

不同煤级煤及其沥青质热解产物 组成的对比研究

蔡云开 张爱云

(中国地质大学,北京 100083)

作者采用热解色相色谱(PY-GC)分析,对鄂尔多斯盆地不同煤级煤(R_{max} 0.43~1.80%)及其沥青质热解产物组成进行了对比研究。研究表明,煤和煤沥青质的热解产物总体上基本相似,另外,由不同碳数区间的正构烷烃在不同热演化阶段的变化特征可知,煤沥青质在各演化阶段有不同的贡献。

关键词 煤及其沥青质 热解参数 成烃机理 鄂尔多斯

第一作者简介 蔡云开 男 29岁 副教授 有机地球化学

沥青质是煤中可溶有机质的主要组成部分,一般占50%以上。由于沥青质的结构复杂、分子量大,给研究工作带来了困难,随着新的分析技术特别是PY-GC分析的出现,沥青质的结构特征及其地球化学意义逐渐被予重视。Rubinstein等(1979)首先把普鲁德霍湾石油里分离出来的沥青质热解产物与原油里天然成份作比较。Behar等(1984)热解了委内瑞拉各种原油的沥青质馏份,证实了热解得到的饱和烃与原油中的天然饱和烃相似。他们还对比了来自同一源岩(I、II、III型)的干酪根和沥青质的PY-GC图,发现干酪根和沥青质热产物之间有很大的相似性,可以进行油-源对比。但不同煤级煤及其沥青质热解产物的组成和演化特征如何,它们在煤生烃过程中扮演什么角色,是地球化学工作者们所关心的问题。

1 样品和实验

样品主要来自鄂尔多斯盆地的石炭—二叠纪煤系,反射率(R_{max})从0.43~1.80%,相当于褐煤-瘦煤阶段。同时选择了盆地外更高演化程度(贫煤-高级无烟煤)的煤样以作对比。在煤的有机显微组成中,镜质组为主要成分,一般为65~85%。

可溶有机质的抽提,取过100目筛孔,煤样用氯仿抽提96小时,然后将抽提物用正己烷两次沉淀获得较纯的沥青质。在热解分析前,将沥青质样品置于热解炉中,在温度300℃条件下,恒温3min,除去沥青质所吸附的烃,即沥青质的热提纯。

热解气相分析的实验条件和定性定量:进样温度300℃,恒温3min,升温速率28℃/min,升至550℃,恒温5min,冷热阱收集热解产物;柱箱初始温度30℃,终温340℃,升温速率3℃/min;分析柱为交联玻璃毛细开管柱,柱流比1:43,尾吹40ml/min。定性据GC-MS,

GC 保留指数,参照国内外鉴定分析进行,定量利用百分率法计算每个单体烃相对含量,即峰面积比。

2 结果与讨论

图1为不同煤级煤和沥青质热解气相色谱图,表1和图2列出煤和沥青质热产物相对组成的若干参数,可以看出不同煤级煤和沥青质热解产物的组成特征:

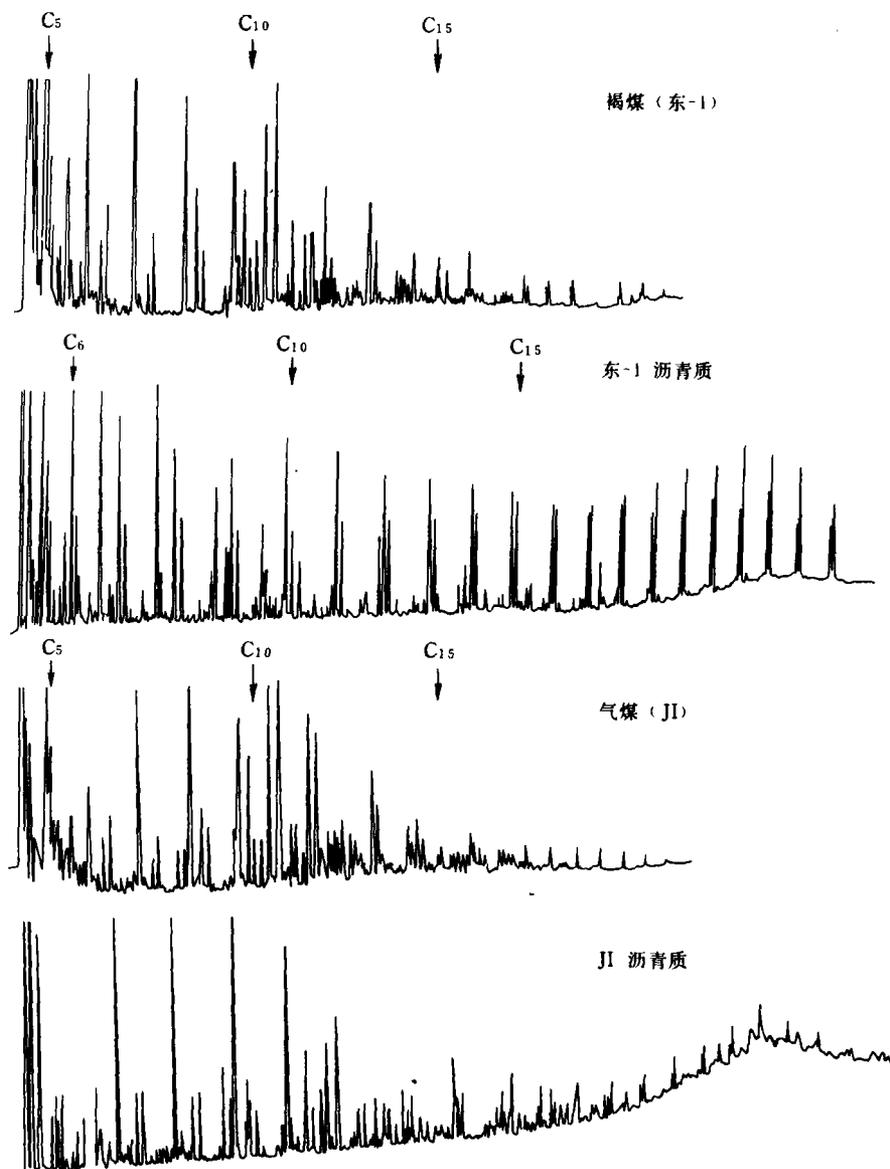


图1-1 不同煤级煤和沥青质的热解气相色谱图

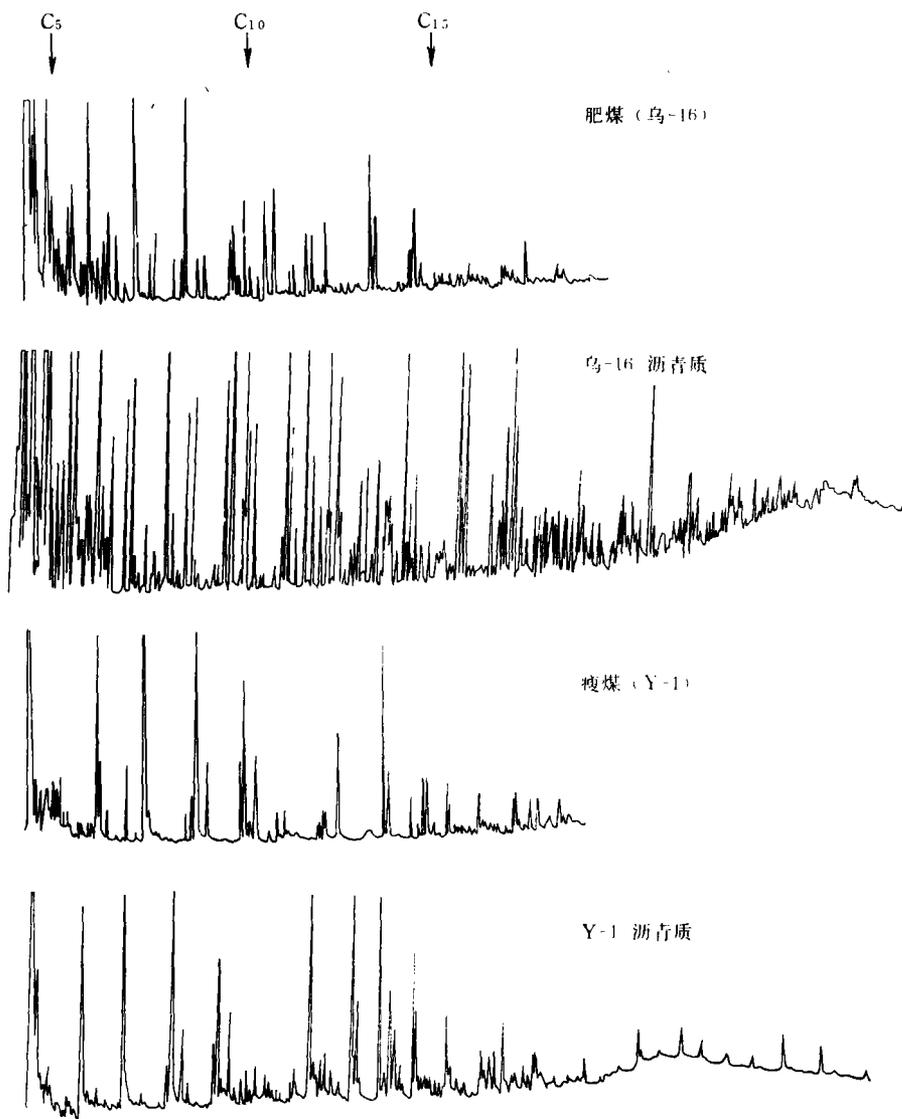


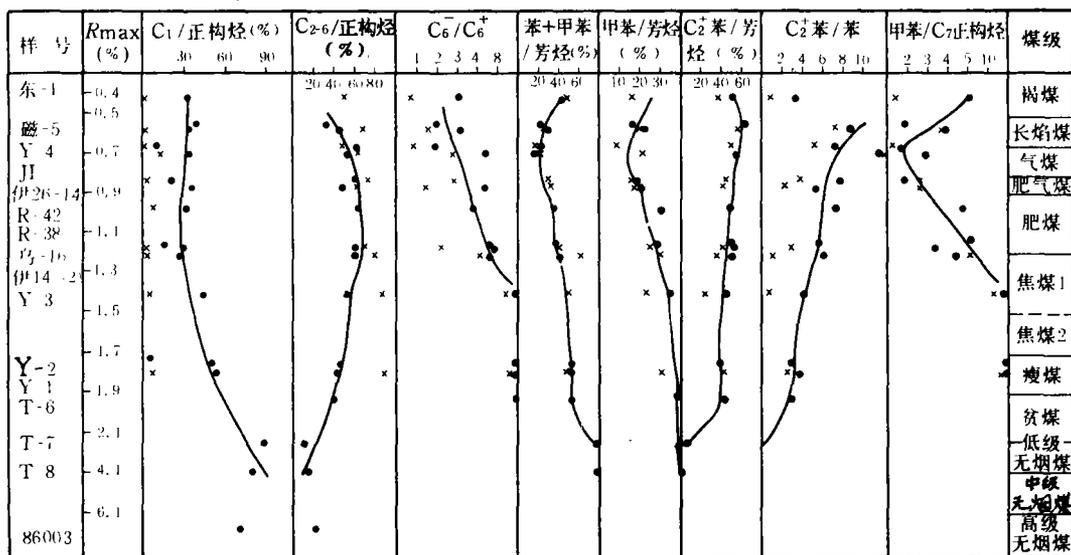
图 1-2 不同煤级煤和沥青质的热解气相色谱图

2.1 不同煤级煤热解产物的组成特征

(1) 由褐煤到高级无烟煤, 初次产出的甲烷, 占正烷构烃的百分比几乎都大于 20%, 在 R_{\max} 约为 1.30% 之前变化不大, 在此之后其百分含量迅速增加, 最高可达 89%; 类异戊间二烯烃、重烃 $C_2 \sim C_6$ 和 C_7^+ 烃的变化刚好相反, 在 1.30% 之后, 迅速降低, 这正是煤干酪根从热降解成烃到热裂解成烃的分界点, 即在分界点之前, 烃类主要来自官能团或烷基链从母核中脱落, 在分界点之后, 烃类主要来自长链烃或烷基链的裂解。

(2) $C_1 \sim C_5$ 正构烃/总正构烃比值大于 65%, 多数大于 75%, 最高到 100%, 反映了煤的

初次气态烃产率高的特点。 $C_6 \sim C_{11}$ 和 C_{11} 正构烃的含量,在褐煤-肥煤之间,一般占总烃的15%以上,在长焰煤-肥气煤阶段可达20%以上,表明煤在低-中成熟早期阶段可形成一定量的轻质油和凝析油,相当于油气兼生阶段。根据气油比指数 C_7^+/C_7^+ ,可初步估算,煤的产气量是产油量的2~8倍,而在 R_{max}^o 1.30%之后迅速提高到26倍以上,在 R_{max}^o 为1.30%~1.94%之间,重烃 $C_2 \sim C_6$ /总正构烃值仍可达40%以上。当 R_{max}^o 大于1.94~2.50%时, $C_2 \sim C_6$ /总正构烃值降至10%左右。这两个反射率区间相当于高成熟阶段或湿气阶段。 R_{max}^o 进一步增大至2.5%以后,煤成烃进入过成熟阶段或干气阶段。



注: ●为煤样; ×号为煤的沥青质

图2 不同煤级煤和沥青质的若干PY-GC成熟度参数图

(3) 甲苯/芳烃和 C_2^+ 苯/芳烃比值随煤化作用的增高,其演化轨迹相反。甲苯/芳烃在长焰煤-肥煤阶段较低,此后逐渐增大至 R_{max}^o 为1.80%,在 R_{max}^o 介于1.80~4.00之间时基本保持不变。 C_2^+ 苯主要由 $C_2 \sim C_6$ 苯组成,在低成熟阶段最高,可达60%,随后缓慢地降低至 R_{max}^o 1.94%,在 R_{max}^o 为1.94~2.69%时, C_2^+ 苯/芳烃迅速降到8%。甲苯是烷基链最短的烷基苯,因活化能较大,从母核脱落需要更高的热能。在不断升高的热力作用下, C_2^+ 苯的烷基链不断地裂解形成甲苯和气态烃。特别是在高成熟阶段,较长链烷基苯的烷基链的裂解直接参与了 C_2^+ 烃的形成。而在过成熟阶段甲烷的形成可能直接与甲苯和短链烷基苯取代烷基断裂有关。当煤级达到高级无烟煤时,煤的结构已高度有序化,不能热解形成芳烃,苯的变化特征和甲苯相似。

(4) 甲苯/ C_7 正构烃和苯/ C_6 正构烃比值是一个类型参数,又是一个较好的成熟度参数,其演化曲线呈V字型。从 R_{max}^o 0.50~0.70%,0.70~1.30%,其比值逐渐降低后又逐渐高,在 $R_{max}^o > 1.30 \sim 1.80\%$ 时,迅速增至16~58,随后 C_7 正构烃消失,比值变成无穷大。比值的明显地指示煤成烃的阶段,即低成熟阶段(R_{max}^o 0.50~0.70%)、中成熟阶段(R_{max}^o 0.70~1.30%)、高成熟前期阶段(R_{max}^o 1.30~1.80%)和高成熟后期-过成熟阶段($R_{max}^o > 1.80 \sim 4.10\%$)。

2.2 煤沥青质热解产物的组成特征

在未成熟-低成熟阶段,煤沥青质热解产物具有如下特点:

(1)在总组成中,正构烃和芳烃是沥青热解产物的主要成分,但沥青质正构烃的含量(68%)一般大于煤(56~73%),而芳烃的含量(16~22%)则小于煤(18~29%);类异戊间二烯烃和杂原子化合物在两者的差异与正构烃和芳烃相似,只是更小些。

(2)在正构烃中,除了 $C_1 \sim C_5$ 正构烃的含量仍占优势外(45~74%),沥青质还含有丰富的 $C_7 \sim C_{25}$ 正构烃, C_{11} 正构烃也占总正构烃含量的30%以上, C_7^-/C_7^+ 比值一般为0.81~2.86;在气态烃中,沥青质以 $C_2 \sim C_6$ 重烃为主(49~65%),初次甲烷的产率一般为1.2%。而煤干酪根以产气态烃为主, C_7^-/C_7^+ 比值高,初次甲烷的产率高,长链脂肪烃含量低。

表1 不同煤级煤及其沥青质热解产物的相对组成

样品	R_{max} %	总组成(%)				正烷烃/ 正烯烃	烷基苯/ 2(%)	烷基酚/ 3(%)	噻吩/ 3(%)	正构烃相对百分含量%			C_1 /正构烃 (%)
		1	2	3	4					$C_1 \sim C_5$	$C_6 \sim C_{11}$	C_{11}^+	
东-1	0.43	56	27	12	5	3.90	79	46	16	76	12	12	32
R-17	0.56	62	24	12	2	5.92	79	49	33	66	21	13	38
磁-5	0.59	59	29	8	4	5.34	81	60	21	76	15	9	34
Y-4	0.67	73	18	7	2	6.19	65	46	29	67	13	21	10
J1	0.71	68	20	8	4	11.53	70	57	27	85	7	8	33
伊26-14	0.84	70	18	7	5	5.03	63	44	34	77	13	10	20
R-42	0.88	75	17	5	3	8.33	66	35	43	85	10	5	36
R-38	0.99	60	25	8	7	6.76	79	37	26	79	13	8	33
乌-9	1.17	68	21	6	5	7.89	79	46	23	86	7	7	19
乌-16	1.19	75	17	5	3	8.49	79	49	30	88	8	4	30
伊14-(2)	1.23	72	19	6	2	6.63	82	46	28	86	9	5	27
Y-3	1.42	72	22	5	1	26.48	79	22	39	97	3	微量	45
Y-2	1.76	56	37	6	1	22.48	76	18	40	96	4	微量	50
Y-1	1.80	73	24	3	微	49.98	83	10	27	99	1	-	55
T-6	1.94	80	17	2	1	69.20	82	15	20	100	微	-	59
T-7	2.69	93	7	-	-	∞	46	-	-	100	-	-	89
T-8	4.10	98	2	-	-	∞	69	-	-	100	-	-	83
86003	6.88	100	-	-	-	∞	-	-	-	100	-	-	72
东-1*	0.43	78	16	3	3	2.00	54	21	33	45	19	36	1
磁-5*	0.59	67	22	6	5	6.22	77	44	33	62	8	30	2
Y-4*	0.67	72	16	6	6	3.15	59	23	55	47	16	37	1
J1*	0.71	68	22	6	4	6.65	80	41	26	74	13	13	13
伊26-14*	0.84	60	31	6	3	5.45	63	47	28	75	10	15	2
R-42*	0.88	59	30	6	5	3.41	60	40	33	60	15	25	8
乌-16*	1.19	57	29	6	7	5.06	69	30	50	69	17	13	3
伊14-②*	1.23	61	33	3	3	1.41	66	20	40	82	14	4	3
Y-3*	1.42	63	34	3	微	11.02	48	36	60	92	8	-	5
Y-1*	1.80	57	40	3	微	14.99	74	67	33	97	3	-	8

样 号	C ₂₋₄ / 正构烷	C ₇ / C ₇	苯+甲苯 /(%)	甲苯/ 2(%)	C ₇ 苯/ 2(%)	C ₇ 苯/ 苯	甲苯/ 苯	苯/C ₆ 正构烷	甲苯/C ₇ 正构烷	间+对二甲苯/ nC ₈₋₁
东-1	47	3.17	41	26	53	3.54	1.76	2.33	5.55	9.43
R-17	33	1.94	22	16	63	10.21	2.56	0.49	1.74	3.56
磁-5	45	3.19	29	22	59	8.73	3.21	1.06	3.88	7.70
Y-4	63	1.99	23	16	48	7.30	2.47	0.63	1.44	3.86
J1	53	5.60	17	14	57	14.78	3.52	0.83	2.93	7.92
伊 26-14	61	3.42	24	18	45	7.59	3.04	0.53	1.78	4.30
R-42	50	5.50	30	21	44	5.24	2.54	1.01	2.52	6.41
R-38	49	3.80	37	31	48	7.26	4.10	1.08	4.74	8.37
乌-9	69	6.15	37	28	50	5.56	3.12	2.18	5.68	11.31
乌-16	61	7.52	36	27	52	5.72	2.93	1.06	3.34	8.57
伊 14-(2)	60	6.20	40	31	50	6.04	3.79	1.00	4.39	8.90
Y-3	53	36.07	46	35	44	4.01	3.15	3.98	16.18	32.92
Y-2	47	26.28	52	38	38	2.70	2.69	7.29	26.10	63.67
Y-1	45	166.08	51	39	44	3.60	3.17	16.06	58.46	110.40
T-6	41	266.81	53	39	43	2.96	2.66	8.19	∞	∞
T-7	11	∞	94	40	8	0.10	0.74	∞	∞	∞
T-8	17	∞	100	69	-	-	-	-	-	-
86003	28	∞	-	-	-	-	-	-	-	-
东-1*	49	0.81	50	17	38	1.09	0.50	1.47	0.95	1.32
磁-5*	62	1.63	28	20	57	7.23	2.57	1.49	3.70	6.29
Y-4*	49	0.88	18	9	51	5.30	0.94	0.62	0.54	3.07
J1*	65	2.86	24	22	58	26.86	10.36	0.22	2.76	7.39
伊 26-14*	75	2.93	30	17	46	3.98	0.89	2.69	2.77	4.95
R-42*	64	1.50	35	18	42	2.53	1.10	2.14	2.66	4.32
乌-16*	71	2.27	41	27	42	3.03	1.92	1.59	3.29	5.95
伊 14-②*	82	4.42	63	30	36	1.11	0.92	5.29	5.67	9.00
Y-3*	88	11.42	51	23	25	0.88	0.83	18.73	19.50	12.00
Y-1*	89	27.50	48	31	43	2.52	1.82	13.35	23.10	99.50

注:一号表示组份含量级低到不能计算;∞号表示分母组份含量未检测到 1. 正构烷烃和正构烯烃;2. 芳烃;3. 含氧、氮、硫、杂原子化合物;4. 类异戊间二烯烃。* 为煤沥青质

(3)在芳烃中,煤的烷基苯含量明显高于沥青质的含量,但沥青质除了含有丰富的烷基苯外,还有许多的萘菲系列,特别是萘系列,而其甲苯和C₇苯的含量均低于煤,这可能反映的沥青质的芳核缩合程度不如煤,结构也较松散。沥青质的C₇苯的含量低于煤似乎是一个异常现象,但我们可以这样来理解,由于沥青质中连接在芳核上的长烷基链较煤干酪根丰富,热解时产生较多的长链脂肪烃而掩盖了C₇苯的量,就象I型干酪根由于产生了大量的液态烃而使气态烃的含量似乎降低一样,实际上,I型干酪根的产气能力比III型干酪根大得多(黄第藩等,1984)。

(4)对于含氧、氮、硫杂原子化合物而言,沥青质的含量(3~6%)低于煤(7~13%);但在杂原子化合物中,沥青质比煤含有更多的噻吩类和较少的酚类。其它参数,如甲苯/C₇正构

烃、间+对位二甲苯/正辛烯-1, 沥青质的数值均低于煤。

以上的对比资料表明煤的沥青质的热解产物总体上与干酪根相似,但在沥青质热解产物中,含有较丰富的长链脂肪烃、烷基萘,较低的苯和甲苯,可以认为沥青质的芳香缩合程度低于干酪根,芳核上的长烷基链较干酪根丰富,其结构中交联的烷基链更少(Larter, 1984)。与 I-I₂ 型干酪根的沥青质相比(Mclaughlin, 1987),煤的沥青质热解产物的芳烃含量高、长烷基链较低并缺乏丰富的类异戊间二烯烃。同时,由于煤的沥青质的 H/C 比值低,芳香缩合程度高,因而生烃潜力就低,且以产气为主。

在褐煤的沥青质热解谱图中,各项产物的相对组成相当于 I 型干酪根的沥青质,正如褐煤沥青质的核磁共振^①所揭示的,脂肪氢占的比例很大,可能与壳质组等富脂类的先体和生物化学阶段的厌氧细菌有关,具有原生性。在现代沉积物和未成熟的生油岩中确实存在有原生的沥青质,它们可能成为未成熟油的母源。随着演化程度的提高,煤沥青质热解产物的相对组成的差异有缩小的趋势,但沥青质对热解作用更敏感,且不受矿物的影响,易于制备,比干酪根优越。C₁₁正构烃在 R_{max} 0.70% 以后迅速降低,在 R_{max} 1.30% 以后消失;而 C₆~C₁₁ 正构烃在 R_{max} 1.30% 之前变化不大,在此之后迅速降低;C₂~C₅ 正构烃在 R_{max} 1.20% 之后的迅速增加直到 R_{max} 1.80 达 89%。这些不同碳数区的正构烃在不同成熟阶段的变化特征表明,沥青质在低成熟阶段对轻质油、凝析油或高蜡油的形成,在中成熟阶段对凝析油或轻质油的形成,在高成熟阶段对湿气的形成有贡献。象干酪根一样,沥青质在热化过程中经历着形成(R_{max} 0.50~0.70%)、解聚(R_{max} 0.70~1.30%)、凝缩和聚合(R_{max} > 1.30) 等演化阶段。

在低成熟阶段,煤的沥青质主要由煤的沥青化作用形成,应属次生沥青质,鉴于研究区的煤主要由镜质组成,故煤的沥青质主要来自镜质组的沥青化作用。要成熟以后,干酪根既可和沥青质直接生烃,又可先降解形成沥青质和非烃,后者再降解成烃。沥青质可看成是干酪根热解成烃的中间产物,这正是沥青质的组成特征,可能成为油-源对比、油气运移、成烃机理和成熟度研究的基础。

3 小 结

(1) 所研究的煤的气态烃产率较高,气油比指数为 2~8,应以产气为主,但在长焰煤-肥气煤阶段可形成一定量的轻质油或凝析油,热解产物的变化特点明显地指示煤成烃的阶段性和可能的成烃机理。

(2) 煤的沥青质热解产物总体上与干酪根相似,但沥青质含较丰富的长链脂肪烃、烷基萘,较低的苯和甲苯,其芳香缩合程度低于干酪根。沥青质在热演化中也经历了形成、解聚、凝缩和聚合等演化阶段,沥青质在低-中成熟阶段对轻质油、凝析油的形成,在高成熟阶段对湿气的形成有贡献。

(3) 不同煤级煤及其沥青质的热解产物的对比研究可能为油-油对比、油-源对比、油气

① 蔡云开,不同煤级煤的沥青质 H¹-NMR 分析及其地质意义(待刊)

运移、成烃机理和成熟度研究开辟新的途径,同时有助于对煤的结构演化的了解。 C_6^*/C_7^* 、正构烃的相对含量、甲烷的产率、甲苯和 C_7^* 甲苯的含量、甲苯/ C_7^* 正构烃是解决上述问题的良好参数。

本文系七五攻关项目“我国若干含煤盆地有机显微组份的生烃潜力与研究方法新探”的部分内容,经补充修改完成。热解气相色谱分析由大庆石油勘探开发研究院有机地化室完成,工作中得到项目组的老师和其他同志的支持和帮助,在此一并致衷心的感谢。

(收稿日期:1991年7月9日)

参 考 文 献

1. Rubinstein et al. Pyrolysis of asphaltenes, a source of geochemical information. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43
2. 中国科学院地球化学研究所. 研究所报. 贵阳, 贵州人民出版社, 1986
3. 黄第藩等著. 陆相有机质演化的成烃机理. 北京, 石油工业出版社, 1984
4. McLaughlin JD et al. Organic geochemistry of the kerogen and bitumen from the Ohio shale by PY-GC. *Inter. J. of Coal Geology*, 1987
5. 中国科学院兰州地质所. 研究所报. 兰州, 甘肃科学技术出版社, 1986, 1987
6. 黄第藩等. 陆相沉积中的未成熟石油及其意义. *石油学报*, 1987, 8(1)

A CORRELATION BETWEEN THE COALS OF DIFFERENT COAL-RANKS AND THE PYROLYTIC PRODUCTS FROM THE COAL-ASPALTENES

Cai Yunkai Zhang Aiyun
(China University of Geology, Beijing)

Abstract

The authors correlated the compositions of pyrolytic products between the coal-asphaltenes and the coals of different coal-ranks (R_{max} 0.43—1.80%), by means of PY-GC. The study shows that the pyrolytic products of the coals are generally similar to those of the coal-asphaltenes. Furthermore, in view of the changeable features of n-alkanes observed from different carbon number intervals at the different stages of thermal evolution, it may be clear that coal asphaltenes had contributed to various extents at the different stages of their evolution.