

文章编号: 1000-0550(2006)04-0585-05

腐殖煤干酪根裂解气主生气成熟度上限探讨^①

胡国艺¹ 魏志平¹ 肖芝华² 李志生¹ 李 剑¹ 王春怡¹

(1 中国石油勘探开发研究院廊坊分院 河北廊坊 065007; 2 中国矿业大学资源与安全工程学院 北京 100083)

摘 要 烃源岩主生气成熟度上限的确定对含气盆地天然气资源量评价和主生气阶段的确定具有重要的意义。对不同成熟度的 15 个腐殖煤样开展了生气热解实验和氢、碳、氧元素含量测定, 生气热解实验是在 800℃ 高温下进行, 结果表明低成熟度煤总产气率最高, 随着成熟度的增加, 产气率逐渐降低, 在 R_o 为 0.6% ~ 2.3% 范围内的煤产气率降低幅度很大, 从 $61\text{m}^3/\text{吨} \cdot \text{TOC}$ 降到 $11\text{m}^3/\text{吨} \cdot \text{TOC}$, 在 R_o 达到 2.3% 之后煤产气率很低, 随着成熟度的增加, 产气率缓慢降低。不同成熟度煤的 H/C 值也呈现相似的变化规律, 在 $R_o < 2.3\%$ 的煤中, H/C 值随成熟度的增加快速降低, 在此之后, H/C 值缓慢降低, 因此, 认为 $R_o = 2.3\%$ 为腐殖煤的干酪根裂解气主生气成熟度上限。

关键词 腐殖煤 产气率 元素比 成熟度上限

第一作者简介 胡国艺 男 1968 年出生 高级工程师 博士 天然气地质

中图分类号 P593 TE122.1 **文献标识码** A

1 前言

煤是天然气生成重要母质组成之一^[1~3]。煤成气的生成贯穿于成煤作用的整个过程, 确定不同演化阶段煤产气率和生气成熟度, 对含煤盆地天然气资源评价和天然气生成期及生气高峰期的研究非常重要。

由于采样过程中气体散失或在地质条件下天然气运移等诸多因素的影响, 准确界定天然气的气体生成演化模式、生气量以及成熟度上限值非常困难, 不同学者对天然气生成的主生气阶段有不同的认识。戴金星等^[4]认为煤在贫煤阶段 ($1.9\% < R_o < 2.5\%$) 的生气量达到最高, 张有生等^[5]采用生气动力学方法确定煤生气“死亡线”在 $R_o = 3.5\%$ 左右, 谢增业等^[6]通过对不同类型气源岩全岩热模拟实验, 不同类型气源岩的主生气阶段和生气“死亡线”存在差异, 其中煤大量生气阶段对应的 R_o 值为 $1.3\% \sim 1.9\%$, 生气“死亡线”对应的 R_o 值为 3.0% , 赵文智等^[7]根据生气动力学提出 III 型干酪根主生气期对应的 R_o 值为 $0.7 \sim 2.0\%$ 。

采用低成熟烃源岩热解实验方法由于是在很短的时间内完成有机质的生烃过程, 高温造成的 R_o 值变化与漫长的地质历史时期沉降深埋条件下形成的 R_o 值不能简单地等同对比, 采用这种方法确定主生气成熟度上限值关键问题是 R_o 值的确定, 尽管目前通

过生气动力学方法可以将热解实验得到的 R_o 值换算到地质条件下的 R_o 值变化^[8], 但是, 由于在转化时存在一些不确定参数, 准确界定地质条件下的有机质 R_o 值仍然存在很大的难度, 因此, 通过这种方法在界定天然气主生气成熟度上限时存在一些客观上难以避免的影响因素。

天然气生成母质多种多样, 腐殖煤是一种重要的生气母质, 在我国广泛分布, 天然气生成过程主要有干酪根和原油裂解两种^[9], 本文主要针对腐殖煤(干酪根)的主生气成熟度上限开展了一些研究, 研究方法主要是对取自不同成熟度的腐殖煤进行高温热解实验测定产气率和 H、C、O 等元素含量的测定, 通过建立不同成熟度煤产气率、H/C 值与其成熟度之间的变化关系, 确定腐殖煤的主生气成熟度上限。

2 实验样品及实验条件

2.1 实验样品

15 个煤样主要分布在塔里木、鄂尔多斯和沁水等盆地, 煤显微组分组成以镜质组为主, 相对含量高于 90%。各样品的基本地球化学参数如表 1 所示。从表中可以看出, 供本次研究的实验样品成熟度 R_o 值分布在 $0.60\% \sim 3.66\%$ 之间, 有机碳分布在 $45.08\% \sim 83.40\%$ 之间, 氯仿沥青“A”分布在 $0.0073\% \sim 0.6657\%$ 之间。

① 国家 973 天然气项目 (2001CB209102) 资助。

收稿日期: 2005-12-05; 收修改稿日期: 2006-12-26

表 1 不同成熟度煤样基本参数分布

Table 1 Basic parameters of coal samples with different maturity

井号	井段 /m 或层位	R_o /%	有机碳 /%	沥青 "A" /%
魏城	T ₃	2.02	75.22	0.0073
南江	P ₂	2.34	45.08	0.0040
晋试 6	P	3.39	64.35	0.0217
晋试 2	P	2.74	66.15	0.0083
晋试 4	P	3.66	63.15	0.0150
榆 12	1880.0	1.29	76.73	0.0528
神 7	2079.2	1.718	3.40	0.0257
盟 4	2940.4	1.017	8.13	0.0412
召 2	3048.2	1.445	4.55	0.0344
神 4	2313.4	1.116	7.68	0.0133
苏 2	3537.8	1.677	4.91	0.0233
依南 2	4276	0.88	70.29	0.5633
龙口 1	3145.9	0.656	0.34	0.6657
依西 1	2904.3	0.80	65.54	0.1050
华英参 1	3078.6	0.6	67.10	0.2250
依深 4	3360.0	0.95	69.25	0.0980

2.2 实验条件

应用高温热解色谱法进行不同成熟度系列的煤产气率热解实验,高温热解器为澳大利亚 SGE 公司生产的,SGE 热解器(其热解装置可在 900°C 以下各温度点长时间恒温工作)通过接口与 HP5890A 气相色谱仪相连,美国惠普公司 HP5890A 型气相色谱仪及微机数据系统组装一套热模拟分析仪(PY-GC)。岩石样品人工粉碎,过筛,取 20 目(0.9 mm)~60 目(0.28 mm)的颗粒,在加热前,用三氯甲烷进行索氏抽提 24 小时,得到氯仿沥青 "A",剩余煤样烘干,装入 SGE 高温热解器的不锈钢样品管中,进样量 0.5 g 左右,样品在氦气流中从室温加热到 300°C,去除岩石吸附的残余气,根据李剑等^[10]对不同类型烃源岩热解的实验结果,800°C 高温热解烃源岩大量生气基本结束,为了研究不同成熟度煤的总生气量,加热温度设定为 800°C。烃类组份在氦气吹扫下进入液氮冷阱中,达到预定 30 分钟后,热解器温度迅速降至室温。撤去冷阱,烃类进入填充柱中进行 C₁~C₅ 气态烃组分的定量分析,计算机采集和处理分析数据,确定产气率。

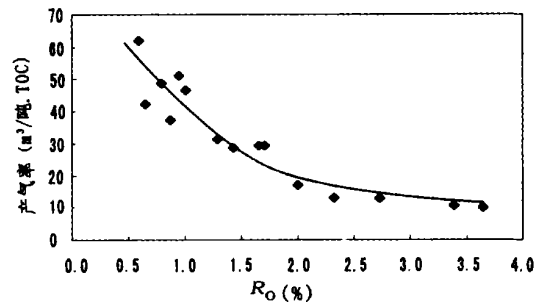
元素分析是从意大利引进的元素分析仪 1108 上进行,共测定了 C、H、O 等元素百分含量。

3 结果与讨论

3.1 不同成熟度煤总产气率变化特征

烃源岩主生气阶段的确定,大多数是通过对低成熟样品开展热解实验,但是利用这种方法确定主生气

成熟度上限值时,最关键的环节是如何确定不同热解实验温度对应的成熟度 R_o 值,为了解决这个问题,对选自不同成熟度系列的煤样开展热解实验,求取不同成熟度的煤样总产气率。为了避免煤中吸附烃对主生气成熟度上限值确定的影响,对各煤样进行了氯仿沥青 "A" 抽提,并加热 300°C 除去吸附气。经处理的样品不论成熟度高低均加热到 800°C 求取总产气率,结果如图 1 所示。从图中可以看出,随着煤样的成熟度增加,产气率逐渐降低,在 R_o 小于 1.6% 样品中产气率比较高,一般大于 30 m³/吨·TOC,而在 R_o 值大于 2.3% 的煤样产气率较低,而且变化不大,为 11 m³/吨·TOC,事实上,虽然加热温度足够高,但是可能由于加热时间短,速率过快,在 R_o 值大于 2.3% 之后仍然还有一部分甲烷生成,但是相对于总生气量来说,所占的比例很低。

图 1 不同成熟度煤总产气率与成熟度 R_o 值的关系Fig 1 Relationship between R_o and total gas yielding rate from coal samples with different maturity

3.2 不同成熟度煤的元素分布特征

元素组成是反映煤的有机组成和结构的最基本指标。由泥炭至无烟煤阶段,有机质演化实际上是脱氧去氢富集碳的芳核缩合过程,在此过程中伴随有大量煤成气的生成。在有机质元素组成上表现出很大的变化,在泥炭—褐煤阶段, H/C 和 O/C 值较高,长烟煤—焦煤阶段 H/C 和 O/C 值快速降低,在过成熟阶段有机质中的氢元素含量非常低。

煤中氢含量并不高,氢元素占煤有机质重量百分率只有 4%~6%,在无烟煤阶段低至 1%~4%^[11],但是,由于氢原子量为最小,仅为碳原子的 1/12,煤中氢原子数不比碳原子数少,图 2 和图 3 为不同成熟度煤中氢含量和 H/C 值的变化,从图中可以看出,在成熟度较低时氢含量和 H/C 值较高,在 $R_o=0.5\%$ 时,氢含量可达 5%,H/C 可达 0.9,在此之后,随着成熟度的增加 H/C 快速降低,在 $R_o=2.3\%$ 之后,氢含

量和 H/C 达到最低, 氢含量一般小于 2.5%, H/C 值小于 0.4, 在此之后, 氢含量和 H/C 值基本保持稳定不变。氧也是组成煤有机质的一个重要元素, 煤中氧的含量变化很大, 它随着煤化程度增高而减少, 从图 3 中 O/C 值的变化也基本遵循这一变化规律, 随着成熟度的增加逐渐降低, 在 $R_o = 1.0\%$ 之前, O/C 值快速降低, 在 $R_o = 1.8\%$ 时, 该项比值达到最小, 在此之后, 基本保持不变 (图 4)。

H/C 和 O/C 值变化来看都具有随着成熟度增加逐渐降低的趋势, 并且在达到一定的成熟度后基本保持稳定不变, 但是达到稳定不变各项指标的成熟度值是有差别的, O/C 值在 $R_o = 1.8\%$ 之后基本不变, 而 H/C 值是在 $R_o = 2.3\%$ 之后才基本保持不变, 导致这种结果的原因可能主要与煤有机质组成和成烃机制有很大的联系。煤的基本结构单元主要是带有短侧链和杂原子官能团如羧基 ($-COOH$)、羟基 ($-OH$)、甲氧基 ($-OCH_3$) 的缩合芳香核体系, 侧链基团与稠环芳核之间的结合力相对较弱, 在煤化作用的进程中, 杂原子官能团和烃类侧链不断减少, 断裂下来的官能团和侧链形成烃类及 CO_2 、 H_2O 等。在成熟阶段 ($0.5\% < R_o < 1.7\%$), 特别是在成熟阶段的初期 ($R_o < 1.0\%$), 由于杂原子的官能团活化能很低, O/C 值迅速降低, 在此之后 O/C 值仍有减少, 但较初期缓慢得多, 而 H/C 值一直下降很快, 在过成熟阶段 ($R_o > 1.7\%$), 氢、氧元素含量也都很低, H/C 值仍有降低, 但 O/C 值降低不明显, 说明煤芳核结构上的侧链及官能团在成熟阶段已大部分脱落, 降解下的分子越来越小, 至过成熟阶段, 断裂下来的主要是甲烷, 因此, H/C 仍然减少, 而 O/C 值保持很低^[4]。

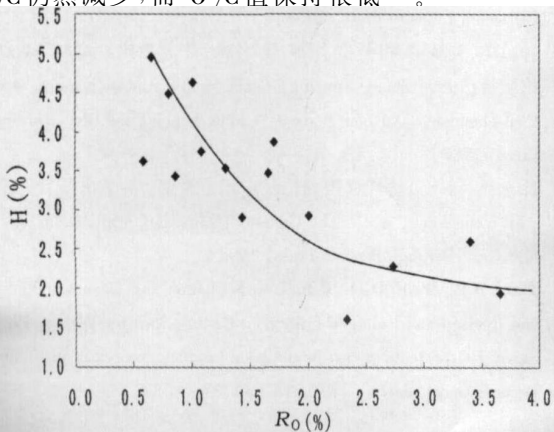


图 2 不同成熟度煤的氢含量与成熟度 R_o 值的关系

Fig 2 Relationship between the R_o and H content of

coal samples with different maturity

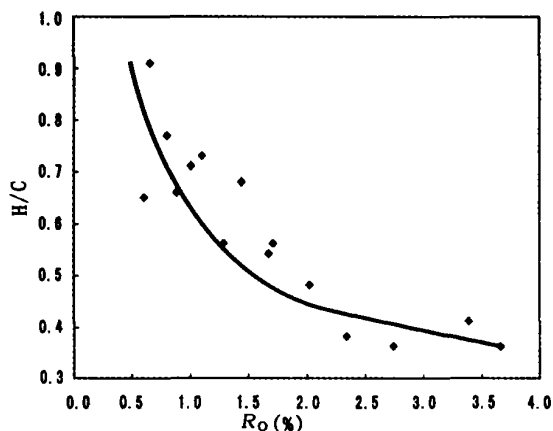


图 3 不同成熟度煤的 H/C 值与成熟度 R_o 值的关系

Fig 3 Relationship between R_o and H/C value of coal samples with different maturity

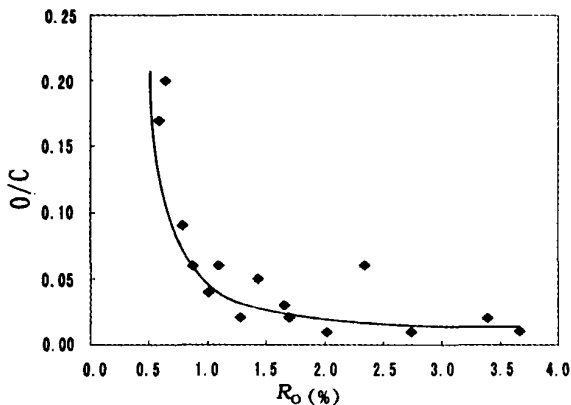


图 4 不同成熟度煤 O/C 与成熟度 R_o 值的关系

Fig 4 Relationship between R_o and O/C value of coal samples with different maturity

3.3 腐殖煤主生气成熟度上限值的确定

天然气的生成具有多阶连续的特征^[12], 随着热演化程度的增高, 有机质就不断地有烃类生成, 直到石墨化阶段, 但是从有机质生烃反应活化能和反应频率分布来看, 在有机质经历大量生气之后, 生气量逐渐降低, 到了一定阶段, 即使生气反应持续进行, 但是生气量非常低, 而且在一定成熟度范围内生气量保持近似的不变, 如图 1 所示, 在 R_o 等于 2.3% 的煤样最终生气量几乎保持不变, 而且这段累计生气量很低, 只占低熟煤样生气量的 18%, 因此, 对于热成因气来说应存在主生气成熟度上限。

腐殖煤随着热演化程度的增加, H/C 原子比不断降低, 下降最快的阶段在镜质组反射率 0.5% ~

2.3%之间,这一演化阶段可能是有机质主要生气阶段。镜质组反射率大于 2.3%以后, H/C 原子比已经很低,差别已经不甚明显,氢元素是烃类生成的一个重要影响因素,从氢源分析,在 R_o 大于 2.3%之后,煤中氢元素含量很低,推测生气量也会降低。

因此,通过这两种方法初步认为腐殖煤干酪根裂解气主生气成熟度上限值为 2.3%左右。

主生气成熟度上限值的确定是个非常困难的问题,本文对有机质组成相对比较单一的腐殖煤开展了干酪根裂解气的主生气成熟度上限的探讨,由于受有机质类型^[13]、烃源岩岩性、催化作用^[14]和压力等多种因素的影响,将 $R_o=2.3%$ 作为腐殖煤主生气成熟度上限值的认识仅供参考应用。

4 结论

通过对 15 个不同成熟度系列腐殖煤样生气高温热解实验和氢、碳、氧元素含量测定等,得出如下结论:

(1)对不同成熟度煤样热模拟产气率测定结果表明,随着煤样的成熟度增加,产气率逐渐降低,在 R_o 小于 1.6%样品中产气率比较高,一般大于 $30\text{m}^3/\text{吨}\cdot\text{TOC}$,而在 R_o 值大于 2.3%的煤样产气率较低,仅为 $11\text{m}^3/\text{吨}\cdot\text{TOC}$,占总产气率的 18%。

(2)在成熟度较低时氢含量和 H/C 值较高,在 $R_o=0.5%$ 时,氢含量可达 5%, H/C 可达 0.9,随着成熟度的增加 H/C 快速降低,在 $R_o=2.3%$ 之后,氢含量和 H/C 达到最低,氢含量一般小于 2.5%, H/C 值小于 0.4,在此之后,氢含量和 H/C 值基本保持稳定不变。

(3)通过综合分析,认为 $R_o=2.3%$ 为腐殖煤干酪根裂解气的主生气成熟度上限。

参考文献 (References)

- 戴金星,戚厚发. 关于煤系地层生成天然气得计算. 天然气工业, 1981, 18(3): 49~54 [Dai Jinxing Qi Houfa. Resource calculation of the gas generated from coalbeds. Nature Gas Industry, 1981, 18(3): 49~54]
- 戴金星. 世界聚煤气盆地梗概. 石油勘探与开发, 1982, 19(5): 77~78 [Dai Jinxing. The outlines of gas bearing coal basins in the world. Petroleum Exploration and Development, 1982, 19(5): 77~78]
- 戴金星. 中国煤成气研究二十年的重大进展. 石油勘探与开发, 1999, 26(3): 1~10 [Dai Jinxing. Significant advancement in the research on coal-formed gas in China. Petroleum Exploration and Development, 1999, 26(3): 1~10]
- 戴金星,戚厚发,王少昌,等. 我国煤系的气油地球化学特征、煤成气藏形成条件及资源评价. 北京:石油工业出版社, 2001 [Dai Jinxing Qi Houfa Wang Shaochang et al. The Gas/oil Geochemistry Characteristics and Accumulation Conditions of Our Country Coalbeds and Its Resource Evaluation. Beijing: Petroleum Industry Press, 2001]
- 张有生,秦勇,刘焕杰,等. 沉积有机质二次生烃热模拟实验研究. 地球化学, 2002, 31(3): 273~281 [Zhang Youshen Qin Yong Liu Huanjie et al. Investigation on the hydrocarbon regeneration from sedimentary organic matters by pyrolytic simulation. Geochemistry, 2002, 31(3): 273~281]
- 谢增业,蒋助生,张英,等. 全岩热模拟新方法及其在气源岩评价中的应用. 沉积学报, 2002, 20(3): 510~514 [Xie Zengye Jiang Zhusheng, Zhang Ying et al. Novel method of whole rock pyrolysis and application to the evaluation of source rock. Acta Sedimentologica Sinica, 2002, 20(3): 510~514]
- 赵文智,王兆云,张水昌,等. 有机质“接力成气”模式的提出及其在勘探中的意义. 石油勘探与开发, 2005, 32(2): 1~7 [Zhao Wenzhi Wang Zhaoyun Zhang Shuichang et al. Successive generation of natural gas from organic materials and its significance in future exploration. Petroleum Exploration and Development, 32(2): 1~7]
- Sweeney J J. Application of maturation indicators and oil reaction kinetics to put constraints on thermal history models for the Vinta basin, Utah, U. S. A. Organic Geochemistry, 1988, 13(1-3): 199~205
- 胡国艺,李志生,罗霞,等. 两种热模拟体系下有机质生气特征对比. 沉积学报, 2004, 22(4): 718~723 [Hu Guoyi Li Zhisheng Luo Xia et al. The comparison of gas generation potential and model between two different thermal simulation systems. Acta Sedimentologica Sinica, 2004, 22(4): 718~723]
- 李剑,胡国艺,谢增业,等. 中国大中型气田天然气成藏物理化学模拟研究. 北京:石油工业出版社, 2001 [Li Jian Hu Guoyi Xie Zengye et al. The Physical Chemistry Simulation Research of Gas Pool Forming in Large and Middle Scale Gasfields in China. Beijing: Petroleum Industry Press, 2001]
- 钟蕴英,关梦侯,崔开仁,等. 煤化学. 江苏徐州:中国矿业大学出版社, 1989 [Zhong Yuning Guan Menghou Cui Kairen et al. Coal Chemistry. Xuzhou Jiangsu: China Mineral Industry University Press, 1989]
- 徐永昌,等. 天然气成因理论及应用. 北京:科学出版社, 1994 [Xu Yongchang et al. The Genetic Theory and Applications of Nature Gas. Beijing: Science Press, 1994]
- Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence (Second Revised and Enlarged Edition). Berlin: Springer-Verlag, 1984
- Saxby J D. Effects of clay minerals on products from coal maturation. Organic Geochemistry, 1992, 18(3): 373~383

Discussion on the Maturity Threshold of Primary Kerogen for Cracking Gas Generation from Humic Coal

HU Guo-yi¹ WEI Zhi-ping¹ XIAO Zhi-hua² LI Zhi-sheng¹
LI JIAN¹ WANG Chun-yi¹

(1. Research Institute of Petroleum Exploration and Development(Langfang), PetroChina, Langfang Hebei 065007;

2. China University of Mining and Technology, Beijing 100083)

Abstract It is very significant to determine the maturation threshold of primary hydrocarbon generation of source rock for evaluating the resource quantity of natural gas in gas-bearing basin and determining the primary period of hydrocarbon generation. The authors have done some thermal simulating experiments (at 800°C) on fifteen humic coal samples with different maturity and measured the content of hydrogen, carbon and oxygen elements. The result indicates that total hydrocarbon generation of low maturation coal is high, the amount of the hydrocarbon generation reduce gradually with the increase of maturation, when the value of R_o is between 0.6% and 2.3%, the decreasing scope of hydrocarbon generation is very large, from 61 m³/t·TOC to 11m³/t·TOC. While the value of R_o reach 2.3%, the hydrocarbon generation is very low, it decrease slowly with the increase of maturation. At the same time we can see the similar variety rule about the value of H/C with different maturation, when the value of R_o is less than 2.3%, the value of H/C decrease fast with the increase of maturation, the value of H/C reduce slowly. So it can be considered that maturation threshold of kerogen cracking gas generation of humic coal is that the value of R_o equal to 2.3%.

Key words humic coal hydrocarbon generation, element ratio, maturation threshold