煤成烃的生成和运移的模拟实验研究

Ⅰ. 气态和液态产物特征及其演化[●]

卢双舫 赵锡嘏 黄第藩● 王子文 刘晓艳

(大庆石油学院,黑龙江安达 151400)

在对两个褐煤样品同时进行生烃和排烃模拟实验的基础上,研究其气态和液态产物的量、组成及其演化 规律。结合文献报道,论证了反应压力对气态和液态产物的量和组成存在的明显影响,探讨了褐煤的生、排油 能力和运移的机理、效应以及成熟演化作用。

关键词 煤成烃 模拟实验 反应压力 运移效应 第一作者简介 卢双舫 男 31岁 博士 石油有机地球化学

目前,国内外已有很多学者用不同的实验设备(高压釜、真空泵、金管、Rock-Eval 热解 仪及其它各种自制的加热设备),在不同的温度、时间及压力条件下,对各类烃源岩和煤样, 进行了模拟实验(杨天宇等,1987;李丽等,1985;关德师等,1987;徐永昌等,1987;M.D. Lewan 等,1987;N. Takeda 等,1990)。这些实验结果为人们认识不同烃源岩的性质及其生 烃量、烃类组成、成烃阶段和成烃机理,提供了可贵的资料和有益的信息,也为取得资源评价 所必需的有关参数作出了贡献。

但是,考虑到以往许多模拟实验的温度往往偏高(≥550℃),从而使反应机理与地质条 件下的反应有较大的差别,并使产物的组成、产物量与实际情况有较大的出入。同时,还考虑 到许多模拟实验是在不带载荷压力(模拟地静压力)和孔隙压力(反应压力)的条件下进行 的,而自然成烃作用总是在一定的压力条件下进行的。压力的存在必然会影响产物的组成和 产物的量(冯海嶷等,1978)。因此,为使实验结果更接近地质实际情况,作者在适当降低反应 温度的同时,对两个未成熟褐煤样品施加了一定的载荷压力和孔隙压力进行模拟实验,以期 使实验条件和结果更接近地质实际。

另外,运移问题一直是石油地化研究中最为薄弱的环节之一。对煤成烃的研究,就更是 如此。造成这种状况的重要原因之一,是人们比较难以从对地质实例的剖析中追综运移的历 史。因为运移是一个发生在地史上的动态过程,而人们在地质剖面上所观察到的只是这一过 程的终结。要据此来推断运移的过程、效应、效率、机理,则必须假定一个剖面上的许多其它 条件,而这往往与实际情况不完全相符。目前,一些研究者试图通过室内模拟实验认识运移 问题(Lafargue 等,1990)。在本文的实验中,作者将褐煤的生烃和排烃结合起来进行考察, 希望能对认识褐煤的生油能力、排油能力、运移机理、运移效应及成烃演化等问题有所裨益。

- 国家自然科学基金资助项目(48970124)
- ❷ 北京石油勘探开发研究院,北京 100083

实验的结果将分别在4篇文章中予以报道。本文涉及的是第一部分:气态和液态产物特征及 其演化。

1 样品和实验

表1列出了模拟实验所用两个样品的地化特征。

表 1 褐煤样的基本地化特征

		层位	镜质体 反射率 (%)	有	显微组份组成(%)		原子比		热解参数					
样 品 名	产地			机 碳 (%)	売质组	腐殖	情质组	H/C	0/C	Ін	I.	Tmax	"A" (%)	δ ^い C(‰) (干酪根)
黄县褐煤	山东黄县	E	0.39	60.0	15.2	70.5	14.3	0.96	0. 24	263	36	415	1.73	-24.53
扎赉诺尔褐煤	内蒙海拉尔	J	0. 36	56.8	9.8	73.5	18.7	0. 93	0. 28	97	60	431	0. 98	-21.36

从表中可以看出,两个样品均未成熟,均属 II 型干酪根,但黄县样富氢组分的含量要高 于扎赉诺尔样。从 H/C、O/C 原子比、I_H、I_O、δ¹³C 等指标上看,前者的性质也优于后者。

为使实验结果更接近地质实际情况,作者利用图1所示的便于选定加热温度、载荷压力 和孔隙压力的模拟实验装置进行褐煤热压模拟实验。实验的时间、温度条件见表2。

表 2 实验的时间温度条件

温度(C)	黄县褐煤 时间(天)	扎赉诺尔褐雄 时间(天)		
270	3	3		
300	3	3		
330	9	20		
360	3	3		
390	9	9		

选择加热温度和时间的出发点是在保 证能模拟生油过程和实验时间不是太长的 前提下,尽可能低温(<400℃)。载荷压力 (模拟地静压力)的取值在 38MPa 到 84MPa 之间,随模拟温度的升高而增加。 考虑到装置的气密性能、压力调节阀的限 值、充气压力源等实际技术条件的限制,实 验的孔隙压力的取值并没有随加热温度的 升高而增大,而是一律采用 10MPa 压力 (实验前,先充 N₂ 气至 10MPa,实验过程 中产气增压时,自动压力调节阀开启,以维 持 10MPa 的孔隙压力)。

为了能在模拟生烃过程的同时,考察运移现象,故在实验中,除在反应器中装入 140g 褐 煤外,还在其上、下分别装入一高约 8cm 和 4cm 的砂芯,作为排出烃类的接受者(图 1),以 便将生油排油过程结合起来考查。

对实验后的样品进行抽提、族组成、色谱、色质、有机岩石学、同位素等多项分析,其中以 对黄县样的分析为重点。



图 1 内加热式热压模拟实验装置 (右图为装样示意图)

2 气态产物特征及演化



图 2 显示了黄县褐煤在模拟实验中气体产率(包括气体组分产率)随成熟度(R°)的变化

关系。从图中可以看出,其总产气量随样品演化程度的升高而逐渐增加,在实验所达的最高成熟度(R°=1.79%)处为55m³/t 原煤。其中以非烃类气体 CO2 为主,它占总产气量的58% 以上,最高接近80%。其绝对量在 R°<1.09%之前随成熟度的升高而增大,之后则相对稳定。这表明羰基等含氧官能团从干酪根中的脱除主要发生在相对早期的演化阶段。

C₁~C₅的正构和异构烃气体的量在实验所达的成熟度范围内,随演化程度的升高明显 呈增大的趋势,气体中所含C₅液态组分的量则在*R*°=1.26%处达峰值,随后下降。这表明, C₅液态组分此时的裂解速度已大于其生成速度(对应生油高峰),但尚未达到重烃气大量裂 解成甲烷的程度。

与非烃气相比,C₁~C₅ 烃气所占的比例较小,最高时也只达 37%,其中C₁ 不超过 22%, ΣC₂₋₅不超过 15%。烃气绝对量最高时(*R*°=1.79%)为 18.5m³/t 原煤。

3 压力对产气量和组成的影响

图 3 分别绘出了作者和前人对褐煤进行模拟实验所得的总产气量、烃气产量和 CO₂、 CH,的百分量与成熟度的关系。从中可以看出,与前人实验结果相比,本实验黄县褐煤的总 产气量,特别是烃气的产量偏低。产气组成中,CO₂ 非烃气相对含量较高,而 CH,等烃气则 偏低。

表 3 列出了用于进行上述比较的前人模拟实验所用有关煤样的性质和实验时的加压条件。可以看出,虽然本文黄县褐煤与文献报道褐煤的性质不可能完全相同,但在地化指标所反映的基本性质上还是接近的。因此产生上述差别的主要原因在于实验条件的不同上。与前人的许多模拟实验相比,本文的主要不同之处是在实验过程中施加了 10MPa 的孔隙压力和一定的载荷压力,而前人的实验要么没有施加孔隙压力或载荷压力,要么仅靠生成的气体而产生较低的孔隙压力(李丽等,1985;徐永昌等,1987)。

作者	样品产地	R°	原子比		显微组成			车黔加压备件
			H/C	0/C	稳定组	镜质组	情性组	
关德师等 (1987)	云南柯渡	0. 27	1.16	0.25	3.9	94.4	1.7	
	云南小龙潭	0.41	0.93	0. 20	3.5	94.4	2.1	
	沈北蒲河	0.41	0. 91	0.15	0.8	99. 2	-	
徐永昌等		0.30			10.0	70.0	10.6	
(1987)	新疆与小	0.39]		10.8	79.0	10.0	实验前抽空、密封·幕生成 气体产生乐力、无载荷乐力
	云南金所	0.22	0.93	0. 24	4.0	85.0	11.0	
程克明等	云南保秀	0. 21	0.94	0.23	6.0	77.0	17.0	
(1989)	新疆乌苏	0.42			13.3	79.3	7.5	
	山东黄县	0.42	1.03	0.16	1.0	96.0	3.0	
李丽等	山东黄县	0.50			15.7	43.0	41.3	充氡气、放空、密封-靠生成
(1985)	云南寻甸	0.46			20. 2	29.0	51.8	气体产生压力,无载荷压力
傅家谟等	吉林舒兰	0.46						
(1990)	四川合哨	0.56						
本 文	山东黄县	0. 39	0.96	0. 24	15. 2	70.5	14.3	充 Nz 至 10MPa 压力,并在 实验过程中维持 10MPa,载 荷压力 38~84MPa

表 3 褐煤的原样性质和实验条件比较



图 3 褐煤模拟实验产气结果比较

 本文黄县褐煤;2.黄县褐煤(李丽等,1985);3. 寻甸褐煤(李丽等,1985);4. 柯渡褐煤(关靠师等, 1987);5. 小龙潭褐煤(关靠师等,1987);6. 蒲河褐煤(关集师等,1987);7. 合哨褐煤(博家谋等, 1990);8. 舒兰褐煤(博家谋等,1990);9. 黄县褐煤(程克明,1989);10. 金所褐煤(程克明,1989);11. 保秀褐煤(程克明,1989);12. 乌苏褐煤(程克明,1989)

从化学理论上讲,压力特别是反应压力的增加将抑制大分子的液态烃类向小分子的气态烃类的裂解(冯海嶷等,1978),从而使烃气及总产气量下降。如乙苯脱氢生成苯乙稀和 H₂ 气的反应,在温度为 600℃,压力为 0.01MPa 的条件下,转化率为 83.4%。在同样的温度条件下,当压力增至 0.1MPa 时,转化率仅为 42.8%。又如工业上由 CO 和 H₂ 合成甲醇时,在400℃分别于10、20、30MPa 的条件下所得CO的平衡转化率分别为8.5%、26.5% 和 44.4%。这充分显示了压力对涉及反应物和产物体积变化的反应的重大影响,即压力的增大

· 295 ·

抑制体积膨胀的反应,而促进体积缩小的反应。

从化学动力学的角度,Domin'e 等(1991)曾对压力对反应速率的影响进行过讨论,其基本结论是,对低温-高压型的反应(如原油组分的裂解),压力的增大将明显降低反应的速率。

在本文的实验中,由于存在较高的气体压力,抑制了煤干酪根和液态分子向气态分子的 裂解,才使本文较前人利用性质相似的褐煤进行模拟实验所得的产气率低。

图 4A、B 分别绘出了本文和前人模拟实验所得的干燥系数和烃气/油比值随成熟度 (R°)的变化关系。可以看出,在烃气中小分子的 C₁ 所占比例及在总烃类产物中相对小分子 的烃气所占的比例,本文都明显低于文献报道的结果,这也进一步支持了大分子向小分子的 裂解被压力所抑制的观点。

在总的气态产物中,非烃气体相对含量较高,这是由于形成 CO₂ 的重要前身物羧基的 结合键能比生成烃类气体的基团(甲基、亚甲基)的键能低,从而活化能较低,故在反应中受 压力的影响相对较小的缘故。



图 4 干燥系数(A)和烃气/油(B)与成熟度关系图(图例同图 3)

4 压力影响的进一步讨论

但是,也有一些学者的模拟实验结果,显示气体压力对有机质的演化并没有上述分析所 显示的那样的影响。如杨天宇等(1987)对松辽盆地长3并干酪根、四川合哨褐煤、四川八角 场角7并轻质原油在300℃、400℃和600℃的温度和5~60MPa的水蒸汽压力条件下进行 的模拟实验表明:在较低温度(300℃)时,压力的增加并不明显影响产气率和产气组成;在温 度较高(400℃)时,长3井干酪根和角7井原油热解时的产气量随压力增大也没有明显的改 变,但合哨褐煤的产气量随压力的升高反而明显增加;而在更高的温度(600℃)时,三个样品 的产气量均随压力的增高明显增大,60MPa压力下的产气量为不加外压(仅由有机质裂解 生烃产生较低的压力)时产气量的2倍以上。这一结果,明显不同于上文的分析和结论,其原 因何在呢? 要进行深入讨论,需要区分两组概念。一是"惰性气体"和"活性气体"。参加反应或者由 反应产生的是"活性气体",如模拟实验中产生的烃气、CO2 等;否则为"隋性气体",如模拟实 验之前所加的 N2、He 等。而水蒸汽在较低温度下属"惰性气体",但在较高温度下,则可能会 参加反应,属"活性气体"。二是总孔隙压力和有效压力:有效压力是指由"活性气体"所产生 的压力,总孔隙压力则还包括了施加的"惰性气体"所产生的压力。

从化学理论上讲,只有有效压力,即参加反应或由反应产生的气体的分压才能影响反应 的进程,而隋性气体所产生的压力不影响反应的过程。这一点也已由杨天宇等的实验中在 300℃条件下(此时水蒸汽的反应性较低),气体压力的改变并没有对产气率和产气组成造成 明显的影响所佐证。

由此可知,本文实验中所施加的 10MPa 的 N₂ 气压力并不等于有效的反应压力。真正的 反应压力,在实验开始时为 0,随着煤裂解产气的增加,才逐渐增大。在本文 390℃×9 天的 实验中(R°=1.79%),最后 N₂ 气所占的比例为 42.4%。这表明,实验过程中所产生气体的 压力即有效反应压力约为 5.76MPa(10×57.6%)。这一反应压力一般数倍于前人模拟实验 中的反应压力。这正是本文实验中产气量较小的真正原因。

作者认为,杨天字等人所观察到的高温下产气量和产气组成随所加水蒸汽压力而变化 的真正原因是高温下水蒸汽已成为一种"活性气体"。它们已不仅仅是作为一种增压气体,而 是作为反应物直接参加了反应过程。特别是褐煤,因含氧量高,常含与镜质组分子中官能团 结合的碱和碱土金属元素,它们分散很好,这些元素常是上述气化反应的催化剂,使引发有 关反应的条件降低。前述褐煤的产气量在400℃随水蒸汽压力的增加就已出现明显的增加, 而干酪根和原油热解时,则在更高的温度下才出现明显的变化,这也支持了这种观点。

原文献中对长 3 井干酪根和合哨褐煤在不同的温度压力条件下实验后的镜质体反射率 和 H/C 原子比的测定结果表明:虽然压力的增加可以明显地提高样品的产气量和改变产气 组成,但它对镜质体反射率和 H/C 的检测值基本没有影响。表 4 列出了在 600℃不同压力条 件下对合哨褐煤加压后的有关数据。可以看出,较高压力下与较低压力 5MPa 时的结果相 比,总产气量是 2 倍以上,甲烷产量也接近 2 倍,CO₂ 和 H₂ 的产量约是 3 倍,如果高压下增 加的产物量全来自煤干酪根,那么高压下的干酪根就具有更高的演化程度即更高的镜质体 反射率。另外,CH₄,H₂ 作为富氢的产物,如果没有其它氢的来源,它们产量的明显增大将不 可避免的导致其煤母质 H/C 原子比的急剧下降。但表 4 中的 R^o和 H/C 原子比并没有与产 气量相对应的变化,这表明,必然有干酪根以外的物质参与了反应。这里,当然只能是过热的 水蒸汽。

热解温度 (で)	热解 压力 (MPa)	R°	原子比 H/C	总产气量 (m³/t)	CH₄产量 (m ³ /t)	COz 产量 (m ¹ /t)	H₂产量 (m³/t)
600	5.0	4.10	0.19	290. 2	164.0	73.1	42.6
600	20. 0	4.10	0.18	632.5	290.8	218.8	113.0
600	40.0	4.10	0.18	634.8	287.4	217.4	124.8
600	60.0	4.10	0.18	648.1	297.5	224.6	125.9

表 4 合哨褐煤热解的 R°、H/C 原子比及有关气体产量与压力的关系(据杨天宇等-1987)

由于在地质条件的较低温度下,水分子不可能大量与有机碳发生水煤气反应而参与气体的生成,因此高温时由于蒸汽产生的高压条件并不宜用来模拟地下有机质在高压条件下 的演化

5 产油量

图 5 为黄县褐煤的液态产物随成熟度(R°) 演化图。从图中可见,其氯仿沥青"A"在模拟实 验过程中的演化趋势与自然演化相似,即随成 熟度的升高先增后减,在 R°=1.09%达最大值 4.6%。总产油量(煤、砂抽提物+排出油,这里 的排出油是指排出到砂芯以远的管路中,由溶 剂冲洗得到的可溶物),在先增后减这一总的变 化趋势上与氯仿"A"相同,但峰值出现在氯仿 "A"峰值之后,达 53kg/t 原煤,相应的 R°= 1.26%,这正是石油发生初次运移的结果。

为与前人进行的有关模拟实验结果进行对 比,图 6 中同时绘出了本文和文献报道的褐煤 样品在模拟实验中的产油量与 R° 的关系。

可以看出,总体上本文所得产油量较文献





7 排油效应

7.1 族组成特征

图 8A、B 分别为两个样品的煤、砂抽提物及排出油族组成三角图。从图中可见,除个别 点外,煤抽提物相对远离饱和烃端员,而上、下砂及排出油相对富集饱和烃。这表明,煤对杂 原子化合物和芳烃的吸附能力较强,而饱和烃的运移能力较强。

7.2 液态产物的正构烷烃特征

图 9 为由液态产物饱和烃气相色谱数据所作的扎赉诺尔和黄县样品的正构烷烃分布 图。由图 9A 可见,在扎赉诺尔原煤样($R^{\circ}=0.36\%$)的正构烷烃分布中,高碳数分子的含量 较高且具有明显的奇偶优势(C_{28} 以上因有环状甾、萜类的干扰未予鉴定和主量),显示了其 未熟特征。随着成熟度的升高, $R^{\circ}=0.99\%$ 和 $R^{\circ}=1.21%$ 实验点煤样的正构烷烃分布的奇 偶优势降低,在一个较宽的碳数范围内($C_{17}\sim C_{33}$),各碳数正构烷烃的含量较为接近。随着 成熟度的进一步升高($R^{\circ}=1.32\%$, $R^{\circ}=1.66\%$),长链分子开始大量裂解为小分子(这与在 气、液产物特征中的分析一致),从而使主峰碳数及碳数分布范围前移,奇偶优势消失。黄县 煤样与此相似,不另图示。

值得注意的是,在各实验点,上、下砂样抽提物的正构烷烃分布都与其对应的煤样非常 接近,没有观察到一些研究者在地质剖面中发现的不同碳数正构烷烃受运移效应产生的明 显的分异现象(D. Loythaeuser 等,1988; 伍如意,1990)。但是,煤抽提物与排出油(运移距 离)中的正构烷烃分布的对比显示(图 9B),随着运移距离的加大,排出组分相对富集低分子 产物的运移效应的确已经发生。这表明,分异程度随运移距离的增大而加强。与此相反,图 8 显示,运移导致的饱和烃相对于芳烃、非烃和沥青质的富集在紧邻煤的砂样中就已经存 在。这意味着,运移过程中的分异效应对分子极性的反映比对分子大小的反映更为敏感。



图 8 液态产物族组成三角图 A.黄县样, B.扎赉诺尔样



图 9A 扎费诺尔样煤和砂抽提物正构烷烃分布对比



图 9B 黄县样煤抽提物和排出油正构烷烃分布对比

若将自然演化样品和本文实验样品的残留和排出物的族组成相比,不难发现,虽然两者 残留在煤样中的族组成在杂原子化合物>芳烃>饱和烃这点上相拟,但实验样品排出产物 的饱和烃含量(一般为 30~60%),却明显低于一般煤成油的 50~80%的范围,分异程度较 小。前人在实际样品中观察到的正构烷烃的分异现象也较本文更为明显(Leythaeuser 等, 1988;傅家谟等,1990;),造成这一差别的原因可能在于实验用的煤柱较短(<10.5cm)。换 句话说,如果在厚度不足 10.5cm 的煤层上尚有可观测到的分异现象发生,它应该可以解释 在实际剖面中几米甚至更厚的煤层在排油过程中低分子烃类和饱和烃在排出物中的明显富 集。

8 结语

(1)反应压力的存在将抑制有机质及其演化的液态产物向小分子气态产物的转化,从而 影响模拟实验所得的产物组成和产物量。而天然有机质的演化总是在一定的压力条件下进 行的,因此,在天然气资源评价中,应该利用一定压力条件下模拟所得的参数,才能比较客观 的反映实际情况。

(2)真正影响有机质演化及其产物组成、产物量的反应压力,不包括反应器中"惰性气体"所产生的压力,而只是指由有机质演化生成的气体所引起的压力。认识到这一点,对今后设计模拟实验的方案具有现实的指导意义。在实验室模拟的过程中,没有必要加入惰性气体模拟地下有机质所承受的很高的孔隙压力,而只需要将反应过程中产生的气体的压力维持在适当的数值即可。

(3)含一定数量壳质组的褐煤,不仅具有很高的生油能力,而且具有可观的排油能力。微裂隙的出现正是其高的生油能力和差的排液性质矛盾作用的必然结果。油滴沿微裂隙的分布直观地佐证了排油过程的有效性和独立油相的排油机理及微裂隙在排油过程中的作用。

(4)煤层在排油过程中将导致极性较低的饱和烃和分子量较小的组分在排出产物中的 富集。这种分异效应对分子极性的反映比对分子大小的反映更为敏感。分异程度随运移距 离的增大而加强。

(收稿日期:1993年9月10日)

参考文献

- 1 杨天宇、王涵云. 岩石中有机质高温高压模拟实验. 石油与天然气地质, 1987, 8(4)
- 2 李丽、王新洲、褐煤煤化作用的模拟实验、石油与天然气地质,1985,6(2)
- 3 关德师等,煤和煤系泥岩产气率实验结果讨论,煤成气地质研究,北京,石油工业出版社,1987
- 4 餘永昌等.煤系有机质热模拟产物的化学特征及其地质意义.中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开发研究室 1986 研究年报,兰州,甘肃科学技术出版社,1987
- 5 Lewan M D and Williams I A. Evaluation of petroleum generation from resinites by hydrous pyrolysis. AAPG, 1987, 7(2)
- 6 Takepa N et al. Study of petroleum generation by compaction pyrolysis I $_{1}$ construction of a novel pyrolysis system with compaction and expulsion of pyrolyzate from source rock. Org. Geochem. 1990,16(1~3)

- 7 冯海嶷等.基本有机化学工程.北京:人民教育出版社,1978
- 8 Lafargue E et al. Experimental simulation of hydrocarbons expulsion. Org. Geochem. 1990.16(1~3)
- 9 傅家谟等.煤成烃地球化学,北京:科学出版社,1990
- 10 Domine E. High pressure pyrolysis of n-hexane, 2,4- dimethylpentane and 1-phenylbutane: Is pressure an important geochemical parameter? Org. Geochem. 1991,17(5)
- 11 黄第藩等、陆相有机质的演化和成经要理,北京;石油工业出版社,1984.
- 12 Van Krevelen D W. Coal. Elsevier, Amsterdam. 1961
- 13 Leythaeuser D. Geochemical effects of primary migration of petroleum in kimmeridge sourck rock from Brae field area, North sea. Geochim. Cosmochim. Acta, 1988,52

MODELLING EXPERIMENTS ON THE GENERATION AND MIGRATION OF COAL-DERIVED HYDROCARBONS: I. THE CHARACTERISTICS OF GASEOUS AND LIQUID HYDROCARBON PRODUCTS AND THEIR EVOLUTIONS

Lu Shuangfang Zhao Xigu Huang Difan Wang Ziwen Liu Xiaoyan

(Daging Petroleum College)

Abstract

In this paper, the amount and compositions of the gaseous and liquid hydrocarbon products and their evolutionary regularities are studied on the bases of hydrocarbon generation and expulsion modellings on two brown coal samples simultaneously. Combined with recently documented achievements, the authors have proved the evident influence of reactive pressure upon the amount and compositions of gaseous and liquid hydrocarbon products. At the same time, the authors discuss on the capacity of oil generation and expulsion derived from brown coal, the mechanism and effects of hydrocarbon migration, and hydrocarbon maturation and evolution.