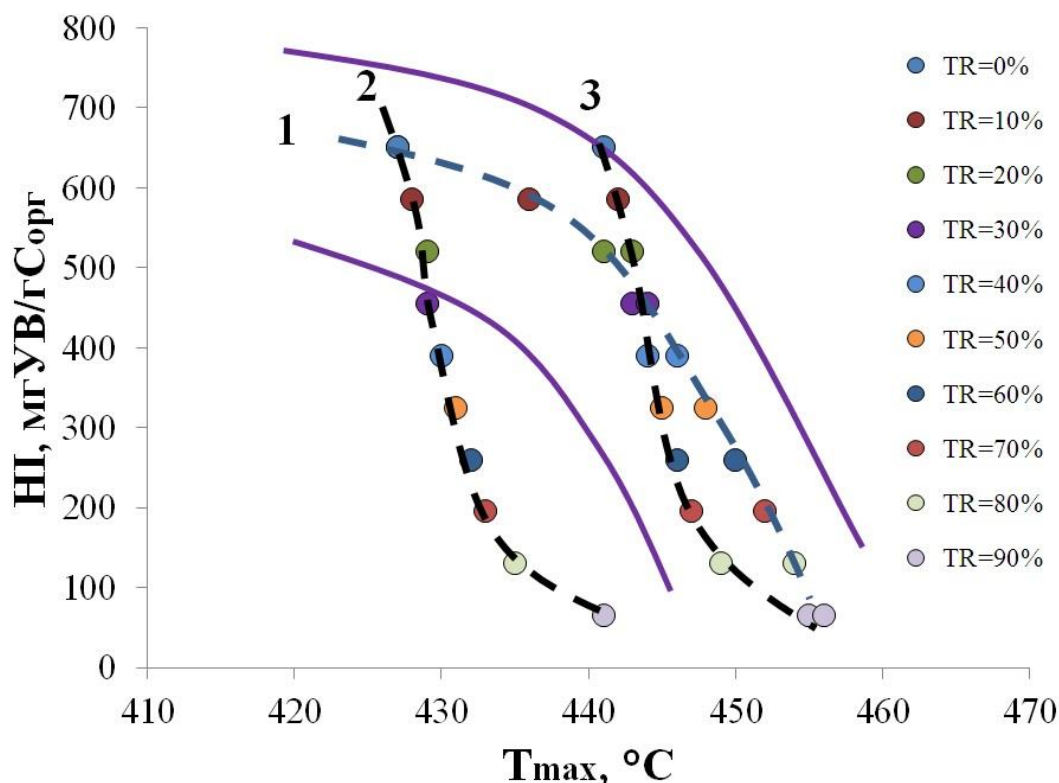


Рис. 6. График реализация генерационного потенциала в ходе естественной термической эволюции органического вещества баженовской свиты (1), в соответствии с исходной кинетической моделью (2), в соответствии со скорректированной кинетической моделью (3)

Наглядно это утверждение отражено на рис. 7а, из которого видно, что в ходе естественной термической эволюции реализация генерационного потенциала в 9% сопровождается не просто увеличением значения T_{max} с 425 до 433°C, но и смещением кривой пиролиза в сторону более высоких температур. Если рассматривать это смещение в контексте кинетического моделирования, то оно тождественно равно смещению распределения генерационного потенциала по энергиям активации в сторону более высоких значений. Это смещение кинетические модели не учитывается, потому что лабораторные эксперименты неспособны полностью имитировать природные процессы, а подразумевают жесткий термический крекинг ОБ, в ходе которого перестройка осуществляется за счет реализации значительной доли генерационного потенциала и удаления компонентов с гетероатомами [Рогозина, 1967; Глебовская, 1974; Лопатин, Вассоевич, Козлов, 1979; Неручев, 1983]. На рис. 7б видно, что в ходе лабораторного эксперимента значения T_{max} равные 433°C достигаются при 70% реализации генерационного потенциала.

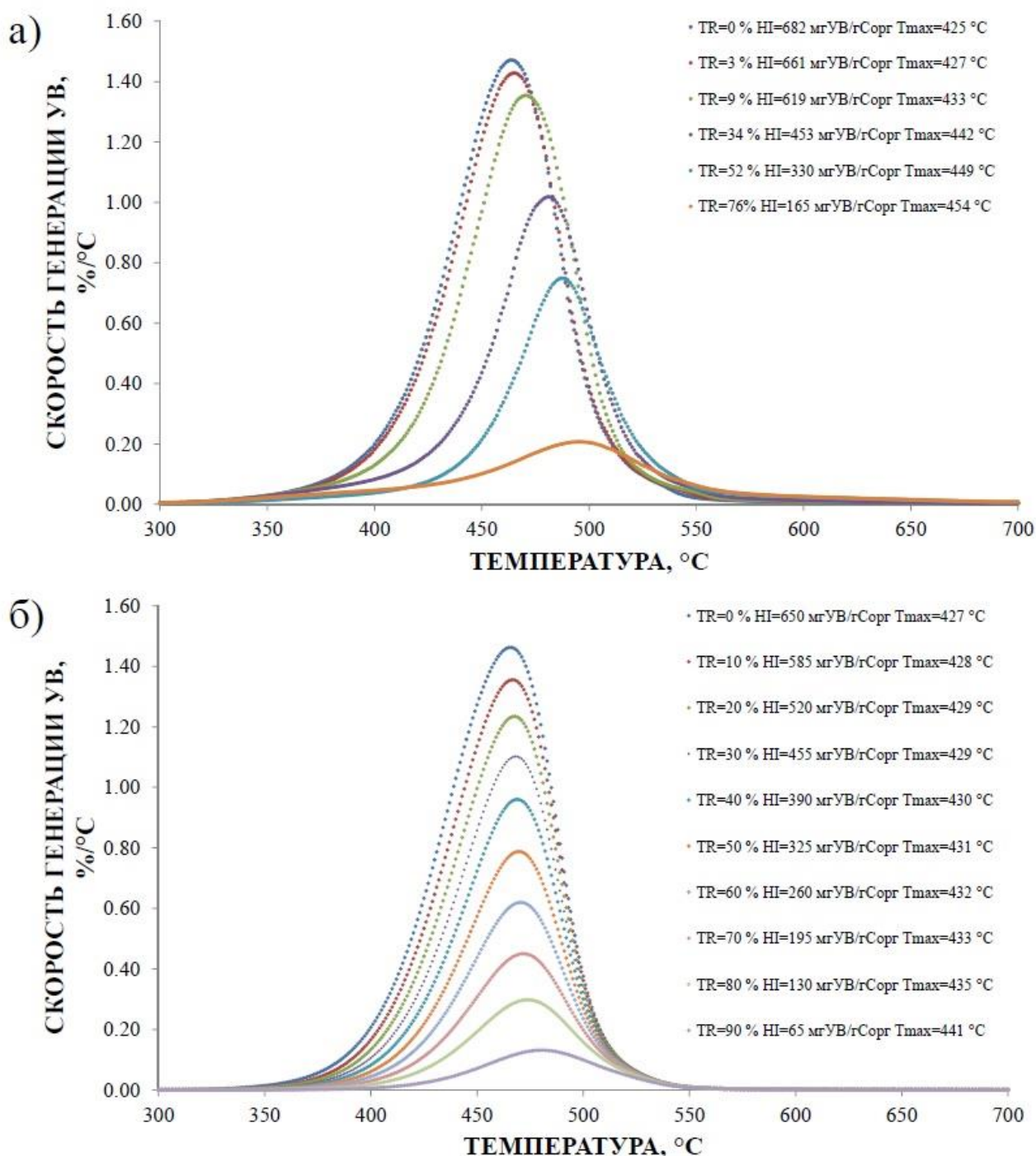


Рис. 7. Комбинации пирогрaмм

а – образцов баженовской свиты разной термической зрелости, отобранных из скважин на территории Западной Сибири; *б* – отражающих реализацию генерационного потенциала исходной кинетической модели.

В природных условиях на более высоких грациях катагенеза ($T_{max} > 435^{\circ}\text{C}$, рис. 6.1) процессы перестройки ОВ происходят за счет существенной реализации генерационного потенциала. Здесь лабораторные процессы гораздо лучше имитируют природные. Поэтому для проведения кинетического эксперимента желательно отбирать образцы с T_{max} ближе к «oil window», в случае с баженовской свитой около 435°C .

Снижению рисков и повышению достоверности моделирования осадочных бассейнов может способствовать пиролиз материнской породы с различной степенью трансформации ОБ. Комбинация полученных пирограмм и кинетических параметров могут стать исходными данными для создания более совершенной кинетической модели. Также возможно использование динамической кинетической модели, состоящей из двух или нескольких статических. Каждая из статических моделей должна применяться для описания трансформации ОБ в определенном диапазоне. Например, первая – для TR в диапазоне 0-15%, вторая – от 15 до 100%.

Заключение

Рассмотренные в статье теоретические основы, условия и рекомендации проведения кинетических исследований пиролитической деструкции ОБ способствуют избежанию значительных вариаций в полученных экспериментальных кривых. Они позволяют обойти часть факторов, искажающих ширину пика S_2 и влияющих на температуру, при которой скорость генерации УВ достигает своего максимального значения.

Поэтапно описанный ход расчета кинетических параметров позволяет более детально понять математический алгоритм, заложенный в большинство программ, что будет полезно специалистам, занимающимся бассейновым моделированием.

Анализ полученных данных и их первичная корректировка в соответствии с термической эволюцией осадочных пород бассейна служит наглядным примером того, что полученные кинетические спектры нельзя «просто загружать» в программные комплексы бассейнового моделирования. Они обязательно должны корректироваться с учетом геологических, геохимических и прочих данных.

Литература

Глебовская Е.А. Опыты по термодеструкции ОБ в плане изучения процессов катагенетических превращений РОВ в природе // Исследование катагенетических превращений ОБ // Труды ВНИГРИ. - 1974. - Вып. 353. – С. 8-25.

Гончаров И.В., Кашапов Р.С., Самойленко В.В., Обласов Н.В., Трушков П.В. К вопросу о погрешностях метода Rock-Eval // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2015. - С. 866-873.

Гончаров И.В., Самойленко В.В., Обласов Н.В., Фадеева С.В., Веклич М.А., Кашапов Р.С., Трушков П.В., Бахтина Е.С. Типы и катагенез органического вещества баженовской свиты и ее возрастных аналогов // Нефтяное хозяйство. – 2016. - №10. - С. 20-25.

Лопатин Н.В., Вассоевич Н.Б., Козлов А.Л. Образование газов на разных этапах литогенеза // Вестник Московского университета. Серия «Геология». - 1979. - №1. - С. 35-43.

Неручев С.Г. Газообразование при катагенезе органического вещества осадочных пород. – Л: Недра, 1983. – 164 с.

Рогозина Е.А. О вероятных количествах углеводородных газов, генерированных органическим веществом юрско-неокомских отложений Западно-Сибирской низменности // БНТИ. - 1967. - №3. – С.15-20.

Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Экзамен, 2006. – 416 с.

Alan K. Burnham Global kinetics of fossil fuels. – Springer International Publishing AG, 2017, 315 p.

Behar F., Lorant F., Lewan M. Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite // Organic geochemistry. 2008. Vol. 39. P. 1-22.

Behar F., Vandenbroucke M., Tang Y., Marquis F., Espitalie J. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation // Organic geochemistry. 1997. Vol. 26. P. 321-339.

Chen Z., Liu X., Guo Q., Jiang C., Mort A. Inversion of source rock hydrocarbon generation kinetics from Rock-Eval data // Fuel, 2017. P. 91-101.

Espitalie J., Marquis F., Drouet S. Critical Study of Kinetic Modelling Parameters // Basin Modelling: Advances and Applications: Special Publication v. 3 A.G. Dore, J.H. Augustson, C. Hermanrud, D.J. Steward and O. Sylta, eds. Elsevier, Amsterdam, Norwegian Petroleum Society, 1993. P. 233-242.

Peters K.E., Burnham A.K., Walters C.C., Schenk O. Guidelines for kinetic input to petroleum system models from open-close pyrolysis // Marine and Petroleum Geology (2017). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.11.024>

Kashapov R.S., Oblasov N.V.

JSC «TomskNIPIneft», Tomsk, Russia

Goncharov I.V.

JSC «TomskNIPIneft»; National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, GoncharovIV@nipineft.tomsk.ru

Samoylenko V.V.

JSC «TomskNIPIneft», Tomsk, Russia,

Grinko A.A.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Trushkov P.V.

JSC «TomskNIPIneft», Tomsk, Russia

Fadeeva S.V.

JSC «TomskNIPIneft»; National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

DETERMINATION OF SOURCE ROCKS KINETIC PARAMETERS USING THE DESTRUCTION PYROLYSIS METHOD

Theoretical basis and geothermal conditions of source rock (Bazhenov Formation, South Surgut area, Western Siberia) pyrolysis destruction kinetic experiment were discussed. Data for calculation of Arrhenius constant and obtaining the kinetic distribution of source rocks generation potential was considered step by step. Obtained values about of source rock generating potential during natural thermal evolution was compared with the kinetic model data. The using kinetic model was adjusted by shifting the distribution of the generation potential towards higher activation energies.

Keywords: kinetic model, Bazhenov Formation, Rock-Eval method, pyrolysis, Arrhenius constant, activation energy.

References

Alan K. Burnham Global kinetics of fossil fuels. – Springer International Publishing AG, 2017, 315 p.

Behar F., Lorant F., Lewan M. Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite // Organic geochemistry, 2008, vol. 39, p. 1-22.

Behar F., Vandenbroucke M., Tang Y., Marquis F., Espitalie J. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation // Organic geochemistry, 1997, vol. 26, p. 321-339.

Chen Z., Liu X., Guo Q., Jiang C., Mort A. Inversion of source rock hydrocarbon generation kinetics from Rock-Eval data // Fuel, 2017, p. 91-101.

Espitalie J., Marquis F., Drouet S. Critical Study of Kinetic Modelling Parameters // Basin Modelling: Advances and Applications: Special Publication v. 3 A.G. Dore, J.H. Augustson, C. Hermanrud, D.J. Steward and O. Sylta, eds. Elsevier, Amsterdam, Norwegian Petroleum Society, 1993, p. 233-242.

Glebovskaya E.A. *Opyty po termodestruktsii OV v plane izucheniya protsessov katageneticheskikh prevrashcheniy ROV v prirode* [Experiments on thermal destruction of organic matter in terms of studying the processes of catagenetic transformations of dispersed organic matter in rocks]. Issledovanie katageneticheskikh prevrashcheniy OV. Trudy VNIGRI, 1974, no. 353, p. 8-25.

Goncharov I.V., Kashapov R.S., Samoylenko V.V., Oblasov N.V., Trushkov P.V. *K voprosu o pogreshnostyakh metoda Rock-Eval* [About the Rock-Eval method mistakes]. Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy, 2015, p. 866-873.

Goncharov I.V., Samoylenko V.V., Oblasov N.V., Fadeeva S.V., Veklich M.A., Kashapov R.S., Trushkov P.V., Bakhtina E.S. *Tipy i katagenez organicheskogo veshchestva bazhenovskoy svity i ee vozrastnykh analogov* [Types and catagenesis of the Bazhenov Formation

organic matter and its analogues age]. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2016, no. 10, p. 20-25.

Lopatin N.V., Vassoevich N.B., Kozlov A.L. *Obrazovanie gazov na raznykh etapakh litogeneza* [Gas formation at different petrogenesis stages]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya «Geologiya»*, 1979, no. 1, p. 35-43.

Neruchev S.G. *Gazoobrazovanie pri katageneze organicheskogo veshchestva osadochnykh porod* [Gas generation during catagenesis of organic matter in sedimentary rocks.]. Leningrad: Nedra, 1983, 164 p.

Peters K.E., Burnham A.K., Walters C.C., Schenk O. Guidelines for kinetic input to petroleum system models from open-close pyrolysis // *Marine and Petroleum Geology* (2017). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.11.024>

Rogozina E.A. *O veroyatnykh kolichestvakh uglevodorodnykh gazov, generirovannykh organicheskimi veshchestvami yursko-neokomskikh otlozheniy Zapadno-Sibirskoy nizmennosti* [About probable amounts of hydrocarbon gases generated by the organic matter of the Jurassic-Neocomian rocks of the West Siberian Lowland]. *BNTI*, 1967, no.3, p. 15-20.

Romanovskiy B.V. *Osnovy khimicheskoy kinetiki* [Basics of Chemical Kinetics]. Moscow: Ekzamen, 2006, 416 p.

© Кашапов Р.С., Обласов Н.В., Гончаров И.В., Самойленко В.В., Гринько А.А., Трушков П.В., Фадеева С.В., 2019