

تعیین پارامترهای سینتیکی معادله آرنیوس برای واکنش‌های تولید نفت و گاز با روش پیرولیز آبی در نمونه‌های شیل نفتی حاوی کروژن نوع II در سازند سرگلوی لرستان

شهریار کاشی^۱، فرامرز هرمزی^۲، محمد حسین صابری^{۳*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، پردیس علوم و فناوری های نوین، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه سمنان، سمنان

۲- استاد، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان

۳- استادیار، پردیس علوم و فناوری های نوین، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه سمنان، سمنان

(دریافت ۱۳۹۸/۰۹/۱۶، پذیرش ۱۳۹۸/۱۲/۲۰)

چکیده

در پژوهش حاضر به انجام آزمایش پیرولیز آبی و همچنین بررسی و تحلیل ابعاد سینتیک زایش نفت و گاز روی نمونه‌های شیل نفتی حاوی کروژن نوع II از سازند سرگلو در منطقه قالی کوه لرستان در ایران پرداخته می‌شود. قبل از انجام آزمایش، دستگاهی متناسب با شرایط دمایی و فشاری آزمایش طراحی و ساخته شد. نتایج پیرولیز راک-اول (Rock-Eval) قبل از انجام آزمایش پیرولیز آبی روی نمونه نابالغ که هنوز به مرحله زایش هیدروکربن (مرحله کاتازنز) نرسیده است، نشان داد نمونه مورد پژوهش در حالت نابالغ است و همچنین غنای مناسب ماده آلی برای انجام آزمایش یاد شده دارد. آزمایش پیرولیز آبی برای ۵۰ گرم نمونه سنگ در ۶ نقطه دمایی به مدت ۷۲ ساعت انجام شد. پس از انجام آزمایش، بیشترین میزان زایش نفت در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد مقدار ۷۳۹ میلی‌گرم و برای گاز در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار ۳۴۸ میلی‌گرم به ازای ۵۰ گرم نمونه زایش شد. مقادیر پارامترهای سینتیکی نیز از رسم نمودار آهنگ ثابت واکنش زایش نفت و گاز در برابر معکوس دما حاصل شدند که مقدار انرژی فعال‌سازی برای واکنش زایش نفت و گاز به ترتیب برابر با ۴۰٫۷۵ (kcal/mol) و ۴۰٫۷۷ (kcal/mol) و مقدار فاکتور فراوانی برای واکنش زایش نفت و گاز به ترتیب $۱٫۰۳ \times ۱۰^{۱۴}$ بر واحد زمان و $۹٫۵۴ \times ۱۰^{۱۴}$ بر واحد زمان است. روند افزایش مقادیر نسبت تبدیل با افزایش دما برای دو حالت زایش نفت و گاز در پژوهش حاضر به صورت منحنی است که با نتایج معادله آرنیوس در خصوص نمودار نسبت تبدیل مطابقت دارد.

کلمات کلیدی

سازند سر گلو، شیل نفتی، معادله آرنیوس، پیرولیز آبی، پارامترهای سینتیکی.

۱- مقدمه

در طبیعت واکنش‌های بسیاری به وقوع می‌پیوندند که سرعت‌های متفاوتی دارند. زایش هیدروکربن از ماده آلی که طی یک فرآیند پیچیده و طولانی در طبیعت اتفاق می‌افتد یکی از این نمونه واکنش‌ها است که در زمان طولانی (میلیون‌ها سال) رخ داده و سینتیک واکنش مخصوص به خود دارد [۱].

تبدیل مواد آلی از زمان دفن شدن در رسوبات در طبیعت به انواع محصولات هیدروکربنی، طی فرآیندی تحت عنوان بلوغ یا پختگی مواد آلی انجام می‌پذیرد که شامل مراحل دیانز^۱، کاتانز^۲ و متانز^۳ است. یکی از روش‌هایی که به کمک آن می‌توان فرآیند بلوغ ماده آلی را به صورت مصنوعی مورد مطالعه قرار داد روش آزمایشگاهی یا به عبارتی روش تجربی پیرولیز است که در آن فرآیند تبدیل مواد آلی موجود در نمونه رسوبات به انواع محصولات هیدروکربنی بررسی و تحلیل می‌شود. پیرولیز ماده آلی در واقع یک روش حرارتی است که در آن ماده آلی در غیاب اکسیژن و در زمان کم حرارت دیده و انواع محصولات هیدروکربنی تولید و آزاد می‌شود [۲].

فرآیند بلوغ ماده آلی در طبیعت در دمای نسبتاً کم و در مدت زمان بسیار بالا انجام می‌گیرد، در صورتی که در روش آزمایشگاهی پیرولیز به ویژه پیرولیز آبی به عنوان یکی از روش‌های موجود در زمان نسبتاً کم (چند ساعت تا چند روز) و در دمای نسبتاً بالا رخ می‌دهد. بنابراین دو فاکتور زمان و دما کنترل‌کننده فرآیند بلوغ‌اند که در طول فرآیند بلوغ نقش مهمی دارند. پیرولیز آبی به دلیل وجود آب در فاز مایع و شبیه‌سازی فرآیند بلوغ ماده آلی نزدیک به شرایط آن در طبیعت به عنوان روشی مهم و کاربردی در انواع پیرولیز به شمار می‌رود، ضمن این که این روش به دلیل زایش هیدروکربن در پایان آزمایش و قابل مطالعه بودن نفت و گاز تولید شده در موارد مختلف به ویژه در حوزه ژئوشیمی حایز اهمیت است.

شیل‌های نفتی از جمله رسوبات حاوی ماده آلی‌اند که به دلیل نرسیدن به درجه حرارت لازم برای تولید هیدروکربن و قرار داشتن در مرحله نابالغ و دفن نشدن در عمق زیاد در زمین، گزینه مناسبی برای انجام آزمایش پیرولیز آبی بر روی نمونه‌های آن به شمار می‌آیند، زیرا تحت شرایط تجزیه حرارتی (پیرولیز) توانایی زایش هیدروکربن را دارند [۲]. همان‌طور که پیش‌تر هم ذکر شد تبدیل مواد آلی به انواع هیدروکربن در طبیعت یک نوع واکنش به شمار می‌رود که در زمان بسیار طولانی رخ می‌دهد. معادله آرنیوس برای وابستگی آهنگ

واکنش‌های شیمیایی به دما به کار می‌رود. در این معادله آهنگ ثابت واکنش به دما ارتباط داده شده و پارامترهایی همچون انرژی فعال‌سازی و فاکتور فراوانی دیگر اجزای این معادله یاد شده‌اند. دما نیز تاثیر مستقیمی بر روی آهنگ واکنش دارد و به عبارت دیگر معادله آرنیوس برای برقراری رابطه بین سینتیک واکنش و شاخص دمای آن است [۱].

یکی از کاربردهای مهم روش پیرولیز آبی که یک روش آزمایشگاهی نیز به شمار می‌رود، شبیه‌سازی تولید هیدروکربن در یک سیستم بسته و در شرایط هم دما است. از سوی دیگر می‌توان پارامترهای سینتیکی مجهول E_a و A_0 را برای یک نمونه سنگ منشا حاوی ماده آلی با نوع کروژن معلوم از طریق محاسبات و رسم نمودار تعیین کرد. مطالعات زیادی در این خصوص انجام شده است. به عنوان نمونه در مطالعه لوان و همکاران بر روی بحث سینتیک تولید نفت برای رخساره‌های حاوی مواد آلی کروژن نوع II بر روی نمونه شیل‌های نفتی منیلیت^۴ کشور لهستان در سال ۲۰۰۶ نشان داد آهنگ ثابت واکنش از طریق نسبت تبدیل (X) به دست می‌آید. نسبت تبدیل نیز از میزان نفت تولیدی در هر دما و تقسیم آن بر مقدار بیشینه زایش نفت در آزمایش پیرولیز آبی حاصل می‌شود. در مرحله بعد با رسم نمودار لگاریتم طبیعی آهنگ ثابت واکنش در برابر معکوس دماهای مختلف پارامترهای سینتیکی از طریق عرض از مبدا و شیب خط قابل محاسبه است [۳]. در مطالعه مشابه دیگر که توسط لوان^۵ و رابل^۶ در خصوص مقایسه سینتیک زایش نفت در دو روش هم دما و غیر هم دما انجام شد پیرولیز آبی به عنوان یک روش سیستم بسته و هم دما و روش پیرولیز راک-اول به عنوان روش غیر هم‌دما و سیستم باز معرفی شد. مطالعه یاد شده همچنین نشان می‌دهد در روش پیرولیز آبی پارامترهای سینتیکی (A_0 و E_a) که از زایش نفت حاصل می‌شوند برای هر نوع ماده آلی یا کروژن مخصوص به خود هستند، ضمن این که پیوند ضعیف کربن-کربن در ماده آلی و انرژی پایین گسیختگی آن ممکن است دلیل مناسبی برای زایش نفت از ماده آلی در طول آزمایش باشد. همچنین مطالعه یاد شده بیان می‌کند که مقدار نفت زایش یافته از نمونه‌های حاوی ماده آلی به صورت یک تابع مرتبه اول به شکل $\ln\{1/[1-X]\}$ است که در آن X نسبت تبدیل یا کسری از نفت است که در دمای مشخص از نمونه زایش می‌یابد و برای محاسبه آن نیاز به داشتن بیشینه نفت زایش یافته است. با استفاده از بیشینه محصول نفت زایش

یافته و تابع مرتبه اول شامل نسبت تبدیل که پیش‌تر هم به آن اشاره شد آهنگ ثابت واکنش زایش نفت طبق رابطه زیر به دست می‌آید:

$$k_T = (\ln\{1/[1-X_T]\})/t \quad (1)$$

که در آن:

t: زمان انجام آزمایش در دمای معین است که معمولاً برابر با ۷۲ ساعت در نظر گرفته می‌شود.

بنابراین مطالعه یاد شده نشان می‌دهد که با در نظر گرفتن فرض زایش نفت از تابع مرتبه اول و تقسیم آن بر زمان انجام آزمایش در پیرولیز آبی آهنگ ثابت واکنش قابل محاسبه است [۴]. مطالعه‌ای که توسط بارت^۷ و نیلسن^۸ برای تعیین پارامترهای سینتیکی در خصوص زایش نفت با روش پیرولیز آبی انجام شد، نشان داد مقادیر تعیین شده برای پارامترهای سینتیکی (E_a و A_0) در نمونه‌های مختلف حاوی ماده آلی با توجه به نوع کروژن تغییر می‌کند، به طوری که انرژی فعال‌سازی به دست آمده برای نمونه‌های حاوی کروژن نوع III نسبت به کروژن نوع II مقدار کمتری دارد و بیانگر این موضوع است که مقدار انرژی فعال‌سازی کمتری برای زایش هیدروکربن از نمونه‌ها با توجه به نوع کروژن موجود در آنها لازم است، به طوری که نمونه‌های حاوی کروژن نوع III با مقدار کمتری از انرژی فعال‌سازی به زایش هیدروکربن می‌پردازند [۵]. در مطالعه دیگری که توسط احمد^۹ و ویلیامز^{۱۰} بر روی نمونه‌های شیل نفتی در کشور پاکستان با آنالیز وزن‌سنجی گرمایی انجام شد نشان داد که آنالیز تجزیه گرمایی به دمای واکنش و آهنگ حرارت‌دهی آن وابسته است و با افزایش دمای نهایی واکنش روند کاسته شدن وزن نمونه‌ها افزایش می‌یابد و آهنگ ثابت واکنش نیز که از نمودار کسر وزنی^{۱۱} (از بین رفتن وزن نمونه) حاصل می‌شود به دما وابسته است [۶]. مطالعه‌ای دیگر که توسط ویلیامز^{۱۲} بر روی نمونه شیل‌های نفتی سازند رسی کیمریج در کشور انگلیس در خصوص تجزیه گرمایی و بحث سینتیک انجام شد، بیان می‌کند روند کسر وزنی نمونه‌ها در اثر افزایش دما در طی آزمایش و در شرایط غیر هم دما افزایش می‌یابد و این روند کسر شدن وزنی نمونه‌ها به دمای آزمایش و آهنگ حرارت‌دهی وابسته است و به دنبال آن آهنگ ثابت واکنش نیز در اثر دما افزایش می‌یابد [۷]. نتایج مطالعه لیو^{۱۳} و همکاران بر روی سینتیک شیل‌های نفتی منطقه هائودیان^{۱۴} به وسیله تجزیه حرارتی در شرایط

غیر هم دما بیانگر این نکته است که با رسم نمودار درصد کاهش وزنی بر حسب دماهای آزمایش نیز می‌توان تغییرات آهنگ ثابت واکنش را بررسی کرد که به نوعی تایید کننده مطالعات قبلی ذکر شده است، ضمن این که نشان می‌دهد با افزایش درصد تبدیل ماده آلی نمونه‌ها در طی پیرولیز انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای تولید هیدروکربن به آرامی افزایش می‌یابد که ممکن است به دلیل سنگین شدن ترکیبات باقی مانده و افزایش پیوندهای شیمیایی با انرژی پیوند بالاتر برای شکستن آن‌ها باشد [۸]. بررسی‌های بارت و همکاران بر روی محاسبه پارامترهای سینتیکی معادله آرنیوس برای شیل نفتی از طریق پیرولیز آبی نشان داد که تعیین پارامترهای سینتیکی زایش ترکیبات گازی از نمونه‌ها در طول آزمایش به صورت آن چه که در مطالعات قبلی برای تعیین پارامترهای سینتیکی زایش نفت عنوان شد، یعنی از طریق رسم نمودار آهنگ ثابت واکنش در برابر عکس دما امکان‌پذیر است، ضمن این که مطالعه یاد شده نشانگر این موضوع است که انرژی فعال‌سازی برای تبدیل بیتومن به کروژن تقریباً معادل با انرژی فعال‌سازی برای تولید ترکیبات گازی از کروژن است و بنابراین به انرژی تقریباً یکسانی برای شکستن پیوندهای کربن و دیگر عناصر موجود در ترکیبات در هر دو حالت نیاز است [۹]. نتایج مطالعات ما^{۱۵} و لی^{۱۶} بر روی سینتیک شیل‌های نفتی در وجود آب به وسیله روش پیرولیز نیز تایید کننده این موضوع است که در فرآیند تبدیل کروژن به بیتومن ابتدا پیوندهای ضعیف کربن- سولفور و کربن- اکسیژن شکسته می‌شود که انرژی فعال‌سازی کمتری نسبت به گسیختن پیوند کربن- کربن دارد، ضمن این که در دمای بالای پیرولیز آبی و نزدیک به دمای بحرانی به انرژی فعال‌سازی کمتری برای شکستن پیوندهای شیمیایی به دلیل بادکردگی و سست شدن ساختار نمونه‌ها در شرایط اشباع بخار آب آزمایش نیاز است [۱۰]. مطالعه تیسوت^{۱۷} و همکاران بر روی سینتیک تولید نفت و گاز به وسیله پیرولیز نشان می‌دهد با رسم نمودار نسبت تبدیل ماده آلی در برابر مقادیر متفاوت انرژی فعال‌سازی می‌توان توزیع شاخص سینتیکی انرژی فعال‌سازی متناسب با نوع کروژن را به دست آورد. به عنوان نمونه برای کروژن نوع III نمودار شامل پیک‌های کوتاه و دامنه پهن‌تری نسبت به سایر انواع کروژن است و نشانگر انرژی فعال‌سازی کمتر برای تولید ترکیبات هیدروکربنی است که به تقسیم‌بندی انواع کروژن با این معیار منجر می‌شود [۱۱]. بررسی‌های کوتاربا^{۱۸} و همکاران بر روی

در پژوهش حاضر به تعیین پارامترهای سینتیکی برای رسوبات سازند سرگلو با سن ژوراسیک در منطقه قالی کوه در استان لرستان پرداخته می‌شود و نمونه‌های به دست آمده از این منطقه عمدتاً حاوی کروژن نوع II است که مطالعات انجام شده بر روی منطقه فوق نیز نوع کروژن موجود در سازند سرگلو را تصدیق می‌کند. ضمن این که این کار برای اولین بار در ایران انجام می‌گیرد [۱۸،۱۷]. همان‌گونه که پیش‌تر هم عنوان شد علت بهره‌گیری از نمونه‌های شیل نفتی این منطقه این است که نمونه‌های شیل نفتی موجود در این منطقه و به ویژه در سازند سرگلو از لحاظ بلوغ ماده آلی در مرحله نابالغ قرار داشته و از طرفی غنای مناسبی از ماده آلی دارد و مطالعات انجام شده در خصوص درصد غنای ماده آلی در نمونه‌های سازند سرگلو در منطقه قالی کوه تایید کننده این موضوع است و می‌توان بیان کرد که گزینه مناسبی برای انجام آزمایش پیرولیز آبی به شمار می‌روند [۱۸،۱۷]. برای انجام آزمایش ابتدا دستگاهی به همراه تجهیزات آن متناسب با شرایط آزمایش پیرولیز آبی طراحی و سپس ساخته شد و نمونه قبل از انجام آزمایش پیرولیز آبی و در حالت حرارت ندیده مورد پیرولیز راک-اول قرار گرفت. برای این کار از دستگاه راک-اول ورژن ۶ استفاده شد و نمونه پودر شده پس از قرار گرفتن در جای مخصوص دستگاه، تا دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد با آهنگ حرارت ۲۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در کوره پیرولیز حرارت داده شد تا پیک‌های مشخص در دماهای معین که ناشی از آزاد شدن هیدروکربن موجود در نمونه در دماهای مختلف است، ایجاد شود. مواد آلی باقی مانده در نمونه شیل نفتی در کوره اکسیداسیون با آهنگ حرارتی ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد تا پارامترهای مربوط به این بازه دمایی اندازه‌گیری شود. پس از جمع‌آوری اطلاعات مربوط به پیرولیز راک-اول در خصوص نمونه مورد مطالعه که در جدول ۱ تنظیم شده است، آزمایش پیرولیز آبی بر روی نمونه انجام شد. آنچه که در پژوهش حاضر به تفصیل به آن پرداخته می‌شود تعیین پارامترهای سینتیکی نمونه‌های سنگ حاوی ماده آلی به کمک روش پیرولیز آبی است، بنابراین در مجموع هدف پژوهش یاد شده تعیین پارامترهای سینتیکی زایش نفت از نمونه شیل‌های نفتی حاوی کروژن نوع II در منطقه قالی کوه لرستان به کمک روش پیرولیز آبی و همچنین تحلیل و بررسی معادله شیمیایی واکنش تبدیل کروژن به نفت و گاز است که در قالب حل کردن معادله آرنیوس نمود

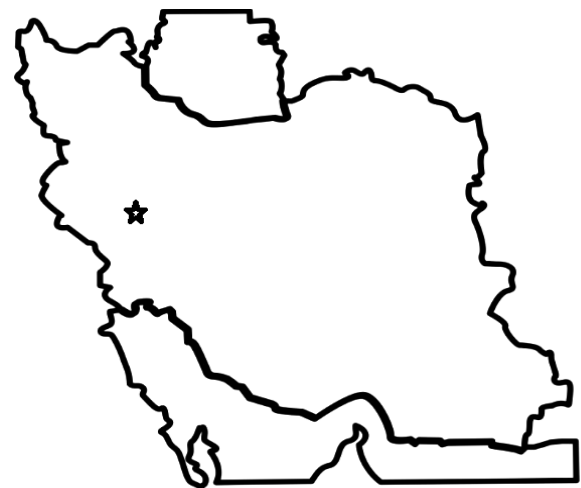
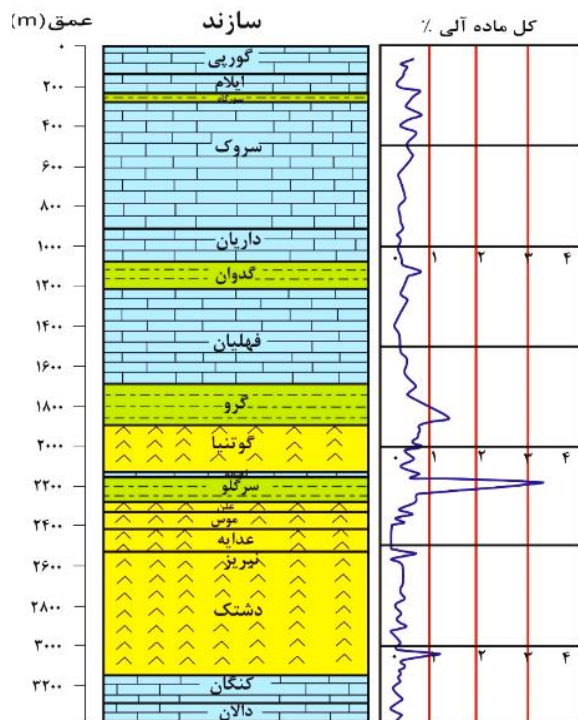
تعیین پارامترهای سینتیکی تولید نفت از نمونه شیل‌های نفتی حوضه بالتیک به وسیله پیرولیز آبی بیانگر این نکته است که یک رابطه خطی با ضریب مشخص بین شاخص هیدروژن (HI) و بیشینه نفت تولید شده در دمای مشخص در تعداد آزمایش‌های انجام شده وجود دارد و با افزایش شاخص (HI) میزان بیشینه تولید نفت افزایش می‌یابد که در واقع رابطه‌ای بین داده‌های آنالیز راک-اول و آزمایش پیرولیز آبی است [۱۲]. مطالعه لوان و همکاران روی نمونه‌های سازند گرین ریور و سینتیک تولید نفت و همچنین مطالعه کستلی^{۱۹} و همکاران در خصوص سینتیک تولید نفت به وسیله پیرولیز آبی و در اثر تجزیه گرمایی کروژن موجود در نمونه‌ها نشان داد با افزایش دمای آزمایش میزان نسبت تبدیل تولید نفت افزایش یافته زیرا از میزان ماده آلی کاسته شده و زایش ترکیبات هیدروکربنی رخ می‌دهد و در دماهای بالای آزمایش به دلیل باقی ماندن ترکیبات سنگین‌تر که پتانسیل کمتری در زایش ترکیبات هیدروکربنی دارند نسبت تبدیل در نمودار با شیب ملایم‌تری به افزایش خود ادامه می‌دهد. از سوی دیگر با رسم مقادیر لگاریتمی نسبت تبدیل در برابر زمان انجام آزمایش مقادیر آهنگ ثابت واکنش (k) حاصل می‌شود و می‌توان از آن برای تعیین پارامترهای سینتیکی بهره برد. مطالعه مشابه دیگر لوان و همکاران در همین خصوص بر روی نمونه شیل‌های نفتی باکن^{۲۰} به وسیله پیرولیز آبی نشان داد که در مطالعه یاد شده پارامترهای سینتیکی فرآیند زایش نفت از ماده آلی (کروژن) از طریق رسم نمودار آهنگ ثابت واکنش در برابر دمای آزمایش قابل تعیین است و به نوعی تایید کننده مطالعات یاد شده پیشین در خصوص موضوع سینتیک زایش نفت و گاز است [۱۳-۱۵]. بررسی لوان و همکاران به وسیله روش پیرولیز آبی بر روی نمونه سنگ منشأ حاوی کروژن نوع I در برزیل نشان داد در طی آزمایش با افزایش نسبت تبدیل واکنش به مقدار ۱۰۰ درصد بیشینه میزان زایش نفت در آزمایش رخ می‌دهد و نسبت گاز به نفت نیز با تغییرات نسبت تبدیل واکنش روند متفاوتی دارد، به گونه‌ای که ابتدا از شروع آزمایش مقدار بالایی داشته و سپس تا نقطه بیشینه زایش نفت نسبت گاز به نفت کاهش یافته و بعد از نقطه فوق به علت شکست حرارتی نفت و تبدیل به گاز تا حد بالایی افزایش می‌یابد که این روند تغییرات نسبت گاز به نفت متأثر از میزان زایش نفت و گاز در طول آزمایش است، ضمن این که روند تغییرات نسبت گاز به نفت در این مطالعه بر خلاف روندهای موجود در دیگر مطالعات است [۱۶].

سازندهایی است که رخساره‌های کم عمق دارد، ضمن این که سازند سرگلو شامل مجموعه‌ای از نهشته‌های شیلی و سنگ‌های آهک رسی است و حد بالایی این سازند با سازند نجمه ناپیوستگی فرسایشی دارد. در مجموع سازند سرگلو معرف ردیف‌های^{۲۱} ژوراسیک میانی لرستان است که بیشتر از نوع شیل خاکستری تیره و سنگ آهک رسی نازک لایه و بودار، متعلق به حوضه‌های رسوبی با ژرفای متوسط است. بالاترین لایه‌های سازند سرگلو، دوکفه‌ای‌های نازک پوسته فراوان از نوع Posidonia با اندکی سنگواره رادیولاریا دارد که نشانگر محیط‌های رسوبی ژرف است و به یک دگرشیبی ختم می‌شود. در حوالی کرمانشاه، سازند سرگلو دارای آمونیت‌های ژوراسیک میانی است. در قالی کوه و اشتران کوه و زردکوه، سرگلو ویژگی شیل‌های نفتی دارد و از هر تن آن حدود ۲۰ تا ۲۵ گالن نفت با حرارت دادن سنگ می‌توان به دست آورد [۱۹]. در شکل ۲ و در ستون چینه‌شناسی سازندهای حاوی ماده آلی به همراه درصد آنها آورده شده است، ضمن این که موقعیت سازند سرگلو در شکل ۲ قابل مشاهده است:

پیدا می‌کند که در ادامه به چگونگی روش محاسبه و تعیین پارامترهای سینتیکی (E_a, A_0) از روی میزان نفت زایش یافته در دماهای مختلف آزمایش و نحوه ارتباط آن‌ها با آزمایش پیرولیز آبی پرداخته می‌شود.

۲- موقعیت و زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

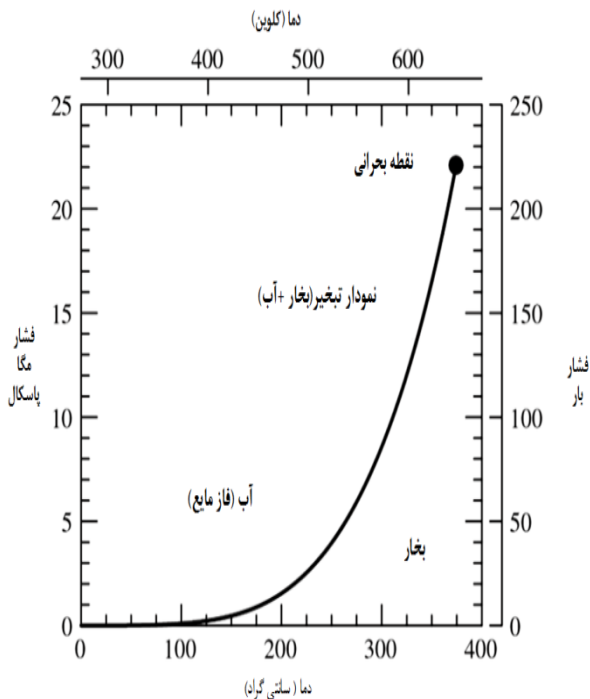
نمونه‌های مورد مطالعه برای آزمایش پیرولیز آبی جزو شیل‌های نفتی عمدتاً کروژن نوع II دارند که پیش‌تر هم در خصوص آن‌ها بحث شد [۱۷، ۱۸]. بنابراین دانستن سازند مربوط به این نمونه‌ها و موقعیت آن کمک شایانی در خصوص بحث شناخت زمین‌شناسی منطقه و شرایط رسوبگذاری می‌کند. منطقه قالی کوه که حاوی نمونه‌های شیل نفتی در ابعاد گسترده است، در ۳۵ کیلومتری جنوب غربی شهرستان الیگودرز در استان لرستان قرار دارد. سن رسوبات منطقه قالی کوه شامل پالئوزوئیک تحتانی تا دوره کنونی است، ضمن این که بخش عمده رسوبات شامل شیل نفتی مربوط به دو سازند سرگلو و گرو است که به ترتیب سن‌های ژوراسیک میانی تا بالایی و کرتاسه پایینی دارند [۱۷]. نمونه‌های شیل نفتی موجود در مطالعه حاضر مربوط به سازند سرگلو است که سن آن‌ها مربوط به دوره زمین‌شناسی ژوراسیک است. در شکل ۱ موقعیت منطقه مورد مطالعه در کشور نشان داده شده است:



شکل ۱: موقعیت منطقه مورد مطالعه در کشور

شکل ۲: نمودار ستون چینه‌شناسی سازندهای مختلف به همراه درصد‌های ماده آلی سازند و موقعیت سازند سرگلو در آن [۲۰]

دوران ژوراسیک در حوضه رسوبی زاگرس شامل دو نوع رخساره کم‌عمق و عمیق است. سازند سرگلو یکی از



شکل ۳: نمودار فشار بخار آب در دماهای مختلف بر حسب درجه کلون [۲۲]

بازه دمایی آزمایش پیرولیز آبی در مطالعه حاضر ۲۵۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد است که با توجه به نمودار فوق قبل از نقطه بحرانی آب قرار می‌گیرد. لازم به ذکر است که در نقطه بحرانی آب، فشار حدود ۲۲۰ بار است که فشار بسیار بالایی است. از سوی دیگر، دما و فشار طراحی قابل تحمل برای مخزن دستگاه فوق به ترتیب برابر با ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۳۰ بار است، بنابراین دما و فشار طراحی می‌تواند تا حد ۱٫۳ برابر طراحی شده برای دستگاه نیز بالا رود، تا اگر دما و فشار در طی آزمایش از نقطه بحرانی تجاوز کرد دستگاه آمادگی تحمل دما و فشار فوق را داشته باشد و مسایلی مانند انفجار مخزن دستگاه رخ ندهد، ضمن این که با محاسبه ضخامت مخزن دستگاه، عدد ۱۹ میلی‌متر برای دستگاه به دست آمد که ضخامت مناسبی برای تحمل شرایط دما و فشار آزمایش است. همچنین مقدار ضخامت حاصل شده با توجه به محاسبات طراحی برای بدنه مخزن و همچنین خروجی‌های تحلیل تنش نرم افزار انسیس^{۲۲} انجام پذیرفته است. در شکل ۴ تصویری از دستگاه پیرولیز آبی ساخته شده به همراه جعبه کنترل گرمایش دستگاه آورده شده است. با توجه به معادله حالت گاز کامل و با توجه به این که

همان‌طور که پیش‌تر هم ذکر شد به دلیل غنای مناسب ماده آلی در شیل‌های نفتی سازند سرگلو و همچنین نابالغ بودن مواد آلی و کروژن آن، گزینه مناسبی برای انجام آزمایش پیرولیز آبی به شمار می‌رود. در واقع سازند سرگلو در منطقه قالی کوه ویژگی‌های شیل نفتی دارد ولی در دیگر مناطق نقش سنگ منشا داشته و به زایش هیدروکربن هم رسیده است (مرحله کاتازنز). علت این امر را می‌توان در نحوه رسوبگذاری و ویژگی‌های محیط رسوبی و عوامل زمین‌شناسی بعد از آن دانست، به گونه‌ای که در زمان ژوراسیک و تا ابتدای دوره (سنوزوئیک) زاگرس به صورت منطقه عمیق بوده و سازند سرگلو نیز در چنین شرایطی با غنای مناسب از ماده آلی نهشته شده است، ولی از دوره کرتاسه و بعد از آن با جدایش صفحه عربستان از آفریقا و حرکت آن به سمت صفحه ایران و فشردن آن، سازند سرگلو دچار تغییراتی شد، به گونه‌ای که در بخش لرستان با بالا آمدن چین خوردگی‌های زاگرس در اثر فشار صفحه عربستان به ایران در عمق مناسب برای بلوغ و زایش هیدروکربن قرار نگرفته و تبدیل به شیل‌های نفتی نابالغ در منطقه قالی کوه گردید و با حرکت از لرستان به سمت جنوب سازند سرگلو به دلیل تکتونیک منطقه و قرار گرفتن در عمق زیاد به مرحله زایش نفت و گاز رسیده است و تبدیل به سنگ منشا شده است، بنابراین در زاگرس مرتفع و به ویژه منطقه قالی کوه خصوصیات شیل نفتی دارد [۲۱، ۱۹]. در پژوهش حاضر نیز همان‌طور که پیش‌تر هم عنوان شد، نمونه سطح‌الارضی شیل نفتی از سازند سرگلو واقع در منطقه قالی کوه که مواد آلی آن‌ها در مرحله نابالغ است انتخاب شد.

۳- ابزار و روش‌ها

همان‌طور که پیش‌تر و در مقدمه بیان شد؛ قبل از انجام آزمایش پیرولیز آبی بر روی نمونه‌ها؛ دستگاهی به فراخور شرایط آزمایش طراحی و بهینه‌سازی شده و عملیات ساخت آن انجام پذیرفت؛ دستگاه شامل یک مخزن تحت فشار از جنس استیل ۳۱۶ ضدزنگ و یک فشارسنج مخزن به همراه یک شیر سوزنی فشارشکن است، ضمن این که مجهز به یک سیستم گرمایش الکتریکی برای تامین گرمایش مورد نیاز دستگاه در طول آزمایش است. از آنجایی که پیرولیز آبی در شرایط سیستم بسته و در حضور آب در فاز مایع رخ می‌دهد و در طول آزمایش نیز مفهوم فشار بخار در مخزن دستگاه مطرح است، لازم است ابتدا به نحوه تغییرات فشار بخار آب با دما توجه شود، به همین منظور منحنی فشار بخار آب در شکل ۳ آورده شده است:

جدول ۱: مجموعه ویژگی‌های ژئوشیمیایی نمونه مورد مطالعه به حاصل شده از آنالیز راک - اول قبل از انجام آزمایش

شاخص های ژئوشیمیایی نتایج آنالیز راک - اول نمونه شیل نفتی سازند سرگلو	
S ₁ (mg/g)	۰/۴۶
S ₂ (mg/g)	۴/۴
PI	۰/۰۹
T _{max} (°C)	۴۱۸
S ₃ CO(mg/g)	۰/۳
S ₃ 'CO(mg/g)	۰/۴
S ₃ (mg/g)	۰/۲
S ₃ '(mg/g)	۳/۹
PC(%)	۰/۴۳
RC(%)	۳/۹
TOC(%)	۴/۳۳
HI	۱۰۲
OICO	۷
OI	۵
PyroMINC(%)	۰/۱۱
OxiMIN(%)	۰/۲۵



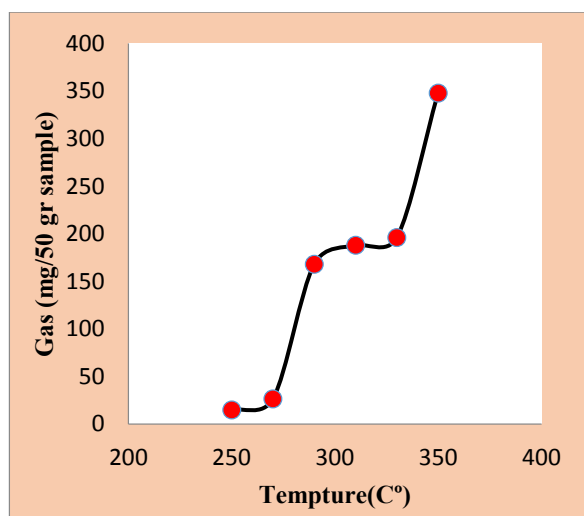
شکل ۴: تصویری از دستگاه پیرولیز آبی شامل بدنه و درب دستگاه به همراه جعبه کنترل و گرمایش دستگاه

به مدت ۷۲ ساعت در حضور ۲۱۰ سانتی‌متر مکعب آب مقطر انجام پذیرفت و قبل از شروع آزمایش گاز نیتروژن با فشار ۲ بار به مخزن دستگاه تزریق شد؛ ضمن این که قبل از انجام آزمایش سایز نمونه‌ها به کمتر از ۲ میلی‌متر رسید و سپس برای انجام آزمایش آماده شد. پس از انجام هر آزمایش میزان نفت و گاز زایش یافته در هر دما تعیین شد، بدین صورت که برای جمع‌آوری گاز، پس از انجام هر آزمایش در دمای مشخص محفظه‌هایی کیسول مانند (آیزوتیوب) به وسیله رابط به دستگاه متصل شده و با باز کردن شیر مربوطه گاز درون محفظه جمع شد و پس از پر شدن از دستگاه جدا شد. با محاسبه اختلاف وزن آیزوتیوب در دو حالت حاوی هیدروکربن گازی و بدون هیدروکربن گازی مقادیر مربوط به هیدروکربن گازی زایش یافته بر حسب میلی‌گرم به دست آمد. برای جمع‌آوری نفت زایش یافته پس از انجام آزمایش و خنک شدن دستگاه تا دمای محیط درب دستگاه باز شد و نفت زایش یافته به همراه آب درون مخزن داخل دستگاه روتاری قرار گرفت و عملیات تغلیظ و آبگیری روی آن انجام پذیرفت و پس از توزین، مقدار آن بر حسب میلی‌گرم به دست آمد. در جدول ۲ میزان نفت و گاز زایش یافته در هر دما به همراه چگالی نفت تنظیم شده است:

آزمایش در شرایط هم دما و سیستم بسته است، تعداد مول، دما و حجم مقادیر ثابتی دارد و با ثابت بودن مقادیر فوق مقدار فشار در طول آزمایش ثابت می‌ماند. در آزمایش پیرولیز آبی نمونه‌های حاوی ماده آلی در تماس با آب در طول آزمایش قرار می‌گیرند، ضمن این که شرایط دمایی آزمایش بدین صورت است که آب در دمای کمتر از ۳۷۴ درجه سانتی‌گراد (دمای زیر بحرانی) قرار می‌گیرد و در این شرایط است که زایش هیدروکربن رخ می‌دهد. در تعدادی از مطالعات که در این خصوص انجام شده است، بیان می‌کند که آزمایش باید در شرایط دما و فشاری زیر نقطه بحرانی رخ دهد تا آب در فاز مایع وجود داشته باشد و آزمایش قابل انجام باشد [۲۳، ۲۴]. نتایج آنالیز راک - اول روی نمونه قبل از انجام آزمایش نشان می‌دهد که مقدار کل کربن آلی نمونه (TOC)^{۲۳} برابر با ۴/۳۳ درصد و همچنین شاخص دمای بیشینه (T_{max})^{۲۴} برابر با ۴۱۸ درجه سانتی‌گراد است. جدول ۱ مجموع اطلاعات ژئوشیمیایی حاصل شده از پیرولیز راک - اول را روی نمونه مورد مطالعه نشان می‌دهد.

آزمایش پیرولیز آبی در ۶ نقطه دمایی در بازه ۲۵۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد بر روی نمونه شیل‌های نفتی به وزن ۵۰ گرم

سولفور موجود در نفت تولیدی مقدار ۲۳ درصد وزنی و درصد اجزای تشکیل دهنده نفت یعنی اشباع، رزین، آروماتیک و آسفالتین در دمای یاد شده به ترتیب برابر با ۱۷/۵٪، ۳۷/۱٪ و ۴۱/۸٪ و ۱/۵۷٪ است. برای جداسازی ترکیبات تشکیل دهنده نفت در دمای یاد شده از آزمایش SARA استفاده شد، بدین صورت که ابتدا برای جداسازی آسفالتین (بخش جامد نفت) از حلال‌های پنتان-n استفاده و نفت زایش یافته داخل آنها ریخته شد. بدین ترتیب بخش آروماتیک، رزین و اشباع حل شده و بعد از ۲۴ ساعت در محیط تاریک یک لایه آسفالتین در کف ظرف تشکیل و با عبور از کاغذ صافی آسفالتین جداسازی شد. برای جداسازی ترکیب رزین که یک ترکیب قطبی است و بخش جامد نیز دارد، مخلوط رزین و آروماتیک و اشباع به همراه حلال پنتان-n در داخل رس (clay) که یک ترکیب قطبی است ریخته و بدین ترتیب رزین که یک ترکیب قطبی است جداسازی شد و ترکیبات اشباع و آروماتیک که غیرقطبی هستند خارج شدند. برای جداسازی اشباع و آروماتیک از سیلیکاژل استفاده شد که در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد ستون حاوی این ترکیب فعال شده و ترکیبات آروماتیک به دانه‌های سیلیکاژل چسبیده و ترکیبات اشباع خارج شد. در مجموع به ترتیب ترکیبات یاد شده از نفت جدا شده و درصد آن‌ها از کل مقدار نفت زایش یافته تعیین شد که در این خصوص در قسمت بررسی نتایج بیشتر بحث می‌شود. مطالعه لوان و رابل بر روی سینتیک زایش نفت از نمونه‌های مختلف

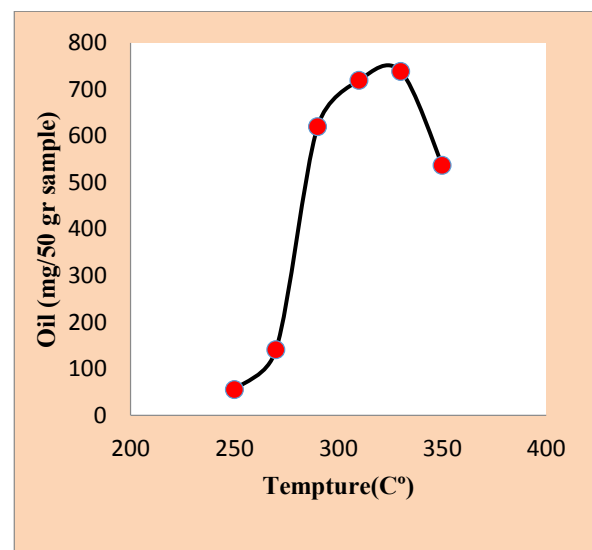


شکل ۶: منحنی میزان زایش گاز بر حسب میلی‌گرم بر گرم نمونه‌های مورد مطالعه در دماهای مختلف آزمایش

جدول ۲: مقادیر نفت و گاز زایش یافته از آزمایش پیرولیز آبی بر حسب میلی‌گرم و در دماهای مختلف آزمایش به همراه چگالی نفت

دمای آزمایش (C°)	نفت تولیدی (mgr)	گاز تولیدی (mgr)	چگالی نفت (gr/cm ³)
۲۵۰	۵۵	۱۵	۰٫۹۸
۲۷۰	۱۴۱	۲۶٫۵	۰٫۹۸
۲۹۰	۶۲۰	۱۶۸	۰٫۹۵
۳۱۰	۷۲۰	۱۸۸	۰٫۹۴
۳۳۰	۷۳۹	۱۹۶	۰٫۹۴
۳۵۰	۵۳۷	۳۴۸	۰٫۹۲

در شکل ۵ نیز نمودار روند زایش نفت طی دماهای مختلف آزمایش پیرولیز آبی آورده شده است و در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین میزان زایش نفت رخ می‌دهد که برابر ۷۳۹ میلی‌گرم برای ۵۰ گرم نمونه سنگ و در شکل ۵ قابل مشاهده است:



شکل ۵: منحنی میزان زایش نفت بر حسب میلی‌گرم بر گرم نمونه‌های مورد مطالعه در دماهای مختلف آزمایش

شکل ۶ نیز نشان دهنده روند تغییرات زایش ترکیبات گازی است و همان‌طور که مشخص است روندی کاملاً صعودی دارد: بیشینه نفت زایش یافته در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد از لحاظ میزان سولفور، ترکیبات تشکیل دهنده آن یعنی اشباع، رزین، آروماتیک و آسفالتین مورد بررسی قرار گرفت که میزان

جدول ۵: مقادیر نسبت گاز به نفت با واحد وزنی - وزنی در برابر دماهای مختلف آزمایش

نسبت گاز به نفت زایش یافته (GOR)	دمای آزمایش
۰٫۲۷۲	۲۵۰
۰٫۱۸۷	۲۷۰
۰٫۲۷	۲۹۰
۰٫۲۶۱	۳۱۰
۰٫۲۶۵	۳۳۰
۰٫۶۷۳	۳۵۰

که پیش‌تر نیز در خصوص آن بحث شد نشان می‌دهد که به وسیله مقادیر کمی نفت زایش یافته در دماهای مختلف آزمایش پیرولیز آبی می‌توان شاخص نسبت تبدیل را محاسبه کرده و به کمک مقادیر نسبت تبدیل (برای تولید نفت) آهنگ ثابت واکنش را به دست آورد. در جدول ۳ میزان نسبت تبدیل نفت در دماهای مختلف آورده شده است:

جدول ۳: مقادیر درصد تبدیل زایش نفت در دماهای متفاوت آزمایش پیرولیز آبی بر روی نمونه مورد مطالعه

درصد تبدیل واکنش تولید نفت (X)	دمای آزمایش
۰٫۰۷۴	۲۵۰
۰٫۱۹	۲۷۰
۰٫۸۳	۲۹۰
۰٫۹۷	۳۱۰
۱	۳۳۰

جدول ۶: مقادیر آهنگ ثابت واکنش زایش نفت در برابر دماهای مختلف آزمایش بر حسب کلوبین

آهنگ ثابت واکنش (1/hr)	دمای آزمایش بر حسب کلوبین (K)
۰٫۰۰۱۰۷	۵۲۳
۰٫۰۰۲۹۴	۵۴۳
۰٫۰۲۵۳۶	۵۶۳
۰٫۰۵۰۸۴	۵۸۳

بنا به نتایج مطالعات که در بخش مقدمه عنوان شد، نسبت تبدیل کلی واکنش از نسبت مجموع گاز و نفت در هر دما به بیشینه مجموع زایش هیدروکربن به دست می‌آید و طبق جدول ۴ زیر تنظیم می‌شود:

جدول ۴: مقادیر نسبت تبدیل کلی واکنش در دماهای آزمایش پیرولیز آبی بر روی نمونه مورد مطالعه

نسبت تبدیل کلی واکنش (X)	دمای آزمایش
۰٫۰۷۴	۲۵۰
۰٫۱۷۹	۲۷۰
۰٫۸۴	۲۹۰
۰٫۹۷	۳۱۰
۱	۳۳۰

در آزمایش پیرولیز آبی در مطالعه حاضر، زایش ترکیبات گازی نیز در طی فرآیند آزمایش رخ می‌دهد و می‌توان مشابه محاسبات برای زایش نفت، مقادیر نسبت تبدیل و آهنگ ثابت واکنش را برای زایش گاز نیز به دست آورد که دقیقاً مشابه با روند محاسبات برای ترکیبات نفتی زایش یافته از آزمایش پیرولیز آبی است. در بخش بعد نیز در خصوص تعیین پارامترهای سینتیکی فرآیند زایش گاز بحث خواهد شد. در مجموع از داده‌های حاضر در این بخش که به صورت نمودار و جدول هستند می‌توان مستقیماً برای محاسبه و تعیین پارامترهای سینتیکی معادله آرنیوس به ویژه در زایش نفت و به دنبال آن زایش گاز بهره برد.

۴- نتایج و بحث

همان‌طور که در بخش‌های قبل عنوان شد، یکی از کاربردهای مهم روش پیرولیز آبی بر روی نمونه‌های حاوی ماده آلی در تعیین پارامترهای سینتیکی معادله آرنیوس در فرآیند زایش نفت است. ضمن این که با انجام پیرولیز راک-اول بر روی نمونه شیل نفتی آزمایش می‌توان به مشخصات ژئوشیمیایی اولیه نمونه مورد مطالعه قبل از انجام آزمایش دست یافت. نتایج آنالیز راک - اول نشان می‌دهد میزان ماده آلی موجود در نمونه برابر ۴٫۳۳ درصد است و همچنین شاخص

همان‌طور که پیش‌تر هم عنوان شد در آزمایش پیرولیز آبی مقادیر متفاوتی از نفت و گاز زایش می‌یابد، بنابراین می‌توان نسبت گاز به نفت زایش یافته را در هر دما محاسبه و در جدول ۵ تنظیم کرد.

با توجه به مطالعات یاد شده در بخش مقدمه و نتایج حاصل از آنها برای محاسبه آهنگ ثابت واکنش به کمک نسبت تبدیل، در جدول ۶ مقادیر آهنگ ثابت واکنش بر حسب معکوس زمان و در دماهای مختلف آزمایش به دست آمده است.

آورده است:

جدول ۷: مقادیر لگاریتمی آهنگ ثابت واکنش زایش نفت در برابر معکوس دماهای متفاوت آزمایش

لگاریتم آهنگ ثابت واکنش (1/hr)	معکوس دمای آزمایش بر حسب $(1/K * 10^{-3})$
-۶٫۸۳	۱٫۹۱
-۵٫۸۳	۱٫۸۴
-۳٫۶۷	۱٫۷۷
-۲٫۹۸	۱٫۷۱

با استفاده از روش بالا می‌توان مقادیر آهنگ ثابت واکنش در هر دما را برای مقادیر ترکیبات گازی زایش یافته نیز به دست آورد که در جدول ۸ این مقادیر تنظیم شده است:

جدول ۸: مقادیر آهنگ ثابت واکنش زایش گاز در برابر معکوس دمای آزمایش بر حسب کلونین

لگاریتم آهنگ ثابت واکنش (1/hr)	معکوس دمای آزمایش بر حسب $(1/K * 10^{-3})$
-۶٫۸۱	۱٫۹۱
-۶٫۲۱	۱٫۸۴
-۳٫۶۱	۱٫۷۷
-۳٫۱۱	۱٫۷۱

داده‌های موجود در جداول ۷ و ۸ که به ترتیب شامل آهنگ ثابت واکنش زایش نفت و گازاند تا نقطه دمایی بیشینه زایش نفت مورد محاسبه قرار گرفته‌اند. به عبارت دیگر سینتیک واکنش زایش نفت و گاز از کمترین دما تا دمای بیشینه زایش نفت مورد بررسی قرار گرفته است. ضمن این که مقادیر آهنگ ثابت واکنش زایش نفت و گاز تا حد زیادی مشابه به هم هستند و این موضوع بیانگر این نکته است که در بازه دمایی یاد شده از لحاظ سینتیکی روند زایش نفت و گاز از ماده آلی مشابه یکدیگر است. با استفاده از داده‌های جدول‌های ۷ و ۸ به ترتیب نمودارهای رسم شده از رابطه ۱ برای تعیین پارامترهای سینتیکی زایش نفت و گاز در دماهای مختلف آزمایش در شکل‌های ۷ و ۸ آورده شده است.

در شکل ۸ نمودار با مقادیر فوق برای حالت گازی آورده شده است.

هیدروژن^{۲۵} برابر با، ۱۰۲ نشان‌دهنده این است که نمونه غنای مناسب از مواد آلی و توان مناسبی برای زایش هیدروکربن دارد، ضمن این که دمای بیشینه برابر ۴۱۸ درجه سانتی‌گراد نشان‌دهنده این است که نمونه در حالت نابالغ قرار داشته و گزینه مناسبی برای انجام آزمایش پیرولیز آبی است. درصد سولفور نسبتاً پایین و درصد ترکیبات رزین و اشباع بالا نسبت سایر ترکیبات تشکیل‌دهنده نفت زایش یافته در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد که در بخش قبل در خصوص آن بحث شد سبب می‌شود تا نفت زایش یافته دارای کیفیت مناسبی باشد. علت استفاده از روش‌های آزمایشگاهی و تجربی همچون انجام روش پیرولیز بر روی نمونه‌های حاوی ماده آلی این است که به دلیل ماهیت پیچیده کروژن و این که نمونه‌های حاوی ماده آلی غلظت مشخصی از ماده آلی (کروژن) ندارند و توزیع یکنواختی از ماده آلی در نمونه سنگ وجود ندارد، بنابراین به اجبار باید با استفاده از روش‌های آزمایشگاهی مانند پیرولیز آبی میزان نفت و گازی که در اثر تبدیل ماده آلی در اثر حرارت و فشار ایجاد می‌شود را تعیین کرده و با استفاده از آن پارامترهای سینتیکی معادله آرنیوس با محاسبات به دست آید. نکته قابل توجه این است که به کمک پارامترهای سینتیکی به دست آمده و بازه‌بندی آنها مانند بازه‌بندی انرژی فعال‌سازی و ثابت نگه داشتن مقدار فاکتور فراوانی و همچنین با استفاده از شاخص ژئوشیمیایی همچون شاخص هیدروژن در کنار موارد یاد شده می‌توان مدلی سینتیکی به همراه میزان زایش هیدروکربن در مقاطع مختلف زمانی و درجات مختلف بلوغ برای سازند سرگلو را به دست آورد که بسیار حایز اهمیت است. در بخش قبل نتایج مطالعات یاد شده در خصوص سینتیک زایش هیدروکربن نشان داد که با فرض زایش نفت از تابع مرتبه اول و تقسیم آن بر زمان انجام آزمایش پیرولیز آبی، آهنگ ثابت واکنش زایش نفت و گاز قابل محاسبه است، بنابراین با انجام عملیات ریاضی و اعمال لگاریتم طبیعی بر روی معادله آرنیوس، رابطه زیر حاصل می‌شود که در بخش مقدمه به آن پرداخته شد:

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (2)$$

معادله موجود در رابطه ۲ هم‌ارز با معادله خط راست در حالت ساده است که اگر به صورت نمودار آهنگ ثابت واکنش بر حسب معکوس دما و در حالت لگاریتمی رسم شود شیب خط آن برابر با $-E_a / R$ و عرض از مبدا آن $\ln A$ خواهد بود. در جدول ۷ داده‌های مورد نیاز برای رسم نمودار یاد شده

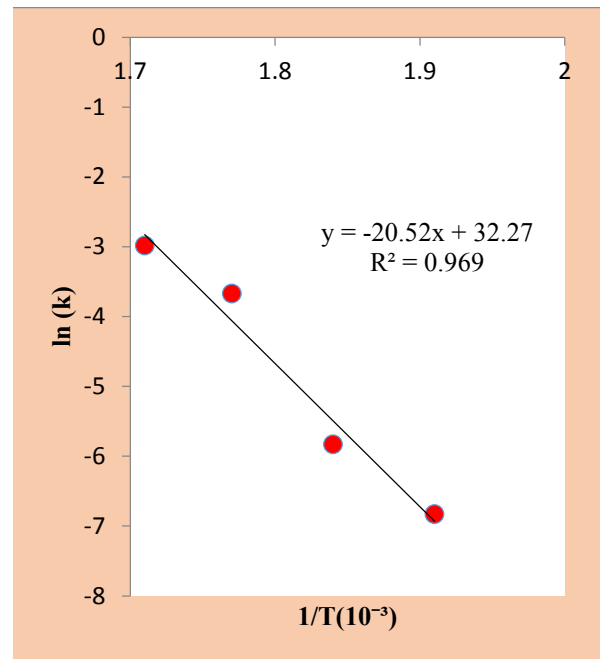
نمودار سینتیکی زایش نفت و گاز از لحاظ شیب خط و عرض از مبدا بسیار به یکدیگر شبیه‌اند، زیرا مقادیر آهنگ ثابت واکنش زایش نفت و گاز در دماهای در نظر گرفته شده برای مطالعه سینتیکی با یکدیگر مشابه است و دو نمودار تقریباً یکسان ایجاد می‌کند. علت این موضوع را می‌توان این گونه بیان کرد که در بازه دمایی در نظر گرفته شده برای مطالعه سینتیک زایش نفت و گاز که برابر ۲۵۰ تا ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد است، زایش نفت و گاز صرفاً از شکست حرارتی ماده آلی (کروژن) انجام می‌گیرد و زایش ترکیبات گازی از شکست حرارتی نفت که سینتیک متفاوت نسبت به سینتیک زایش گاز از ماده آلی دارد، در بازه دمایی یاد شده رخ نمی‌دهد. بنابراین سینتیک مشابه و به دنبال آن روند زایش مشابه سبب ایجاد دو نمودار زایش نفت و گاز مشابه با شیب و عرض از مبدا و حاصل شدن پارامترهای سینتیکی می‌شود.

با توجه به نمودارهای بالا از شیب خط آنها می‌توان مقدار انرژی فعال فعال‌سازی را استخراج کرد که از ضرب ثابت جهانی گازها (R) در عبارت E_a/R به دست می‌آید. فاکتور فراوانی نیز از مقدار عرض از مبدا نمودار حاصل می‌شود. در جدول ۹ مقادیر پارامترهای سینتیکی به دست آمده برای دو حالت زایش نفت و گاز آورده شده است:

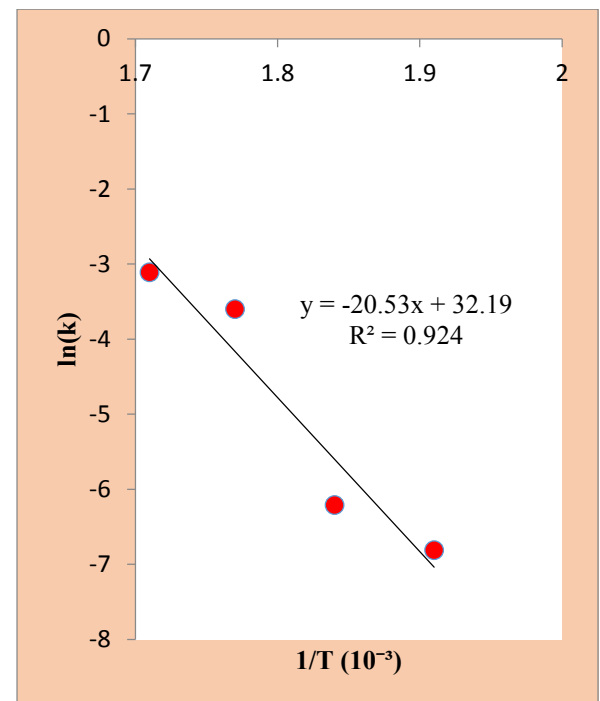
جدول ۹: مقادیر پارامترهای سینتیکی به دست آمده برای فرآیند زایش نفت و گاز

پارامتر سینتیکی	نفت	گاز
$E_a(\text{cal/mol})$	۴۰٫۷۵	۴۰٫۷۷
$A(1/\text{hr})$	$۱٫۰۳ \times ۱۰^{۱۴}$	$۹٫۵۴ \times ۱۰^{۱۳}$

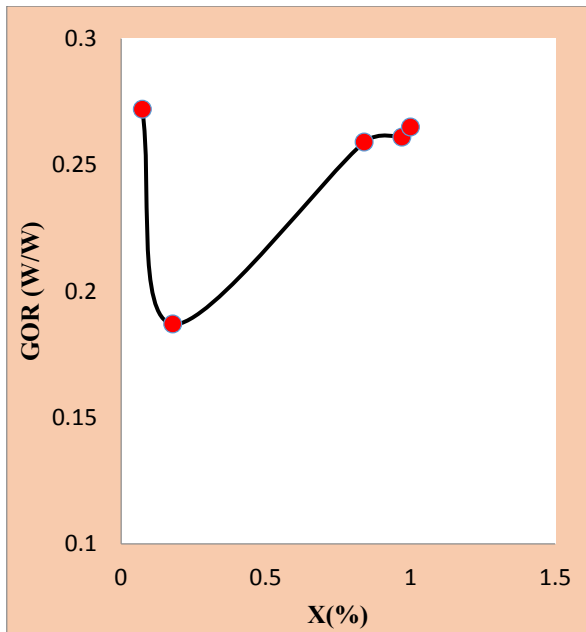
داده‌های جدول ۹ پارامترهای سینتیکی زایش نفت و گاز را معرفی می‌کنند که برای هر نوع ماده آلی یا کروژن مخصوص به خود هستند. مقدار انرژی فعال‌سازی زایش نفت و گاز مقادیر بسیار شبیه به یکدیگر دارد. علت این شباهت در مقادیر به دست آمده برای پارامترهای سینتیکی این است که نمودارهای رسم شده برای واکنش زایش نفت و گاز که در شکل‌های ۷ و ۸ است بسیار با یکدیگر شباهت دارد و سبب حاصل شدن چنین مقادیری شده است. ضمن این که زایش نفت و گاز در بازه دمایی فوق صرفاً از شکست حرارتی ماده آلی انجام شده و به عبارتی سینتیک زایش مشابه دارد. در خصوص فاکتور فراوانی همان‌گونه که در جدول ۹ مشخص است میزان



شکل ۷: نمودار خطی مقادیر لگاریتمی آهنگ ثابت واکنش در برابر معکوس دما برای فرآیند زایش نفت



شکل ۸: نمودار خطی مقادیر لگاریتمی آهنگ ثابت واکنش در برابر معکوس دما برای فرآیند زایش گاز



شکل ۱۰: نمودار نسبت گاز به نفت در برابر نسبت تبدیل کلی واکنش زایش نفت و گاز

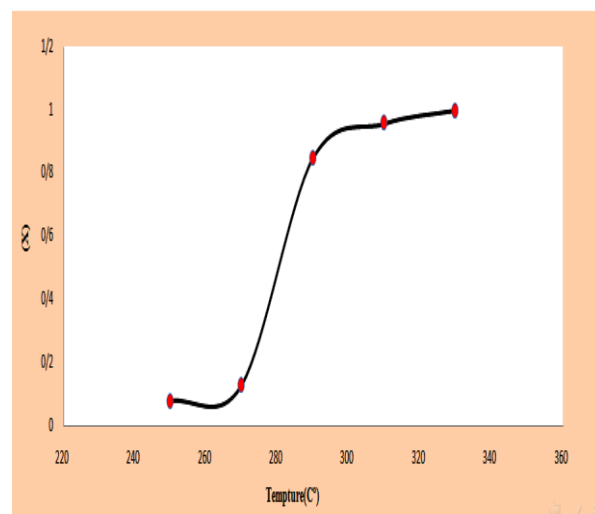
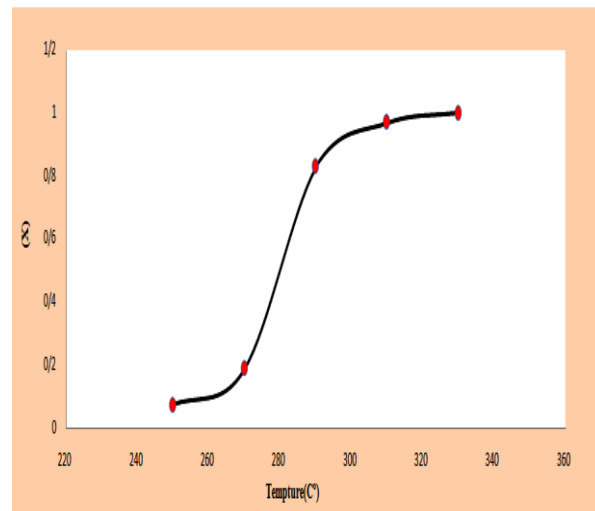
است این موضوع باشد که در بازه دمایی در نظر گرفته شده برای محاسبه این نسبت‌های تبدیل زایش نفت و گاز صرفاً از طریق تبدیل ماده آلی در اثر حرارت و فشار انجام می‌شود و به عبارت دیگر سینتیک زایش نفت و گاز مشابه یکدیگر است. ضمن اینکه در این بازه دمایی گاز در اثر شکست حرارتی نفت زایش نمی‌یابد و در مجموع می‌توان بیان کرد که روند زایش نفت و گاز تا قبل از نقطه بیشینه زایش نفت یعنی ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد مشابه یکدیگر است.

همان‌طور که در بخش‌های قبل هم عنوان شد ماده آلی موجود در نمونه شیل نفتی قالی کوه عمدتاً از نوع کروژن II است، اما این نمونه‌ها به طور خالص حاوی کروژن نوع II نیست و مقادیری از کروژن نوع III نیز دارد و مطالعات انجام شده در این منطقه وجود این مخلوط از دو نوع کروژن را تایید می‌کند [۴،۳]. همان‌طور که در ابتدا نیز نتایج نشان داد، مقادیر قابل ملاحظه‌ای ترکیبات گازی همراه با تولید نفت که ناشی از این نوع کروژن است در دماهای مختلف تشکیل می‌شود، بنابراین می‌توان میزان تغییرات گاز به نفت (GOR) را برای درصد تبدیل کلی واکنش که در قسمت قبل به دست آمده است، در قالب یک نمودار بررسی کرد که در شکل ۱۰ این نمودار آورده شده است. همان‌طور که در نمودار شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، ابتدا نسبت گاز به نفت روند کاهش شدیدی دارد که علت آن زایش

فاکتور فراوانی برای فرآیند زایش نفت و گاز مشابه یکدیگر است که علت آن پیش‌تر بررسی و تحلیل شده است.

بررسی تغییرات نسبت تبدیل در فرآیند زایش نفت و گاز در دماهای آزمایش نیز بسیار حایز اهمیت است که در مطالعه حاضر به آن پرداخته شده است. در شکل ۹ نمودار تغییرات نسبت تبدیل واکنش که در بخش قبل محاسبه شد برای دو حالت زایش نفت و گاز آورده شده است.

همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود روند افزایش نسبت تبدیل با دمای آزمایش در هر دو حالت زایش نفت و گاز مشابه یکدیگر و به صورت افزایشی است که علت آن ممکن



شکل ۹: نمودار نسبت تبدیل برای دو حالت زایش نفت (نمودار بالا) و گاز (نمودار پایین) در برابر دماهای آزمایش بر حسب درجه سانتی‌گراد

انرژی فعال‌سازی فوق‌تر قرار گرفته و نشانگر میزان بلوغ پایین ماده آلی نمونه‌ها است.

۵- نتیجه‌گیری

پیرولیز آبی یکی از روش‌های پیرولیز در بین روش‌های موجود است که به دلیل زایش نفت و همچنین گاز در انتهای آزمایش و به عنوان خروجی آزمایش بسیار اهمیت دارد زیرا ترکیبات نفت و گاز زایش یافته قابل مطالعه و بررسی در ابعاد مختلف در حوضه ژئوشیمی به ویژه در بحث سینتیک زایش ترکیبات هیدروکربنی است. در پژوهش حاضر آزمایش پیرولیز آبی بر روی نمونه شیل نفتی در منطقه قالی کوه لرستان که عمدتاً شامل کروژن نوع II است، انجام شد و در بخش‌های قبل مطالعات انجام شده در منطقه قالی کوه وجود این نوع کروژن در نمونه‌های منطقه را تایید می‌کند. قبل از انجام آزمایش دستگاهی به همراه تجهیزات برای انجام آزمایش طراحی و ساخته شد. همچنین پیرولیز راک-اول نمونه‌ها قبل از انجام آزمایش انجام شد. بیشترین زایش نفت در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد رخ داد که میزان نفت ۷۳۹ میلی‌گرم برای هر ۵۰ گرم نمونه مورد آزمایش به دست آمد.

در پژوهش حاضر برای تعیین پارامترهای سینتیکی زایش نفت و گاز در معادله آرنیوس، مقادیر نفت زایش یافته در هر دما بر میزان بیشینه نفت زایش یافته تقسیم و درصد تبدیل زایش نفت حاصل شد، سپس از طریق محاسبات ریاضی و رسم نمودار برای واکنش زایش نفت و گاز پارامترهای سینتیکی انرژی فعال‌سازی و فاکتور فراوانی تعیین شد که مقدار آن برای واکنش زایش نفت به ترتیب برابر با $40,75 \text{ (kcal/mol)}$ و $1,03 \times 10^{14}$ بر واحد زمان (1/hr) و برای زایش گاز به ترتیب $40,77 \text{ (kcal/mol)}$ و $9,54 \times 10^{14}$ بر واحد زمان (1/hr) است. نمودار انرژی فعال‌سازی بر حسب فاکتور فرکانس رسم شده و همچنین میزان تغییرات درصد تبدیل واکنش زایش نفت و گاز در برابر دما در قالب نمودار رسم و مورد بررسی قرار گرفت. در مجموع نتایج زیر در پژوهش حاضر حاصل شد:

۱. نمودار نسبت گاز به نفت در برابر نسبت تبدیل کلی واکنش زایش نفت و گاز نشان داد که با افزایش نسبت تبدیل واکنش زایش هیدروکربن و پیشرفت آن مقدار نسبت گاز به نفت در اثر شکست حرارتی نفت افزایش می‌یابد که این اتفاق بعد از نقطه بیشینه تولید نفت رخ می‌دهد. وجود کروژن نوع III و زایش گاز در دماهای پایین‌تر نیز سبب می‌گردد که

اندک گاز در مقایسه با نفت در دماهای ابتدایی آزمایش است، سپس با افزایش قابل توجه گاز زایش یافته در مقایسه با نفت، نسبت گاز به نفت به طور ملایم افزایش می‌یابد ولی هنوز به مقدار اولیه خود در نقطه دمایی ابتدایی آزمایش نمی‌رسد که علت آن ممکن است این نکته باشد که گاز زایش یافته نسبت به نفت همچنان مقدار پایینی دارد.

علت قابل توجه بودن میزان نسبت گاز به نفت در دماهای ابتدایی آزمایش این است که نمونه‌های حاوی ماده آلی صرفاً شامل کروژن نوع II نیست و مقادیری از کروژن نوع III نیز دارد و به دلیل اینکه کروژن نوع III در دمای پایین‌تری شروع به زایش گاز می‌کند، می‌توان نتیجه گرفت که مقدار نسبتاً قابل توجه نسبت گاز به نفت در دمای ابتدای آزمایش ناشی از موضوع یاد شده است. آنچه در نمودار یاد شده قابل پیش‌بینی است این است که بعد از نقطه دمایی که بیشینه زایش نفت در آن اتفاق می‌افتد با شکست حرارتی نفت زایش یافته و تبدیل آن به ترکیبات گازی با ساختار مولکولی ساده‌تر روند نسبت گاز به نفت با شدت بیشتری افزایش خواهد یافت.

در مجموع در این بخش به ابعاد مختلف سینتیک زایش نفت و گاز در طی آزمایش پیرولیز آبی پرداخته شده و بازه دمایی برای بررسی و تعیین پارامترهای سینتیکی تا قبل از دمایی که در آن بیشترین میزان زایش نفت رخ می‌دهد در نظر گرفته شده است، زیرا سینتیک واکنش زایش نفت و همچنین گاز بعد از شکست حرارتی نفت نسبت به سینتیک زایش نفت و گاز قبل از نقطه زایش بیشینه نفت تفاوت دارد و بنابراین برای بررسی و تحلیل سینتیک واکنش زایش نفت و گاز در شرایط دمایی یکسان بازه دمایی فوق در نظر گرفته شده است. مقدار فاکتور فراوانی و انرژی فعال‌سازی حاصل شده برای تولید نفت و گاز به ترتیب برابر با $40,7 \text{ (kcal/mol)}$ و 1×10^{14} بر واحد زمان (1/hr) است که به صورت حدودی برای هر دو واکنش زایش نفت و گاز یکسان در نظر گرفته شده است. واقع این مقادیر به دست آمده برای کل بازه دمایی زایش نفت و گاز و نه صرفاً در یک دمای خاص در نظر گرفته شده‌اند.

مطالعات انجام شده بر روی سینتیک زایش نفت و گاز نشان می‌دهد که در بیشتر موارد بازه انرژی فعال‌سازی برای کروژن نوع II که به عنوان داده ورودی به نرم‌افزار مدل‌سازی سینتیکی است، در بازه حدودی ۴۰ تا ۷۰ کیلوکالری بر مول قرار دارد و در پژوهش حاضر این مقدار حدود ۴۱ کیلوکالری بر مول برای زایش نفت و گاز به دست آمده در انتهای بازه

- Geochemistry, 33(12): 1457-1475.
- [5] Barth, T., and Nielsen, S. B. (1993). "Estimating kinetic parameters for generation of petroleum and single compounds from hydrous pyrolysis of source rocks". Energy and Fuels, 7(1): 100-110.
- [6] Williams, P. T., and Ahmad, N. (2000). "Investigation of oil-shale pyrolysis processing conditions using thermogravimetric analysis". Applied Energy, 66(2): 113-133.
- [7] Williams, P. F. V. (1985). "Thermogravimetry and decomposition kinetics of British Kimmeridge Clay oil shale". Fuel, 64(4): 540-545.
- [8] Fengtian, B., Youhong, S., Yumin, L., Mingyi, G., and Jinmin, Z. (2019). "Characteristics and Kinetics of Huadian Oil Shale Pyrolysis via Non-isothermal Thermogravimetric and Gray Relational Analysis". Combustion Science and Technology, 4: 1-15.
- [9] Barth, T., Borgund, A. E., and Lise Hopland, A. (1989). "Generation of organic compounds by hydrous pyrolysis of Kimmeridge oil shale-Bulk results and activation energy calculations". Organic Geochemistry, 14(1): 69-76.
- [10] Yue Ma, S. L. (2018). "The mechanism and kinetics of oil shale pyrolysis at the presence of water". Carbon Resources Conversion, 2 (1): 160-164.
- [11] Tissot, B. P., Pelet, R., and Ungerer, P. (1987). "Thermal History of Sedimentary Basins, Maturation Indices, and Kinetics of Oil and Gas Generation". American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 71(12): 1445-1466.
- [12] Wieclaw, D., Lewan, M. D., and Kotarba, M. J. (2010). "Estimation of hydrous-pyrolysis kinetic parameters for oil generation from Baltic Cambrian and tremadocian source rocks with Type-II Kerogen". Geological Quarterly, 54(2): 217-226.
- [13] Tim E. R., Lewan, R., and Philp, P. (2001). "New insights on the green River petroleum system in the Uinta basin from hydrous pyrolysis experiments". American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 85(8): 1333-1371.
- [14] Castelli, A., Chiaramonte, M. A., Beltrame, P. L., Carniti, P., Del Bianco, A., and Stroppa, F. (1990). "Thermal degradation of kerogen by hydrous pyrolysis. A kinetic study". Organic Geochemistry, 16(1-3): 75-82.
- [15] Jin, H., Lewan, M., and Sonnenberg, S. (2016). "Bakken Oil-Generation Kinetics by Hydrous Pyrolysis and its Testing in 1-D Model". Conference: AAPG Annual Convention and Exhibition, 4(1): 1993-1995.
- مقدار نسبت گاز به نفت میزان قابل توجهی باشد، یعنی به عبارت دیگر تولید هیدروکربن‌های گازی در دماهای پایین وجود کروژن نوع III را تایید می‌کند.
۲. مقادیر نسبت تبدیل با افزایش دما در دو حالت زایش نفت و گاز افزایش یافت، که این روند افزایش برای دو حالت ذکر شده تقریباً یکسان است. ضمن این که آهنگ ثابت واکنش که متاثر از نسبت تبدیل واکنش است با افزایش دما افزایش یافته و این افزایش به صورت خطی نبوده و طبق معادله آرنیوس به صورت منحنی است که نتیجه پژوهش حاضر در این خصوص نیز چنین موضوعی را تایید می‌کند.
۳. پارامترهای سینتیکی (انرژی فعال‌سازی و فاکتور فراوانی) زایش نفت و گاز حاصل شده از محاسبات و رسم نمودارهای مربوط به آن نیز مقادیر شبیه به هم دارد که علت آن یکسانی سینتیک زایش نفت و گاز از ماده آلی در بازه دمایی مطالعه سینتیک است که ناشی از زایش نفت و گاز در اثر شکست حرارتی ماده آلی موجود در نمونه مورد مطالعه است.
۴. با استفاده از پارامترهای سینتیکی به دست آمده و همچنین استفاده از پارامترهای ژئوشیمیایی همچون شاخص هیدروژن می‌توان به کمک نرم‌افزارهای مربوطه مدل سینتیکی برای سازند سرگلو را به دست آورد که مواردی مانند میزان تولید هیدروکربن به وسیله سازند یاد شده در زمان‌های مختلف، میزان بلوغ ماده آلی سازند سرگلو و نظایر آن را از مدل‌سازی فوق به دست آورد که از آن‌ها به عنوان اطلاعات پایه برای مدل‌سازی سینتیکی و همچنین مدل‌سازی سه بعدی برای سازند سرگلو در منطقه قالی کوه استفاده کرد.

۶- مراجع

[۱] پارسا، غ. ع.، جلالی‌هروی، م.، سعیدی، م.، ر.، غیائی، م.؛ ۱۳۸۰؛ "شیمی عمومی برای رشته ای مهندسی". دانشگاه صنعتی اصفهان، مرکز نشر، ۴۲۷ صفحه.

[۲] رضایی، م. ح.؛ ۱۳۹۳؛ "زمین شناسی نفت". سازمان آموزشی و انتشاراتی علوی، تهران، ۵۵۲ صفحه.

[3] Lewan, M. D., and Kosakowski, P. (2006). "Oil-generation kinetics for organic facies with Type-II and -IIS kerogen in the Menilite Shales of the Polish Carpathians". Geochimica, 70: 3351-3368.

[4] Lewan, M. D., and Ruble, T. E. (2002). "Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis". Organic

- ¹ Diagenesis
² Catagenesis
³ Metagenesis
⁴ Menilite
⁵ M.D.Lewan
⁶ T.E.Ruble
⁷ Tanja Barth
⁸ Serren B. Nielsen
⁹ Nasir Ahmed
¹⁰ Paul T. Williams
¹¹ Weight Loss
¹² Paul F. V. Williams
¹³ Yumin Liu
¹⁴ Huadain
¹⁵ Yue Ma
¹⁶ Shuyuan Li
¹⁷ Tissot
¹⁸ M. J. Kotarba
¹⁹ Kesteli
²⁰ Bukken
²¹ Series
²² Ansys
²³ Total Organic Carbon
²⁴ Maximum Temperature
²⁵ Hydrogen Index

[16] Spigolon, A. L. D., Lewan, M. D., de Barros Pentead, H. L., Coutinho, L. F. C., and Mendonça Filho, J. G. (2015). "Evaluation of the petroleum composition and quality with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: A case study using a Brazilian source rock with Type I kerogen". Organic Geochemistry, 83-84: 27-53.

[۱۷] فریدونی، م.، لطفی، م.، رشید نژاد عمران، ن.، رشیدی، م.؛ ۱۳۹۴؛ "ارزیابی ژئوشیمیایی عناصر کمیاب شیل‌های نفتی قالی کوه (جنوب باختر الیگودرز) با استفاده از روش‌های تجزیه عنصری و پیرولیز راک-اول". مجله علوم زمین، سال بیست و پنجم، شماره ۹۸، ص ۱۸۰-۱۷۱.

[۱۸] علیزاده، ب.، حسینی، س. ح.؛ ۱۳۸۹؛ "ارزیابی توان هیدروکربورزایی و شرایط رسوبگذاری سازند سرگلو در میدان نفتی مسجد سلیمان". مجله علوم زمین، سال نوزدهم، شماره ۷۵، ص ۱۷۸-۱۷۳.

[۱۹] آقا نباتی، ع.؛ ۱۳۸۵؛ "زمین شناسی ایران". سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۳۷۱ صفحه.

[۲۰] زینل زاده، ا.، کمالی، م. ر.؛ ۱۳۸۴؛ "مقدمه ای بر سیستم های نفتی ناحیه لرستان (مقاله مروری)". مجله پژوهش نفت، دوره ۱۵، شماره ۵۱، ص ۷۸-۷۲.

[21] Khani, B., Kamali, M., Mirshahani, M., Memariani, M., and Bargrivan, M. (2018). "Maturity modeling and burial history reconstruction for Garau and Sargelu formations in Lurestan basin, south Iran". Arabian Journal of Geosciences, 11(2): 1-13.

[22] Concepts, I. B. (2013). "Phase equilibria of pure materials". American Chemical Society, 2(1): 1-47.

[23] Senftle, J. T., Landis, C. R., and McLaughlin, R. L. (1993). "Organic geochemistry principles and applications". Organic Geochemistry, 12(4): 35-51.

[24] Lewan, M. D. (1985). "Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis". American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 134: 123-134.



Imam Khomeini International University
Vol. 6, No. 3, Autumn 2021, pp. 10-13



نشریه مهندسی منابع معدنی
Journal of Mineral Resources Engineering
(JMRE)

DOI: 10.30479/JMRE.2020.12117.1345

Research Paper

Determination of Kinetic Parameters of Arrhenius Equation for Oil and Gas Generation Reactions by Hydrous Pyrolysis Method in Oil Shale Samples Containing Type II Kerogen in Lorestan Sargelu Formation

Kashi Sh.¹, Hormozi F.², Saberi M.H.^{3*}

1- M.Sc Student, Faculty of New Science and Technology, Dept. of Petroleum Engineering, Semnan University, Semnan, Iran

kashi.shahryar@yahoo.com

2- Professor, Dept. of Petroleum and Gas Engineering, Semnan University, Semnan, Iran

fhormozi@semnan.ac.ir

3- Assistant Professor, Faculty of New Science and Technology, Dept. of Petroleum Engineering, Semnan University, Semnan, Iran

mh.saberi@semnan.ac.ir

(Received: 07 Dec. 2019, Accepted: 10 Mar. 2020)

Abstract: In this research, type-II kerogen-bearing oil shale samples from the Sargelu Formation in the GhaliKuhArea (Lorestan, Iran) were subjected to hydrous pyrolysis to determine the kinetic parameters of the Arrhenius equation by studying the kinetics of the hydrocarbon generation reaction in the region. In order to perform the hydrous pyrolysis tests on the samples, a temperature- and pressure-adjustable apparatus was designed and manufactured. Given the requirement of particular geochemical properties prior to the hydrous pyrolysis, the undisturbed samples were initially subjected to Rock-Eval analysis to identify immature samples with appropriate organic matter (OM) content for the hydrous pyrolysis experiments. The hydrous pyrolysis experiments were performed on 50-g rock samples at six temperatures (250, 270, 290, 310, 330 and 350°C) for 72 h. Upon the analysis, the generated amounts of oil and gas at each temperature were obtained in milligrams, with the highest amount of oil production being 739 mg at 330°C. The conversion yields were calculated based on the oil and gas generation stats and the reaction rate constant for both oil and gas generation reactions. For this purpose, the reaction rate constant was plotted against the inverse of temperature to evaluate the values of the kinetic indices of the Arrhenius equation for the oil and gas generation reactions; these were 40.75 kcal/mol and 1.03×10^{14} time units, for the oil generation reaction, and 40.77 kcal/mol and 9.54×10^{13} time units, for the gas generation reaction. The graph of the gas-oil ratio versus the total conversion yield indicated a decrease in the ratio as the reaction proceeded with increasing the temperature. In general, the kinetic indices can be used to study the kinetic model of the Sargelu Formation in terms of maturity, history of hydrocarbon generation, etc. In this respect, the topic is highly practical and important in the field of hydrocarbon generation kinetics.

Keywords: Sargelu Formation, Arrhenius Equation, Oil Shale, Hydrous Pyrolysis, Kinetic Parameters.



INTRODUCTION

A hydrocarbon reserve is known to be sourced from the conversion of organic matter (OM) content of the buried deposits via a process called maturation that goes through a relatively complex reaction over a long period (of an order of millions of years). Focusing on the reaction rate variations, the study of the reaction kinetics considers the rate at which raw materials are converted to final products, *i.e.* the oil and gas [1]. The pyrolysis is an experimental method for studying the OM maturation process and hydrocarbon generation reaction. It is a thermal procedure where OM is heated in the absence of oxygen to release a variety of hydrocarbon products [2]. As a relatively newer approach to the pyrolysis, the hydrous pyrolysis can better simulate the actual hydrocarbon generation process (*i.e.* OM maturation) thanks to the presence of water. Oil shale samples are good choices for the hydrous pyrolysis tests because of their OM richness and appropriate burial depth. The Arrhenius equation explains the relation between a chemical reaction rate (*i.e.* the reaction kinetics) and the temperature through activation energy (E_a) and frequency factor (A_0), among other parameters [2]. An important application of the hydrous pyrolysis is the determination of the kinetic indices for the Arrhenius equation (E_a and A_0) depending on the kerogen type of the considered source rock using computational and graphical techniques. In 2006, Lewan *et al.* presented a discussion on the kinetics of oil generation from type-II kerogen-containing oil shale facies in Menilite, Poland, where they related the reaction rate constant to the conversion rate (X) obtained from the amount of oil generated at each temperature and maximum oil generation per the hydrous pyrolysis test [3]. The semi-log plot of the reaction rate constant against the inverse of temperature gives the kinetic indices as the intercept and the slope of the plot [3]. In another study, Ruble *et al.* considered the kinetics of oil generation on samples taken from the Green River Formation [4]. Castelli *et al.* evaluated the kinetics of oil generation by performing hydrous pyrolysis tests [5]. Based on the results, thermal decomposition of the kerogen and hence hydrocarbon generation were observed with increasing the test temperature; *i.e.* the conversion yield increased, as indicated by decreased OM content and increased amount of generated hydrocarbon at higher temperatures. Given that heavier compounds exhibited smaller potentials for hydrocarbon generation, the conversion yield (slope of the graph) increased at a lower rate at elevated temperatures. The kinetic indices could also be calculated by establishing a log-log plot of the conversion yield versus the time constant of the experiment, as practiced by Lewan *et al.* in their study on the kinetics of the oil generation from shales. Bakken Formation has also been studied by hydrous pyrolysis, where the kinetic indices of the OM (kerogen) production process were determined by plotting the reaction rate constant versus the temperature [6]. The results showed the history of conversion yields at a million-year scale [4-6]. In the present study, kinetic parameters of the Arrhenius equation were investigated, for the first time, on type-II kerogen-bearing samples taken Sargelu Formation (dated back to the Jurassic) in the GhaliKuh Area (Lorestan, Iran). After designing and fabricating a testing apparatus, the samples were subjected to Rock-Eval analysis to determine their geochemical characteristics before proceeding to the hydrous pyrolysis. This study aimed to determine the kinetic indices of the oil generation reaction (the parameters E_a and A_0 in the Arrhenius equation) for type-II kerogen-bearing samples from Sargelu Formation in the GhaliKuh Area (Lorestan, Iran) by means of the hydrous pyrolysis, so as to elaborate on the chemical equation through which the kerogen is converted to hydrocarbon.

METHODS

As mentioned in the previous section, in this study, oil shale samples taken from the Sargelu Formation in the GhaliKuh Area (Lorestan, Iran) were studied by the hydrous pyrolysis. The samples were examined on a pre-designed hydrous pyrolysis apparatus at different temperatures after performing the Rock-Eval analysis to determine their geochemical properties. The kinetic indices of the Arrhenius equation for the oil and gas generation reactions were estimated based on the produced amounts of oil and gas at the end of each experiment divided by the maximum hydrocarbon generation (*i.e.* the conversion yield). For this purpose, the following relation (*i.e.* the logarithmic form of the Arrhenius equation) was used:

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (1)$$

By definition, the Arrhenius equation represents a linear relationship between the natural logarithm of the reaction rate constant and the inverse of temperature. Accordingly, the slope and intercept of this line give the E_a / R and $\ln A_0$, respectively (Figure 1).

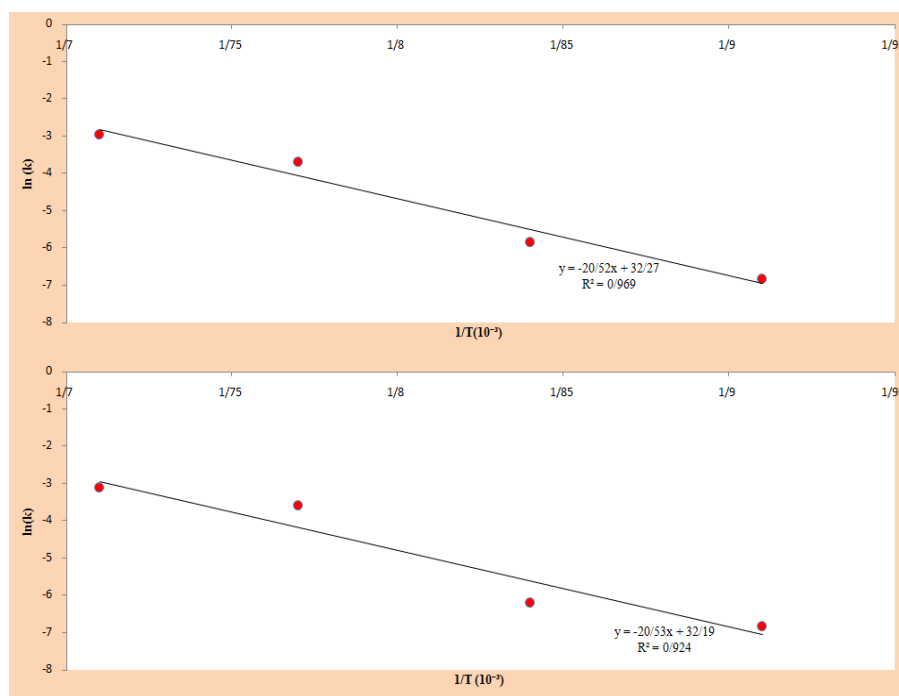


Figure 1. Linear plot of the natural logarithm of the reaction rate constant versus the inverse of temperature for the oil (top) and gas (bottom) generation reactions

Estimated from the mentioned diagram, the obtained values of the kinetic indices of the Arrhenius equation can be used for the kinetic modeling of the Sargelu Formation.

DISCUSSION

The results of Rock-Eval analysis on the sample showed that the sample was immature (in the diagenesis stage) but rich in the OM, with the OM yet to be oxidized, as confirmed by its low oxygen index (OI). Considering the oil and gas generation, the results showed that the yield of the hydrocarbon (oil and gas) generation reaction increased with temperature. Moreover, the obtained values of the kinetic parameters (A_0 and E_a) were highly similar for oil and gas generation reactions, indicating similar kinetics of the oil and gas generation in the temperature range of 250 – 330°C. This finding was further confirmed by the similar slopes and intercepts of the plots of the reaction rate constant versus the inverse of temperature for the gas and oil generation reactions (Figure 1). The trends of changes in the conversion yields of the oil and gas were also similar at each of the considered temperatures. Respecting the observed values of the gas-oil ratio (GOR), the presence of the type-III kerogen in the OM content of the sample led to high values of GOR at lower temperatures, with the GOR increasing at an even higher rate at temperatures beyond the peak oil generation temperature (330°C) due to thermal cracking and the resultant conversion of the oil to lighter gaseous compounds.

CONCLUSIONS

In the present study, oil and gas generation reactions were kinetically studied on oil shale samples from a particular formation in the southwest of Iran. The results showed high degrees of similarity in the kinetics between the oil and gas generation reactions on the studied samples, as indicated by similar kinetic indices for temperatures lower than the peak oil generation temperature of 330°C. Importantly, the findings could be used to kinetically model the Sargelu Formation.

REFERENCES

- [1] Parsafar, G., Jalali Heravi, M., Saeidi, M. R., and Ghiasi, M.(2013). “*General Chemistry for Engineering*”. 5th Edition, University of Tehran Publication, pp. 436. (in Persian)
- [2] Rezaei, M. R. (2017). “*Petroleum Geology*”. Alavi Publication, pp. 552. (in Persian)
- [3] Lewan, M., Kotarba, M. J., Curtis, J. B., Więclaw, D., and Kosakowski, P.(2006). “*Oil Generation Kinetics for Organic Facies with Type-II and-IIS Kerogen in the Menilite Shales of the Polish Carpathians*”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 3351-3368.
- [4] Ruble, T. E., Lewan, M., and Philp, R. (2001). “*New Insights on the Green River Petroleum System in the Uinta Basin from Hydrous Pyrolysis Experiments*”. *AAPG Bulletin*, 85: 1333-1371.
- [5] Castelli, A., Chiaramonte, M., Beltrame, P., Carniti, P., Del Bianco, A., and Stroppa, F. (1990). “*Thermal degradation of kerogen by hydrous pyrolysis. A kinetic study*”. *Organic Geochemistry*, 16: 75-82.
- [6] Jin, H., Lewan, M., and Sonnenberg, S. (2016). “*Bakken Oil-Generation Kinetics by Hydrous Pyrolysis and its Testing in 1-D Model*”. Conference: AAPG Annual Convention and Exhibition, 4(1): 1993-1995.