

腐殖煤的热降解机理和生烃率

杨文宽

(地质矿产部石油地质综合大队)

腐殖煤的化学结构和热降解机理,目前仍是煤成气研究中的薄弱环节。本文根据我国腐殖煤、镜质组、石墨总共154个样品的煤岩学数据和煤化学数据,提出了褐煤结构式、腐殖煤热降解步骤、腐殖煤生烃率的模型,对腐殖煤元素组成的变化规律、镜质体反射率同原子比的关系、生烃门限、气态产物化学组成和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化趋势、煤成烃气藏和二氧化碳气藏的成因,进行了统一讨论,阐述了它们之间的内在联系。

在过去十来年中,煤化学(coal chemistry)和煤岩学(coal petrology)有所前进^[1]。为了查明腐殖煤的生烃率,国内外学者进行了大量的热降解模拟试验^[2,3]。但是直到目前为止,人们对腐殖煤的化学结构和热降解步骤,仍然了解得很不具体^[5]。煤是元素组成变幅和化学结构变幅都很大的有机矿物;元素组成和化学结构不同,生烃率也不同。用来进行热降解模拟试验的煤样实质上都是随机采集的煤样,而用任何一块随机煤样测得的生烃率,无疑也具有随机性和片面性,并不一定准确符合演化程度相同但在显微组分和原子比等方面互不相同的各种腐殖煤的平均实际生烃率。模拟试验的温度、时间、压力、介质等条件与自然热降解过程大不相同,这也降低了模拟试验结果的可信度。显然,如果另辟蹊径,直接利用大量的(而不是少数几个)自然煤样的有关基础数据进行适当的数学处理,将得到比模拟试验结果更符合自然热降解实际情况的平均生烃率。

本文根据作者直接获得的和文献报道的¹⁾总共147个煤样、1个石墨样和6个镜质组样的煤岩学数据和煤化学数据,提出了腐殖煤的热降解模型,并在这一基础上讨论了与腐殖煤生烃过程有关的某些问题。模型是自然科学常用的研究手段。模型不是某一个具体的客观事物的“录相”,而是研究者对大量实际资料进行概括和提炼后得出的“示意图”。一个较好的模型,未必能够反映某一个具体事物的全貌和细节,但是能够反映某一类事物的共同特征或有关参数的平均值。

一、建立模型的基本依据

作者提出我国腐殖煤热降解模型的基本依据,是自然煤样可燃基的煤岩学数据和煤化学一般数据,而不是热降解模拟试验结果(但为了通过自然煤化作用与人工煤化作用的对比来说明某些问题,下文仍将提到模拟试验)。

1. 可燃基显微组分和褐煤原子团

本文1986年4月29日收到。

1) 赵师庆, 1980, 中国华北京部晚古生代煤层的煤质差别和显微特征。

参加显微组分统计的71个腐殖煤样分别采自东北、华北、华东、华南和西南地区。其中镜质组(Vitrinite)含量在70%以上的样品占46.5%,在60%以上的占77.5%,在50%以上的占91.5%;惰性组(Inertinite)含量在40%以下的占91.5%,在35%以下的占78.9%,在20%以下的占35.2%;壳质组(Exinite)含量在15%以下的占94.4%,在10%以下的占77.5%。71个样品中有50个样品(占70.4%),镜质组含量均在60%以上,惰性组含量均在35%以下,壳质组含量均在10%以下(由此可以推知,我国某些地化学家选用镜质组含量不到60%甚至不到50%的煤样通过热降解模拟试验测得的生烃率,未必接近我国腐殖煤的平均生烃率)。

作为腐殖煤主要显微分组的镜质组和惰性组,其前身主要是高等植物体中的木质素和纤维素^[5]。构成木质素的基本材料是松柏醇(Coniferyl alcohol)和芥子醇(Sinapyl alcohol)之类的化合物,而纤维素的基本结构单元是葡萄糖^[4]。这几种前身化合物分子所含的原子团都比较简单,环状结构只有六员碳环和含氧原子的六员杂环,与碳环杂环连接的原子团只有一OH, —OCH₃, —CHCHCH₂OH 和—CH₂OH。由于成煤物质在泥炭化阶段要遭受生物化学作用和其他化学作用不同程度的改造,褐煤(以及演化程度更高的腐殖煤)的元素组成和化学结构,同它的前身化合物并不相同。但是,这种改造作用毕竟是有限的;我们在建立褐煤分子的结构式模型时,木质素和纤维素的结构式仍可作为参考资料之一。

煤成气藏(例如华北盆地文留烃气藏和松辽盆地万金塔CO₂气藏,详下文)气体的化合物组成(以及腐殖煤人工热降解产物的化合物组成)表明,CH₄、CO₂、H₂O和H₂是腐殖煤热降解的主要产物^[2,3,4]。这几种产物都可以由—COOH、—OH、—OCH₃、—CH₃等简单原子团和—H生成,据此可推知连接在腐殖煤碳环和杂环上的原子团的都比较简单。

L. Cartz 和 P. B. Hirsch (1960), B. S. Cooper 和 D. G. Murchison (1969), P. R. Solomon (1981) 等分别根据X射线衍射资料和其他资料,先后提出过镜质体和腐殖煤的分子结构式模型^[4,11]。连接在这些作者设想的模型煤分子(hypothetical coal molecule)和模型镜质体分子碳环和杂环上的原子团都比较简单,不外乎—OH、—OCH₃、—COOH、—SH、—OCH₂—以及C₁至C₃烷基,而没有在I型和II型干酪根分子中可以见到的长链烷基等复杂原子团。上述Cartz等人提出的3个结构式模型,其O/C都小于0.09,都不是褐煤的结构式模型,所含—COOH和—OH的数量要比褐煤少。但是他们所设想的原子团的类型,对于建立褐煤结构式模型仍有参考价值。

极少数褐煤分子也可能分别含有具长链烃碳架、甾类碳架、五环三萜类碳架……的原子团,它们是煤层所生液态烃的主要来源。但是这些原子团的总重量一般不到褐煤重量的1%,在推测褐煤结构式时可以忽略不计。

12. 可燃基元素组成

85个煤样的可燃基N/C(原子比)值,变化于0至0.020之间。H/C>0.800的11个煤样,N/C平均值为0.015。H/C≤0.800但>0.600的52个煤样,N/C平均值为0.014。H/C≤0.600但>0.200的19个煤样,N/C平均值为0.012。H/C≤0.200的3个煤样,N/C平均值为0.003。这就是说,在腐殖煤的H/C下降到0.200以前,N/C变化

不大。由此可以推知,可燃基中的氮原子主要是杂环上的因而不易脱落的氮原子(例如叶绿素所含吡咯环上的氮原子),而不是易于脱落的氨基酸侧链和其他侧链中的氮原子。

78个煤样的干基S/C值分布于0至0.025之间。 $H/C > 0.600$ 的58个煤样, S/C值平均为0.005;而其余的20个煤样, S/C值平均仅0.003。估计可燃基的S/C值比干基还小。

选取 $H/C > 0.650$ 的27组 H/C 、 O/C 数据,作者得到下列最佳拟合方程(图1):

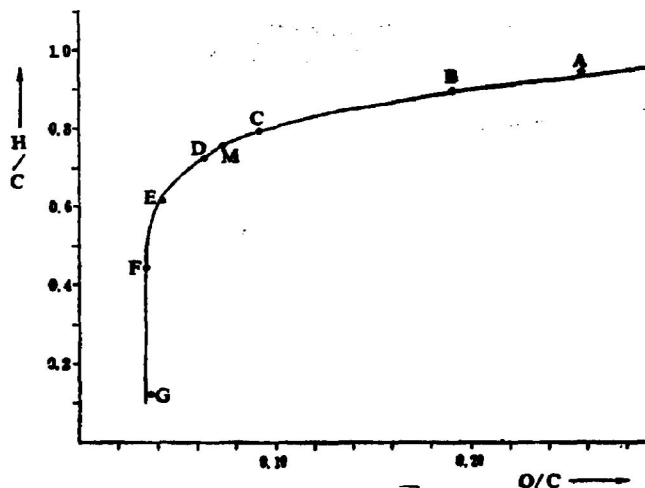


图1 腐殖煤的演化途径

$$O/C = 0.396 (H/C)^{0.41} + 0.034 \quad (1)$$

式(1)的图象即是所谓“演化途径”曲线。这根曲线的斜率为:

$$m = \frac{d(H/C)}{d(O/C)} = 0.3 (H/C)^{-1.41} \quad (2)$$

腐殖煤原子比的变化是某些原子团和原子的脱落引起的。脱落的原子团或原子不同,原子比的变化情况也不同。因此,可以根据演化途径曲线斜率的变化情况来反推所脱落的原子团的类型,从而了解到原子团的脱落顺序。推测到的顺序是, $COOH + OH$, $COOH + H$, $OCH_3 + 3H$, $C_3H_7 + H$, $C_2H_5 + H$, $CH_3 + H$, $2H$ 。这个顺序表明,生成物的生成顺序大体上是: $CO_2 + H_2O$, $CO_2 + H_2$, $CH_4 + H_2O$, $C_3H_8 + C_2H_6 + CH_4$, H_2 。 $-OCH_3$ 的脱落是生烃开始的主要标志,而纯 H_2 的生成则是腐殖煤演化末期最重要的特征。

这里推测的原子团脱落顺序,同煤的红外光谱的变化规律是协调的。与 $-O-H$ 伸缩振动相对应的波数区间为 $3700-2500 \text{ cm}^{-1}$ (大体上以 3430 cm^{-1} 为中心),与 $-OH$ 变形振动相对应的波数区间为 $1420-1340 \text{ cm}^{-1}$,与 $-C=O$ 伸缩振动相对应的波数区间为 $1820-1600 \text{ cm}^{-1}$ (大体上以 1710 cm^{-1} 为中心),与 $-C-O-$ 伸缩振动相对应的波数区间为 $1290-1050 \text{ cm}^{-1}$ [4,6]。反映 $-O-H$ 伸缩振动和 $-C-O-$ 伸缩振动的吸收带对褐煤来说是很突出的,而在气肥煤红外光谱上已不甚明显 [8],这证明 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-COOH$ 等含氧原子团的确在 R_o 值还不太大的时候就已脱落下来。

3. 镜质体反射率

原子团和原子的逐渐脱落使得腐殖煤的 H/C 值和 O/C 值不断变化,而碳原子排列情况的逐渐“规则化”(向六方晶系石墨结构方向变化)则导致镜质体(实测无结构

镜质体 Collinite) 油浸反射率 R_o 的升高。这是性质不同的两个过程, 但二者之间有明显的相关性, 使我们有可能根据 H/C 值来推测相对应的 R_o 值。

作者选用惰性组 (I) 加壳质组 (E) 小于 20% 以及 $I+E \geq 20\%$ 但 $I/E > 3$ 的 38 组数据 (这样做是为了剔除壳质组含量偏高的煤样), 得到下面的最佳拟合方程:

$$R_o = (1.72 - H/C)^{-4.1\%} \quad (3)$$

表1 实测 R_o 值和计算 R_o 值的比较

产地	层位	煤种	H/C	实测 R_o (%)	计算 R_o (%)	差值 (%)	实测数据来源
南斯拉夫	N ₂	褐煤	0.892	0.43	0.46	+0.03	(4)
山东兖州	C ₃	气煤	0.844	0.59	0.58	-0.01	赵师庆
湖南洞口	J	长焰煤	0.802	0.68	0.70	+0.02	本文
河北邢台	P ₁	肥气煤	0.776	0.82	0.79	-0.03	赵师庆
内蒙乌达	C ₃	肥煤	0.695	1.07	1.11	+0.04	赵师庆
辽宁红阳	P ₁	焦肥煤	0.688	1.28	1.14	-0.14	赵师庆
湖南麻回	P ₂	瘦煤	0.571	1.76	1.77	+0.01	本文
湖南麻回	P ₂	贫煤	0.444	2.95	2.72	-0.23	本文
湖南邵阳	P ₂	无烟煤	0.395	3.04	3.17	+0.13	本文
湖南新化	C ₁	无烟煤	0.105	7.27	7.14	-0.13	本文
湖南新化	C ₁	石墨	0	9.50	9.24	-0.26	本文

表1表明, 用式 (3) 算得的 R_o 值同实测 R_o 值之差一般不超过 0.30%, 在 R_o 实测误差范围之内 (对壳质组或惰性组含量特别高的煤样而言, 此差值可能超过 0.30%)。需要强调的是, 式 (3) 表述的只是埋藏条件下腐殖煤 R_o 值同 H/C 值的关系。在人工热降解条件下, R_o 值的上升有可能 (但不一定) 滞后于 H/C 值的下降 (这好比干馏木头, 只能得到木炭而不能得到石墨)。

我国腐殖煤的分类命名依据是可燃基的挥发分产率和胶质层最大厚度^[5], 而不是 R_o 值。因此, R_o 值与煤种之间只存在统计学上的相关关系。大体上, 可以把 0.50% 作为褐煤与长焰煤的分界 R_o 值, 把 2.50% 作为贫煤与无烟煤的分界 R_o 值。

二、热降解模型

本文提出的腐殖煤热降解模型包括三部分内容, 一是褐煤结构式模型, 二是腐殖煤热降解步骤模型, 三是腐殖煤生烃率的数学模型。

(一) 褐煤结构式模型

根据上文所述基本依据, 作者提出的褐煤分子模型如图2所示, 分子式为 $C_{102}H_{96}O_{26}$, 分子量为 1736 u, 碳含量为 70.51%, H/C 为 0.941, O/C 为 0.255 (图1中A点)。碳环和杂环本身共有 78 个碳原子和 4 个氧原子, 占总重量的 57.60%。连接在碳环和杂环上的有 5 个 $-COOH$, 5 个 $-OH$, 3 个 $-OCH_3$, 2 个 $-C_2H_5OH$, 2 个 $-CH_2OH$,

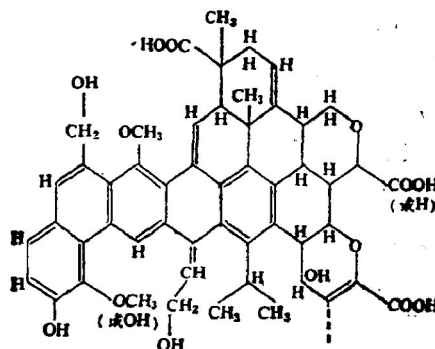


图2 褐煤结构式模型 (一半)

2个 $-C_3H_7$, 4个 $-CH_3$ 和37个 $-H$, 占总重量的42.40%。图2既表示一个 $C_{52}H_{46}O_{14}$ 原子团, 也表示一个 $C_{50}H_{44}O_{12}$ 原子团。N、S和 C_4 以上烃基在实际的褐煤分子中含量甚少, 建立结构式模型时未予考虑。

实际的褐煤分子多种多样, 并没有确定的分子式和结构式。图2并不是实际褐煤分子的“录相”, 而是作者在综合考虑了褐煤的前身化合物、元素组成、原子团类型、平均失重率以及腐殖煤H/C与O/C的变化规律等因素之后, 所设想的褐煤结构的一种可能有典型意义的形式。根据式(3), 相应于图2结构式的 R_o 值约为0.36%。 R_o 小于0.36%的褐煤可能含有更多的 $-COOH$ 和 $-OH$, 但这并不影响下文关于残煤生烃率的计算结果。

在形式上(而且也许仅仅在形式上), 图2所示模型褐煤分子是由4个松柏醇分子(木质素主要材料之一)、4个含氧六员环(见于纤维素等碳水化合物中)、8个异戊间二烯分子(粘类的基本材料)以及几个 $-COOH$ 和 $-OH$ 通过取代、置换、聚合等化学反应而形成的。其中6个异戊间二烯基团加上两个被 $-COOH$ 置换了 $-CH_3$ 的异戊间二烯基团, 也可看成是两个稍经改造的脱氢松香酸分子; 4个含氧六员环连同连接在它们上面的 $-COOH$ 和 $-OH$, 也可看成是与藻朊酸(Alginic acid)或果胶(Pectin)有亲缘关系的原子团。

(二) 腐殖煤热降解步骤模型

根据式(1)所表述的原子比变化规律以及据此推测的原子团脱落顺序, 可知图2所示褐煤分子的热降解过程大体上可划分为如下5个阶段(表2, 3)。

1. 脱羟基羧基阶段 脱落连接在碳环、杂环和侧链上的全部 $-OH$ 以及大部分 $-COOH$, 生成 CO_2 和 H_2O 。残煤H/C降到0.80左右, O/C降到0.09左右, R_o 升到0.72%左右, 大体上相当于气煤。腐殖煤在此阶段尚未生烃, 气态产物中 CO_2 占100%。图1中C点表示这一阶段终点的原子比。

2. 脱甲氧基阶段 首先脱落一部分 $-OCH_3$ 和全部残留的 $-COOH$, 生成 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 和 H_2 (或生成 CO 、 H_2O 和 CH_4)。残煤H/C降到0.73左右, O/C降到0.06左右(图1中D点), R_o 升到0.96%左右。然后脱落所有残留的 $-OCH_3$, 生成 CH_4 和 H_2O 。在此阶段终点, 残煤H/C约为0.62, O/C约为0.04(图1中E点), R_o 约为1.50%, 大体上相当于焦煤。就气态生成物的累计体积而言, CH_4 约占33—38%, CO_2+CO 约占56—63%, H_2 约占11—0%。

3. 脱 C_3 烃基阶段 脱落全部 C_3 以上烃基, 杂环上的一部分氧原子也被碳原子置换而释放出来。暂时性生成物是 H_2O 、 CH_4 和 C_2H_6 (以及极少量的 C_3 以上烃类), 但是, 一部分 C_2 以上烃类将会裂解并与前一阶段热降解直接生成的(或 CO 与 H_2O 发生反应而生成的) H_2 中的氢原子结合而成为 CH_4 , 所以到这一阶段结束时, 即当残煤H/C降到0.45左右, O/C降到0.03左右(图1中F点), R_o 升到2.67%左右(大体上相当低级无烟煤)时, 气态生成物中已没有 H_2 , 而 CO_2 约占42%, $CH_4+C_2H_6$ 约占58%。

4. 脱 C_1-C_2 烃基阶段 温度和时间对这一阶段热降解情况的影响特别明显。在人工热降解条件下, 即温度较高而时间较短的条件下, $-CH=CH_2$ 、 $=CH_2$ (它们很可能早已捕获从环上脱落下来的一H而成了 $-C_2H_5$ 和 $-CH_3$)和一部分 $-H$ 相继脱落, 生成 CH_4 和 H_2 ; 在此阶段终点, 气态生成物中 CH_4 约占67%, CO_2 约占24%, H_2 约占10%。

表2 腐殖煤热降解步骤

阶段	脱落的原子团	暂时生成物	失重率 (%)	残 留 物							图1 点号
				C	H	O	H/C	O/C	R _o (%)	C(%)	
	—	—	0.00	102	96	26	0.9412	0.2549	0.359	70.51	A
	2COOH+3OH +H	2CO ₂ +3H ₂ O	8.18	100	90	19	0.9000	0.1900	0.443	75.28	B

5	热 降 解	6H	3H ₂	38.87	86	16	3	0.1860	0.0349	5.779	94.16	
		6H	3H ₂	37.21	86	10	3	0.1163	0.0349	6.934	94.68	
		CH ₂ +4H+O -C	H ₂ O+2H ₂	38.48	86	4	2	0.0465	0.0233	8.258	96.63	
		2CH ₂ +2O-2C	2H ₂ O	40.55	86	0	0	0.0000	0.0000	9.240	100.00	

表3 模型褐煤分子热降解各阶段终点的气态生成物

条 件	R _o (%)	分 子 数					体 积 (%)		
		CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄ C ₂ H ₆	CO ₂ CO	H ₂
自然 热 降 解	0.724	0	0	4	0	0	0	100	0
	1.495	3	0	5	0	1	33	56	11
	2.670	6	1	5	0	0	58	42	0
	6.934	11	0	5	0	8	46	21	33
		11	0	5	0	10	42	19	38
人 工 热 降 解	0.724	0	0	4	0	0	0	100	0
		3	0	5	0	1	33	56	11
	1.495	(3)	(0)	(4)	(1)	(0)	(37.5)	(62.5)	(0)
	2.670	6	1	5	0	0	58	42	0
	6.860	14	0	5	0	2	67	24	10
		14	0	5	0	4	61	22	17

* 人工热降解条件对试验结果影响很大。若温度过高且时间过长，则 H₂O 分子和烃分子都可能被破坏。本文所说的“人工热降解”，均指在温度和压力都不太高的条件下的人工热降解。

残煤H/C约为0.12, O/C约为0.04(图1中G点), R_o 约为6.86%。而在埋藏条件下, 由于温度较低, 直接连接在环上的 C_1-C_2 烃基不易脱落(或者由于时间较长, 这些烃基中的碳原子已经通过分子重排作用或聚合反应成了环上的碳原子而不易脱落), 以致 CH_4 生成量较少。在此阶段终点, 气态生成物中 CH_4 约占46%, CO_2 约占21%, H_2 约占33%, R_o 约为6.93%。

5. 石墨化阶段 残留在环上的氧原子陆续被 C_1 烃基中的碳原子置换而脱落, 残留的 $-H$ 也陆续脱落, 腐殖煤最终变成纯净的石墨, R_o 达9.24%以上。腐殖煤的石墨化需要特殊的物理条件, 例如岩浆活动产生的高温^[9]。

图1中的A、B、C、D、E、F、G诸点几乎都与曲线重合, 这表明上述热降解步骤同式(1)的吻合程度很高, 是可信的。粗略言之, 腐殖煤演化途径曲线的相对平缓段意味着热降解初期以 $-COOH$ 和 $-OH$ 的脱落为特征, 曲线的弯曲段意味着热降解中期以 $-OCH_3$ 脱落而开始生烃为特征, 曲线的陡立段意味着热降解后期以烃和氢气的生成特征。

上述热降解步骤的合理性, 应该还能够从腐殖煤分子各种化学键的断裂能的角度得到证明, 遗憾的是这方面的研究工作还做得不够。据 Л.В.Гурвич (1974) 汇集的资料^[7], 在25℃时, $(COOH)_2$ 分裂为 $COOH$ 的断裂能只有178 kJ/mol, CH_3OCH_3 分裂为 CH_3 和 OCH_3 只需335, C_3H_8 分裂为 C_2H_5 和 CH_3 只需353.5, C_2H_6 分裂为 CH_3 只需369, $C_6H_5CH_3$ (甲苯) 分裂为 C_6H_5 和 CH_3 却需414, 而甲烷4个 $C-H$ 键全部断开的总断裂能高达1662 kJ/mol。这些数字也许可以在一定程度上说明, 为什么 $-COOH$ 优先脱落, 为什么最先生成的甲烷来自 $-OCH_3$, 为什么丙烷乙烷的裂解发生在 $-CH_3$ 从芳环上脱落下来之前, 为什么在石墨化阶段仍可能有甲烷存在(作者曾在与石墨层相邻的大理岩化灰岩露头中检测到甲烷, 丰度为259 $\mu l/kg$ 岩石^[9])。

(三) 腐殖煤的生烃率数学模型

上文讨论的热降解步骤是模型褐煤一个分子的热降解步骤, 因此表2、3所列失重率、原子比等项数据, 都是跳跃式变化的。但是实际的热降解过程是大量腐殖煤分子形成的集合体的热降解过程, 物理、化学条件相当复杂(例如温度不均一), 各个分子的热降解并不严格同步, 所以从宏观的角度考察这一过程, 人们看到的 H/C、 R_o 等的变化是连续的变化。为了把生烃率的跳跃式变化转换为连续变化从而使得热降解模型更符合客观实际情况、更有实用价值, 需要对表2、3数据进行必要的数学处理。

在本文中, “生烃率”是一个含义较广的概念。下面仅讨论腐殖煤可燃基的3种生烃率。

1. 褐煤生烃率

褐煤生烃率 P_1 (或 $P_{褐}$) 指的是褐煤演化到某种程度时已经生成的烃气的体积或重量同褐煤可燃基初始重量之比, 以 m^3/t 为单位或以百分数表示(本文对烃气均按 $1t=1400m^3$ 计算)。

如上文所述, 自然热降解过程不同于人工热降解过程。因此, 这两种条件下的 P_1 值也不相同。还要指出的是, 演化程度不同的褐煤, 热降解过程中其 P_1 值与 R_o 值的关系也是不同的。

对于图2所示 $H/C=0.9412$ 、 $O/C=0.2549$ 、 $R_o=0.359\%$ 的褐煤,根据表2、3数据可算出在模拟试验条件下 P_1 与 R_o 的统计关系式如下:

$$P_1 = 289 e^{-2.00 R_o} \text{ (m}^3/\text{t)} \quad (4)$$

式中 R_o 以1%为单位(以下各式同)。在自然热降解条件下,虽然 P_1 与 R_o 的关系大体上仍服从式(4),但当 R_o 大于4.78%时, P_1 值不再增大。

如果用图1中B点所示 $H/C=0.9000$ 、 $O/C=0.1900$ 、 $R_o=0.443\%$ 的褐煤进行模拟试验,则测得的 P_1 值将比根据式(4)算得的 P_1 值高8.91%(因为B点褐煤是已经脱掉一些不能生烃的 $-COOH$ 和 $-OH$ 的褐煤)。其余可以类推。

2. 残煤生烃率

残煤生烃率 P_2 (或 $P_{残}$),指的是褐煤演化到某种程度时,已经生成的烃气体积同残煤可燃基重量之比,以 m^3/t 为单位。显然,

$$P_2 = P_1 / (1 - \rho)$$

式中 ρ 为累计失重率。 P_2 是一个很有实用价值的参数,它与褐煤的初始 R_o 值无关。根据表2、3数据和式(3),可知在人工热降解条件下,

$$P_2 = 484 e^{-3.23/R_o}, \quad (R_o < 6.86) \quad (5)$$

$$P_2 = 484 \exp[-3.23 / (1.72 - H/C)^{4.1}], \quad (H/C > 0.121) \quad (6)$$

这就是说,与每吨残煤相对应的已生烃气平均体积,当 $R_o=0.75\%$ 时仅 $7m^3$, 当 $R_o=1.20\%$ 时仅 $33m^3$, 当 $R_o=2.50\%$ 时达 $133m^3$, 当 $R_o=5.00\%$ 时为 $254m^3$, 当 $R_o=6.50\%$ 时为 $294m^3$ 。由于根据式(5)或式(6)求得的 P_2 值是演化程度相同但显微组分和元素组成等均不相同的腐殖煤的平均 P_2 值,所以不应该用一两个煤样的热降解模拟试验结果来检验,而必须用许多煤样实测 P_2 值的平均数来检验。此外,由于在模拟试验条件下, R_o 的变化可能滞后于 H/C 的变化(参见上文),检验式(6)要比检验式(5)更为合适。

在埋藏条件下的腐殖煤,其 P_2 值与人工热降解煤样不相同。从表2可以看出,在 R_o 达到3.70%之后, P_2 值的增长速度是很小的。在对表2、3数据进行数学处理后,得到埋藏条件下 P_2 与 R_o 的大致关系式如下(图3):

$$P_2 = 402 e^{-2.75/(R_o - 0.16)}, \quad (0.30 \leq R_o < 4.80) \quad (7)$$

据式(7)计算,相应于每吨自然产出的腐殖煤的已生烃气体积, R_o 为0.75%的煤仅 $6m^3$, R_o 为1.20%的煤仅 $33m^3$, R_o 为2.50%的煤为 $128m^3$, R_o 为4.80%的煤为 $224m^3$ 。当 R_o 大于4.80%时, P_2 值不能由式(7)算出,但由表2、3数据可以推知, P_2 的极限值也不过 $239m^3/t$ 。据式(7)算出的 P_2 值既然是埋藏条件下的 P_2 值,自然不能用模拟试验结果来检验,但是可以用地质资料来检验。

3. 腐殖煤潜在生烃率

腐殖煤潜在生烃率 P_3 (或 $P_{潜}$),指的是某种腐殖煤能够生成的烃气体积的极限值同该种腐殖煤可燃基初始重量之比,以 m^3/t 为单位。

表2表明,在自然热降解条件下,模型褐煤 P_1 的极限值为 $141.94m^3/t$,失重率 ρ 为0—40.55%, P_2 为0—238.76 m^3/t , P_3 与 R_o 之间大体上存在如下关系(图3):

$$P_3 = 451 (R_o - 0.20)^{0.54} e^{-1.06(R_o - 0.20)}, \quad (R_o \geq 0.359) \quad (8)$$

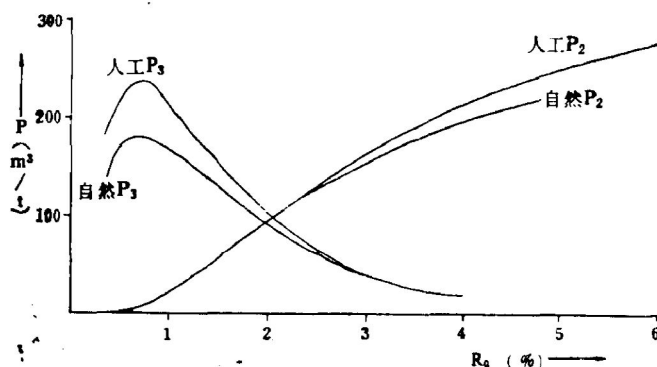


图3 腐殖煤生烃率同Ro的关系

由式(8)可知, R_o 为0.60—0.90%的腐殖煤, 其潜在生烃率最高, 每吨可生烃气180m³左右。 R_o 为0.40%的煤, 每吨可生153m³, 与 R_o 为1.25%的煤相近。 R_o 为2.00%的煤仅可生成92m³, R_o 为2.50%的煤仅可生成62m³, R_o 为3.50%的煤仅可生成26m³。

式(8)表述的是埋藏条件下 P_3 同 R_o 的关系。如果采集自然产出的煤通过人工热降解来测定其潜在生烃率, 由于演化程度较低的煤在较高温度下能够脱落较多的烃基(参见表2), 所测 P_3 值同 R_o 值的关系将与式(8)不符, 而大体上可用下式描述(图3):

$$P_3 = 598 (R_o - 0.20)^{0.55} e^{-1.154(R_o - 0.20)}, (R_o \geq 0.359) \quad (9)$$

按式(9)计算, 每吨 R_o 为0.359%的褐煤, 可生烃气181m³ (在人工热降解条件下, 图2模型褐煤的 P_3 值即是它的 P_1 极限值); 每吨 R_o 为0.70%左右的煤, 可生烃气230m³ 左右; R_o 为2.00%的煤仅可生成104m³, R_o 为2.50%的煤仅可生成67m³, R_o 为3.50%的煤仅可生成26m³。必须指出, 如果实验温度不够高, 加热时间不够长, 而压力又过大, 则潜在生烃率不可能准确测出(测得的 P_3 值将小于实际 P_3 值)。

三、几点推论

1. 煤成烃气藏

腐殖煤的“生烃门限”目前还没有一个公认的定量的定义。有人把 $R_o = 0.60\%$ 或 0.70% 作为腐殖煤生烃门限的指标, 但是无论地质资料还是模拟试验成果^[2,3], 都证明 $R_o = 0.60—0.70\%$ 的腐殖煤并未显著生烃。作者曾经把能够从干酪根中降解下来并进入烃类分子之中的碳原子叫做有潜力碳, 并把有潜力碳降解6%作为生烃门限的定义指标^[10]。如果图2所示褐煤分子所含11个有潜力碳原子中的6%降解下来, 那么由式(4)、(7)、(3)可以算出, 与此相对应的残煤生烃率 P_2 为10m³/t, R_o 为0.85%, H/C为0.76 (图1中M点)。腐殖煤生烃门限 R_o 值之所以高于I、II型干酪根, 原因可能在于, I、II型干酪根最先生成的热降解烃主要是易于脱落的长链原子团形成的, 而腐殖煤很少这类原子团, 要到—OCH₃开始脱落才显著生烃。

由于腐殖煤生烃门限 R_o 值高达0.85%, 所以在 R_o 已达1.20% (大体上相当肥煤与焦煤的分界点) 时, 相应于每吨残煤的已生烃气体积不过33m³ (参见上文)。这些烃气也可以引起瓦斯突出之类的现象, 但在满足了煤层本身的吸附要求之后, 从煤层中运

移出来并聚集成气藏的不会很多。因此, R_o 小于 1.20% 的腐殖煤的分布区, 一般不是寻找煤成烃气藏的有利地区¹⁾。按式(4)和(7)计算: 在 R_o 从 1.20% 升到 3.50% 的过程中每吨褐煤生成的烃气, 约占每吨褐煤可能生成的烃气的 70%; 与 $R_o=3.50\%$ 相对应的残煤生烃率达到 190 m³/t。因此, $R_o=1.20-3.50\%$ 的腐殖煤的分布区, 是最有希望的煤成烃气勘探区。当腐殖煤 R_o 值达到 3.50% 之后, 仍能生成一些烃气, 残煤生烃率继续增大。但是, 一般说来, 只有在特殊的地质条件下, 例如岩浆活动或强烈构造变动带来大量热能的条件下, R_o 值才能在 3.50% 的基础上继续增大; 而在这样的条件下, 烃气散失较多。

2. 煤成 CO₂ 气藏和 H₂ 气藏

如表 2、3 所示, R_o 为 0.359% 的褐煤在热降解初期能够生成大量纯净的 CO₂。如果褐煤的初始 R_o 值更小, 则 -COOH 的初始数量更多, 在热降解过程中生成的纯净 CO₂ 更多。这些 CO₂ 如果及时运移出来并及时聚集, 就可形成纯度甚高的 CO₂ 气藏。松辽盆地万金塔 CO₂ 气藏的平均纯度大于 90%, 戚厚发等和裘松余等认为“CO₂ 不可能来自下伏煤系”, 而是古火山喷发的^[11,12]。但是, 一般火山喷发气体中, CO₂ 的含量没有这么高^[11]。作者推测, 这里的大部分 CO₂ 更可能是侏罗白垩系的腐殖煤在岩浆活动时期受热裂解而生成的。该地区的侏罗系一下白垩统含煤层、煤线和玄武岩、辉绿岩, 埋藏较浅, 岩浆活动时期, 煤正处于泥炭、褐煤阶段, 完全可能由于 -COOH 的脱落而生成大量 CO₂。本区 CO₂ 的 $\delta^{13}C$ 值为 -4.04‰ 至 -8.83‰^[12], 与山东滨南奥陶系 CO₂ 的 $\delta^{13}C$ 值 (-5.9‰)^[11] 相近, 并不能作为所谓“CO₂ 岩浆源成因的直接证据”。相反, 本区与 CO₂ 伴生的少量甲烷很象是生化甲烷与煤成甲烷的混合物(因 $\delta^{13}C_1$ 值为 -45.37 至 -42.07‰), 少量凝析油很象是煤成油(因 $\delta^{13}C$ 值为 -24.82 至 -24.11‰), 都为 CO₂ 来自煤层的观点提供了旁证。

表 2、3 还表明: 腐殖煤在 $R_o=0.72-0.96\%$ 时能够生成一些 H₂, 但这些 H₂ 由于与 C₂H₆ 发生反应而会逐渐消失; 当 R_o 达到 2.67% 之后, 腐殖煤重新生成 H₂; 当 R_o 达到 4.78% 之后, 腐殖煤新生的气态生成物全部是 H₂。据表 2 可以算出, 相应于每吨纯净石墨的 H₂ 高达 19.4kg, 即 217m³ (每吨 H₂ 的体积为 11200m³)。由此可见, 在高级无烟煤分布区和有机石墨分布区, 如果圈闭、保存条件良好, 找到 H₂ 气藏不是根本不可能的。

需要顺便说明的是, 本文只讨论了腐殖煤热降解气, 而实际气藏的天然气可能是腐殖煤热降解气、生物气、液态烃裂解气、岩浆气等按不同比例形成的混合物, 其化合物组成是千变万化的, 不一定符合本文谈到的百分数。

3. 煤成甲烷的 $\delta^{13}C$ 值

如上文所述, 腐殖煤最先生成的甲烷是由于 -OCH₃ 脱落而生成的, 后来生成的甲烷则是由于 C₁-C₃ 烃基脱落而生成的。作者猜想: 甲氧基的碳原子很少是 ¹³C, 而 C₁-C₃ 烃基的碳原子中却有较多的 ¹³C; 腐殖煤前后所生甲烷的来源不同, 是甲烷 $\delta^{13}C$ 值随演

1) 西西伯利亚盆地白垩系下统 Aptian 阶的煤层为褐煤、长焰煤和气煤。该地区白垩系上统 Cenomanian 阶的天然气, CH₄ 占 98% 以上, $\delta^{13}C$ 值在 -60‰ 左右, 并非腐殖煤热解气而是生物气 (biogenic gas)。

化程度增高而有所增大 (W.J.Stahl, 1977) 的原因之一 (另外的原因可能是 $^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$ 比 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 更难断裂, 等)。E.M.Galimov (1980) 也认为, 异丁子香酚 (Isoeugenol, 其碳架与松柏醇相同) 等化合物所含甲氧基的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($\leq -30\%$, 原图 9.3), 低于这些化合物的碳环和碳链^[13]。

四、结 论

1. 我国褐煤在 $R_o=0.359\%$ 时的典型分子式是 $\text{C}_{102}\text{H}_{96}\text{O}_{26}$ 。

2. 腐殖煤的热降解过程大体上可分为 5 个阶段: 脱羟基羧基阶段, 脱甲氧基阶段 (开始生烃), 脱 C_3 烃基阶段 (杂环上的氧原子开始被碳原子置换), 脱 C_1-C_2 烃基阶段, 石墨化阶段。

3. 在地质条件下, 与每吨残留可燃基相对应的已生烃气体积平均值, 当 $R_o=1.20\%$ 时为 33 m^3 , 当 $R_o=2.50\%$ 时为 128 m^3 , 当 $R_o=4.80\%$ 时为 224 m^3 。

4. 腐殖煤可燃基在人工热降解条件下的平均潜在生烃率, $R_o=0.36\%$ 的煤为 $181\text{ m}^3/\text{t}$, $R_o=0.70\%$ 的煤为 $230\text{ m}^3/\text{t}$, $R_o=2.50\%$ 的煤为 $67\text{ m}^3/\text{t}$, $R_o=3.50\%$ 的煤为 $26\text{ m}^3/\text{t}$ 。

5. 如果把“有潜力碳原子脱落 6% ”作为生烃门限的定义性指标, 则腐殖煤的生烃门限 R_o 值为 0.85% , 相对应的残煤生烃率为 $10\text{ m}^3/\text{t}$ 。

6. 最有希望找到腐殖煤热降解烃气藏的地区是 $R_o=1.20-3.50\%$ 的煤层的分布区。腐殖煤热降解早期的气态生成物主要是 CO_2 , 可形成高纯度 CO_2 气藏。在高级无烟煤和石墨分布区, 有可能找到 H_2 气藏。

7. 腐殖煤在热降解过程中最先生成的烃气来自甲氧基, 后来生成的烃气来自烃基, 这可能是煤成甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随腐殖煤演化程度增高而增大的原因之一。

附注 本文未讨论生物化学作用生烃问题, 也未讨论腐殖煤生油问题。作者觉得有必要指出的是, 褐煤常含有数千至数万 ppm 的氯仿抽提物, 一些地化工作者用未经有机溶剂抽提的褐煤样品加热而测得的“热降解生油率”, 一般偏高, 是不可信的。根据 III 型干酪根和褐煤的热降解实验资料^[2,3,4]推测, 每吨褐煤干酪根能够生成的液态烃一般不超过 10 kg 。有较大生油能力的煤并不是一般腐殖煤。

参 考 文 献

- [1] Blaustein, B.D. et al. (edit.), 1981, New Approaches in Coal Chemistry (ACS symposium series 169), Amer. Chem. Soc., Washington.
- [2] 李 丽、王新洲, 1985, 石油与天然气地质, 第 6 卷, 第 2 期。
- [3] 杨天宇、王涵云, 1983, 石油勘探与开发, 第 6 期。
- [4] Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1978, Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- [5] 杨 起、韩德馨等, 1979, 中国煤田地质学。煤炭工业出版社。
- [6] 李述文、范如霖编译, 1981, 实用有机化学手册。上海科学技术出版社。
- [7] B. A. 拉宾诺维奇等, 1977, 简明化学手册。尹承烈等译, 1983, 化学工业出版社。
- [8] 唐有祺, 1974, 化学动力学和反应器原理。科学出版社。

- [9] 杨文宽等, 1984, 石油学报, 第5卷, 第4期。
 [10] 杨文宽, 1981, 石油与天然气地质, 第2卷, 第2期。
 [11] 戚厚发、戴金星, 1981, 石油勘探与开发, 第2期。
 [12] 袁松余、钟世友, 1985, 石油与天然气地质, 第6卷, 第4期。
 [13] Durand, B. (edit.), 1980, Kerogen. Graham & Trotman Ltd., London.
 [14] I·M·克洛兹等, 1972, 化学热力学。鲍银堂等译, 1982, 人民教育出版社。

THERMO-DEGRADATION MECHANISM AND HYDROCARBON PRODUCTIVITY OF HUMIC COAL

Yang Wenkuan

(Comprehensive Research Institute of Petroleum Geology,
Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

Based on the statistical data of coal chemistry and coal petrology of 154 samples of coal, graphite and vitrinite collected in China, this paper proposes a model of structural formula, thermal evolution process and hydrocarbon productivity of humic coal, and comes to following conclusions.

1. The typical molecular formula of Chinese lignite with a vitrinite reflectance of 0.359% is $C_{102}H_{96}O_{26}$.

2. Coalification can be divided into five stages. In the second stage, the breakaway of methoxyl groups raises the curtain on the formation of hydrocarbon.

3. Under geological condition, the hydrocarbon productivity P_2 of residual coal (water- and ash-free basis) conforms to following equation,

$$P_2 = 402e^{-2.75(R_o - 0.10)}, \quad (0.30 \leq R_o < 4.80)$$

Where vitrinite reflectance R_o is expressed as percentage, and P_2 is m^3t^{-1} .

Under the condition of simulation test, the hydrocarbon potential P_3 conforms to following equation,

$$P_3 = 598 (R_o - 0.20)^{0.55} e^{-1.154(R_o - 0.20)}, \quad (R_o \geq 0.359)$$

武汉和长春两地质学院分别成立石油地质系和能源地质系

1986年12月1日, 武汉地质学院隆重举行集会, 庆祝石油地质系重新成立。院长赵鹏大、副院长陈钟惠和石油地质系系主任王启军先后在会上讲话, 他们回顾了三十年来石油地质系(专业)发展的曲折历程, 表达了振兴石油地质教育事业的深切愿望。该院石油地质系的前身是北京地质学院石油地质专业, 后来发展为石油系。十年动乱后, 武汉地质学院成立, 恢复石油地质专业, 现在重新成立石油地质系。三十多年来, 石油系(专业)为国家培养了2000多名大学生, 65名研究生, 目前在校本科生达400余人, 研究生68人; 该系拥有一批学术精湛、富有教学经验的教授、副教授和讲师, 除完成繁重的教学任务外, 还承担国家和各油田的一些重要项目的科研任务。

长春地质学院最近成立了能源地质系, 这是地质矿产部与石油工业部开展部际合作的内容之一。两部将在长春地质学院推行联合办学的改革试验。新成立的能源地质系现有教职工33名, 其中包括教授、副教授和讲师等25名, 教师们除编写教材和完成教学任务外, 还和东方地球物理技术开发公司组成联合体, 共同完成大庆外围延吉、虎林等盆地的油气资源评价等科研任务。

(党仁珊)