

煤的二次生烃机理探讨

宫 色^{1,2} 李 剑² 张 英² 罗 霞²

(1. 中国矿业大学 北京校区 资源开发工程系 北京 100083 ;
2. 中国石油天然气集团公司 天然气成藏与开发重点实验室 河北 廊坊 065007)

摘要 文中利用一种新的气源岩定量评价方法对南华北盆地上古生界煤的二次生烃机理进行了研究。主要采用两个系列的热模拟实验,即连续生烃热模拟和分段生烃热模拟(模拟沉降—抬升—沉降过程),还探讨了煤岩二次生烃的特点。

关键词 二次生烃 热模拟 南华北盆地

中图分类号 :TE122.1

文献标识码 :A

我国天然气资源的 85.2% 都分布在大型叠合盆地^[1],盆地内地层经历了多期构造运动的改造,油气的生成、运移和聚集均经过了反复变化。要预测这类油气资源的分布,必须解决一系列的石油地质理论难题,如烃源岩二次生烃、多源油气识别等。我国西部塔里木盆地满加尔坳陷、西伯利亚地台拜基特盆地^[2]、中欧—北海盆地^[3]都具有多次沉降隆升的复杂构造演化史,烃源岩存在二次生烃现象,即初次进入生烃门限后由于后期的抬升剥蚀而停止生烃,后来由于沉积再次埋深重新进入生烃阶段。探讨二次生烃机理、进一步研究二次生烃的潜力,对科学地评价油气资源有着极其重要的意义,特别是对我国西部像塔里木盆地、鄂尔多斯盆地下古生界以及南方扬子地台古生界和华北盆地古生界的油气资源评价都具有重要的参考价值,并为高一过成熟烃源岩的油气勘探提供一个新的领域。

1 样品

选取了南华北地区上古生界不同成熟度的煤系源岩样品进行热模拟实验研究,并进行二次生烃机理的探讨。表 1 列出了样品的有机质丰度和热演化程度。可以看出,从上到下样品成熟度从成熟阶段(0.65%)到高成熟阶段(1.37%),因此可以用来进行自然样品不同成熟度下的二次生烃模拟。

表 1 热模拟样品数据表

Table 1 Data of samples for thermal simulation

样品编号	层位	岩性	R_o / %	TOC/ %	S_1 / (mg/g)	S_2 / (mg/g)
1	P	煤	0.615	75.75	13.19	189.9
2	P _{2x}	煤	0.783	63.1	6.69	141.65
3	P _{1s}	煤	0.981	82	7.58	154.78
4	P _{1s}	煤	1.262	72.5	2.72	94.25
5	P _{2x}	煤	1.365	79.1	1.8	79.52

2 实验方案及实验装置

2.1 实验方案

为了模拟煤岩在地层沉降—抬升—沉降过程中的二次生烃与地层连续沉降过程中的连续生烃,本次研究设计了两个系列的热模拟实验:自然演化样品系列的二次生烃模拟实验和人工制备样品系列的二次生烃模拟实验。

2.1.1 自然演化样品系列的二次生烃模拟(连续生烃热模拟)

对所采集的不同成熟度的样品进行以下温度点的模拟:250℃、300℃、350℃、400℃、450℃、500℃、550℃、600℃、650℃、700℃、750℃,每个温度点加热半小时进行连续生烃产气率热模拟分析。

2.1.2 人工制备样品系列的二次生烃模拟(分段生烃热模拟)

将 1 号煤分别按照上面的模拟程序从 R_o 值

0.615% 模拟到 0.9% 左右、1.3% 左右、1.9% 左右，人工制备出不同热演化阶段的样品进行二次生烃热模拟分析。

2.2 实验装置

应用澳大利亚 SGE 公司生产的高温热解器(可在室温到 900℃ 之间各温度点长时间恒温)、美国惠普公司的 HP5890A 型气相色谱仪及微机数据系统，自行组装一套新型的连续无损耗全岩热模拟分析仪。

2.3 全岩热模拟新技术的优点

全岩热模拟新技术是中国石油勘探开发研究院廊坊分院地球化学实验室研制开发的具有流动气相介质的半开放体系全岩热模拟新方法。目前该方法已基本成熟，在评价源岩的生气潜力方面有其优越的条件：

a) 这是一种随生随排的热模拟实验，可以清楚地反映出不同热解温度阶段下的瞬时产气量；

b) 在气态产物中是纯的烃类气体，而没有包括非烃类气体，这种模拟实验的结果更符合自然地质条件下气体组成中非烃量少的特点；

c) 气态产物中一般不含或很少含液态烃裂解形成的气体，反映的主要是源岩干酪根直接裂解成气的潜力，因而使动态地评价源岩的生气潜能变为可能，且更直观、可靠；

d) 该方法经济、快速，且连续无损耗，可进行样品的大量分析。

3 结果与讨论

3.1 R_o 的变化趋势

通过对自然演化及人工演化的二次生烃过程中岩石 R_o 的变化趋势进行研究，发现二次生烃过程中未见有 R_o 的延迟现象。

测定结果(图 1)表明，在连续热模拟的过程中， R_o 值随加热温度的增加，总体变化情况为：在加热温度较低时， R_o 值变化较慢，由 250℃ 加热到 500℃， R_o 值只增加了大约 0.6% (从 0.7% 至 1.3%)；然而在加热温度较高时， R_o 值变化很快，由 500℃ 加热到 750℃， R_o 值却增加了大约 2.1% (从 1.3% 至 3.4%)。二次生烃过程中未见前人所述的 R_o 的延迟现象^[4,5]。当第二次加热接近或达到第一次生烃中止时的温度时，根据时间-温度补偿关系，烃源岩中的镜质体反射率将进一步演化， R_o 值有所增加，但增加幅度不大。当加热温度超过第一次生烃模拟的最高加热温度时， R_o 值将迅速增加。

在加热到很高温度的时候， R_o 值有归一化的趋势。

3.2 产气量比较

连续生烃产气量与阶段生烃产气量总和基本相同，样品第二次生烃的量与第一次生烃有关。

煤的连续生烃和二次生烃热模拟实验产气率如图 2 所示。实验中，样品连续生烃热模拟、加热到 400℃ 后进行二次热模拟、加热到 500℃ 后进行二次热模拟、加热到 600℃ 后进行二次热模拟，分别计算其累积产气率，它们的数值分布在 131~149 m³/t 岩石之间，表现出较好的平行性。

实验结果表明，同一块烃源岩经历连续埋藏生烃和埋藏-抬升-再埋藏两次生烃过程，所获得的总累积产气率基本相同，表明无论一次连续生烃还是经过两次生烃，烃源岩总的产气能力是一定的。

由图 2 还可发现样品第一次生烃时，如果达到的成熟度较低，还未达到生烃高峰，则第二次生烃的

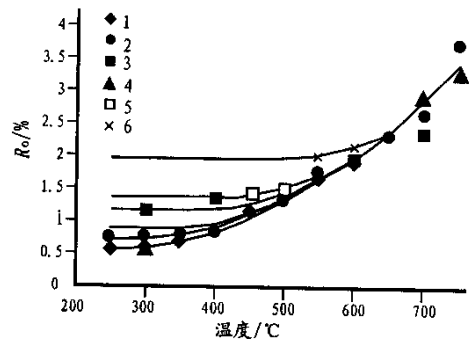


图 1 不同成熟度的样品连续生烃过程和二次生烃过程中 R_o 的变化趋势

- 1. 镜质体 2. 1号煤 3. YA13-1煤 4. 华英参1J煤；
- 5. 500℃后二次生烃 6. 600℃后二次生烃

Fig.1 Changing trend of R_o during the process of successive hydrocarbon generation and secondary hydrocarbon generation for samples with different maturity

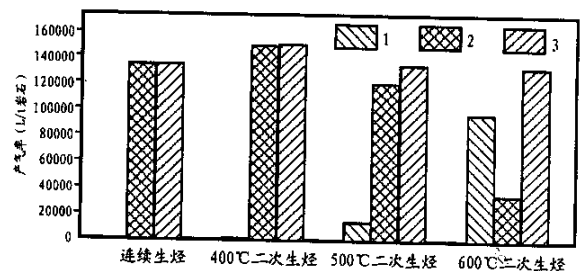


图 2 1号煤连续生烃与分段模拟二次生烃累积产气量比较

- 1. 第一次产气 2. 第二次产气 3. 总计产气

Fig.2 Comparison of cumulative gas production between successive hydrocarbon generation and stepwise-simulated secondary hydrocarbon generation for the No.1 coal sample

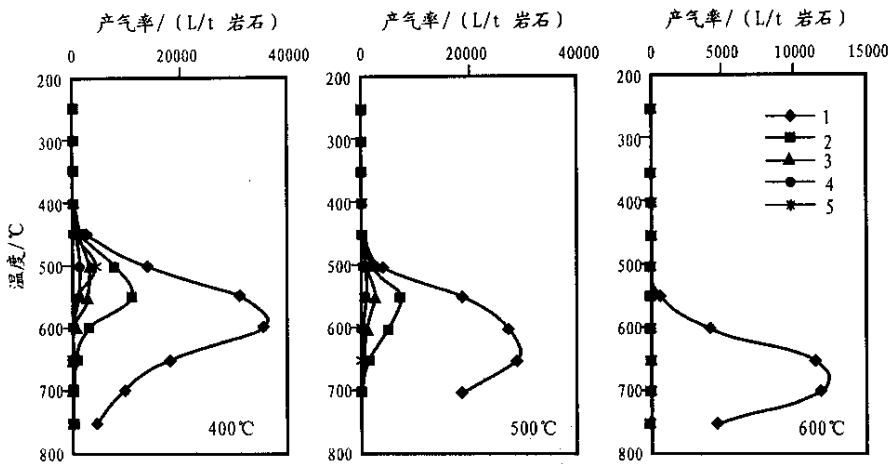


图 3 1号煤 400℃后、500℃后、600℃后二次生烃 C₁—C₅ 组分变化比较

1. CH₄ 2. C₂H₄ 3. C₃H₈ 4. C₄H₁₀ 5. C₅H₁₂

Fig.3 Comparison of C₁-C₅ component changes in the secondary hydrocarbon generation of the No.1 coal sample after the temperature of 400℃ ,500℃ and 600℃

量基本与连续生烃相同,如果达到的成熟度较高,已生成了较多烃类,则二次生烃的量即相应减少,如果达到的成熟度已经很高,超过了生烃高峰的成熟度值,则二次生烃的量就很少了。样品第一次生烃达到的成熟度越高,则第二次生烃的量越少,生气潜力损失也越大。

3.3 气态烃的组分变化比较

第二次生烃的气态烃产物组成与第一次生烃所达到的热成熟度有较大关系。

由图 3 可以看出,第一次生烃达到的热成熟度越高,二次生烃中 C₂ 以上烃类的含量就越低,呈现气体组成越来越干燥的特点。

观察煤的 400℃ 后二次生烃、500℃ 后二次生烃、600℃ 后二次生烃的 C₁—C₅ 的气产率与温度关系图(图 3)可以发现,气态产物中均以甲烷为主要成分,600℃ 后二次生烃产物基本上全是甲烷,其他组分含量极少。

对比连续生烃与二次生烃气态烃产物累积干燥系数的变化(图 4)也可以发现,400℃ 后二次生烃的烃类组成的累积干燥系数与连续生烃过程相似,基本没有区别;500℃ 后二次生烃的烃类组成的累积干燥系数明显高于连续生烃;600℃ 后二次生烃的烃类组成的累积干燥系数则远远高于连续生烃。这表明,第一次生烃如果已达到了很高的成熟度,则二次生烃的产物主要为干气。

3.4 产气高峰期的变化

随起始成熟度的增加,自然样品二次生烃的产气高峰期和人工模拟二次生烃的产气高峰期都有随

第一次生烃后所达到的成熟度的增加而向后推移的现象。

把成熟度不同的 4 个煤样(2、3、4、5)进行比较(如图 5),成熟度相对较低的 2 号和 3 号煤的产气高峰相近,且 2 号煤的产气高峰略向后移;成熟度相对较高的 4 号和 5 号煤的产气高峰明显后移,且 5 号煤的产气高峰后移明显。即成熟度越高时,产气高峰后移现象越明显。

图 6 为 1 号煤样的连续生烃和二次生烃的热模拟产气模式图。如果第一次生烃达到的热成熟度较低(如 400℃ 后二次生烃, R_o 约为 0.9%) ,没有达到

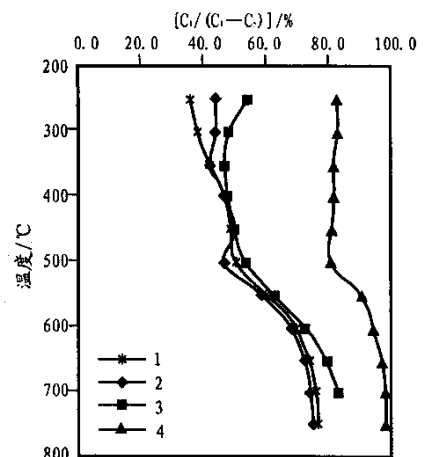


图 4 1号煤人工模拟二次生烃累积干燥系数变化

1. 连续累积 2. 400℃后累积;
3. 500℃后二次累积 4. 600℃后二次累积

Fig.4 Cumulative changes of drying coefficient in the manual simulated secondary hydrocarbon generation of the No.1 coal sample

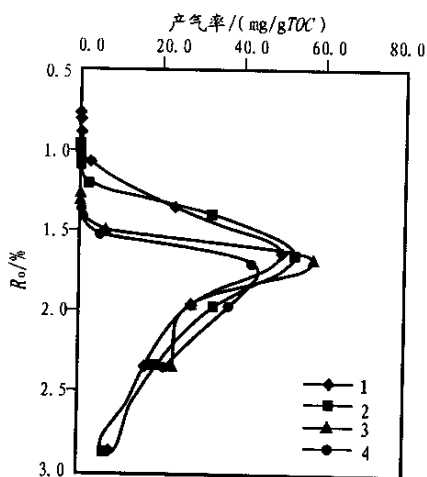


图 5 不同成熟度煤 R_o -产气率关系图

- 1. 平顶山 P_2x , $R_o = 0.783\%$
- 2. 平顶山 P_1s , $R_o = 0.981\%$
- 3. 淮北 P_1s , $R_o = 1.262\%$
- 4. 淮北 P_2x , $R_o = 1.365\%$

Fig.5 Relationship between R_o and hydrocarbon generation ratio for the coal samples of different maturity

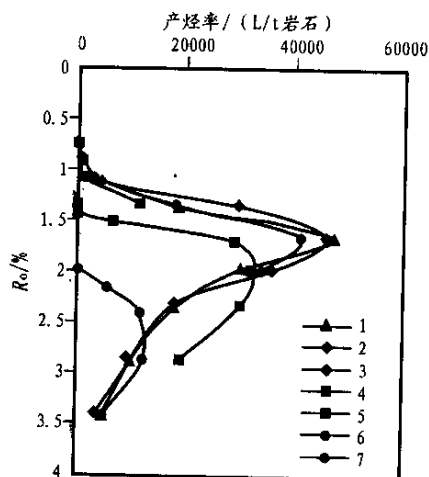


图 6 人工制备不同成熟度煤 R_o -产气率关系图

- 1. 连续生烃
- 2. 400℃ 第一次生烃
- 3. 400℃ 后二次生烃
- 4. 500℃ 第一次生烃
- 5. 500℃ 后二次生烃
- 6. 600℃ 第一次生烃
- 7. 600℃ 后二次生烃

Fig.6 Relationship between R_o and hydrocarbon generation ratio for the manual prepared coal samples of different maturity

产气高峰期,在进行二次生烃模拟时,第二次生烃的高峰期变化不很明显。如果第一次生烃达到的热成熟度较高(如 500℃ 后二次生烃, R_o 约为 1.3%) ,在进行二次生烃模拟时,第二次生烃的高峰期后移较为明显。当第一次生烃达到的成熟度很高(如 600℃ 后二次生烃, R_o 约为 1.9%) ,已经超过生烃高峰时,则第二次生烃的高峰期才明显向后推移。

实验结果表明(图 6),一次生烃结束后,比如在 400℃ 生烃热模拟后停止加热,将样品冷却到室温后重新加热,在 250℃、300℃、350℃、400℃ 二次生烃热模拟时,仍有少量气体产出,这可能是岩石中的残余烃。当超过第一次生烃热模拟加热的温度(如 450℃、550℃、650℃)时,产气量大量增加,这表明一次生气和二次生气从反应温度(亦即从化学动力学角度)上应该具有连续性。只有二次埋藏的温压条件达到或超过第一次生烃的最高温压条件时,源岩才可能大量二次生烃。

4 结论

a) 煤岩经抬升再埋深的二次生烃过程中,未见 R_o 的延迟现象。煤岩再次埋深未达到第一次埋深时, R_o 基本保持不变;当埋深达到第一次埋深时, R_o 才开始继续增长,最终与连续生烃归为一致。

b) 煤的二次生烃仍具有高峰期,且高峰期与二次生烃的起始成熟度有关。一次生烃的终止成熟度

在生烃的高峰期之前时,因第一次生气的量很小,所以二次生烃的产气高峰期与一次生烃的产气高峰期接近;一次生烃的终止成熟度处在生烃的高峰期或高峰期之后,即第一次已生成了大量的气,则二次生烃的产气高峰向后推移,且随一次生烃的终止成熟度的增加向后推移的幅度越大。

c) 煤的二次生烃过程与连续生烃过程的产气量基本相同。从产气量的角度考虑,二次生烃不影响生烃总量,二次生烃与第一次生烃过程基本连续。煤岩经历不同的埋藏和生烃过程,并不影响样品的总的产气能力。

参考文献:

- [1] 赵文智, 冀立荣. 中国陆上剩余油气资源潜力及其分布和勘探对策[J]. 石油勘探与开发, 2001 (1): 1-5.
- [2] 李国都, 康托罗维奇 A Θ. 西伯利亚地台尤鲁布钦-托霍莫油气聚集带多期成藏模式探讨[J]. 石油勘探与开发, 2000 (4): 87-91.
- [3] Stahl W J, Carey Jr B D. Sourcerock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Vol Verde and Delaware Basins, West Texas[J]. Chem Geol, 1975, 1(4): 257-267.
- [4] 曾凡刚. 华北地区下古生界海相碳酸盐岩二次生烃作用机理研究[J]. 地质地球化学, 1998, 26(3): 40-46.
- [5] 冉起贵. 华北地区古生界煤岩成烃及二次成烃研究[J]. 石油勘探与开发, 1995 (2X 增刊): 6-9.

STUDY ON THE EXPERIMENT AND MECHANISM OF RAISING THE RECOVERY RATIO OF COALBED METHANE BY GAS INJECTION

TANG Shu-heng ,YANG Qi ,TANG Da-zhen ,SHAO Xian-jie ,WANG Jiang

(*Department of Energy Resources , China University of Geology , Beijing 100083 , China*)

Abstract : In this paper , the mechanism of raising the recovery ratio of coalbed methane by gas injection was discussed. It was considered that injected gases not only enhanced reservoir energy. but also completed with coalbed methane for adsorption or replaced and expelled coalbed methane. As a result , the recovery ratio of coalbed methane was raised. By the isothermal adsorption and desorption experiments of coal samples to pure CH₄ gas as well as CH₄-N₂ and CH₄-CO₂ two binary gases , their Langmuir equations were obtained respectively , and their maximum theoretical recovery ratio was compared and analysed. The results revealed that the maximum theoretical recovery ratio of binary gases in coal beds was much higher than that of pure coalbed methane under the condition of the same gas content.

Key words : coalbed methane ; exploitation technology ; injection method ; mechanism research ; adsorption and desorption experiment

(continued from page 544)

DISCUSSION ON THE SECONDARY HYDROCARBON -GENERATION MECHANISM OF COAL

GONG Se^{1,2} ,LI Jian² ,ZHANG Ying² ,LUO Xia²

(1. *Department of Resource Development and Engineering , Beijing Campus , China University of Mining Industry , Beijing 100083 , China* ; 2. *Key Laboratory of Natural Gas Accumulation and Development , CNPC , Langfang , Hebei 065007 , China*)

Abstract : In this paper , the secondary hydrocarbon-generation mechanism of the Upper Paleozoic coal in the South Huabei Basin was studied using a new kind of quantitative evaluation method for gas source rock . Two series of thermal simulation experiments were conducted , that is , the successive hydrocarbon-generation thermal simulation and the stepwise hydrocarbon-generation thermal simulation (simulating the process of subsidence-uplifting-subsidence). Besides , the characteristics of secondary hydrocarbon generation for coal rock were also discussed.

Key words : secondary hydrocarbon generation ; thermal simulation ; the South Huabei Basin