

煤成烃生成及排驱加水热模拟实验^①

李荣西 金奎励

(中国矿业大学北京校区 北京 100083)

提 要 用加水热模拟实验对采于我国胜利油田附近的石炭系太原组亮褐煤($R_o=0.56\%$)生烃潜力进行研究。煤样富含镜质组(74.5%),壳质组少(8.8%),惰性组占16.7%,其中镜质组以富氢的基质镜质体为主。煤样裂隙发育,形成于滨海沼泽相沉积环境。实验设200℃、230℃、260℃、290℃、320℃和350℃六个温度点,每个温度点加热72小时。实验结果表明该煤具有较高的生烃潜力和排油效率。其液态烃大量生成和排出始于 $R_o=0.76\%$ (290℃),在 $R_o=1.18\%$ (320℃)时达高峰。气态产物从 $R_o=1.18\%$ 大量形成,直到 $R_o=1.53\%$ (350℃)继续增大。实验分析认为煤的生烃能力除了与其有机质类型、有机质丰度等有关外,还与其形成的沉积环境有关,缺氧的还原环境是煤作为烃源岩形成和保存的有利沉积环境。裂隙的发育有助于煤成油的排驱和运移。

关键词 生烃潜力 排驱效率 加水热模拟实验 沉积环境 煤

第一作者简介 李荣西 男 31岁 讲师 博士 石油地质与勘探

1 引言

煤曾一直被认为是重要的气源岩。但近年来,世界上许多盆地都相继发现了来源于煤的工业性油田,如澳大利亚 Gippsland 盆地^[1]、印尼的 Mahakam 三角洲^[2]和中国的吐哈盆地^[3]等。现在人们已经认识到某些煤在合适的地质条件下可形成工业性油田^[4]。煤做为源岩其生烃潜力主要取决于:(1)煤的物质组成及其化学性质;(2)煤的物理性质及其排驱能力。前者决定生烃的数量和质量(组成),后者决定形成工业性油田的能力大小。评价煤源岩的生烃潜力是有机岩石学和有机地球化学共同的任务。目前有许多方法被开发并用来确定煤源岩的生烃潜力,其中实验室热模拟是最常用的方法,其基本原理是实验室利用人工方法尽可能模拟自然界条件下煤的热演化及生烃过程,其理论依据就是化学动力学中的 Arrhenius 公式。在众多实验室热模拟中,封闭体系有水存在的热模拟实验(称为加水热模拟)因其实验条件与自然界源岩演化条件相似,据称是研究煤生烃潜力的较好方法^[5,6]。本文应用该方法对取自胜利油气区附近的石炭系煤样进行热模拟实验,对其生烃能力和排驱效率进行研究,目的是确定石炭系煤对采样区油气资源的贡献。

2 样品特征

用于实验的煤样采自于胜利油气区附近的石炭系太原组,该地层在胜利油气区分布面积广,厚度大(其中煤层累计厚度达10~15 m),埋深大,成熟度较高。煤样属亮褐煤,其特点是富含镜质组,且主要为富氢基质镜质体,裂隙发育,形成于较深水的滨海沼泽环境。表1列出了煤样组成及地球化学分析数据,从中可知样品处于低成熟阶段($R_o=0.56\%$),有利于热模拟实验,氢指数 $I_H=237$ mg/g TOC,表明具有一定的生烃性能。

表1 实验煤样地化参数及组分组成
Table 1 Geochemical data and maceral constituents of unheated coal samples

$VR_o\%$	T_{max}/C	I_H	I_o	H/C	O/C	TOC
0.56	432	237	23	0.81	0.14	57.73
镜质组/%		壳质组/%		惰性组/%		矿物质/%
74.5		8.8		16.7		3.2

注: I_H, I_o :mg HC/g TOC,mg CO/g TOC

VR_o :油浸镜质体反射率

3 实验

加水热模拟是在高压釜内进行的。实验时先将

① 国家自然科学基金资助项目(编号 49672131)

收稿日期:1997-07-29 收修改稿日期:1997-11-10

煤样用蒸馏水洗净烘干,粉碎至60~80目,经氯仿抽提后分别取30g煤样放入高压釜中,加入15ml蒸馏水,密封后用氮气置换出釜内空气。实验设200℃,230℃,260℃,290℃,320℃和350℃共6个温度点,各温度点反应时间均为72h。反应时的压力主要为釜内蒸汽压,均为3.5~15MPa。

实验结束后用排水集气法收集热解气,用HP-5880GC气相色谱仪对气体成分进行分析。随同气体排出后冷凝形成的液态烃作为轻质油,将漂浮在水面上和粘附在器壁及样品表面的油收集起来作为排出的重质油。用CHCl₃对固体残样在索氏容器中抽提48h,得到的氯仿沥青“A”做为热解沥青,同时测试热解水的pH值。将热模拟固体残样制成光片,在Leitz MPV-3显微镜下测量其镜质体反射率(R_o),并分析其H、O、C元素及Rock-Eval参数。

4 实验结果与分析

表2列出了不同温度下热模拟产物数据,图1直观地表示出了热模拟产物随温度变化特征。从中可以看出,在热演化初期阶段,有机质主要转化成沥

青,仅生成少量的轻质油。随着温度的升高,沥青在290℃($R_o=0.99\%$)时先达生成高峰,之后的变化主要是热解油的排出。而在热演化后期,主要是热解气大量形成。

4.1 气态产物演化特征

表3列出了热模拟气体中各主要组分及其变化。热气体在260℃($R_o=0.76\%$)时开始形成,320℃($R_o=1.18\%$)时大量形成,350℃($R_o=1.53\%$)时达最大值,最高产气量为147m³/t煤,从其演化趋势看(图1)仍有增大之势。气体组成中,非烃类气体以CO₂和H₂为主,O₂和N₂较少,没有CO形成。随成熟度增大,非烃类气体均逐渐减少。CO₂气体被认为是由有机质成分脱羧基、酮基等含氧官能团形成的^[7],上述结果表明含氧官能团的脱落主要发生在热演化早期阶段。C₁~C₅烃类气体的产量随温度升高而增大。CO₂/(C₁~C₅)比值随温度升高而降低,这与CO₂气体生成所需活化能低于烃类生成的活化能相一致^[8]。在C₁~C₅烃类气体中,甲烷占主要部分,C₁/(C₁~C₅)之比在290℃($R_o=0.99\%$)有所降低,这与此时生油大量开始一致。之后甲烷明

表2 煤加水热模拟实验生成产物结果

Table 2 Results of oil-pyrolsates from coal in the experiment of hydrous pyrolysis

实验温度/ ℃	$R_o/\%$	氯仿沥青 “A”/%	重质油 (kg/t煤)	轻质油 (kg/t煤)	总热解油 (kg/t煤)	总排出油 (kg/t煤)	排油效率/ %	热解气/ m ³ /t煤
200	0.63	1.6	—	0.95	2.55	0.95	37.25	—
230	0.66	1.9	1.32	1.50	4.72	2.90	60.42	—
260	0.76	2.8	2.10	6.73	11.63	8.83	75.92	29.60
290	0.99	3.2	1.85	11.95	17.03	13.83	78.00	42.96
320	1.18	2.7	1.84	12.73	17.27	14.57	84.37	103.2
350	1.53	2.2	2.83	8.70	13.73	11.53	83.97	147.0

表3 煤热模拟生成气态产物主要成分及其变化

Table 3 Major compositions and variations of gaseous pyrolsates generated from coal

温度/℃	$R_o/\%$	CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂	C ₁ (甲烷)	C ₁ ~C ₅	C ₅ ⁺ +C ₆ ⁺	CO ₂ /C ₁ ~C ₅	C ₁ /C ₁ ~C ₅
260	0.76	20.52	11.77	1.02	5.07	39.95	60.816	0.79	0.3374	0.6569
290	0.99	19.12	10.69	1.00	6.10	39.72	62.110	0.98	0.3078	0.6394
320	1.18	13.22	7.73	0.09	1.39	53.78	77.156	0.41	0.1713	0.6974
350	1.53	11.83	7.11	0.87	3.66	63.94	76.36	0.17	0.1549	0.8373

注:表中含量单位为体积百分数V/%;C₁~C₅为C₁到C₅正构、异构烷烃和稀烃(不包括戊稀)之总和。

显升高, 350 °C ($R_o=1.53\%$) 时 $C_1/(C_1\sim C_5)$ 达最高值, 为 0.8373, 但仍属湿气范围, 在高温时, 该比值主要由已生成的烃类组分二次裂解决定的。而气体中所含的 C_5 (戊烯) 和 C_4^+ 轻质液态组分在 290 °C ($R_o=0.99\%$) 达最大, 而 320 °C ($R_o=1.18\%$) 明显下降, 这表明此时气体中液态组分的裂解速度大于其生成速度, 这也与甲烷大量生成相一致。以上分析说明 CO_2 是有机组分脱氧官能团形成。烃类气体中以甲烷为主, 甲烷是在高温阶段由烃类二次裂解形成, 但即使在实验最高温度 350 °C ($R_o=1.53\%$), 甲烷的形成还远未达到干气形成的热演化阶段。

4.2 液态烃类演化特征及生成条件分析

从总热解油演化曲线(图1)看, 主要生烃阶段始于 260 °C, 对应的 $R_o=0.76\%$, 生油最高峰在 320 °C ($R_o=1.18\%$) 出现。其中热解沥青的演化趋势与自然界一致, 即随成熟度增加先增后减, 在 290 °C 时达最大值。总排出油在热解沥青形成高峰之后 320 °C 时达最大值(14.57 kg/t 煤)。大量实验表明, 无论干法热模拟, 还是加水热模拟, 其热解产物峰值出现时期及排驱时期均较自然界源岩热演化滞后。因此, 本区煤源岩的热解油大量生排时期和生排高峰期实际上应比实验结果要早, 即热解油大量生排时的 R_o 应小于 0.76%, 生排高峰时的 R_o 应小于 1.18%。从实验结果看该煤具有较高的生油潜力和排油效率。

一般地将煤中液态烃的形成归因为其内所含的

壳质组, 普遍认为富含类脂组的煤也能成很好的生油岩。许多研究表明基质镜质体同样具有较高的生油潜力, 基质镜质体生烃潜力是由于其内含有来源于细菌、藻及降解产物等的超微类脂组分^[9~10]。该煤具有较高的生油潜力与其富含基质镜质体有关。

表4 煤热模拟固体残样元素分析及 Rock-Eval 热解参数

Table 4 The elemental and Rock-Eval parameters of experiment residual of the coal sample

温度/ °C	R_o / %	I_H (mg HC/g TOC)	I_O (mg CO/g TOC)	T_{max} /°C	H/C	O/C
200	0.63	214	19	439	0.79	0.13
230	0.66	197	16	441	0.77	0.09
260	0.76	171	11	443	0.71	0.07
290	0.99	132	7	454	0.68	0.07
320	1.18	121	8	466	0.64	0.06
350	1.53	103	6	471	0.62	0.06

表4列出了热模拟固体残样的元素分析及 Rock-Eval 热解参数。从 H/C 与 O/C 演化图(图2)上看, 煤样属 III 型有机质类型, 而且其演化轨迹与自然界 III 型有机质的演化过程一致。

但是, 在 I_H 与 I_O 关系图(图3)上, 投点却表现出 III 型甚至 I 型有机质的演化趋势。 I_H 在一定程度

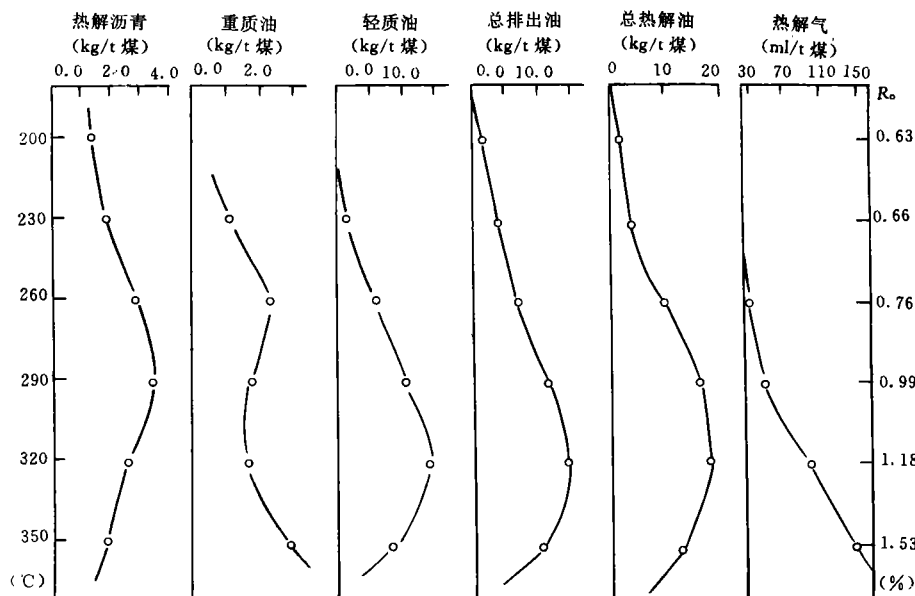


图1 煤加水热模拟产物随温度变化特征

Fig. 1 Variation in pyrolysates of the coal hydrous pyrolysis with temperature

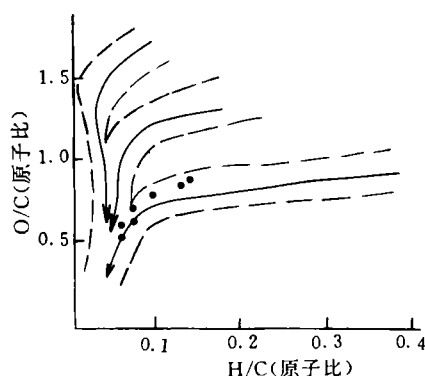
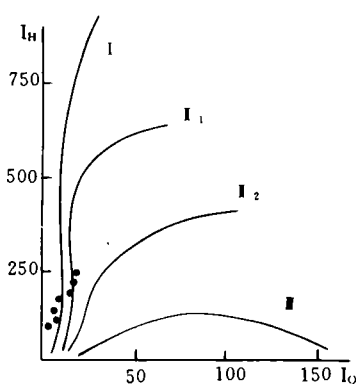


图2 热模拟固体残样元素分析在范氏图上投点

Fig. 2 Van krevelen diagram for experiment residual of the coal sample

图3 I_H 对 I_O 投点分布位置Fig. 3 Cross plot of I_H vs I_O

上反映了有机组分的富氢程度,以上现象表明该煤样有机组分虽为Ⅲ型有机质输入,但其富氢程度高,未受氧化作用影响。由此不难想到,该煤原始有机质沉积并保存在缺氧的还原环境中,前面已经提到该煤沉积环境为较深水的滨海沼泽相。由此可以看出煤的生烃潜力与其形成的沉积环境还有很大的关系,缺氧的还原环境是富氢、具生烃潜力煤的主要沉积环境。

煤的灰分成分中($Fe_2O_3 + CaO + MgO$)、($SiO_2 + Al_2O_3$)和 $S_{t,d}$ 含量被认为是反映其还原性的几项指标^[11]。为了确定煤样的还原性,对其灰成分进行了分析,结果其($Fe_2O_3 + CaO + MgO$)占25.6%,($SiO_2 + Al_2O_3$)占66.5%, $S_{t,d}$ 含量达3.8%。按文献[11]的分类,该煤属中还还原—强还原煤。

4.3 液态烃的排驱特征

虽然大量的实验工作证明某些富氢的煤无疑是

较好的油源岩。但人们对煤成油能否从煤中排驱出来存在很大分歧意见^[12]。虽然加水热模拟实验难以确切地模拟煤的排驱过程,但从实验结果可以得出一些与排油有关的信息。从图1可以看出,总排出油与总热解油的演化趋势一致,这说明生成的液态油能及时地排出。从表1看出,煤的排驱效率较高,在260℃($R_o=0.76\%$)时开始大量排油,320℃($R_o=1.18\%$)时排驱效率最高达84.37%。

将原煤制成光片在镜下观察,发现原煤样裂隙很发育,其中至少有两组互相斜切的裂隙,裂隙面平直,切穿不同组分、不同条带,延伸较远。这种裂隙属构造裂隙,与本地区频繁的构造运动有关。对热模拟残样制成光片在镜下观察发现,当温度升高到260℃($R_o=0.76\%$)时,煤中还出现较多的内生裂隙,其与构造裂隙不同之处是多呈楔状,主要发育在镜质组和丝质体内,不切穿纹层面,每遇构造裂隙即刻消失,可见被渗出沥青体充填,但不被沉积物或矿物质充填,这种裂隙与大量排烃有关。煤内发育的各种裂隙大大地提高了煤的有效孔隙度,构成液态烃排驱运移的良好通道,是煤具有较高排驱效率的主要原因。荧光镜下可见渗出沥青体、油滴等充填在裂隙中,这表明裂隙确是液态烃排驱的通道。

5 结论

本实验得出以下几点结论:

(1)胜利油区太原组煤具有较高的生烃潜力和良好的排驱能力。液态烃生成及排驱始于 $R_o=0.76\%$,在 $R_o=1.18\%$ 达高峰。

(2)气态产物在 $R_o=0.76\%$ 才形成,从 $R_o=1.18\%$ 大量形成,直到 $R_o=1.53\%$ 仍有继续增大趋势。

(3)煤的生烃能力除了与其有机质类型、丰度等有关外,还与其形成的沉积环境有关。缺氧的还原环境是煤做为烃源岩形成和保存的重要环境。

(4)裂隙的发育有助于煤成油的排驱和运移。

参 考 文 献

- 1 Shanmuga G. Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generation commercial quantities of oil, Gippsland Basin, Australia. AAPG, Bull. 1985, 69:1241~1254
- 2 Durand B, Partte M. Oil potential of coal—a geochemical approach. In: Brooks J, ed. Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe, 1984. 255~265
- 3 黄第藩, 张大江, 李晋超等. 中国吐鲁番盆地侏罗系煤系中烃类生

- 成. 第四届全国有机地球化学会议论文集. 武汉: 中国地质大学出版社, 1990. 1~5
- 4 Hunt J M. Generation of gas and oil from coal and other terrestrial organic matter. *Org. Geochem.* 1991, 17(6): 673~680
- 5 Lewan M D. Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experiments. *Phil. Trans. Royal Sci.* A₃₁₅, 1985, 123~134
- 6 Ritter U, Myhr M B, Vinge T. Experimental heating and kinetic models of source rocks; Comparison of different methods. *Org. Geochem.* 1995, 23(1): 1~9
- 7 Solmon P R, Serio M A, Carangelo R M, et al. Analysis of Argonne premium coal samples by thermogravimetric FT. IR spectroscopy. *Energy Fuels*, 1990b, 4: 319~333
- 8 Sweeney J J, Burnham A K, Braun R L. A model of hydrocarbon generation from Type I kerogen; Application to Uinta Basin, Utah. *AAPG Bull.* 1987, 71: 967~985
- 9 Mukhopadhyay P K, Samanta V, Jassal J. Origin of oil in a lagoon environment; desmocollinite/bituminite source rock concept. *Compte Rendu*, 1985, 4: 753~763
- 10 刘德汉, 孙永革, 申家贵等. 吐哈盆地及二连盆地侏罗系煤微类脂组分的共聚焦激光扫描显微镜 (CLSM) 研究及油气意义. *地球化学*, 1996, 25(4): 309~315
- 11 赵师庆. *实用煤岩学*. 北京: 地质出版社, 1991. 38~90
- 12 Scott A C, Fleet A J. Coal and coal-bearing strata as oil-prone source rocks: Current problems and future directions. *Geological Society Special Publication*, 1994, (77): 201~205

Simulation of the Hydrocarbon Generation and Expulsion of Coal by Hydrous Pyrolysis

Li Rongxi Jin Kuili

(Beijing Graduate School, China University of Mining and Technology, Beijing 100083)

Abstract

Hydrous pyrolysis experiment was carried out using Carboniferous bright brown coal ($R_o=0.56\%$) near Shengli Oil-field, East China to evaluate the hydrocarbon generation potential of coal. The coal sample is vitrinite-rich (74.5%) and liptinite-poor (8.8%) with inertinite of 16.7%. Much of vitrinite in the sample consists of hydrogen-rich desmocollinite. The hydrous pyrolysis was performed at 200°C, 230°C, 260°C, 290°C, 320°C and 350°C for 72 hours, respectively. Both total pyrolysates and expelled oil increased with temperature before reaching their maximum yields at 320°C ($R_o=1.18\%$), and decreased afterwards. The gaseous products increased sharply at 320°C ($R_o=1.18\%$) and tended to increasing evenly at their peak yield point of 350°C ($R_o=1.53\%$). The results show that the coal has a higher hydrocarbon generation potential and expulsion efficiency. It is proposed that the hydrocarbon potential of coals depends not only on their organic matters but also on their depositional environments. Reducing conditions are favorable depositional environment for oil-prone coal. The fractures and cleats are beneficial to the expulsion of the oil from coal.

Key Words generation potential expulsion efficiency hydrous pyrolysis depositional environment coal