

文章编号:1000-0550(2001)03-0465-04

煤岩及煤岩加不同介质的热模拟地球化学实验^①

——气态和液态产物的产率以及演化特征

刘全有¹ 刘文汇¹ 秦胜飞² 孟仟祥³ 王万春¹

1(中国科学院兰州地质所气体地球化学国家重点实验室 兰州 730000)

2(中国石油天然气集团公司石油勘探开发科学研究院 北京 100083) 3(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

摘要 对塔里木盆地侏罗系煤岩以及煤岩加不同介质等4个系列以50℃为一温阶,从250~550℃进行热模拟实验,并对其气体产物、液态有机质进行了系统分析。结果表明:煤岩成烃过程是一个综合作用的过程,它的生气、生油与外界环境如水,粘土矿物等的辅助作用有关。随着热模拟温度的升高,各产气率呈增长趋势。介质的加入可降低有机质成烃温度,有利于液态物的产出。

关键词 塔里木盆地 煤岩 热模拟实验 气态产率 液态产率

第一作者简介 刘全有 男 1975年出生 硕士研究生 石油、天然气地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

热模拟实验研究已成为有机地球化学研究的一个重要组成部分,煤岩热模拟是含煤盆地成烃演化和资源预测的主要手段和依据。对有机质热模拟的过程中,有机质中不同介质包括水,粘土矿物等会对其产烃数量和组成产生显著影响^[1-2],因此,人们开始重视在有机质中加入不同介质的热模拟实验研究^[3-4],以便较为准确地了解所研究地区烃源岩的生烃规律。我们选择了塔里木盆地满加尔凹陷侏罗系低成熟煤岩作为热模拟的原煤样,进行了不同温阶的热模拟实验,研究其演化生烃规律,其结果对塔里木盆地油气勘探和开发具有一定的实际意义。

1 样品及实验方法

样品取自塔里木盆地满加尔凹陷英华参1井3 075~3 077 m,成熟度 R_o 为0.4%,TOC67.41%, T_{max} 436℃。因此,属于低成熟煤岩样品。

样品粉碎至80目,分为4个系列,包括全煤、煤加水(2g煤:1ml水)、煤加伊利石(2:1)、煤加蒙脱石(2:1,300℃时因蒙脱石量太少,按4:0.3加入)。根据不同温阶进样量各不相同,将其分别装入热反应釜中,抽真空,用氮气置换3次后,充入氮气并封口,然后将密封的反应釜置于马福炉中,快速升温至设定温度点时,恒温加热72小时。根据样品的演化特征和以前模拟结果,以50℃为一温阶,从250~550℃七个温阶对4个系列进行热模拟。对每一温度点所产的气体进

行收集并对模拟后的固体样品用氯仿进行索氏抽提,抽提物视为加热模拟产出的液态有机质。

2 结果与讨论

2.1 气体产率及组成特征

从表1可以看出,随着模拟温度升高气体总产率和液态烃产率都在增加,不同系列增加速率各不相同。

表1 不同系列产气率(ml/gTOC)

Table 1 The yielding rate of simulated gas in different series (ml/gTOC)

温度/℃	全煤	煤+水	煤+伊	煤+蒙
250	5.56	9.08	2.40	2.86
300	4.93	12.09	11.14	6.68
350	13.16	34.68	18.19	19.49
400	42.87	45.90	59.75	49.76
450	50.05	63.27	60.02	67.14
500	72.54	110.70	136.60	79.47
550	146.88	208.01	116.60	152.66

2.1.1 全煤

在整个温度段中可将其分为四个产气阶段,250~300℃为第一产气阶段,气体组成以CO₂、N₂和CO为主,伴有少量CH₄气体,主要以吸附气和少量低温热解气产出为主,特别是含氮物质的热解。350℃为第二产气阶段,气体组成以CO₂和CO为主,其中CO₂产率达到12.31 ml/gTOC,烃类气体较少,仅为0.83 ml/gTOC,表明了以脱羧基,脱甲基等含氧基团为主。

① 国家自然科学基金项目(批准号:49973010)资助

收稿日期:2000-06-19 收修改稿日期:2000-10-20

400~450 ℃仍以 CO₂ 和 CO 为主,但烃类气体产率明显增加,特别是一些重烃气体,表明沥青质开始裂解成为长链烃类^[5]。500~550 ℃为高温裂解气,烃类气体已占有一定比例,但仍低于 CO₂ 含量。在 400 ℃以后,气体中主要以 CO₂ 和 CH₄ 为主,而且 CO₂ 和 CH₄ 丰度之间具有一定的消长关系(图 1)。

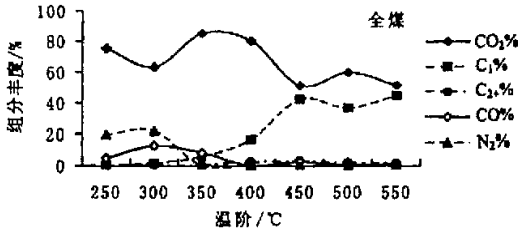


图 1 全煤样热解气体化学组分分布图
Fig. 1 The distribution of chemical composition during pyrolysis of coal rock

2.1.2 全煤+水

在 250~350 ℃之间其产气率高于全煤产气率,并且较无水介质的热解气产率实验提前 50 ℃。因为在临界范围内(即 342~387 ℃)溶剂具有较强的溶剂化作用能力;水作用于即将形成烃类的基团放出的溶剂化能可降低生成自由基所需的能量,从而使热解容易进行,降低反应所需温度^[3,4,6]。500 ℃时与全煤产气率相近,为 110.70 ml/gTOC,550 ℃时产气率突然增高为 208.01 ml/gTOC,反映了全煤加水有明显的两阶段成气特征。气态产物中主要以 CO₂ 和 CH₄ 为主^[7],低温阶段有少量烯烃,高温几乎没有,CO 甚少,CO 与 CO₂ 产率比小于 1%(如图 2)。因为水和一氧

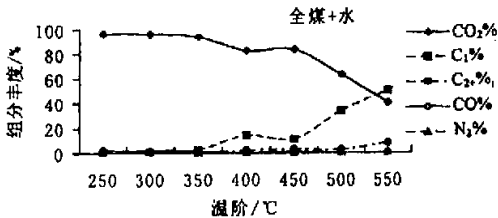


图 2 煤加水热解气体化学组分分布图
Fig. 2 The distribution of chemical composition during hydrous pyrolysis of coal rock with water

化碳反应是一个放热反应,在低温时易生成 CO₂ 和 H₂,高温时此反应不易进行。同时,由于加热时间相对地质史来说是十分短暂的,有部分 CO 没有被充分氧化而保留下来^[4]。在地层中,有大量的地下水和粘

土矿物的结晶水等其他形式生成的水的存在使天然气中很少有 CO 的存在^[8]。重烃产率明显高于无水介质的热解气,可能与加水后反应釜压强增大和(或)水在特定条件能够提供大量 H⁺ 有关。

2.1.3 全煤+蒙脱石和伊利石

催化剂的加入使对气体产物的丰度有一定影响。在 250~300 ℃时其产气率略低于全煤热解气。350~500 ℃其产气率略高于全煤,因为粘土矿物不仅具有催化作用,特别是在低温阶段,还具有对热解烃的吸附作用,并引起热解烃发生焦化作用^[5]。与全煤热模拟比较,CO₂ 丰度降低,而 CO 和烃类气体丰度增加。CO 在整个模拟过程中产率都较高,最大时 CO 和 CO₂ 产率比接近于 8%~9%。这可能与粘土矿物对有机质选择性催化裂解有关,具体机理尚不清楚。在高温演化阶段(550 ℃)组分中 CH₄ 丰度超过 CO₂,而 N₂ 也出现在高温阶段,特别是加入伊利石。550 ℃时仍有 N₂ 存在,而且相比较而言,N₂ 出现时,CO₂ 有所下降,CO 增高^[9](图 3)。加入伊利石 N₂ 出现的高峰为 300 ℃,加入蒙脱石时为 350~400 ℃(图 4)。重烃的变化相对较小。

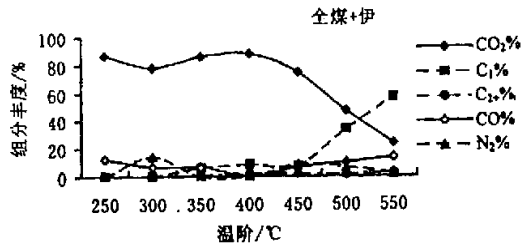


图 3 全煤+伊利石热解气体化学组分分布图
Fig. 3 The distribution of chemical composition during pyrolysis of coal rock with illite

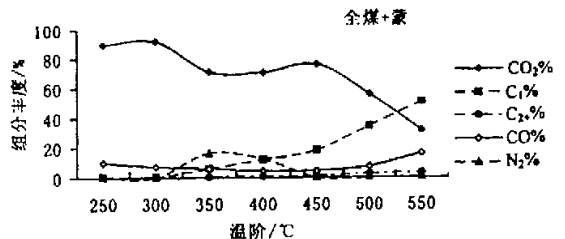


图 4 全煤+蒙脱石热解气体化学组分分布图
Fig. 4 The distribution of chemical composition during pyrolysis of coal rock with montmorillonite

总之,煤岩及煤岩加不同介质的热模拟其气态产物在低温时以 CO₂ 为主,随着模拟温度的升高, CH₄

趋于增加,但仍低于 CO_2 的产率;除煤岩加水外, CO 在整个热模拟过程中产率都较高;煤岩中加入介质时,重烃产率比全煤有所增加。

2.2 液态有机质产率及其特征

所有样品在低演化阶段时,可溶有机质均低于原始样品的可抽提物(表2)。一方面这主要是由于样品本身演化程度很低。在低演化阶段时,可溶有机质在热力作用下,发生缩聚,相当于自然演化的有机单分子化合物向高聚物演化的过程,这一过程发生两种变化:一是含杂原子化合物的脱落形成大量 CO 和 CO_2 及 N_2 便是例证;二是可溶有机物由于脱基团而缩合,成

表2 液态烃产率(mg/gTOC)

Table 2 The yielding rate of simulated liquid in different series (mg/gTOC)

温阶	全煤	煤+水	煤+伊	煤+蒙
原样	7.02	7.02	7.02	7.02
250	3.55	2.24	6.16	6.05
300	3.14	1.68	3.93	3.60
350	3.93	2.79	5.34	4.90
400	4.73	7.86	6.60	4.60
450	1.38	6.48	5.79	6.23
500	2.85	6.47	7.42	7.27
550	1.41	9.72	4.60	4.60

为大分子不溶有机物,由于温度还达不到使其裂解程度,故抽提物减小。另一方面,也是基于上述原因,原样中的氯仿可溶物可能变成了氯仿不溶物^①。因此在低演化的原煤中氯仿不溶物仅占总抽提物的5.0%左右,而在加热后可达到20%左右。

在整个热演化过程中,不同系列的液态烃产率有较大差别,除煤加蒙脱石外,各系列在400℃(相当于 $R_o=1.0\%$)均有一个产率高峰。全煤在整个演化过程中,液态产率变化较小,在400℃时出现产率高峰(4.73 mg/gTOC),450℃降低,500℃又有所升高,550℃时又降低,这种现象可能是由各显微组分综合成液态产物所引起的^②。煤加水在低演化阶段可溶有机质最低,至400℃时出现产率高峰,超过全煤且一直保持到550℃时又升高(9.72 mg/gTOC)。因为水蒸气有着很强的扩散渗透能力,能进入干酪根的网状结构的空隙中,对干酪根产生溶胀作用,促进了干酪根的热解聚^④。煤加粘土矿物与全煤和煤加水相比,加入粘土矿物后整个演化阶段有机质液态产率波动不大,

加入伊利石有三个产液态高峰,250℃(6.16 mg/gTOC),400℃(6.60 mg/gTOC)和500℃(7.42 mg/gTOC)。加入蒙脱石时,表现为两端产液态率高而中间趋于稳定的趋势,其中250℃(6.05 mg/gTOC)和500℃(7.27 mg/gTOC)为产液高峰。因为粘土矿物的加入特别是蒙脱石不仅能提高有机质成烃的产率而且还能大大降低有机质成烃反应的活化能,从而降低了有机质成烃的温度^[10-12]。

3 结论

通过对塔里木盆地煤岩及煤岩加不同介质的热模拟得出以下几点认识:

(1) 煤岩的成烃过程是一个综合作用的过程。它的生气、生油与外界环境有关,如水、粘土矿物等的辅助作用。

(2) 随着煤化作用的加深,烃类气体特别是甲烷气体明显增加; CO_2 趋于减少, N_2 变化较为复杂。

(3) 煤加不同介质有利于液态物的产出,加入不同介质其液态烃产率略有不同。

参 考 文 献

- Johns W D. Petroleum forming reactions: The mechanism and rate of clay catalyzed fatty acid decarboxylation, *Advance of Organic Geochemistry*[C]. 1975. 157-170
- Vassayevich N B, et al. The role of clays in oil formation[J]. *Internet Geology Rev*, 1976, 18(2):125-134
- Subramaniam B, McHugh M A. Reactions in super-critical fluids-a review[J]. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*, 1986, 25: 1-12
- 石卫,郭绍辉,秦匡宗. 煤岩在水介质下热压模拟的研究[A]. 第五届全国有机地球化学会论文集[C]. 南京:江苏科学出版社,1994. 238
- 张枝焕. 粘土矿物对干酪根热解生烃过程的影响[J]. *石油勘探与开发*, 1994, 21(5): 29-37
- Seewald J S, Benitez-nelson B C, Whelan J K. Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(9):1 599-1 617
- 王春江,夏燕青,罗斌杰. 低成熟阶段可溶有机质的热缩聚作用[J]. *科学通报*, 1997, 42(6): 631-633
- 刘文汇,徐永昌,史继扬等. 生物-热催化过渡带气[M]. 北京:科学出版社,1998. 125-131
- 高岗. 油气生成模拟方法及其石油地质意义[J]. *天然气地球科学*, 2000, 11(2): 25-29
- 徐永昌等. 天然气成因理论及应用[M]. 北京:科学出版社,1994. 24-25
- 李丽. 褐煤煤化作用的模拟实验[J]. *石油与天然气地质*, 1985, 6(2): 121-126

① 刘文汇,刘全有等. 塔里木盆地煤岩成烃特征研究报告. 1999

② 刘全有,刘文汇等. 煤岩及其显微组分的热模拟成气特征研究. 2000

Geochemical Study of Thermal Simulation on Coal and Coal with Different Mediums

——Yielding rate of gaseous and organic liquid products and their evolution

LIU Quan-you¹ LIU Wen-hui¹ QIN Sheng-fei²
MENG Qian-xiang³ WANG Wan-chun¹

1(State Key Laboratory of Gas-geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

2(Petroleum Exploration and Development Science Institute, CNPC Beijing 100083)

3(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract

Through the thermal simulation on original coal rocks in Jurassic system and the coal with different mediums from 250 °C to 550 °C, with a stepwise heating stage of 50 °C, the characteristics of their gaseous and liquid products are systematically analyzed. The result shows that the process of coal generation hydrocarbon is comprehensive and complicated. Oil and gas generated from the coal rock is related to its environment, e. g. the water and clayminerals can help this process. The yielding rate of gas products is increased with the rising temperature. Different mediums added in the simulation experiment can effectively reduce the temperature of hydrocarbon generation, and they are especially helpful to liquid hydrocarbon generation.

Key words Tarim basin coal rock thermal simulation experiment rate of gas products rate of liquid hydrocarbon products