

从热力学理论讨论烃类的演化

何志高

(地质部石油地质中心实验室)

地质体中的石油,处于一种特殊的介质内,在漫长的地质历史时期,由于埋藏深度的增加,受着较高的温度和压力的影响,发生着改变石油成分和性质的种种演化。可以说,压力与温度是影响石油性质的主要因素。

石油成分的变化,是一种化学变化。而热力学在解决化学变化方向上的正确性,已为许多化学实践所证实。本文以热力学理论为基础,侧重于压力因素的定性对比,结合我国湘中地区古生界碳酸盐岩等方面的资料,探讨石油的演化。初步研究表明,地层压力是石油演化中的一个重要因素。

一、压力是烃类热解反应的阻力

根据大量的化学、化工实验资料,烃类的热解产物主要为低分子烯烃与低分子烷烃。考虑到地质体中烃类的分布以及目前可能取得的热力学参数,确定热解反应的反应物以正丁烷为主要代表,生成物的低分子烃类为甲烷。在此基础上,分别讨论焓、熵、自由焓等热力学函数与压力之间的关系,进而讨论能量平衡对比,阐述地层压力是烃类热解反应的阻力。

1. 压力与焓

焓随压力改变而改变。通常的化学研究领域,大多是比较低的压力,其影响较小,故而对压力不太重视。石油地质体中的地层压力是相当高的,以Malossa(意大利)油田^[2]为例,油层压力高达1000个大气压以上。我国陆相中、新生代油田,压力也一般都在100个大气压以上。

不同压力下500°K时烃类的焓值表(单位Kcal·mol⁻¹)

表1

烃	类 别	压 力 (大 气 压)				
		1	10	100	200	300
CH ₄	ΔH_{IT}	-18.6306	-18.6451	-18.781	-18.902	-18.981
	$\Delta \bar{H}_p$			-0.8		-1.9
nC ₄ H ₁₀	ΔH_{IT}	-33.528	-33.659	-34.722	-36.556	-36.639
	$\Delta \bar{H}_p$			-3.5		-9.3

(此表根据[1]资料编制)

表1是烃类在500开氏度时,不同压力条件下的焓值^[1],以 ΔH_f 表示。 $\Delta \bar{H}_p$ 称作平均变化率,以下式表示:

$$\Delta \bar{H}_p = \frac{\Delta H_{fT}^n - \Delta H_{fT}^1}{\Delta H_{fT}^1} \times 100 \quad (1)$$

式中: ΔH_{fT}^n ——某一压力下的焓值 ΔH_{fT}^1 ——一个大气压下的焓值

由表1可见,随压力增高,单个烃类化合物的焓值降低。降低的幅度,不同烃类是不一样的,正丁烷降低的幅度比甲烷大。用热力学理论来解释,焓值降低愈多(绝对值愈大),表明该化合物形成时放热更多,即这个化合物处于相对稳定的状态。由此看来,在一定压力下,从较高烃类产生甲烷的反应,是不易进行的,因为压力在该反应中使反应物更趋稳定,从而阻挠了反应的进行。

2. 压力与熵

玻尔兹曼以下式定义熵:

$$S = K \ln Q \quad (2)$$

式中: K——玻尔兹曼常数

Q——分子运动混乱程度

由于分子运动的混乱程度是随压力的增加而降低,故从(2)式可知,压力增加,熵值降低。表2则是500开氏度时,烃类在不同压力下的熵值。表中的相对变化率可用下式表示:

$$\text{相对变化率} = \frac{S_p - S_1}{S_1} \times 100\%$$

式中: S_p ——某一压力下烃类的熵值

S_1 ——一个大气压下烃类的熵值

500°K时不同压力下烃类的熵值表(单位Cal·deg⁻¹·mol⁻¹)

表2

烃	类 别	压 力 (大 气 压)				
		1	10	100	200	300
CH ₄	S	49.479	44.879	40.088	38.505	37.531
	相对变化率(%)			-18.98		-24.15
nC ₄ H ₁₀	S	89.074	83.833*	76.05	74.16	73.31
	相对变化率(%)			-14.62		-17.69

* 12个大气压下的熵值

(此表根据[1]资料编制)

由表2可见,烃类熵值随着压力的增加而降低。但降低的幅度因烃类的不同而有差异,甲烷大于正丁烷。根据乙烷、丙烷的资料,压力对不同碳数烃类的熵

值均具一定程度的影响，而相对变化率最大的是甲烷。因此，不难看出，烃类热解生成甲烷时，压力对该反应的产物（甲烷）影响最大，即生成物的熵值降得最低。根据熵增原理，降低熵值显然不利于该反应的进行。同理，在一定压力下，由较高碳数的烃类产生甲烷的反应，也是不易进行的。

3. 压力与自由焓

众所周知，在特定条件下，化学反应是朝着自由焓（能）降低的方向进行的。当体系的温度为零度（开氏度）时，自由焓与焓相等。随着温度升高，熵随之出现，并逐渐增大，自由焓与焓之差值亦随之出现并增大。因此自由焓 G 被定义为：

$$G = H - TS \quad (3)$$

式中 H ——焓 T ——绝对温度
 S ——熵

根据前述压力与焓、压力与熵的讨论，通过（3）式可判定压力对自由焓的影响及影响方向。由自由焓与焓的差值可看出压力是烃类热解反应的阻力。

表3是不同压力下，500开氏度时，烃类的生成自由焓 ΔG_f 。表中的相对变化率可由下式表示：

$$\text{相对变化率} = \frac{(\Delta G_f)_p - (\Delta G_f)_1}{(\Delta G_f)_1}$$

式中： $(\Delta G_f)_p$ ——对应压力下烃类的生成自由焓

$(\Delta G_f)_1$ ——一个大气压下烃类的生成自由焓

不同压力下500°K时烃类的生成自由焓表（单位KCal·mol⁻¹）

表3

烃	类 别	压 力 （大 气 压）				
		1	10	100	200	300
CH ₄	ΔG_f	-7.8391	-5.552	-3.264	-2.564	-2.141
	相对变化率 (%)		29.0	58.4	67.3	72.7
nC ₄ H ₁₀	相对变化率 (%)	14.5348	16.946	18.553	18.964	19.305
	ΔG_f		16.6	27.6	30.5	32.8

（此表根据[1]资料编制）

表3的数据与热力学第二定律基本方程式（式3）的结论是一致的。压力增加，自由焓增高，在不同烃类的变化率中，甲烷最大。这就表明，在烃类热解反应中，压力导致生成物的自由焓增大的幅度大于反应物自由焓增大的幅度，由此可得出压力是该反应的阻力的结论。

4. 热解反应方向与能量的综合解析

烃类热解反应的产物，随热解条件的变化而有很大差异，甚至同一条件下也难以得到相同组份的反应产物。况且，地层中所进行的反应与实验室模拟、化工产品的生产之间有着巨大的差异。本文以当前石油演化学说的热解反应为依据，研究气态正丁烷分解

为气态丙烯和气态甲烷的反应。

表4是正丁烷在各种不同压力、温度条件下分解反应的能量分布与转化温度。高压条件下的 ΔG 值,是能量平衡条件下的计算值,只能在表4范围内对比。转化温度 T_{tu} 是指反应自发进行的最低温度的极限温度,是 ΔG 小于或等于零时的温度。

不同压力、温度下正丁烷分解反应的能量分布及转化温度表

表4

反 应 条 件		ΔH 千卡/摩尔	ΔS 卡/度·摩尔	ΔG 千卡/摩尔	T_{tu} °K
压 力(大气压)	温 度(°K)				
1	400	17.16	34.23	3.45	≈501
1	500	17.02	33.88	0.08	≈502
100	500	18.00	27.25	4.375	≈660
300	500	19.74	23.72	7.884	≈832

(此表根据[1]资料编制)

按照热力学理论,自由焓是化学平衡移动的动力,其微分式是:

$$dS - \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad \text{或}$$

$$TdS - dQ \geq 0$$

(4)

在恒温恒压下,(3)、(4)两式综合可得(5)式:

$$-\Delta G = T\Delta S - \Delta H \geq 0$$

(5)

表4中有一个较大的 ΔG 值,要使 $\Delta G \leq 0$,必须使式(5)中的 $T\Delta S$ 项等于或小于 ΔH ,从这点温度 T 开始就出现反应的自发进行,故称此温度为转化温度。

由表4可见,随压力增高,正丁烷分解反应的焓增大,熵减小,自由焓增大,转化温度增高。根据汤姆逊-柏特洛原则,分解反应的焓增大,反应不易进行。根据熵增原理,熵减小亦不利于反应的进行。自由焓增大,从热力学基本方程式讨论,更是不利于反应的进行。而能量变化的结果,必然是转化温度增高。由此可见,压力是烃类热解反应的阻力。

二、热力学理论在石油地质中的应用

上述讨论表明:烃类热解形成甲烷气的反应,随着地层压力增高,从能量上来说,受到一种阻力。这种阻力如同反应中的能量壁垒,若要把反应向生成甲烷气的方向推进,使反应自发进行,必须提高温度。而通常地层压力所产生的阻力是相当大的,要达到克服阻力,逾越其能量壁垒,所需的温度是相当高的。例如,当压力达到100个大气压时,转化温度约为660开氏度(380°C);压力为300个大气压时,转化温度约为830开氏度(550°C)。这种高温对石油地质体来说是难于达到的,然而表4中的压力条件

却是常见的。因此，在地质体中，诸如正丁烷之类的较低分子的烃类要热解成甲烷气的可能性，对广泛分布的石油来说是很小的。这也就是在烃类演化程度较深的地区，还有原油存在的原因。现以我国湘中地区及意大利马洛沙凝析油田的资料来验证上述热力学理论的结论。

根据湖南石油会战指挥部资料，湘中地区中泥盆统碳酸盐岩的烃类地球化学特征表明，本区烃类的演化程度已相当深。但在道县螺海，却还有以“桶”度量的原油存在。该原油的族组份分析列于表5中。从原油芳烃红外光谱（图1）、非烃红外光谱（图2）、芳烃核磁共振波谱（图3）以及色谱分析（图4）可以看出：在演化程度较深的地区，不但有低分子烷烃，也有高于 C_{20} 以上的正烷烃，还有支链相当长的多环芳烃以及高环环烷烃，而且还有富含杂原子的非烃与沥青质。

湘中螺海原油族组份分析表

表 5

组 份 样 品	高于 300°C 馏 分				低于 300°C 馏 分 (%)
	饱和 烃 (%)	芳 烃 (%)	非 烃 (%)	沥青 质 (%)	
原 油	53.14	5.00	0.94	0.18	40.0

（石油地质中心实验室分析）

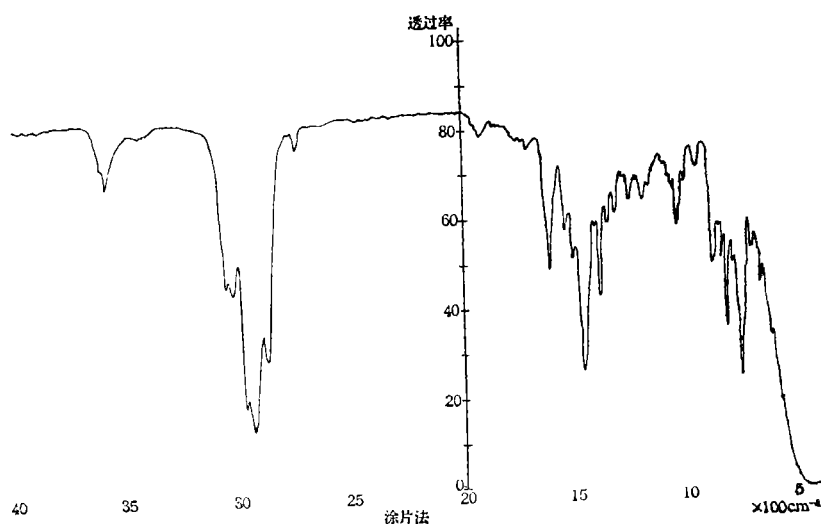


图 1 道县螺海原油芳烃红外光谱图

有人认为，油苗是因局部地区相对低温而被保存下来的。然而，湘中地区大量钻井岩样的分析表明，同一块样品，干酪根分析是高演化程度，而可溶抽提物中还有一定数量的饱和烃，这种饱和烃的色谱图，基本形态与螺海原油（图4）相似，完全是一种石

油类饱和烃的特征。因此, 烃类的存在是广泛的, 并非限于局部。

除湘中地区外, 意大利的马洛沙油田也是一个油气演化的典型。该油气藏是欧洲最深的烃类的生产地, 是世界上正式开发的、储层具超高压的三个油田之一。在极端的高压 (15000 磅/吋²) 高温 (155°C) 条件下, 保存着巨大数量的石油烃类。在该油田的石油中, 不但有轻烃类存在, 也有一定数量的重烃类 (C_{13}), 还有少量的沥青质存在。

A·Γ·加勒里埃梁研究指出[3], 石油演化达到一定的阶段后, 它的性质保持稳定不变, 即与深度和温度的继续增加无关。研究成果汇集于表6中。根据他的文章, 在1700—5440米范围内, 镜煤反射率大于7.7, 个别样品达9.7, 最高煤变质阶段划在焦煤以上 (相当我国煤牌号瘦—贫煤阶段), 这个范围就是他所圈定的石油性质稳定不变的阶段。

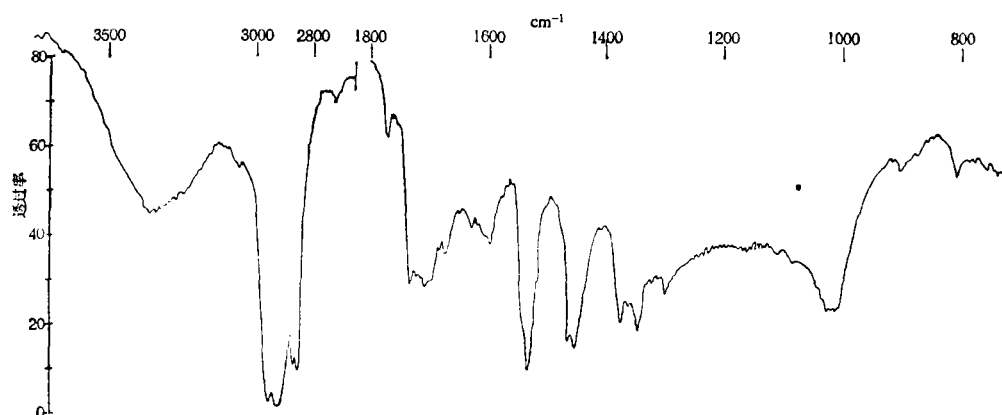


图 2 道县螺海原油非烃红外光谱图

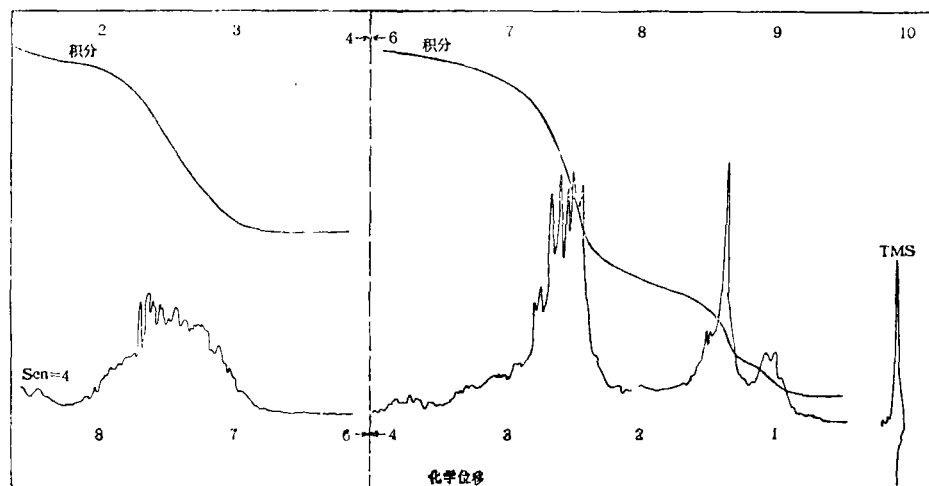


图 3 道县螺海原油芳烃核磁共振波谱图

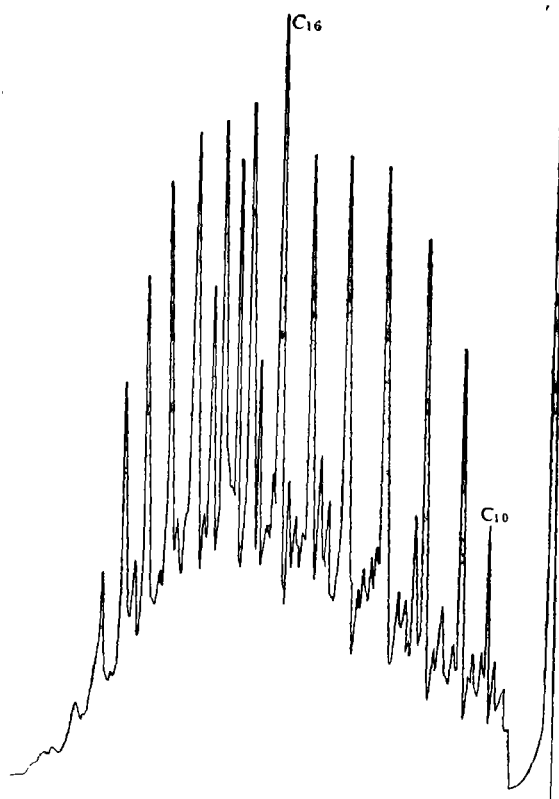


图 4 螺海原油色谱图 (无机盐柱FID)

原油性质与深度的关系表

表6

油田与时代 类别	科罗勃科夫 下石炭统	南乌麦特 下石炭统	库季诺夫 上泥盆统	乌斯提— 波戈日 上泥盆统	阿恩季波夫 上泥盆统	乌斯提— 波戈日 中泥盆统
深度 (米)	1760	2650	3000	3820	4760	5200
密度(克/厘米 ³)	0.817	0.820	0.822	0.822	0.804	0.828
石 蜡 (%)	2.76	1.40	4.20	7.00	5.70	7.5
S (%)	0.29	0.34	0.20	—	0.15	—
N (%)	0.11	—	0.04	—	0.04	0.05
小于 200°C						
芳 烃 (%)	7.0	8.0	9.0	6.0	8.0	15.0
环烷烃 (%)	39.0	43.5	34.0	47.0	43.0	33.0
烷 烃 (%)	54.0	48.5	57.0	47.0	49.0	52.0

通过上述地质体中有关的烃类地球化学的讨论,在演化程度很深的地区,广泛存在着原油,岩石中存在高分子烃类,其原因正是由于地层压力的增加,烃类不可能全部分解为甲烷气,从而经历很长的地质年代而被保存下来,形成油藏。

热力学的理论在它的产生、发展的历史中,无数化学上的事实证明是正确的。笔者通过对石油地质体中烃类热解反应的理论和实践的探索,认为,热力学理论可以更深入地应用到石油地质中。

三、几点认识

1. 烃类的汽化与演化假说

上述结论指出,低分子烃类热解成甲烷气的规律在石油地质体中不具普遍性。然而,多年来的油气普查勘探实践反映两个事实:一是地层埋藏愈深,时代愈老,石油愈轻;二是石油的储量、产量或者油田的数量,愈深愈老者愈少,而气则反之。可以说,深处油少气多。这种事实,过去人们认为,由于温度升高,或者时间增长,石油被分解为甲烷气了。笔者认为,这种概念是一种错觉,本文对此提出新的理论解释。

地质体中的石油,当演化到非烃被分解、沥青质被沉淀、成分变轻时(如马洛沙凝析油),烃类主要是汽化,而不是分解。烃类将按它们各自的饱和蒸气压力的大小,达成相态平衡。

亚佛加德罗定律指出,在标准状态下,一克分子气体体积约22.4升。若以正戊烷为例,一克分子液态其体积约为110毫升,汽化成气态后,体积约为22400毫升,体积膨胀了约200倍。若该容器(或构造圈闭)体积不变,在 $PV=1$ (不讨论临界体积),体系的压力将增加200倍。

对一个油藏来说,烃类汽化,体积剧增,从而大大地提高了油藏圈闭系统的压力。油藏内压力的增加,导致封闭更加困难,微小的构造变动,对油藏都是一种威胁。由此,不难理解,油藏愈深,温度越高,汽化的油越多,内压增加也越多,从而油藏被破坏的机率越大。因此随着深度的增加,油藏则愈来愈少。

气藏则不同,温度的改变,气体压力改变较小,没有油藏那种相变存在,只有热膨胀。而这种热膨胀,一般来说,温度增加一度,只改变其原来体积的 $1/273$,对应的压力,也只改变原来的 $1/273$ 。可见,这种改变比之于油藏因相变所造成的体积和压力的改变要小得多。由此可见,油藏受温度、压力的影响较大,易于发生破坏,而气藏则受压力、温度的影响较小,不易遭受破坏。

2. 油气普查勘探方向

上述烃类热力学性质,以及控制油气藏分布的规律,对于油气普查勘探具有重要意义。笔者根据这些理论,提出对油气普查勘探的几点意见:

(1) 高演化程度地区,找到油的可能性虽较小,但只要保存条件好,例如有好的构造圈闭存在,依然可找到油藏,并非油都被热解成甲烷气。

(2) 一个地区的天然气藏(这里指的是干气),必将有它自己的独特成因,在勘探

部署上不要与油直接联系而混为一谈。

(3) 大的构造圈闭, 除了容易遭受破坏的不利因素外, 还具有有利于石油保存的一面, 因为圈闭愈大, 内压增加就少, 因此, 大圈闭有可能保存油藏。

热力学研究固然跨入很多领域, 然而在石油地球化学的研究中, 却是初步探索。由于有机物在地质体中的变化极其复杂, 烃类热力学性质的参数不易取得, 加之相态变化时能量的改变也很复杂, 不易阐述清楚。本文仅以类比法, 定性地从逻辑推理来进行探讨, 从比较中求认识, 在此抛砖引玉, 与同行们共同探索。

本文承孙肇才等同志审阅并修改, 谨表谢意。

(收稿日期 1980年12月)

参 考 文 献

- [1] Selected values of properties of hydrocarbons and related compounds
American petroleum institute research project 44 volume I、II、III、IV、V.
- [2] G.L. CHIERICI et. al, Exploration and production in the very deep
Malossa field, 10th World Petroleum Congress 1979, Special paper.
- [3] A.Γ. 加勒里梁埃, 伏尔加河下游地区的区域变质及储集岩和石油的特征, 石油地质科技情报, 1976, 2, 40—46.
- [4] H.J. Greenwood 编, 热力学在岩石学和矿床学的应用, 曹万木、陈昆林译, 地质出版社, 1979, 12.
- [5] 邵美成, 熵及其应用, 化学通报, 1974, 4.

DISCUSSION ON THE EVOLUTION OF HYDROCARBONS IN THE LIGHT OF THE THEORY OF THERMODYNAMICS

He Zhigao

(Central Laboratory of Petroleum Geology, Ministry of Geology)

Abstract

Basing on the theory of thermodynamics, the influence of formation pressure on the parameters of hydrocarbons, such as enthalpy, entropy and free enthalpy, and the influence of pressure on the energy distribution in accord with the basical formula of thermodynamics $\Delta H = \Delta G - T\Delta S$ are discussed. It is pointed out that pressure is a negative factor to the pyrolysis of hydrocarbons. The reason for why there is oil still retained in Paleozoic carbonate rocks of the Xiang-Zhong district is also discussed under thermodynamic theory.

According to the theoretical consideration of the gasification of oil, as low boiling-point fractions in an oil pool increasingly gasified, the probability of the destruction of the oil pool also increased. Contrarily, there is no phase change within gas pools, only the expansion of gas under heating, hence the influence of temperature and pressure on gas pool is minimized. Therefore, it is easier for gas pools than for oil pools to be preserved. Finally, some cognitions for the prospecting and exploration of areas bearing highly evolved oil and gas are suggested.