

文章编号: 1001-1986(2005)03-0026-03

氢气和气态烃在煤成气形成演化研究中的意义

邱军利^{1,2}, 雷天柱^{1,2}, 夏燕青¹ (1. 中国科学院兰州地质所气体地球化学重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 用热模拟实验方法, 对有可溶有机质和无可溶有机质的 Y、Z 两个系列气态产物中氢气和气态烃丰度变化进行了研究。结果表明, 褐煤在降解过程中产生大量氢气和气态烃, 在它们之间存在着相互矛盾的关系, 气态烃在消耗氢气的同时也促进氢气的生成, 这种矛盾关系恰恰反映了热降解过程中缩聚和裂解两极分化的反应关系; 两系列不同温度区间氢气、气态烃、可溶有机质产量差值的变化, 也显现出干酪根在不同温度段降解过程中缩聚和裂解反应的差异性和反应的阶段性优势。这是研究煤在地质地球化学演化过程中的化学反应及其与煤成气形成演化关系的一个方面, 为干酪根热降解机理和煤成气演化规律的研究提供了新的理论依据。

关键词: 热模拟实验; 褐煤; 缩聚和裂解; 氢气和气态烃

中图分类号: P618.11 **文献标识码:** A

Significance of hydrogen and gaseous hydrocarbon in study of coal-type gas generation and evolution

QIU Jun-li^{1,2}, LEI Tian-zhu^{1,2}, XIA Yan-qing¹

(1. Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Using thermo-simulative experiment method, the abundance of hydrogen and gaseous hydrocarbon in two series (Y and Z series) of dissolvable or non-dissolvable organic-matter is researched. The results indicated that lignite produces a large amount of hydrogen and gaseous hydrocarbon during its degradation, but there are contradictory relations between them, the gaseous hydrocarbon promotes the fomulation of the hydrogen, too, while consuming hydrogen. The contradiction relations reflect reaction relation of two polarization between polycondensation and splitting decomposition during thermo-degradation exactly; the difference of output about hydrogen, gaseous hydrocarbon and dissolvable organic-matter in two series at different temperatures segment also displace the otherness between polycondensation and splitting decomposition reactions and the phase predominance of reaction during kero-gen degradation at different temperature segment. This is an important aspect to study coal chemical reaction and relation with coal-type gas while geological geochemistry evolves, and the new theoretical foundation for study of thermo-degradation mechanism of kero-gen and evolving rule of coal-type gas were offered.

Key words: thermo-simulative experiment; lignite; polycondensation and splitting decomposition; hydrogen and gaseous hydrocarbon

1 引言

M·D·Lewen 等人^[1]提出在无液态水的情况下, 有机质的反应方向主要是碳碳键交联产生不溶的沥青。王春江等人^[2]报道了低成熟阶段煤可溶有机质的热缩聚作用。秦匡宗等人^[3]认为, 地质大分子在成熟初期结构单元之间的一些弱交联键首先被破坏, 导致交联度降低, 一些低成熟单元周围往往有许多活性官能团, 它们之间的缩合导致固态大分子的交联度增高。王培荣等人^[4]用低温(140~300℃)加水热模拟实验方法, 获得抽提物族组成(饱和烃, 芳

烃, 非烃, 沥青质)在数量上的变化, 验证了生油岩中液态烃生成演化过程中有机质的“两极分化”作用。本实验根据热模拟气态产物氢气和气态烃相对丰度的变化, 探讨了干酪根在不同反应阶段裂解和缩聚的两极分化及其相对强度。

2 样品和实验

2.1 样品

南宁盆地第三系典型的木质褐煤, 镜质体反射率 $R_o = 0.317\%$, 煤岩显微组分: 镜质体 87.05%, 壳质组 2.01%, 惰质组 2.05%, 无机矿物 8.89%。

收稿日期: 2004-08-16

基金项目: 中国科学院兰州地质研究所创新项目(编号: DWCX01)

作者简介: 邱军利(1975—), 男, 河南焦作人, 中科院兰州地质所在读硕士研究生 从事有机地球化学和煤层气研究

2.2 实验方法

将样品粉碎至 0.12 mm(120 目),称重后装入热釜,抽出空气用氮气反复替换,尽可能除去氧气,最后充入氦气,用气焊封口。因此,实验热釜为全封闭的“金属安瓿瓶”。将其置于马福炉内加热,可避免热模拟使用管式炉加热时由于温度不均匀而引起的液体转移效应。

热模拟实验共设定 8 个温度点,分别为 250℃、300℃、350℃、400℃、450℃、500℃、550℃、600℃。样品在每个温度点恒温 72 h。

热模拟实验,把样品分 2 组进行。第 1 组为连续加热,是把原始样品称取 8 份,装入 8 个热釜中,分别在各自对应的温度点上加热 72 h,其编号为 Y,如 Y250、Y300、Y350 等。第 2 组为同一样品分阶段加热,分阶段取出产物分析,就是把原始样品称重抽提后装入热釜,在 250℃ 条件下加热 72 h,将其产出的气体定量收集,抽提出可溶物后,残渣再依次按照设置的温度点进行加热实验和分析产物,一直加热至温度为 600℃ 止,其编号为 Z,如 Z250、Z300、Z350 等。

2.3 实验产物分析

用采集系统收集气体。用索氏抽提器回流 72 h 提取氯仿沥青 A,将氯仿沥青 A 用正己烷沉淀沥青质后,用硅胶-氧化铝色谱柱分离成饱和烃、芳香烃和非烃,热解气体产物用气相色谱仪进行分析。色谱仪为 Shimadzu GC-9A 型,玻璃毛细柱长 50 m,内径 0.25 mm,载气为氮气。

3 结果与讨论

氢气的产生来自多方面,环烷烃的芳构化过程和芳烃缩聚成稠环芳烃的反应均可产生氢^[5,6]。原油和正构烷烃在热解过程中不断发生芳构化作用,有机小分子的聚合作用以及链状烷烃的环化作用都可产生氢气^[7]。总之,氢气的产生是由于有机分子环化和缩聚的结果,是干酪根由相对富氢状态向相对贫氢的转化过程,氢气的产生反映了缩聚的发生。然而,气态烃的产生是由于干酪根结构中侧链和桥键脱落和裂解所致^[8,9],也就是干酪根的裂解是由大分子向小分子的转化,是由相对贫氢的状态向相对富氢的转化过程,气态烃的丰度反映着裂解的程度。虽然这两个反应的方向截然不同,但都发生在同一个体系中,这就预示着两个不同结果的反应将要出现相互制约和竞争的关系。

从实验结果看,Y、Z 系列氢气和气态烃的产量都随着温度的升高而增加(表 1、图 1、图 2)。从单个

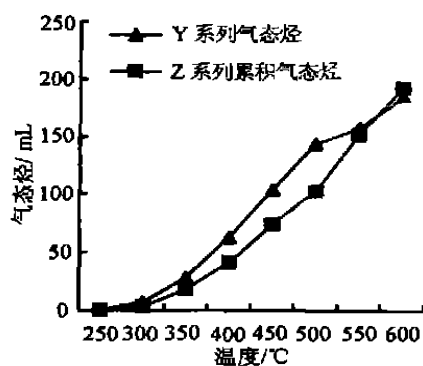


图 1 气态烃产量随温度变化图

Fig. 1 The output of gaseous hydrocarbon varies with temperature

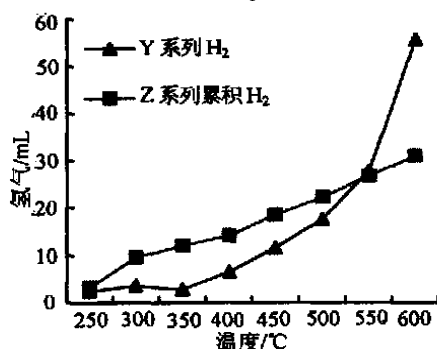


图 2 氢气产量随温度变化图

Fig. 2 The output of hydrogen varies with temperature

系列看,没有表现出缩聚和裂解竞争和制约的反应机制。但从两个系列氢气和气态烃产量的对比来看,不同反应方向此消彼长的变化趋势异常明显。如前所述,Y 系列是全样的连续升温过程,其有机质的含量没有发生变化。Z 系列是在每个温度点先取出用三氯甲烷抽提得到的可溶有机质。因此在 550℃ 以前的各个温度点,Y 系列的氢气产量都低于 Z 系列的累积氢气产量,反之 Y 系列的气态烃的产量都高于 Z 系列的累积气态烃产量。这种变化的原因是因为干酪根随着温度的逐渐升高其裂解趋势也逐渐增强,以至于 Y 系列在 550℃ 以前各个温度点的可抽提有机质随着温度升高有不同程度的裂解,使其气态烃产量高于可溶有机质已经被去掉的 Z 系列累积气态烃的产量,而可溶有机质裂解消耗的氢气恰恰就是 Y 系列氢气产量都低于 Z 系列累积氢气产量的最佳反映。过量氢气的出现也是缩聚和裂解反应差异性的反映。

从图 3 和表 2 可见 Y 系列不同温度区间氢气、气态烃、可溶有机质产量差值的变化,反映了缩聚和裂解在不同温度阶段所处的优势不同,在 250~350℃ 之间,由于还未达到使大多数键断裂的能量,

表 1 样品的热模拟产物数据表

Table 1 data list of thermo-simulative result about sample

温度/℃	Y 系列	Y 系列	Z 系列累积	Z 系列累积	Y 系列液态烃	Z 系列累积
	H ₂ /mL·g ⁻¹	气态烃/mL·g ⁻¹	H ₂ /mL·g ⁻¹	气态烃/mL·g ⁻¹	/mg·g ⁻¹	液态烃/mg·g ⁻¹
250	2.45	0.52	3.29	0.82	11.6	15
300	3.67	7.22	9.63	3.48	17.3	21.4
350	2.89	28.63	12.06	18.53	24.3	30.2
400	6.67	62.87	14.19	41.63	23.1	31.3
450	11.59	103.42	18.52	73.68	19.9	31.7
500	17.61	143.78	22.27	102.45	5.9	31.8
550	27.77	157.21	26.78	151.44	0.9	31.9
600	55.69	184.50	31.02	192.73	0.3	0

注:Y 系列和 Z 系列的气态烃是将所有的气态烃换算成甲烷的当量,累积产量就是把每个温度点的气态和液态产量相加得到的数值,且都是单位样品所产生的气态和液态产物。

表 2 不同温度区间热模拟产物数据表

Table 2 data lists of thermo-simulative result during different temperature segment

温度/℃	Y 系列 H ₂	Y 系列气态	Z 系列 H ₂	Z 系列气态	Y 液态烃
	/mL·g ⁻¹	烃/mL·g ⁻¹	/mL·g ⁻¹	烃/mL·g ⁻¹	/mg·g ⁻¹
250~300	1.22	6.70	6.34	2.66	5.7
300~350	-0.78	21.42	2.43	15.05	7.0
350~400	3.78	34.24	2.13	23.10	-1.2
400~450	4.91	40.55	4.33	32.05	-3.2
450~500	6.03	40.36	3.75	28.77	-14.0
500~550	10.15	13.42	4.51	48.98	-5.0
550~600	27.92	27.59	4.24	41.29	-0.6

注:Y 系列和 Z 系列的气态烃是所有的气态烃换算成甲烷的当量,Z 系列每个温度点的产量就是其增加量,且都是单位样品所产生的气态和液态产物。

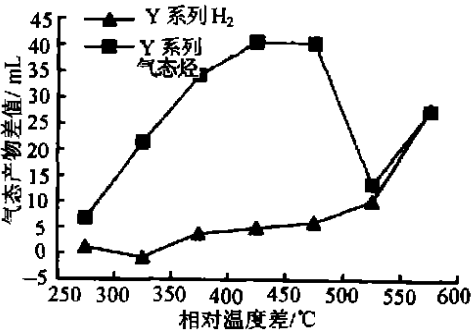


图 3 Y 系列气态产物随温度变化趋势图

Fig. 3 The various tendency about output of gas with different temperature in the Y series

因此可溶有机质和气态烃的产量也有相应增加,氢气相对减少,裂解相对占优势。在 350~500℃之间,气态烃产量逐渐增加,可溶有机质在不同温度区间的差值成负增长,氢气的差值呈缓慢升高趋势。可以看出,此阶段裂解和缩聚都有增强的趋势,但裂解依然占优势。在 500~600℃温度段,氢气大量增加,而气态烃的产量相对前一温度段的增加量先减少后又有小幅度地增加,可溶有机质的量到了甚微的地步,这反映出缩聚反应在此阶段占绝对优势。

Z 系列中,氢气在不同温度区间的差值变化呈

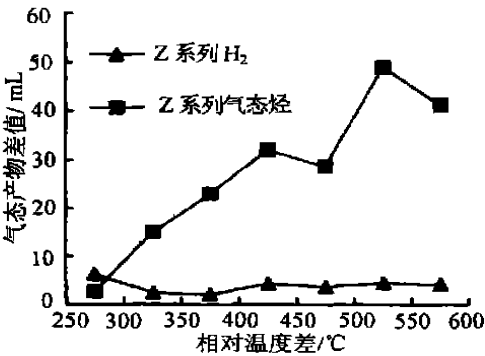


图 4 Z 系列气态产物随温度变化趋势图

Fig. 4 The various tendency about output of gas with different temperature in the Z series

平缓趋势,没有突然的增加或减少。气态烃的产量除在 450~500℃之间略有减小外基本呈升高趋势,这反映了在不同温度点整个反应系列过程中裂解均比缩聚占优势(图 4)。

我们把 Z 系列和 Y 系列的反应结果相比较,Y 系列在各个温度阶段裂解和缩聚的差异,反映出随着温度的升高两个不同极端的反应相互竞争着。而 Z 系列大体上处于有序的裂解强于缩聚的反应趋势,缩聚一直为裂解所控制的现象。相同的装置,相同的样品,相同的温度点仅仅不同的做法其反应趋势竟然有如此大的差异,可能是可溶有机质在起作用,但仍需进一步深化研究。

4 结论

- a. 褐煤在降解过程中产生大量的氢气和烃类气体,并且随着温度的升高而增加。
- b. 通过分析 Y、Z 两系列氢气和气态烃丰度的变化,认为氢气和气态烃之间存在一种矛盾的关系,气态烃的生成不光消耗氢气,也促进氢气的生成。
- c. 氢气和气态烃的丰度变化,反映出干酪根生烃过程中发生着缩聚和裂解两个不同方向的反应。

文章编号: 1001-1986(2005) 03-0029-04

潞安目标区煤层气赋存和生产的地质因素分析

叶建平 (中联煤层气有限责任公司, 北京 100011)

摘要: 分析了影响潞安目标区煤层气赋存和生产的主要地质因素, 提出了本区煤层气井产气量低、产水量高的原因。潞安目标区与晋城目标区相比较, 张性断层发育, 3 号煤顶板砂岩条带发育。地下水从浅部接受大气降水补给, 部分在文王山和二岗山断裂带排泄, 煤层顶板砂岩含水层与煤层不仅构成了一个统一的地下水系统, 又由于与断层的沟通作用形成了一个完整的地下水补径排系统, 使得地层能量被释放, 煤层气大量运移逸散, 煤储层压力降低, 煤层气井产能降低。

关键词: 煤层气; 地下水系统; 沁水盆地; 潞安

中图分类号: P618.11 **文献标识码:** A

Analysis on geological factors of coalbed methane distribution and production in Lu'an area

YE Jian-ping (China United Coalbed Methane Corporation, Beijing 100011, China)

Abstract The dominant geological factors influencing the target coal seam's gas occurrence and production in Lu'an area are analyzed. Based on that the causes of low gas productivity and high water productivity in the study area are revealed. The reason for that is caused by lots of extensional faults and sandstone belts above No. 3 coal seam. On the whole, with underground water re-charging from outcrops at the east of the area and discharging to Wenwangshan and Ergangshan fault zones, as well as the sandstone aquifer above No. 3 coal seam and No. 3 coal seam itself, a complete underground water system was formed, which communicates with the faults. Consequently, reservoir energy was released and coalbed methane was transformed and escaped, which resulted in the low reservoir pressure and the low coalbed methane productivity.

Key words: coalbed methane; underground water system; Qinshui basin; Lu'an area

1 概述

在山西潞安目标区, 前人曾对影响煤层气赋存的地质条件进行过研究。中联煤层气有限责任公司于 1997 年开始在本区进行煤层气勘探开发试验, 先后施工了 7 口井。最先在屯留县和长子县布置施工

了 4 口煤层气井——TL-001 井、TL-002 井、TL-005 井和 O2-3 井, 其中 TL-001 井和 TL-002 井进行了 1a 多排采试验, 获得了完整的生产数据, TL-005 井因工程故障未生产, O2-3 井为参数井。2002 年中联公司和 Philips 公司的国际合作项目在屯留县西部又施工了 3 口生产试验井, 因故没有排

收稿日期: 2004-08-25

基本项目: 国家“十五”重大科技攻关项目(编号: 2001BA605A-07-02)

作者简介: 叶建平(1962—), 男, 浙江宁海人, 中联煤层气有限责任公司高级工程师, 博士, 从事煤层气勘探和开发研究。

在不同的温度段缩聚和裂解所占的优势各不相同, 两个反应处于相互促进或相互制约的状态。不同实验方法缩聚和裂解所表现出的优势不同。

d. 褐煤生烃演化过程中反映出的这一规律, 可为干酪根热降解机理和煤成气演化规律以及含煤地层油气勘探评价提供新的理论依据。

参考文献

[1] Lewan M D. Experiments on the role of water in petroleum formation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(17): 3691-3723.
[2] 王春江, 夏燕青, 罗斌杰. 低成熟阶段可溶有机质的热缩聚作用[J]. 科学通报, 1997, 42(6): 631-632.
[3] 秦匡宗, 郭绍辉, 李术元. 有机地质大分子结构与未熟油生成[J]. 石油勘探与开发, 1997, 24(5): 1-6.
[4] 王培荣, 陈奇, 何文祥, 朱俊章. 未熟-低熟阶段有机质的两极分化作用-低温低压加水热模拟实验[J]. 科学通报, 1999, 44(2): 208-211.
[5] 杨文宽. 腐殖煤的热解机理和生烃率[J]. 石油与天然气地质, 8(1): 26-37.
[6] 姚素平, 张景荣等. 鄂尔多斯盆地中生界煤成烃潜力的实验研究[J]. 煤田地质与勘探, 2004, 32(1), 24-28.
[7] 王涵云, 杨天宇. 原油热解成气热模拟实验[J]. 天然气工业, 1982, 3: 28-33.
[8] 傅家谟等. 煤成烃地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1990, 66-75.
[9] 刘宝泉, 蔡冰, 方杰. 上元古界下马岭组页岩干酪根的油气生成模拟试验[J]. 石油实验地质, 1990, 12(2): 147-159.