石油根源岩に関する反応速度論的研究 (第4報) ケロジェンの低温熱分解に伴う石油状成分の生成*

秋 久 国 男**

(昭和53年9月11日受理)

Kinetic Study of Petroleum Source Rocks (4th Report) Isothermal Pyrolysis of Kerogen at Low Temperature—with Special Reference to the Generation of Petroleum-like Components—*

By

Kunio AKIHISA**

Abstract: The author has performed isothermal pyrolyses of kerogen at low temperature ($\leq 300^{\circ}\text{C}$) which are accompanied with the generation of bitumen. Kerogen samples were isolated by acid treatment from the mudstones which are accepted as the most excellent source rocks of the Tertiary in Japan. The thermal products were measured by the method of conventional organic analysis of source rocks.

The author made reaction models for the generation of the products. Kinetic parameters in the models were calculated by the use of multiple regression analysis of the pyrolysis data.

The results are as follows: (1) Thermal decomposition of kerogen consists of two types of process. One is that which takes part in the formation of petroleum-like components, and the other is that which does not have relation to the generation of petroleum. (2) Generations of petroleum-like components are not simple 1st order reaction, but are well simulated with the models which consist of several 1st order reactions, parallel and independent. (3) Concerning the 1st order reaction plots, that of heavy hydrocarbons (HC) shows more linear pattern in comparison with those of total organic extract (TOE) and O-N-S compounds+HC (ONS'). These facts show that the process of the generation of HC is simpler than those of TOE and ONS'. (4) The energy levels which correspond to modes of the distributions of product forming potentials for HC, ONS' and TOE become higher in the order named. (5) It seems that quantities of gaseous and liquid products have relation to the petroleum forming potential. (6) The ratio of the quantity of sample [represented by the quantity of organic carbon (C_{org})] to the volume of reaction container (V_{RC}) have an affect to some extent upon the generation of thermal decomposed products both in qualitative and in quantitative terms. (To be continued)

1. はじめに

石油のおもな生成機構はケロジェンの熱分解であると考えられている。それが化学反応である以上、石油の生成機構もしくはそのおもな舞台となっている石油根源岩の研究は、反応速度論的に行なうことが最も合理的である。また単に合理的であるのみならず、このようなアプローチによってのみ、根源岩中の石油状成分の生成量を地質時間の関数として知ると同時に試料採取点と異なっ

た埋没史を経てきた地点の根源岩の評価をも可能にする。その結果、根源岩を現時点においてのみでなく、その堆積時から現時点までの任意の期間において、また、ある程度広域的な評価することができるようになる。著者が本研究を始めた意図もその点にあり、この種の研究によってのみ、石油の移動・集積機構および地質構造発達(トラップ形成)史の知識を合わせた、いわゆる田口(1975)のいう三位一体機構論の根源岩評価が可能となり、産油ポテンシャルの高い位置と深度をより正確に予察することが可能になるであろう。ところで、石油の生成は天然の現象である以上、この種の研究はフィールドからの直接的なデータに基づいて行なわれることが理想

* 1978年5月25日、石油技術協会第43回定時総会個人講演にて発表

** 日本オイルエンジニアリング株式会社 (Japan Oil Engineering Co., Ltd.)

的である。しかしながら、石油の生成機構について、単に模式図を作るにとどまらず、それを数理化した速度論的モデルを作ってその中のパラメーターを求めようとすると、フィールドから得られる地化学データは位置的に限定されていたりフィールド自体の不均一性などの理由により、速度論的解析を行なうためには不都合な場合が多い。このような難点を回避する手段として、油田地域を代表する根源岩あるいはその中の根源物質の体系的な加熱実験が意義を持つてくる。

著者はすでに第1・2報(秋久ら, 1977: 秋久, 1977)において、ケロジェンの低温熱分解実験に伴う石油状成分生成反応の速度論的解析のいくつかの例を示してきた。また第3報(秋久, 1978)では、特に O-N-S 複合化合物について加熱実験より求めた速度論的パラメーターを用い、試料採取地点の秋田県安全寺地域およびその周辺地域に分布する女川層泥岩中のケロジェンから生成してきた量を地質時間の関数として復元することを試みた。その結果、上述のような速度論的アプローチによる評価方法の今後の発展に期待を持つことができた。本論において著者は、さらに改善した反応モデルを用いて第2報で発表した O-N-S 複合化合物のデータの再解析の結果を示す。さらに、新潟県中条東方の関沢にて採取した七谷層泥岩から単離したケロジェン試料の加熱実験データの解析結果を示して、次報の根源岩評価の資料とする。

謝辞: 本研究を行なうに当たり、著者は東京大学工学部資源開発工学科の故河井興三教授、小島圭二助教授および戸谷嗣津夫先生より多くのご教示とご指導を戴いた。また、石油公団、石油資源開発(株)ならびに帝国石油(株)より本研究に良きご理解を戴き、貴重な坑井資料および地化学資料の提供と公表を許可して戴いた。以上の関係各位にはここに記して感謝致します。

2. 石油状成分生成反応の数理モデル

Fig. 1 は、著者が従来の研究から概念的にまとめたケロジェンの熱的変質に伴う進化過程の模式図である。すなわち、ケロジェンの熱分解反応には、石油の生成とは直接関係のない反応が伴っている。たとえば、脱水・脱炭酸反応などによる無機ガスの生成、およびケロジェンから直接に重縮合化合物が生成する反応などである。しかし、小論においてはおもに有機溶媒〔ベンゼン・メタノール(7:3) 混液〕可溶性有機物(TOE)と、その中から液体クロマトグラフィーにより分離される成分である O-N-S 複合化合物(ONS)および重質炭化水素(HC)の生成反応を扱うことにする。

Fig. 2 は、著者の実験データに基づき、ケロジェンか

Fig. 1 Schema of the thermal decomposition of kerogen.

Res: residue, ONS: O-N-S compounds
He: heavy hydrocarbons, LH: light hydrocarbons, GH: gaseous hydrocarbons

Fig. 2 An Arrhenius plot of the amounts of thermal decomposed products generated from Nanatani kerogen.

ら各種分解生成物の生成する反応を“偽アレニウス・プロット”したものである。各生成物に対して当てはめた直線の勾配は、各生成反応の見掛けの活性化エネルギーの値に比例して大きくなる。この図から、相対的に、TOE の生成反応の活性化エネルギーは、気・液状生成物のそれらより大きく、さらにその中で ONS+HC(=ONS'), HC の順に後者のものほど大きいことがわかる。ONS と HC の生成が互いに競争反応か連続反応のいずれによるかは明らかでないが、Fig. 2 のプロットの傾向から、HC の方が遅れて生成することがわかる。

以上のような実験データならびに Tissot (1969), Hunt (1977) その他によるフィールドからの分析データなどを参考にして整理すると、以下になる。すなわち、ケロジェンはその熱分解反応の初期において容易に脱水、脱炭酸反応を起こし、無機ガス (H_2O , CO_2 , etc.) を形成する。一方ケロジェンは、非常に複雑な反応経路によりまず残渣 (Res) を形成する。そして、この Res からより遅い反応速度でもって ONS や HC が連続的に形成され、それらの反応のメカニズムも分解反応の進行とともに単純となり、最終的には単純な 1 次反応に近くなって気状炭化水素が形成される。

このように、分解過程の比較的初期の反応機構は複雑であり、単純な1次反応とはならない。この複雑性からくる困難を避ける手段として、著者は Tschuchanow(1956) や Tissot (1969) の提案した n 個の平行独立な1次反応から成るモデルを採用する。ある分解生成物の生成に、それぞれ反応速度の異なる2つ以上の反応経路が関与する場合、1次反応プロットが曲がることの理論は Frost and Pearson (1961) および 鎌谷 (1970) により述べられている。

3. 反応モデルの数理化

ここでは Fig. 1 の模式図に基づき、各石油状成分の生成反応をできるだけ単純な数理モデルで表わす。モデルを単純にした理由としては、著者の扱っている個々の石油状成分が定義上きわめて曖昧なものにすぎず、モデルをあまり複雑にしても意味がないことや、モデルの中の未知のパラメーターを求める際に行なう重回帰分析上のテクニカルな問題が挙げられる。

一般に、 $A \rightarrow B \rightarrow \dots \rightarrow C$ のような連続反応を考えると、 $A \rightarrow C$ の見掛けの反応速度は、その中の各ステップのうち最も小さい反応速度によって支配され (Welte, 1972), $A \rightarrow C$ の単純なモデルとして扱うことが許される。したがって、ここで各石油状成分 (TOE, ONS', HC) の生成反応を考察する際、中間の過程をとばして A (ケロジェン) $\rightarrow C$ (石油状成分) のモデルを作った。それが Fig. 3, 4, 5 である。図中の各矢印を独立した1次反応とみなし、その速度定数 (k) を Arrhenius の式

$$k = Ae^{-(E/RT)} \quad (1)$$

で表わすと、第1報で誘導したと同様に各成分の量 (C_{TOE} , $C_{ONS'}$, C_{HC}) は以下のように表わせる。

$$C_{TOE} = \sum_i \frac{k_{1i} C_{K0i}}{k_{1i} - k_2 - k_3} \{e^{-t(k_2+k_3)} - e^{-t k_{1i}}\} \quad (2)$$

$$C_{ONS'} = \sum_i \frac{k_{1i}' C_{K0i}'}{k_{1i}' - k_2 - k_3'} \{e^{-t(k_2+k_3')} - e^{-t k_{1i}'}\} \quad (3)$$

$$C_{HC} = \sum_i \frac{k_{1i}'' C_{K0i}''}{k_{1i}'' - k_2} \{e^{-t k_2} - e^{-t k_{1i}''}\} \quad (4)$$

A , E , R , T , t はそれぞれ頻度因子、活性化エネルギー、気体定数、絶対温度および時間である。また k_{1i} , k_{1i}' , k_{1i}'' , k_2 , k_3 および k_3' はそれぞれ Fig. 3, 4, 5 の中に説明されている速度定数であり、 C_{K0i} , C_{K0i}' , C_{K0i}'' はそれぞれ TOE, ONS', HC の形成ポテンシャルである。

ところで実際には、加熱実験は通常 300°C 以下の比較的低温領域にて実施したので、TOE や ONS' の分解・重縮合による軽質炭化水素 (LH) やカーボン残渣 (CR または CR') の生成は量的に無視できるものとみなし、 k_2 , k_3 , k_3' の値をゼロとする。また、ケロジェン試料の

Fig. 3 Reaction model of the generation of total organic extract.

K_i : kerogen (K) that consists of chemical bonds of type i (pyrolysis of K_i leads to the formation of TOE_i)

TOE_i : total organic extract (TOE) that corresponds to the decomposition of K_i

LH: light hydrocarbons

CR: carbon residue

C : concentration of the component represented by subscript

k_{1i} : specific reaction rate for $K_i \rightarrow TOE_i$

k_2 : specific reaction rate for $TOE \rightarrow LH$

k_3 : specific reaction rate for $TOE \rightarrow CR$

Fig. 4 Reaction model of the generation of O-N-S compounds+heavy hydrocarbons.

K_i' : kerogen (K') that consists of chemical bonds of type i (pyrolysis of K_i' leads to the formation of ONS_i')

ONS_i' : O-N-S compounds+heavy hydrocarbons (ONS') that corresponds to the decomposition of K_i'

LH: light hydrocarbons

CR: carbon residue

C : concentration of the component represented by subscript

k_{1i}' : specific reaction rate for $K_i' \rightarrow ONS_i'$

k_2 : specific reaction rate for $ONS' \rightarrow LH$

k_3' : specific reaction rate for $ONS' \rightarrow CR$

中に、加熱する前からあらかじめ TOE, ONS', HC として残留しているものがあれば、それらの量を θ_{TOE} , $\theta_{ONS'}$, θ_{HC} とする。以上の仮定の下に (2), (3) および (4) 式の速度定数に Arrhenius の式を代入して整理すると以下ようになる。

$$C_{TOE} = \sum_i C_{K0i} \{1 - \exp(-t A_{1i} e^{-(E_{1i}/RT)})\} + \theta_{TOE} \quad (5)$$

$$C_{ONS'} = \sum_i C_{K0i}' \{1 - \exp(-t A_{1i}' e^{-(E_{1i}'/RT)})\} + \theta_{ONS'} \quad (6)$$

$$C_{HC} = \sum_i C_{K0i}'' \{1 - \exp(-t A_{1i}'' e^{-(E_{1i}''/RT)})\} + \theta_{HC} \quad (7)$$

Fig. 5 Reaction model of the generation of heavy hydrocarbons.

K_i'' : kerogen (K'') that consists of chemical-bonds of type i (pyrolysis of K_i'' leads to the formation of HC_i)

HC_i : heavy hydrocarbons (HC) that corresponds to the decomposition of K_i''

LH : light hydrocarbons

C : concentration of the component represented by subscript

k_{1i}'' : specific reaction rate for $K_i'' \rightarrow HC_i$

k_2 : specific reaction rate for $HC \rightarrow LH$

4. 速度論的パラメーターの計算方法

上述の各数値モデルにおいて、 C_{TOE} 、 $C_{ONS'}$ 、 C_{HC} はそれぞれ T 、 t で与えられる条件下での観測値である。これらのモデルの中で求めるべきパラメーターは、

TOE については E_{1i} 、 A_{1i} 、 C_{K0i} 、 θ_{TOE}

ONS' " E_{1i}' 、 A_{1i}' 、 C_{K0i}' 、 $\theta_{ONS'}$

HC " E_{1i}'' 、 A_{1i}'' 、 C_{K0i}'' 、 θ_{HC}

である (ただし $i=1 \sim n$)。ここで $n=5$ とし、また活性化エネルギー (E_{1i}' 、 E_{1i} 、 E_{1i}'' 、 $i=1 \sim n$) はあらかじめ Table 1 に示すような値に設定することにする。なお、これらの値は、既報の地化学データや研究対象とした裏日本油田地域に分布する根源岩の有機物分析結果などを考慮し、最終的にはケロジェンの加熱実験データについて重回帰を繰り返しつつ試行錯誤して設定した。残りの $2n+1$ 個のパラメーターは加熱実験データについてそれぞれ (5)、(6)、(7) 式を重回帰モデルとし、回帰分析を行なって求める。

5. 加熱実験試料

5.1 試料採取

加熱実験に供する泥岩試料の採取に当たっては、できる限り以下の点を満足するように留意した。

- (1) 油田 (または評価) 地域の根源岩を代表し得ること
- (2) 温度履歴がマイルドであり、その中のケロジェンから石油状成分の生成する様子が、加熱実験によりできるだけ全過程にわたって観察できること
- (3) その温度履歴が、埋没史および地熱のデータなどを用いて復元できること

秋田県安全寺地域の試料採取地点については第3報に既述した。著者は、さらに新潟県北蒲原郡の油田地域の

Fig. 6 Conventional evaluation of mudstone sample as a source rock.

□ mudstone of Onnagawa F. in the vicinity of Anzenji, Akita Pref.

△ mudstone of Nanatani F. in the vicinity of Sekisawa, Niigata Pref.

Fig. 7 Flow chart for isolation of kerogen as a sample for pyrolysis analysis.

根源岩を代表するものとして、中条東方の関沢の地表露頭から七谷層最上部に相当する黒色泥岩を採取した。

5.2 泥岩試料の通常有機物分析結果

Fig. 6 は、上述の2つの泥岩試料の通常有機物分析値を国内で使用されている評価チャート (工藤ら, 1977) にプロットしたものである。いずれも HC/C_{org} (C_{org} は有機炭素量) がそれぞれ 0.0044, 0.0020 と大変小さい。すなわち、これらの試料は後に示すそれぞれの埋没史からも推察できるように、きわめてマイルドな温度履歴を示すため、熟成度の低い根源岩として今日まで保持されてきたものである。

5.3 ケロジェンの単離

著者は、上述の泥岩試料から、Fig. 7 に示すような酸処理を行なってケロジェンを単離した (ただし、硫化物は除去しなかった)。以後、小論においては、それぞれのケロジェン試料を“女川ケロジェン”、“七谷ケロジェン”と呼ぶことにする。

5.4 ケロジェン試料の元素分析結果

Fig. 8は2つのケロジェン試料の元素分析結果から求めた元素組成比をたとえば Tissot et al. (1974)のH/C-O/C ダイアグラムにプロットしたものである。Tissotらの基準によれば、女川ケロジェンは変質度の小さい“good source”と“less oil productive”の中間に位置付けられ、一方、七谷ケロジェンはやはり変質度の小さい“good source”に位置付けられる。

6. ケロジェンの等温加熱実験結果

6.1 女川ケロジェンの熱分解

6.1.1 ONS' について (再解析)

Fig. 8 Atomic ratios of kerogen samples.

Fig. 9 Generation of O-N-S compounds + heavy hydrocarbons by pyrolyzing Onnagawa kerogen.

Fig. 9の上には女川ケロジェンの加熱実験($C_{org}/V_{RC}^{**} = 0.09 \text{ g/cm}^3$)により得られた ONS' のデータを示す。著者はすでに第2報において古い反応モデルを用いて解析した例を示したが、ここで再度、同じデータについて(6)式のモデルと4で述べた方法により解析を行なってみた。その結果、女川ケロジェンの熱分解に伴うONS'

Table 1 Kinetic parameters of the generation of petroleum-like components. These values were estimated by multiple regression analyses of pyrolysis data of kerogen.

ONNAGAWA KEROGEN ONS+HC	<i>i</i>	E_{1i}' (kcal/M.)	A_{1i}' (sec ⁻¹)	$C_{K_{oi}}'$ (g/g C_{org})
	1	35.0	1.19×10^{10}	0.0012
	2	40.0	8.59×10^{12}	0.0206
	3	45.0	3.33×10^{13}	0.0483
	4	52.5	1.22×10^{15}	0.0441
	5	60.0	8.30×10^{15}	0.0406
	$R^* = 0.989$		$\sum C_{K_{oi}}' = 0.1548$	
TOE	<i>i</i>	E_{1i} (kcal/M.)	A_{1i} (sec ⁻¹)	$C_{K_{oi}}$ (g/g C_{org})
	1	32.5	4.97×10^8	0.0206
	2	40.0	7.84×10^{12}	0.0876
	3	47.5	4.74×10^{14}	0.0890
	4	55.0	2.89×10^{15}	0.0427
	5	62.5	1.39×10^{16}	0.0272
	$R^* = 0.994$		$\sum C_{K_{oi}} = 0.2672$	
NANATANI KEROGEN ONS+HC	<i>i</i>	E_{1i}' (kcal/M.)	A_{1i}' (sec ⁻¹)	$C_{K_{oi}}'$ (g/g C_{org})
	1	35.0	1.24×10^{10}	0.0119
	2	40.0	1.08×10^{13}	0.0238
	3	45.0	3.17×10^{13}	0.0437
	4	52.5	1.88×10^{15}	0.0423
	5	60.0	8.36×10^{15}	0.0409
	$R^* = 0.995$		$\sum C_{K_{oi}}' = 0.1627$	
HC	<i>i</i>	E_{1i}'' (kcal/M.)	A_{1i}'' (sec ⁻¹)	$C_{K_{oi}}''$ (g/g C_{org})
	1	35.0	1.42×10^{10}	0.00235
	2	40.0	2.42×10^{12}	0.00838
	3	47.5	1.08×10^{14}	0.01907
	4	55.0	3.06×10^{15}	0.01594
	5	62.5	1.39×10^{16}	0.00680
	$R^* = 0.988$		$\sum C_{K_{oi}}'' = 0.05254$	

* R : multiple correlation

** 反応器の容積 (V_{RC}) に対する試料中の有機物量を代表する有機炭素量 (C_{org}) の比

生成反応について計算された速度論的パラメーターを Table 1 に示す。Fig. 9 中の実線は回帰曲線である。Fig. 9 の下は、計算された ONS' 形成ポテンシャル ($a' = \sum C_{K_{0i}}'$) の値を用いて ONS' の生成量 (wt%) を 1 次反応プロットしたものであり、図中の実線は回帰曲線である。第 2 報でも指摘したが、1 次反応プロットはやはり曲線で良くフィットされ、ONS' の生成反応が単純な 1 次反応ではないことを示している。

なお、TOE, HC については、良好なデータが得られなかったため解析を行なわなかったが、参考として HC のデータのみを Fig. 10 に示す。

Fig. 10 Generation of heavy hydrocarbons by pyrolyzing Onnagawa kerogen.

Fig. 11 Generation of gaseous products (above) and liquid products (below) by pyrolyzing Onnagawa kerogen.

6.1.2 気状生成物と液状生成物について

Fig. 11 には、それぞれ女川ケロジェンの加熱実験により得られた気状生成物 (GP) および液状生成物 (LP) のデータを示す。これらの生成物の定義 (または定量方法) については第 1 報に略述している。女川ケロジェンの場合、GP の方が LP よりも僅かではあるが高い生成率を示すことが特徴である。

6.2 七谷ケロジェンの熱分解

6.2.1 石油状成分について

Fig. 12, 13, 14 の上には、それぞれ七谷ケロジェンの加熱実験 ($C_{org}/V_{RC} = 0.14 \text{ g/cm}^3$) により得られた TOE, ONS' および HC のデータを示す。これらのデータについて (5), (6), (7) 式のモデルと 4 で述べた方法により重回帰分析を行なった。その結果、七谷ケロジェンの熱分解に伴う石油状成分の生成反応について計算された速度論的パラメーターを、各成分ごとに Table 1 に示した。なお、上述の図の中の実線は回帰曲線である。また、Fig. 12, 13, 14 の下は、やはり各石油状成分について計算された石油状成分形成ポテンシャル ($a = \sum C_{K_{0i}}$, $a' = \sum C_{K_{0i}}'$, $a'' = \sum C_{K_{0i}}''$) の値を用いて 1 次反応プロットしたものであり、図中の実線は回帰曲線である。いずれのプロットも直線よりもむしろ曲線で良くフィットされ、これらの石油状成分の生成が単純な 1 次反応によるものでないことを示している。しかしながら 1 次反応プ

Fig. 12 Generation of total organic extract by pyrolyzing Nanatani kerogen.

Fig. 13 Generation of O-N-S compounds + heavy hydrocarbons by pyrolyzing Nanatani kerogen

Fig. 14 Generation of heavy hydrocarbons by pyrolyzing Nanatani kerogen.

ロットは、TOE や ONS' についてよりも HC についての方がより直線に近いことがわかる。この事実は、HC の生成機構が TOE や ONS' のそれらと比べ、少なくともみかけにおいてはより単純であることを示している。

TOE について、Table 1 の中の $C_{K_{01}}$ の分布をみる

と、最大値は $E_{12}=40$ kcal/mole $\sim E_{13}=47.5$ kcal/mole に位置する。同様に、ONS' について Table 4 をみると、最大値は $E_{13}'=45$ kcal/mole $\sim E_{14}'=52.5$ kcal/mole に位置する。さらに HC について Table 1 をみると、最大値は $E_{13}''=47.5$ kcal/mole $\sim E_{14}''=55$ kcal/mole に位置している。このように、七谷ケロジェンの熱分解実験においては、上述の各石油状成分の順に、後者ほどその生成反応のみかけの活性化エネルギーは高くなる傾向がみられた。なお、このような傾向は先に示した Fig. 2 のアレニウスプロットにも示されていた。

6.2.2 気状生成物と液状生成物について

Fig. 15には、七谷ケロジェンの加熱実験により得られた GP および LP のデータをそれぞれ示す。この七谷ケロジェンについては、先述の女川ケロジェンの場合とは逆に LP の方が GP よりも少し高い生成率を示す。一方、GP+LP については、いずれの場合もほぼ同じ生成率を示す。これらの事実は、5.4 で述べたケロジェンの原子比 H/C, O/C (Fig. 8) の差異を反映しているようにみえる。すなわち、H/C 比のより大きい七谷ケロジェンは LP の主成分と考えられる H_2O の形成ポテンシャルがより高く、O/C 比のより大きい女川ケロジェンは GP の主成分と考えられる CO_2 の形成ポテンシャル

Fig. 15 Generation of gaseous products (above) and liquid products by pyrolyzing Nanatani kerogen.

ルがより高い。このような傾向は第1報に報告した海藻の場合に顕著である。すなわち、女川・七谷ケロジェンに比べ O/C 比の非常に高い海藻は、LP に比べて GP の生成率の方がかなり高い。

Tissot et al. (1974) によれば、 CO_2 に対して H_2O の形成ポテンシャルが高い Paris Basin の Toarcian のケロジェンは、その反対に H_2O に対して CO_2 の形成ポテンシャルが高い Duala Basin の白亜紀層のケロジェンよりも炭化水素の形成ポテンシャルが高い。この事実と同様のことが、著者の行なった加熱実験の結果にもいえる。すなわち、女川ケロジェンとは反対に GP よりも LP の生成率の方が若干高い七谷ケロジェンは、女川ケロジェンよりも僅かに石油状成分（特に HC）の形成ポテンシャルが大きい (Fig. 10, Fig. 14)。しかしながら、本加熱実験の条件すなわち C_{org}/V_{RC} が各ケロジェンに対して一様ではなく、後ほど述べるように、 C_{org}/V_{RC} が分解生成物の量比に与える影響を考慮しないで結論を下すことはできない。

6.3 θ 項について

数理モデル [(5), (6), (7)式] 中の θ 項の意味については3に既述した。回帰分析の結果、女川ケロジェンについては $\theta_{ONS'} = 0.0022 \text{ g/g } C_{org}$ 、七谷ケロジェンについては $\theta_{TOE} = 0.0072 \text{ g/g } C_{org}$ 、 $\theta_{ONS'} = 0.0004 \text{ g/g } C_{org}$ 、 $\theta_{HC} = 0.0011 \text{ g/g } C_{org}$ と計算された。これらの値は各石油状成分についての測定データに比べて大変小さく、特に考慮する必要のない項と思われる。

6.4 C_{org}/V_{RC} の及ぼす影響について

第1報に述べたように、著者は女川ケロジェンを同じ容積 (V_{RC}) の反応器を用いて加熱したところ、封入したケロジェンの量 (C_{org} で代表する) の差が分解生成物の生成の挙動にいくらかの影響を及ぼしていると思われる事実を観察した。さらに、この事実のチェックを行なうため、著者は様々な C_{org}/V_{RC} で封入した七谷ケロジェンをすべて同様に (250°C , 2 hrs) 加熱し、その結果、生成した各種分解生成物の量比に対して C_{org}/V_{RC} が及ぼす影響をみた (Fig. 16)。なお、反応器内の圧力を示すプロットは、仮に GP をすべて CO_2 、LP をすべて H_2O とみなして計算した値である。Fig. 16にみるように、著者が採用した密閉方式の加熱では、温度と時間のみでなく C_{org}/V_{RC} の値が分解生成物の生成率にいくらかの影響を及ぼしていることがわかる。ちなみに、 C_{org}/V_{RC} の差により生じるおもな要因は、ケロジェンの分解に伴って発生する水蒸気や有機ガスなどの分圧が反応に及ぼす2次的影響が考えられる。従来、有機物の分解反応を支配する要因は主として温度であるとされ (Philippi, 1965; Vassoevich et al., 1967; Kartsev et al., 1971; Nixon,

Fig. 16 Influence of the inner pressure of reaction container upon the generation of thermal decomposed products.

C_{org}/V_{RC} : ratio of the content of organic carbon in Nanatani kerogen to the volume of reaction container.

1973; Pusey, 1973), 圧力については否定的な見解または実験報告がなされてきた (Hawley, 1929 a, b, 1930; Uwatoko, 1932; McNab, 1952)。しかしながら、加熱方法のいかんによっては、圧力変化そのものでなくてもそれに伴う2次的な要因が反応機構に影響を及ぼすことはあり得る。したがって、この種の問題については、それぞれ採用した実験方法ごとに組織的なチェックをすることが必要であろう。

7. ま と め

女川ケロジェンおよび七谷ケロジェンの等温加熱実験の結果、ならびに、それらを数理反応モデルを用いて解析した結果は以下のように要約される。

- (1) ケロジェンの熱分解過程には、石油状成分の生成に係るものとそうでないものがある。
- (2) 石油状成分の生成過程は単純な1次反応ではなく、複数の平行かつ独立した1次反応の組み合わせによってより良く近似される。
- (3) 1次反応プロットは TOE や ONS' についての方よりも HC についての方がより直線に近くなる。すなわち、HC の生成過程は TOE や ONS' のそれらと比べみかけにおいてはより単純である。
- (4) i 型石油状成分形成ポテンシャルの分布の最大値は、TOE, ONS' , HC の順に後者ほどそれぞれに相当する活性化エネルギーが大きくなる。
- (5) GP と LP の生成率はケロジェンの石油状成分(特に HC) 形成ポテンシャルと関係があるようにみえる。
- (6) C_{org}/V_{RC} は分解生成物の生じ方にいくらかの影響を及ぼしている。(第5報につづく)