

压力对粘土矿物催化生烃的影响

陶 伟^{1,2}, 邹艳荣¹, 刘金钟¹, 张 馨^{1,2}, 张长春^{1,2}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 分别将蒙脱石、伊利石、高岭石和硫酸锰与干酪根充分混合后, 在高压反应釜进行了压力为 100 MPa、200 MPa 的热解, 并将热解产物在 Wasson-ECE Agilent 6890 气相色谱仪中进行了分析, 结果表明: 粘土矿物和无机盐在干酪根的热解生烃过程中具有不同的影响, 其中, 高岭石对气态烃的生成有一定的促进作用, 而硫酸锰、伊利石、蒙脱石则表现为抑制生烃的作用; 压力能提高粘土矿物和无机盐的催化活性, 表现为高压增加了气态烃的产率, 当压力增加到 200 MPa 时, 蒙脱石的催化能力提高最为明显, 而高岭石的则最小。认为压力对粘土矿物催化生烃的影响是由于矿物质本身结构的差异和压力对各矿物结构作用的强弱所造成。

关键词: 压力; 粘土矿物; 气态烃

中图分类号: TE122.1⁺13

文献标识码: A

文章编号: 1672-1926(2008)04-0548-05

0 引言

粘土矿物是沉积盆地广泛存在的一种层状铝硅酸盐, 它对油气生成过程的影响引起越来越多的科学家的重视。早在 20 世纪 40—50 年代, 美国粘土矿物学家 Brooks^[1]就指出粘土矿物对有机质生烃有催化作用。埃斯马和贾格^[2]设计完成了山萘酸与粘土含水和不带水的热分解实验, 得出结论认为干的催化裂解涉及阳碳离子, 而湿的催化裂解涉及自由基的机理。Johns 等^[3]考察了蒙脱石催化生烃的机理, 他们把脂肪酸和蒙脱石混合后裂解, 结果发现蒙脱石加速了脂肪酸脱羧生长链的烷烃。大量的数据使石油地质学家们确信在烃源岩生烃过程中存在某种催化剂, 这种催化剂降低了反应的能垒使得 C—C 键裂解反应能够较易进行^[4]。Dembicki^[5]在研究矿物催化剂存在对干酪根热解动力学参数的影响时发现, 当有机碳含量较低时, 高岭石表现出对生烃反应有促进作用, 而石英、方解石、白云石均无任何作用。后期, 许多学者发表了关于粘土矿物催化作用、催化机理、生烃模式、反应动力学方面的实验研究成果^[6-12]。同时发现压

力对粘土矿物转化与组成具有一定的控制作用^[13], 表明压力对粘土矿物催化生烃的影响不能忽略。本文利用金管—高压釜热解体系和气相色谱仪对取自松辽盆地的 I 型干酪根样品进行了不同压力条件下粘土矿物的热模拟实验, 探讨压力对干酪根在不同介质下热解产物的生成量、组成特征的影响, 进而考察粘土矿物参与的干酪根热解反应在各个压力条件下是加速热解反应的正催化剂或抑制热解反应的负催化剂, 并对高压下粘土矿物的催化机理展开研究。

1 样品与实验方法

1.1 样品基本特征

本研究选取了松辽盆地 I 型干酪根样品开展不同条件下的热解实验, 源岩的基本有机地球化学特征列于表 1 之中。

1.2 实验步骤

(1) 样品制备: 将干酪根样品分别加入蒙脱石、高岭土、伊利石、硫酸锰, 充分混合, 然后装入不同的黄金管。用氩气排除空气, 在氩气保护下焊封。热

表 1 样品基本地球化学分析特征

样品	$T_{\max }(^{\circ} \mathrm{C})$	TOC(%)	$I_{\mathrm{H}}(\mathrm{mgHC} / \mathrm{gTOC})$	$I_{\mathrm{O}}(\mathrm{mgHC} / \mathrm{gTOC})$	$S_1(\mathrm{mg} / \mathrm{g})$	$S_2(\mathrm{mg} / \mathrm{g})$	$S_3(\mathrm{mg} / \mathrm{g})$
I 型源岩	437	9.12	927.89	78.95	1.13	84.624	0.72

解实验分为 2 组,每组分别在 100 MPa、200 MPa 的压力下热解反应。

(2)高压热解:将焊封后的金管放入新型热解高压釜中,压力源是 1 台空压机和 1 台增压泵。首先利用空气压缩机一级增压,当压力达到设定压力时自动停止压缩,设定压力和空压机压力有正向相关性,当空压机压力低于设定压力时,压力机自动补偿损耗。经空压机压缩后的空气通过钢管传至增压泵,由于倍增原理,输出压力得到增加,获得所需高压。增压泵输出压力传至每个实验连接的高压釜,釜与釜之间相互串连以达到相同压力。当反应釜的压力超过目标压力时,通过其一端的泄流阀泄流,维持实验所需压力。热解实验分别在 100 MPa、200 MPa 的压力下进行。压力误差±5 MPa。温度设定:室温升至 370℃,6 h。然后以 20℃/h 的升温速率到 380℃恒温 2 h,反应进行 24 h 后取高压釜样品待分析。

(3)产物分析:将金管表面用 CH₂Cl₂洗净干净,然后置于真空系统中。在真空条件下将金管扎破,等产物充分释放混匀后用 Wasson-ECE Agilent

6890 型全组分气相色谱仪进行定性、定量分析,可以同时完成所有气态烃(C₁~C₅)和无机气体组分的分析,用外标法定量(相对误差低于±0.5%)。色谱柱采用 ParaplotQ 型毛细柱(50 m×0.5 mm)。升温程序为初始温度 70℃,恒温 2 min,接着以 20℃/min 的速率升温到 180℃,然后再恒温 10 min。载气为 N₂,FID 检测器的温度为 180℃。

2 实验结果

热解气态产物分析,包括气态烃和无机气体组分,结果示于表 2。可见,不同压力和加入不同粘土矿物和无机盐后,气体产物产率均发生了一定变化。在相同压力条件下,高岭石和干酪根混合的裂解反应产生的气态烃量最高,而硫酸锰和干酪根混合裂解产烃量最低,200 MPa 时干酪根分别和蒙脱石、伊利石、高岭石、硫酸锰混合裂解的产烃量和 100 MPa 相比都有明显的增加。压力 100 MPa 时,分别加入蒙脱石、伊利石、硫酸锰、高岭石的干酪根裂解后可溶有机质量比 200 MPa 时高。

表 2 热解产物气体成分

样品	压力(MPa)	C ₁ (mL/g)	C ₂ (mL/g)	C ₃ (mL/g)	C ₁₋₅ (mL/g)	H ₂ (mL/g)	CO ₂ (mL/g)	H ₂ S
干酪根	100	24.44	12.02	8.26	51.14	0.52	35.85	4.46
干酪根+蒙脱石	100	21.84	10.47	6.76	43.06	0.59	42.6	5.99
干酪根+伊利石	100	22.79	10.86	7.26	45.7	0.45	35.16	3.99
干酪根+硫酸锰	100	22.37	11.33	7.62	46.58	0.43	35	3.29
干酪根+高岭石	100	25.19	12.08	8.62	51.93	0.56	40.23	4.72
干酪根	200	25.26	12.16	8.52	51.81	0.24	33.65	3.04
干酪根+蒙脱石	200	24.93	11.68	6.75	47.1	0.31	40.17	3.98
干酪根+伊利石	200	24.99	12.58	8.13	51.27	0.27	33.05	2.83
干酪根+硫酸锰	200	24.7	11.39	7.7	50.44	0.22	32.4	2.27
干酪根+高岭石	200	26.67	12.5	8.01	52.14	0.28	36.88	3.68

实验结果显示,在 100 MPa 时,纯干酪根裂解产生的气态烃总量为 51.14 mL/g。与纯干酪根相比较,分别加入蒙脱石、伊利石、硫酸锰、高岭石的干酪根裂解产生的气态烃总量除加入高岭石的干酪根的产烃率比纯干酪根的要高 2%外,加入蒙脱石、伊利石、硫酸锰的干酪根气态烃产率与纯干酪根相比则分别低 16%、11%、9%。在 200 MPa 时,纯干酪根产生的气态总量为 51.81 mL/g,与纯干酪根相比较,分别加入蒙脱石、伊利石、硫酸锰、高岭石的干酪根裂解产生的气态总烃量除加入高岭石的干酪根的

气态烃产率比纯干酪根高 1%外,加入蒙脱石、伊利石、硫酸锰的干酪根气态烃产率和纯干酪根产率相比则分别低 9%、1%、3%。随着压力的升高,总气态烃的产率相应都有增加的趋势,加入蒙脱石、伊利石、硫酸锰、高岭石的干酪根在 200MPa 时甲烷产率比 100MPa 时分别增加了 14%、10%、10%、2%,而总气态烃产率相应增加了 9%、12%、8%、0.4%。加入蒙脱石、伊利石、硫酸锰、高岭石的干酪根裂解产生无机气体在 200 MPa 时的产率相应的都比 100 MPa 低。压力 100 MPa 时,与纯干酪根比较,加入

蒙脱石、高岭石的干酪根裂解促进 CO_2 的生成,而伊利石和硫酸锰不利于 CO_2 的产生。纯干酪根裂解 CO_2 产率为 35.85 mL/g,加入蒙脱石、伊利石、硫酸锰、高岭石的干酪根反应裂解的 CO_2 产率比纯干酪根的分别高19%、-2%、-2%、12%,压力 200 MPa 时,纯干酪根裂解 CO_2 的产率为33.65 mL/g,加入蒙脱石、伊利石、硫酸锰、高岭石的干酪根裂解的 CO_2 产率比纯干酪根分别高 19%、-2%、-4%、10%。与 100 MPa 的规律相似,加入蒙脱石、高岭石的干酪根裂解有利于 CO_2 的生成,而硫酸锰和伊利石则不利于 CO_2 产生。加入蒙脱石、伊利石、硫酸锰、高岭石的干酪根高压下 CO_2 产率相对低压分别减少了 6%、3%、8%、9%。压力 100 MPa 时,加入蒙脱石、伊利石、硫酸锰、高岭石的干酪根裂解产生 H_2 、 H_2S 的产率与纯干酪根相比, H_2 产量分别高 13%、34%、-13%、-11%; H_2S 产量分别高-17%、-26%、8%、6%。加入蒙脱石、高岭石后促进了干酪根裂解中 H_2 、 H_2S 的生成。而加入伊利石、硫酸锰的干酪根则不利于 H_2 、 H_2S 的生成。压力 200 MPa 时,加入蒙脱石、伊利石、硫酸锰、高岭石的干酪根裂解产生 H_2 、 H_2S 的产率与纯干酪根相比较,分别高 29%、30%;13%、-7%;-8%、-25%;17%、21%。加入蒙脱石、高岭石促进了干酪根裂解中 H_2 、 H_2S 的产生。而加入伊利石、硫酸锰则不利于干酪根裂解中 H_2 、 H_2S 的生成。

3 讨论

3.1 粘土矿物对生烃的影响

前人认为有机质生烃主要跟有机质的类型有很大的关系,受源岩母质类型控制。研究发现,烃源岩中不同的粘土矿物和烃类产物的组成及特征有明显关系^[15]。表明粘土矿物的组成对烃类的产生具有一定的影响,粘土矿物的催化能力取决于它的吸附能力、离子交换能力和酸中心强度,而粘土矿物作为催化剂本身就有较强的选择性。因此不同的粘土矿物对干酪根催化影响应该有所差异。本次实验结果表明,不同的粘土矿物对生烃产生了一定的影响。所加矿物中,加入蒙脱石后干酪根产烃量最小,其次为伊利石,而高岭石最大(图 1)。这主要跟粘土矿物结构有很大的关系。蒙脱石的化学组成为 $\text{E}_x(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{Al}_{2-x},\text{mg}_x\}_2[\text{Si},\text{Al}]_4(\text{OH})_2$ 。是由 2 个硅氧四面体中间夹 1 个水铝石层组成的 2:1 晶层粘土矿物,晶层表面没有 OH 群,都是 O 群。层间仅是由范德华力连接,水分子进入晶层间,水化能易克

服层间引力,使其膨胀。层间距离最大伸缩范围在 0.96~2.14 nm 之间,膨胀度达 90%~100%。这一分子的空间结构决定了它具有较强的表面吸附能力、层间吸附能力和膨胀度。当蒙脱石和干酪根接触后,由于具有较强的表面吸附能力,增大了接触的面积,因 Lewis 酸的作用,使有机质向烃类的转化得以提高。干酪根的结构分子远大于粘土矿物的层间距离,因而干酪根无法进入单位层间,形成的烃类几乎附集在粘土矿物的表层。烃类的小分子却能进入单位层间,由于分子间的范德华力的作用,使其无法逃逸而粘附在空穴中。

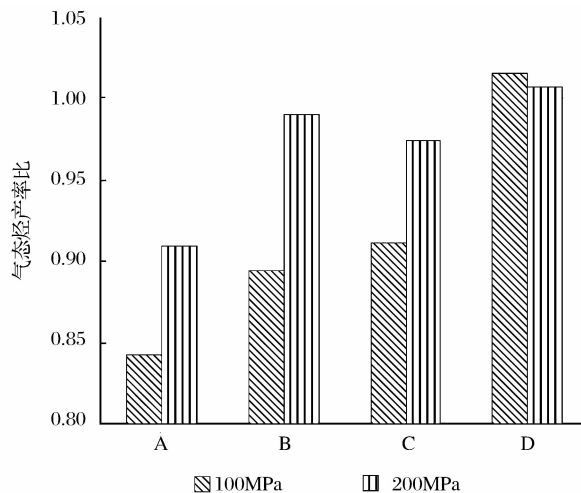


图 1 分别加入粘土矿物及无机盐的干酪根与纯干酪根气态烃产率比

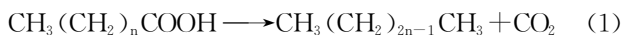
A (干酪根+蒙脱石)/干酪根 B (干酪根+伊利石)/干酪根
C (干酪根+硫酸锰)/干酪根 D (干酪根+高岭石)/干酪根

伊利石化学式为 $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,却是非膨胀性 2:1 型层状构造硅酸盐矿物。其结构也是由 2 个硅氧四面体和 1 个氧铝八面体组成。其与水和有机化合物接触时,层间没有膨胀。当有机质和伊利石接触后所产生的烃类由于其层间的膨胀较弱致使大部分烃类气体得以逃逸。

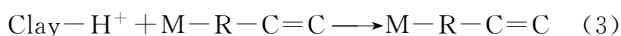
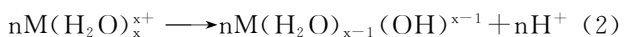
高岭石化学式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$,主要是硅氧四面体和水铝石层八面体各相间重迭组成的 1:1 型晶层粘土矿物,晶层是通过硅氧层的 O^{2-} 和水铝石层的 OH^- 形成的氢键紧密相连,也有范德华力的作用,内部电荷已经近平衡,一般都没有层电荷,层间距离为 7.2 Å,层间无阳离子填充和吸附水层间表面水化能也难以克服这些大的内聚能,层间距离难以改变。当高岭石和有机质接触后,由于结构表面具有一定的吸附能力,也增加了接触面积,由于其阳离子大都分布在晶体边缘,和有机质之间作用产生的烃类就直接排出。粘土矿物中蒙脱石的内表面积是

750 m²/g,外表面积为 50 m²/g;高岭石的内外表面积分别为 0 m²/g 和 15 m²/g,伊利石的内外表面积分别是 5 m²/g 和 15 m²/g,它和生烃的量成一一对应的关系,蒙脱石较大的内表面积和膨胀度能够吸纳更多轻烃分子。而轻烃分子进入层间与阳离子或极性羟基交换,在层间粘土矿物的酸中心的催化作用下,发生聚合、裂解反应、异构化反应形成大分子被吸附在层间或者生成焦炭在层间沉淀,使其生成的气态烃产率减少;而高岭石层间结合紧密,膨胀度小轻烃很难进入层间,干酪根形成的轻烃直接排出,致使混入高岭石的干酪根的气态烃产率最大。因此粘土矿物的内表面积和膨胀性以及吸附作用在生、排烃的过程中有重要作用。

一般认为,有机质向烃类转化过程中历经脱羧和热裂解 2 个反应,在 2 个反应中粘土矿物却表现不同性质的催化机理。粘土矿物表面具有八面体配位特征的 Al³⁺ 形成 Lewis 酸中心,而 Lewis 酸中心对有机质的脱羧反应具有良好的催化活性,粘土矿物中的 Al³⁺ 作为酸中心接受来自有机质的一个电子,造成羧酸失去一个 CO₂,此时由于诱导效应发生电子偏移形成自由基,而自由基进一步重排导致 C—C 键的断裂,生成较短的游离烃。其反应表达式如下:



粘土矿物对干酪根的催化作用是通过碳正离子反应实现,在硅酸盐的作用下各类反应碳正离子都要求粘土矿物具有酸性表面,酸性的强度是粘土矿物催化活性的主要因素,在各类粘土矿物中,由于蒙脱石的比表面积最大,可交换的阳离子数目较多,八面体配位的铝离子暴露在蒙脱石矿物颗粒的边缘形成了 Lewis 酸中心,当它与有机物接触时容易接受有机分子的电子,从而使有机质形成碳正离子脱掉羧基,致使蒙脱石和干酪根裂解的过程产生较多的 CO₂。同时粘土矿物也是质子的给与体,在 Si—Al 型硅酸盐晶体矿物中,Al³⁺ 是表面酸性的主要来源,Si—O 四面体 Al³⁺ 取代 Si⁴⁺,带负电荷显酸性,特别是蒙脱石层间交换的阳离子数量比较多,可交换阳离子对层间水分子的极化和离解同样能提供质子^[15]。表达式如下:



这样蒙脱石就有更多的 H⁺ 得到释放,有利于 H₂ 的产生,同时游离的 H⁺ 和—S 结合导致 H₂S 的产生。氢离子越多,其结合的程度越深,这样就使得加入蒙

脱石、伊利石、硫酸锰、高岭石的干酪根的裂解气中, H₂ 产率与 H₂S 的产率成正比例关系,即高的 H₂ 产率对应高的 H₂S 产率。

3.2 压力的影响

压力对生烃影响至今都没有统一的认识,基本观点大致有以下 3 种:一是没有影响^[16-17],二是对生烃起促进作用^[18-20],三是对生烃有抑制作用^[21-23]。通过对有机质演化影响的成因分析有效应力增加可促进有机质演化其主要原因是直接作用于岩石颗粒上的有效应力的增加可对固态有机质产生一定的破碎作用,使得参加反应的有机质的表面积增加,从而促进有机质生烃。据 Petzoukha^[18] 的实验,有效应力的增加还可以增加粘土矿物的催化活性从而促进有机质生烃。在本次实验中,200 MPa 时气态烃产率相对 100 MPa 时都有相应的提高,而且含蒙脱石的气态烃产率增长率最大,高岭石的最低。Perry 和 Hower^[24] 比较了美国湾岸地区不同地温梯度的 2 口井中蒙脱石向伊利石转化的温度和深度关系,得出压力可能对蒙脱石向伊利石的转化起阻碍作用。Colton Bradley^[25] 认为,差异压实作用引起的超压抑制了蒙脱石向伊利石的转化,其结果是超压地层中蒙脱石的含量大于常压地层中的蒙脱石含量,蒙脱石的吸附和催化作用更加明显^[26],进而促进有机质的演化。高压抑制了蒙脱石向伊利石的转化使粘土矿物催化性得到加强,这可能是蒙脱石气态烃产率增加的原因之一。然而本次实验结果表明:加入蒙脱石的气态烃产率反而比伊利石的低,显然,高压下气态产率增加并不是蒙脱石没有转化伊利石的原因,那么是什么原因造成高压下气态烃产率增加呢?

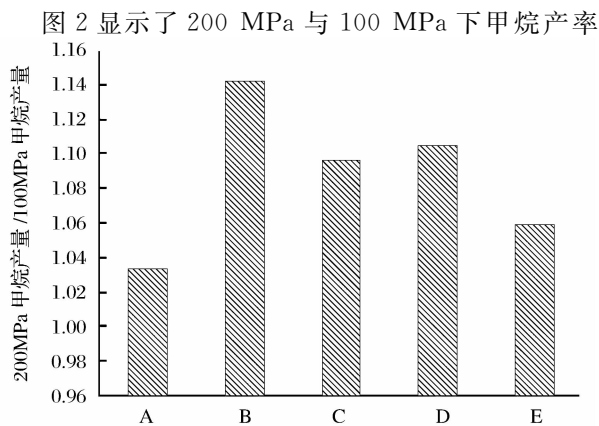


图 2 显示了 200 MPa 与 100 MPa 下甲烷产率
干酪根在不同压力条件下甲烷产率对比

A 干酪根 B 干酪根+蒙脱石 C 干酪根+伊利石
D 干酪根+硫酸锰 E 干酪根+高岭石

的比值。可见,在加入的各类粘土矿物中,蒙脱石的甲烷产率比值最高,伊利石次之,高岭石的最低。前以述及,粘土矿物的吸附作用导致了部分的烃类吸附在粘土矿物的内部,由于蒙脱石的层间结构由范德华力连接,层间距离的伸缩范围较大,当压力增加的时,层间距离发生改变压力的作用会使层间距离紧缩,内表面积变小,此时干酪根形成的轻烃进入层间的量也会变少,当加入蒙脱石的干酪根在压力 200 MPa 时甲烷气态产烃增长率变得最大也是由这一性质决定的,而高岭石本身层间都比较紧密,伸缩范围也比较小,因而压力的改变对结构的影响很小。加入高岭石的干酪根在压力 200 MPa 时气态烃增长率最小证实了压力对粘土矿物生烃的影响与粘土矿物的结构有很大的关系。

4 结论

(1)蒙脱石、伊利石、高岭石、硫酸锰对干酪根热解产物的组成及量都有一定影响,但是对干酪根的影响程度不同,其中高岭石的影响最大,硫酸锰的影响最小。高岭石在反应中具有一定的正催化能力,加入高岭石后干酪根裂解气态烃产率最高,而蒙脱石、伊利石、硫酸锰起到了反催化作用,其中加入蒙脱石的干酪根裂解反应产生的气态烃量最少,这些区别主要是由粘土矿物本身结构的差异造成。

(2)压力能提高分别加入蒙脱石、伊利石、高岭石和硫酸锰后干酪根的热解烃产率,加入粘土矿物和硫酸锰的干酪根裂解在高压下产生更多的气态烃,压力的增加没有抑制粘土矿物的催化活性,相反压力的增加能改变粘土矿物的晶层结构,使催化活性得到提高。因而在实际考虑粘土矿物对生烃的影响过程中,压力的作用不容忽视。

致谢:感谢中国科学院地球化学研究所同位素室孙彦敏老师在测定地球化学参数给予的帮助,感谢许安老师在样品预处理中给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] Brooks B T. Active surface catalysts in the fotation of petroleum[J]. AAPG Bulletin,1948,32(12):2269-2286.
- [2] Hunt J M. 石油地球化学和地质学[M]. 胡伯良译. 北京:石油工业出版社,1986:78-79.
- [3] Johns W D,Shimoyama A. Clay minerals and petroleum forming reaction during burial and diagenesis[J]. AAPG Bulletin, 1972,56(11):2160-2167.
- [4] Greenfelder B S, Voge H H, Good G M. Catalytic and thermal cracking of pure hydrocarbons[J]. I & E Chemistry, 1949,41:2573-2584.
- [5] Dembicki J H. The effects of the mineral matrix on the determination of kinetic parameters using modified Rock Eval pyrolysis [J]. Organic Geochemistry,1992,18(4):531-539.
- [6] 刘晓艳. 粘土矿物对有机质演化的影响 [J]. 天然气地球科学,1995,6(1):23-26.
- [7] 张枝焕,张厚福,高先志. 粘土矿物对干酪根热解产物的影响及其作用机理[J]. 石油勘探与开发,1994,21(5):30-38.
- [8] 雷怀彦. 粘土矿物对形成过渡带气作用的研究[J]. 天然气地球科学,1993,4(6):69-79.
- [9] 李术元,林世静,郭绍辉,等. 矿物质对干酪根热解生烃的影响[J]. 地球化学,2002,26(1):69-71.
- [10] 王行信. 盆地形成演化对粘土矿物组成和分布的影响[J]. 中国海上油气,1998,12(3):145-158.
- [11] 孟元林,黄文彪,王粤川,等. 超压背景下粘土矿物转化的化学动力学模型及应用[J]. 沉积学报,2006,24(4):461-467.
- [12] 张枝焕,张厚福,高先志. 粘土矿物对干酪根热解产物的影响及其作用机理[J]. 石油勘探与开发,1994,21(5):30-38.
- [13] 周张健. 蒙皂石伊利石化的控制因素、转化机制及其转化模型的研究综述[J]. 地质科技情报,1994,13(4):41-46.
- [14] 高先志,张万选,张厚福. 矿物质对热解影响的研究[J]. 石油实验地质,1990,12(2):201-205.
- [15] Mortland M M, Raman K V. Surface acidity of smectites in relation to hydration,exchangeable cation, and structure[J]. Clays and Clay Minerals,1968,16:393-398.
- [16] He S, Middleton M, Kaiko A. Two case studies of thermal maturity and thermal modeling within the overpressured Jurassic rocks of the Barrow Sub-basin, North West Shelf of Australia [J]. Marine and Petroleum Geology,2002,19(2):143-159.
- [17] Huang W L. Experimental study of vitrinite maturation: effects of temperature, time, pressure, water, and hydrogen index[J]. Organic Geochemical,1996,24(2):233-241.
- [18] Petzoukha Y, Seliwnov O. Promotion of petroleum formation by source rock deformation[M]//Organic Geochemistry Advance and Application in the Natural Environoment. Manckerster; Manckerster University Press,1991:312-314.
- [19] 杨天宇,王涵云. 岩石中有机高温高压模拟实验[J]. 石油与天然气地质,1987,8(4):380-389.
- [20] Braun R L, Burnham A K. Mathematical model of oil generation, degradation and expulsion[J]. Energy & Fuels,1990,4(1):132-146.
- [21] Price L C, Wenger L M. The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis[J]. Organic Geochemistry,1992,19(1-3):141-159.
- [22] Zou Y R, Peng P. Overpressure retardation of organic-matter maturation: A kinetic model and its application[J]. Marine and Petroleum Geology,2001,18(5):707-713.
- [23] Hao F. Overpressure retardation of organic-matter maturation and petroleum generation: A case study from the yinggehai and qiongdongan basins, south China sea[J]. AAPG Bulletin, 1995,79(4):551-562.

[2] Panagiotopoulos A Z, Kumar S K. A generalized technique to obtain pure component parameters for two-parameter equations of state[M]//Fluid Phase Equilib. Amsterdam:Elsevier, 1985; 77-78.

[3] 李闽,郭平,谭光天. 气井携液新观点[J]. 石油勘探与开发, 2001,28(5):105-106.

[4] 张书平,王晓荣,樊连连,等. 气井携砂理论研究与应[J]. 断块油气田,2007,14(1):50-52.

[5] Michelsen N L. Phase Envelope Calculations for Hydrocarbon-Water Mixtures [R]. SPE 77770.

[6] Nghiem L X, Aziz K. A robust iterative method for flash calculation using the SRK or PR EOS[J]. Soc Pet Eng J, 1983, (6): 990-999.

[7] 王宗贤,陈泽良,杨树合,等. 流体相态研究在凝析气藏开发中的应用[J]. 天然气地球科学,2005,16(6):662-665.

[8] Heidemann R A, Phoenix A V, *et al* , A chemical equilibrium equiation of state model for elemental sulfur and sulfur-containing fluids[J]. Ind, Eng, Chem, Res, 2001 40:2160-2167.

[9] 常志强,孙雷,康征,等. 富含凝析水的凝析油气体系相态研究[J]. 天然气地球科学,2006,17(2):206-209.

Production Performance Analysis of Gas Wells with Rich Condensate Water and Elemental Sulphur

CHANG Zhi-qiang¹, YANG Yong-quan¹, ZHANG Shang-Kun¹, SUN Lei², XU Wen-sheng¹, XIE Jian-fei¹, ZENG You-xin¹

(1. Tarim Oil Field Company, PetroChina, Korla 841000, China; 2. Southwest Petroleum University, Chengdu 610051, China)

Abstract:Considering the phase behavior of multi-phase liquids, this paper developed a dynamic inflow model for the gas-well, and established a performance prediction model of condensate gas wells. In combination with the formation inflow model, wellbore outflow model, it has also drawn a system analysis curve. Through this curve, we can predict the gas well production performance more directly and comprehensively. Also we can accurately predict the production performance of gas well at different times, improving the analysis result of numerical simulation.

Key words:Condensed water; Elemental surlfur; Seepage flow; Production performance; Phase behavior; Liquid continuous withdrawal; Solid continuous withdrawal.

(上接第 552 页)

[24] Perry E A, Hower J. Late-stage dehydration in deeply buried pelitic sediments [J]. AAPG Bulletin, 1972, 56 (10): 2013-2021.

[25] Colton-Bradley V C. Role of pressure in smectite dehydration-effects on geopressure and smectite-to-illite transition[J]. AAPG Bulletin, 1987, 71(11):1414-1427.

[26] Huizinga B J, Tannenbaum E, Kaplan I R. The role of minerals in the thermal alteration of organic matter-III. Generation of bitumen in laboratory experiments[J]. Organic Geochemistry, 1987, 11(6):591-604.

Influence of Pressure on Hydrocarbon Generation under Catalytic Clays

TAO Wei^{1,2}, ZOU Yan-Rong¹, LIU Jin-zhong¹, ZHANG Xin^{1,2}, ZHANG Chang-chun^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract:Kerogen was mixed with montmorillonite, illite, kaolinte, manganese sulfate, and the samples were put into gold-tubes, welded. Then gold-tubes in a stainless steel autoclave were pyrolyzed under 100MPa and 200MPa conditions. The quantification of pyrolyzate analysis was performed through Wasson-ECE Agilent 6890 gas chromatography. The results show that catalytic clays have different effects in the process of pyrolysis and hydrocarbon generation. Kaolinte has a positive effect on hydrocarbon gaseous generation, however, montmorillonite, illite and manganese sulfate retard the generation of hydrocarbon. Pressure can enhance the catalytic activity of catalytic clays, the yields of hydrocarbon gaseous are increased with pressure. At the level of 200 MPa, it is most obviously for montmorillontie to improve the catalytic activity, but kaolite is little. The influence of pressure on clay-catalytic hydrocarbon generation comes from the difference of clay mineral structure and its respons to pressure.

Key words:Pressure; Clay mineral; Gaseous hydrocarbon.