

腐殖煤气态产物演化特征的模拟实验研究

高岗¹ 刚文哲¹ 郝石生¹ 常亮²

1(石油大学 北京 100083) 2(华北石油管理局勘探开发研究院 河北任丘 062552)

提 要 本文较详细地探讨了成熟阶段腐殖煤在加水热模拟过程中气态产物的演化特征。成熟阶段的煤仍具有相当的生烃潜力,其主要生烃阶段仍以生油为主,生气相对较少。生油高峰之后由于液态产物的大量热裂解才开始进入气态烃的大量生成阶段。由于地质条件下煤中的可溶有机质十分丰富,在高演化阶段由可溶有机质进一步裂解是煤成气的重要来源。非烃主要形成于早期阶段。成熟煤生成的气态烃中甲烷为之主要成分,非烃中 H₂ 为主,其次为 CO₂,甲烷的碳同位素值明显低于乙烷,而乙烷和丙烷的碳同位素值差别较小,并且随演化程度的增加各气态组分的碳同位素值差别愈来愈小。

关键词 腐殖煤 气态产物 演化特征

第一作者简介 高岗 男 30岁 硕士 油气地球化学和石油地质学

随着油气勘探的不断深入,煤作为一种烃源岩已受到了人们的广泛关注。对煤成油气的特征及其识别、煤的显微组成、成烃机制、成烃动力学等都进行了大量研究^[1,2,3,4,5,6,7,8]。近年来,对煤成低熟油气的研究也进行了大量的工作^[2,5,7,8],也取得了一定的成果。其中煤成烃机制及其产物特征演化的研究是一项基础研究,目前人们采用的方法主要有室内热模拟实验法和自然演化剖面法。由于自然界地质作用过程和煤沉积、演化过程的复杂性,所以自然演化剖面法对于煤成气组成、结构参数等的研究不够理想。为此人们采用了室内热模拟实验法来进行研究^[1,2,3,6],但目前已有的有关煤成烃的模拟研究主要都是热解(ROCK-EVAL)密闭容器干法热解,也有采用加水热模拟的^[8,9],不过所采用的样品一般为未成熟或低成熟样品,研究的是煤从未成熟到较高成熟阶段成烃的整个过程。本文拟采用密闭容器加水热模拟实验对腐殖煤的热解气特征与演化及其与液态烃生成的关系进行探讨。由于煤样具有较高的成熟度,所以对于煤二次成烃的研究可能也有一定的意义。

1 研究方法

本次所采用的密闭容器加水热模拟实验方法已在以前的论文中进行过说明^[8],实验所用样品为塔里木盆地库车地区三叠系成熟腐殖煤样。其基本地

化特征如表 1 所示。由表 1 可见,该样品的成熟度虽已比较高了,但其热解氢指数(HI)仍高达 242.3 mg/g. TOC。考虑到煤的有机碳含量比较高(45.0%),所以其单位质量煤的生烃能力是相当可观的,即说明了煤在达到较高的成熟阶段时其生烃能力不可低估。

表 1 煤样基本有机地化特征数据表

Table 1 Basic organic geochemistry data of coal sample

TOC %	R ₀ %	Tmax /°C	HI/mg/g. TOC	OI/(mg/g. TOC)
45.0	0.87	438	242.3	46.1
H/C(原子比)	O/C(原子比)	镜质组 %	壳质组 %	惰质组 %
0.81	0.12	85	10	5

模拟实验采用的温度为 300 °C、320 °C、340 °C、360 °C 共 4 个点,各温度点模拟时间均为 72 小时。对气、液态产物分别进行收集计量,对气态产物做气相色谱和碳同位素分析。据气相色谱确定的气态产物组成结合实验室温、压条件及气态产物产率可计算气态产物的质量产率(图 1)。

2 结果与讨论

2.1 产物的产率特征

图 1 表示了成熟煤在加水热模拟中液态产物与气态产物总产率随模拟温度变化的关系,可见,该模

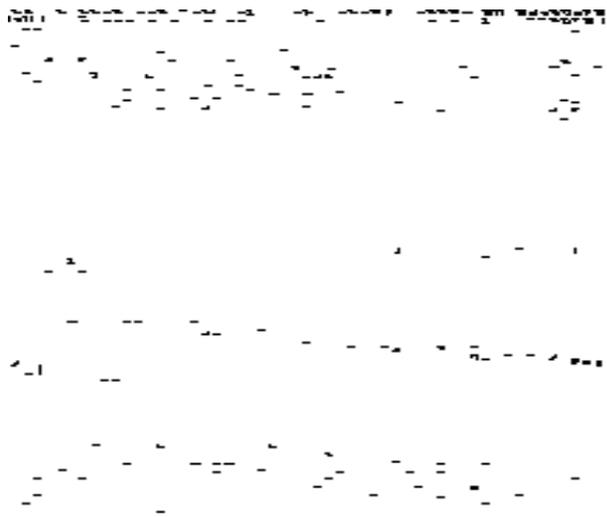


图 1 腐殖煤气、液态产物累积产率随模拟温度变化图

Fig. 1 Relationship between temperature and accumulation yield of gaseous and liquid product pyrolyzed by humic coal

拟结果基本反映了腐殖在大量生烃阶段的演化特征。在主要生烃阶段仍以液态油的生成为主, 300°C 时液态产物产率为 75.7 mg/g. TOC, 后随模拟温度升高到 340°C 时达到液态产物产率高峰 158.3 mg/g. TOC, 到 360°C 时降为 122.4 mg/g. TOC, 此时干酪根的 R_0 为 1.66%, 可见, 已进入高成熟阶段, 但仍有大量液态烃存在, 这些液态烃在进一步演化中将成为天然气的良好母源。

气态烃总产率在开始阶段增加较慢, 随温度升高其产率增加愈来愈快 (表 2), 由 300~320°C, 其产率由 7.145 mg/g. TOC 增至 17.153 mg/g. TOC, 增加了约 10 mg/g. TOC; 由 320~340°C, 则增加了约 12.6 mg/g. TOC。在生油高峰之后迅速增加, 由 340°C 时的 29.762 mg/g. TOC 增至 360°C 时的 70.552 mg/g. TOC, 增加了近 41 mg/g. TOC。可见, 气态烃的产生主要在生油高峰以后, 残留液态烃进一步裂解为之重要来源。气油比随模拟温度的变化 (图 5) 也很好表现了这种规律。大量非烃主要在演化初期就已产生, 之后生成的较少, 300°C 时其产率为 33.09 mg/g. TOC, 360°C 时仅为 39.56 mg/g. TOC, 可见增加得很少 (图 1)。

通过上述产物产率模拟结果结合大量煤成烃的研究, 煤作为一种有机质丰富的可燃有机岩, 其对液态产物的吸附性相当强。煤是一种多孔介质, 其孔体

积分布大多都在 $0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上, 煤化程度不高时, 其孔体积多在 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上。若以 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔体积来看, 假定煤成油的密度取 $0.83 \text{ g}/\text{cm}^3$, 则 1 g 煤中的孔隙全为油占据所需油量约 0.083 g, 相当于 83000×10^{-6} 。再假定其中部分油已运移出去了, 则其中所含的液态油仍是十分可观的, 这可从大量资料得以证实^[1, 2, 5, 6]。这些大量残留的可溶有机质在更高的演化阶段将成为以甲烷为主的煤成天然气的重要母源。目前世界上已发现的许多大型、特大型天然气田都是以煤系作为主要源岩的^[4, 6]。我国 80 年代末发现的陆上最大的气田鄂尔多斯气田的天然气也部分来源于石炭—二叠系煤系地层。

2.2 气态产物组成及其演化特征

据气相色谱分析结果确定了各组分的体积百分含量组成 (表 2)。气态产物主要由烃类和非烃类组成, 非烃气体主要为氢气 (H_2)、氮气 (N_2)、二氧化碳 (CO_2)、氧气 (O_2) 及少量一氧化碳 (CO); 烃类气体主要由甲烷 (CH_4)、乙烷 (C_2H_6)、丙烷 (C_3H_8) 及少量 C_4 烃类, 此外还有微量烯烃。

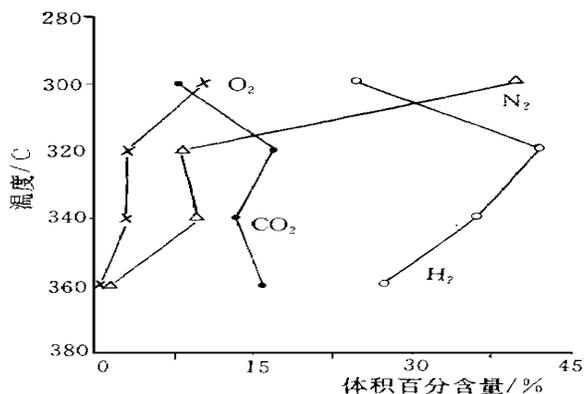


图 2 非烃气含量与模拟温度关系图

Fig. 2 Relationship between temperature and gaseous nonhydrocarbon content

2.2.1 非烃气体 (图 2)

非烃气中 N_2 和 O_2 含量随模拟温度升高而降低, 迅速降低的阶段在 300~320°C 之间, 为液态产物开始大量生成的阶段。 N_2/O_2 的值基本在 2.27~3.25 之间, 而空气中 N_2/O_2 的值在 3.71 左右, 可以说明 N_2 和 O_2 并非为空气来源, 确实是由煤在热降解过程中生成的。 H_2 含量的变化与液态产物的演化有一定关系, 在大量生油之前和生油高峰之后, 含量相对较低, 而在大量生油阶段含量较高, 反映了其成因与液态烃的生成有关。非烃中 CO_2 含量在各温度

点均低于 H_2 , 变化于 8.49%~17.6% 之间, 与其它泥岩、油页岩和碳酸盐岩及未成熟煤的热模拟结果相比明显偏低^[8,9,10], 上述各类岩石的热模拟气中 CO_2 含量一般都在 20% 以上, 碳酸盐岩多在 50% 以上^[10]。可见, 腐殖煤生成的非烃中 CO_2 含量较低, 而 H_2 含量较高, 初始阶段有一定含量的 N_2 和 O_2 , 之后相对含量迅速降低。整个热模拟过程中仅含微量或极少量的 CO 。低含量的 CO 与自然界产出的天然气相比是一致的, 而 H_2 含量却与实际情况明显不符。一种解释是热模拟温度高, 并且时间比较短, 不利于 H_2 与不饱和烃的加成反应的进行, 造成 H_2 含量高; 另一种解释是自然界煤也可能生成一定量的氢气, 但由于 H_2 分子量小、分子直径也小, 更易迁移和散失, 因而自然界天然气中 H_2 含量甚微。

2.2.2 烃类气体含量及其演化特征

烃类气体中甲烷含量明显高于其它类组分(表 2 图 3), 并且随模拟温度升高而不断增加, 由 300℃ 的 9.59% 增至 360℃ 的 35.01%, C_2 以上的烃类也随模拟温度升高而增加, 但增加幅度小。在相同模拟温度点, 随分子量增加而含量下降, 戊烷的含量已很低, 从 0.33%~0.9%。相同碳数的烷烃和烯烃相比, 后者含量低得多, 即加水热模拟烃气中主要以饱和烃为主。

总之从烷烃气的含量来看, 甲烷含量很高, 其它泥岩、碳酸盐岩和未低熟煤样的在水的临界温度以下的加水热模拟气中甲烷含量均未达到如此高值^[8,10], 这可能是腐殖煤的成气特征之一。

烃类气体中异构烷烃与正构烷烃之比随模拟温度的变化基本反映了烃类演化过程中的热解动力学

特征。由图 4 可见, iC_4/nC_4 和 iC_5/nC_5 基本随模拟

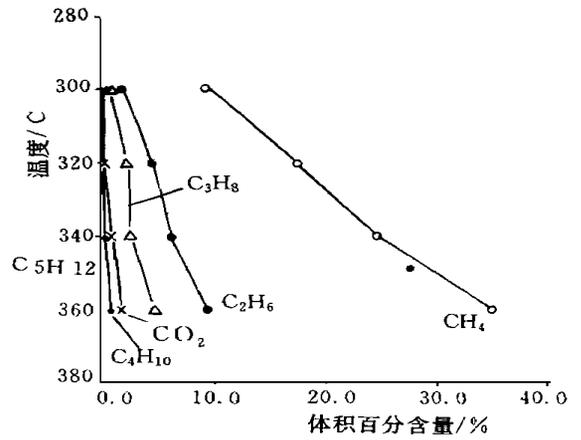


图 3 烃类组分含量与随模拟温度变化图

Fig. 3 Relationship between temperature and gaseous hydrocarbon content

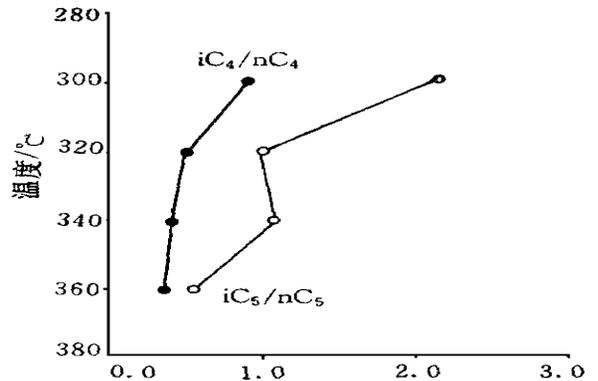


图 4 异构正构烃随模拟温度变化图

Fig. 4 Relationship between temperature and ratio of iso- to normal hydrocarbon content

表 2 热模拟气各组分体积百分含量组成数据表

Table 2 Volume percent content of components of pyrolyzed gas

温度 / $^{\circ}C$	R_0 /%	H_2	O_2	N_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8		
300	1.07	25.22	10.9	40.49		8.49	9.59	2.07	0.13	1.1		
320	1.28	42.47	3.31	8.59		17.6	17.64	4.63	0.09	2.44		
340	1.36	36.3	3.26	9.8	0.12	13.45	24.74	6.28	0.06	2.7		
360	1.66	27.31	0.46	1.44	0.23	15.83	35.01	9.4	0.15	4.72		
温度 / $^{\circ}C$	C_3H_6	C_4H_{10}	C_4H_8	C_5H_{12}	C_5	C^*	$\delta^{13}C_1$ /‰	$\delta^{13}C_2$ /‰	$\delta^{13}C_3$ /‰	$\delta^{13}C_{CO_2}$ /‰	液态烃 (mg/g)	气态烃 I (mg/g)
300	0.15	0.5	0.11	0.35	0.9	0.39	-	-	-	-	75.7	7.145
320	0.21	0.14	0.28	0.37	1.09	0.58	-41.3	-29.1	-28	-17.0	130.8	17.153
340	0.12	1.01	0.22	0.46	1.48	0.42	-38.7	-28.6	-27.5	-17.9	158.3	29.762
360	0.15	1.76	0.07	0.91	2.55	0.37	-35.2	-26.5	-26.6	-20.8	122.4	70.552

温度升高而降低,前者由 0.92~0.35,后者由 2.18~0.54,开始阶段降低幅度较大,到了大量生油阶段降低幅度起着抑制作用,甚至由于热作用使得其支链断裂而趋于生成碳数更低的正构烷烃

在整个模拟过程中,烷烃气干燥系数 (C/nC_{1-5}) 的变化不大,基本在 0.46~0.52 之间(图 5),在大量生烃阶段有所降低,反映了该阶段是 C_2 烷烃气体生成作用有所加强,也反映了现模拟条件下煤的成熟程度还不是很高,处于成熟阶段后期—高成熟阶段早期

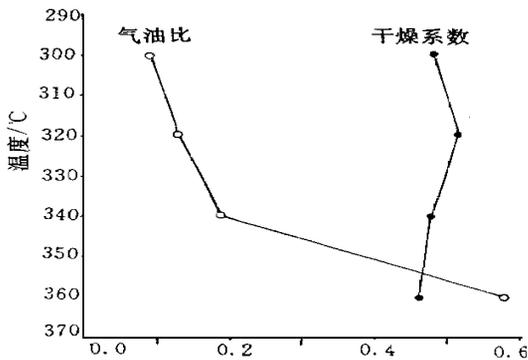


图 5 气油比和气态烃干燥系数随模拟温度变化图

Fig. 5 Variation of ratio of gas to oil and dry coefficient with temperature

2.3 气态产物碳同位素特征

图 6 描述了烃类组分和非烃 CO_2 气的碳同位素值随模拟温度的变化情况。可见,烃类组分碳同位素值随模拟温度增加而不断变重, CO_2 的碳同位素值则随模拟温度增加而不断变轻。烃类中甲烷的碳同位素值 (W^3C) 最轻,比乙烷和丙烷的碳同位素值低得多,在 320 °C 时为 -41.3% , 340 °C 为 -38.7% , 360 °C 时为 -35.2% , 与典型的煤成气相比该值较低,但与澳大利亚库珀盆地二叠系煤成气的特征较为接近,与我国部分地区的煤成气特征也较为相似^[4]。乙烷和丙烷的同位素值较为接近,随模拟温度升高,乙烷的碳同位素值 (W^3C_2) 由 -29.1% ~ -28.6% ~ -26.5% 变化,丙烷的碳同位素值 (W^3C_3) 由 -28.0% ~ -27.5% ~ -26.6% 变化,与典型的煤成气相比也显示较低值特征。乙烷与甲烷的碳同位素值之差明显高于丙烷与乙烷的碳同位素值之差,前者差值在 320 °C、340 °C、360 °C 时分别为 12.3% 、 10.1% 、 8.6% ,而后的相应值分别为 1.1% 、 1.2% 、 -0.1% 。在 360 °C 时丙烷与乙烷的碳同位素值发生了翻转,这种现象在某些有机成因天

然气中是存在的

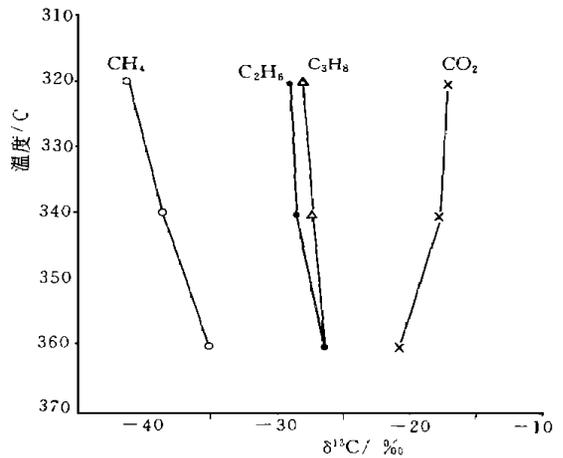


图 6 气体产物碳同位素值随模拟温度变化图

Fig. 6 Variation of $\delta^{13}C$ of gaseous hydrocarbon with temperature

随模拟温度由 320 °C 升高至 360 °C, CO_2 的碳同位素值 ($\delta^{13}C_{CO_2}$) 相应地由 -17.0% ~ 17.9% ~ -20.8% 变化,即逐渐变轻,与烃类气体的碳同位素值变化相反,它们之间的差值愈来愈小,即烃类的 CO_2 的碳同位素值向趋同的方向演化

3 结论

该腐殖煤在大量生烃阶段仍以油的生成为主,生成的气态烃相对较少。在生油高峰之后由于液态产物的热裂解才使得气态烃的生成量迅速增加。气态烃中以甲烷为主,其次为乙烷和丙烷, C_4 以上的烃类较少;非烃主要形成于演化的早期阶段,之后产生的较少,非烃中 CO_2 含量较低, H_2 含量较高并与液态烃的生成有关。丁烷中的 iC_4 含量高于 nC_4 ,戊烷中在生油高峰之前 iC_5 含量高于 nC_5 ,之后则 nC_5 含量高于 iC_5 。气态烃碳同位素值随模拟温度升高而增加, CO_2 的碳同位素值随模拟温度升高而降低。甲烷的碳同位素值明显低于乙烷和丙烷的碳同位素值,乙烷和丙烷的碳同位素值接近

参 考 文 献

- 1 傅家谟,刘德汉,盛国英主编.煤成烃地球化学.北京:科学出版社,1990.8~35
- 2 黄第藩,秦匡宗,王铁冠等著.煤成油的形成和成烃机理.北京:石油工业出版社,1995.83~90
- 3 煤成烃地质委员会主编.煤成烃地质研究.北京:石油工业出版社,1987.106~181

(Continued on page 41)

- land, UK). *Marine and Petroleum Geology*, 1995, 11(5): 528~543
- 4 Croos T A, Baker M R, *et al.* Application of high-resolution sequence stratigraphy to reservoir analysis. *Eschard. Remi. Dolgez. Brigitte*, 1994, 11~ 33
- 5 Dalrymple R W, Zaitlin B A. High-resolution sequence stratigraphy of a complex, incised valley succession, Cobequid Bay-Salmon River estuary, Bay of Fundy, Canada. *Sedimentology*, 1995, 41(6): 1069~ 1091
- 6 Dreyer T, Falt L M. Facies analysis and high-resolution sequence stratigraphy of the low Eocene shallow marine Ametlla Formation, Spanish Pyreness. *Sedimentology*, 1993, 40(4): 696
- 7 Eschard R, Tveiten B, *et al.* High-resolution sequence stratigraphy and reservoir prediction of the Brent Group using an outcrop analogue. *Eschard. Remi. Dolgez. Brigitte*, 1994, 35~ 52
- 8 Hernandez M F, Somoza J L, *et al.* Later Pleistocene-Holocene sediments on the Spanish continental shelves: model for very high-resolution sequence stratigraphy. *Marine Geology*, 1994, 120(3- 4): 129~ 174
- 9 Kosters E C, Suter J R, Penland S. High-resolution sequence stratigraphy; Mississippi delta plain abstracts of 13th International Sedimentological Congress, 1990. 282
- 10 O'Byrne C J, Flint S. High-resolution sequence stratigraphy of Cretaceous shallow marine sandstones, Book Cliff outcrop, Utah, USA; application to reservoir modelling. *First-Break*, 1994, 11(10): 445~ 459
- 11 Posamentier H W, Weimer L. Siliclastic sequence stratigraphy and petroleum geology; where to from here? *AAPG Bulletin*, 1993, 77(5): 731~ 742
- 12 Van Wagoner J L, Michum R M, *et al.* Siliclastic sequence stratigraphy in well logs, cores, and outcrops: concepts for high-resolution correlation of time and facies. *AAPG method in exploration series*, 1990. 7
- 13 Walther J. *Einleitung in die geology als historische wissenschaft*. Verlag von Gustav Fischer, Jena, 1983, 3 1055
- 14 Weimer P, Bowen D W. Application of Siliclastic sequence stratigraphy to exploration and production; successes, failures, and future directions. *AAPG annual convention*, 1992. 139

(Continued from page 33)

- 4 戴金星,戚厚发,郝石生编著. *天然气地质学概论*. 北京:石油工业出版社, 1989. 55~ 71
- 5 程克明主编. *吐哈盆地油气生成*. 北京:石油工业出版社, 1994. 5~ 35
- 6 黄第藩,华阿新,王铁冠等著译. *煤成油地球化学进展*. 北京:石油工业出版社, 1992. 364~ 380
- 7 戴金星,戚厚发,宋岩. 鉴别煤成气和油型气若干指标的初步探讨. *石油学报*, 1985, 6(2): 31~ 38
- 8 石卫,郭少辉,秦匡宗. 烃源岩在水介质下热压模拟的初步研究. *第五届全国有机地球化学会议论文集*. 南京:江苏科学出版社, 1994. 381~ 386
- 9 高岗,刚文哲,郝石生等. 成熟腐殖煤热解液态烃演化及运移效应. *石油勘探与开发*, 1995, 22(4): 28~ 31
- 10 郝石生,高岗,王飞宇等著. *高过成熟海相烃源岩*. 北京:石油工业出版社, 1996. 16~ 23

The Evolution Characteristics of Gaseous Products of Humic Coal and It's Geological Significance

Gao Gang¹ Gang Wenzhe¹ Hao Shisheng¹ Chang Liang²

¹(Petroleum University, Beijing 100083)

²(Exploration and development research institute of Huabei petroleum Administration Bureau, Renqiu, Hebei 062552)

Abstract

In this paper, the evolution characteristics of gaseous products of humic coal by hydrous pyrolysis and it's geological significance are discussed. Mature humic coal has still large hydrocarbon potential, in main stage of hydrocarbon generation, and it mainly generates oil and a little gaseous hydrocarbon. After oil generation peak, the amount of gaseous hydrocarbons begins increasing rapidly because of splitting of liquid products. In geological condition, there are enormous soluble organic matter in coal. They are main source rocks of coal type gas in high evolution stage. Methane is predominant component of gaseous hydrocarbons. Gaseous non-hydrocarbons are generated in the early stage and in them, dioxide carbon is chief.

Key Words humic coal gaseous product evolution characteristics