

## 煤早期生成甲烷的模式

Y. Tang P. D. Jenden A. Nigrini 等(美国)

**摘要** 从各种不同煤化阶段煤的平均元素组成或煤的高温裂解实验结果可以间接地求得热成因甲烷的产量。为了更好地确定低级煤中甲烷生成的经济潜力,对北达科塔州古新世褐煤进行了无水、密封管高温热裂解实验。应用一系列平行的、活化能介于 41~54 kcal/mol 的一级反应和  $9.88 \times 10^{-11} \text{S}^{-1}$  的单一频率因子,通过热裂解甲烷产量的方法模拟早期甲烷的生成。将镜质体反射率模型外推到地质升温速率条件下,可看出,要超过 300 cf/t 的甲烷经济门限值需要温度  $T > 120^\circ\text{C}$  且镜质体反射率  $R_o \geq 0.9\%$  的条件。在高挥发份 B 烟煤级或更低级的煤中发现甲烷的富集度超过 300 cf/t 时,大多数情况下可能是由于气体的迁移或近地表 ( $\leq 3000$  ft) 的微生物作用的结果。

**关键词** 甲烷 煤 早期生成 热裂解 煤化作用

### 1 引言

决定美国落基山脉煤层气勘探成功的一个重要因素是由低级煤产生的热成因甲烷数量。现今落基山脉产出的煤层气主要是来源于白垩纪高挥发份 A 烟煤和更高级煤的煤层。尽管在 Powder 河盆地第三纪煤层厚度高达 200 ft,但一般来说,第三纪煤层比白垩纪的浅,不太引人关注。此外,大多数第三纪煤层是由褐煤和亚烟煤组成,且气体含量数据公布很少。

为了评估甲烷在煤化程度很低的第三纪煤层中的经济潜力,开展了如下研究工作:①根据不同煤阶煤的平均元素组成数据间接估算得到的甲烷生成量进行评估;②进行不等温密封管高温裂解实验来获得气体产量和煤级的实验关系;③用从热裂解实验发展而来的化学动力学模型来估算在地质时间和温度条件下甲烷的产出比例。下面是我们研究过程的详细情况,包括用模型对西部科罗拉多州 Piceance 盆地的 Skinner Ridge 远景区上白垩世 Cameo 煤进行的甲烷产量估算。

我们指出了本地热成因甲烷的存在,和在热化学反应条件下生成的甲烷有利煤层大量出现于超过  $50^\circ\text{C}$  的温度范围。但我们并没指出甲烷的潜在资源可能是来源于本地的细菌活动还是运移气体的的吸附作用。这些甲烷来源的重要性是有争议的,但通过筛选已出版的气体含量数据可以判定富气的煤层,富气煤层的成熟度要比报道的热成因气体形成的临界值低。另一方面,当成熟煤层中封闭了较低含量的气体时,人们可以推测是因为发生了排气作用。排气作用是煤化程度达到中等挥发份烟煤级发生的一种不可避免的结果,但由于区域性抬升作用和盖层的侵蚀作用,排气作用也可出现在低级煤中。

## 2 估算甲烷生成的间接方法

Karweil、Hunt 和 Meissner 公布了甲烷的生成与煤级关系的理论曲线。早些时候 Juntgen 和 Karweil 提出热成因甲烷的生成以 40%~35% 的挥发性物质 ( $R_o=0.6\% \sim 0.9\%$ ) 为起始条件,而且每短吨煤可产生 6~7 Mcf 的甲烷。

1996 年, Juntgen 和 Karweil 提供了从不同煤级煤的元素组成变化来计算甲烷产量的两种方法。最简单的方法是基于以下两种假定:①甲烷和二氧化碳是挥发物质含量低于 40% 煤的最重要的煤化作用产物;②甲烷产量、二氧化碳产量和煤的失重量值可以从表示碳、氧、氢在不同煤级的“平均”煤中丰度的物质平衡方程计算出来。这种计算方法假定了煤中的氢不以水的形式被释放出来,因而显示了甲烷形成的最大产量(超过 6 Mcf/t)。Juntgen 和 Karweil 提出的第二种方法考虑了氢以水的形式被丢失的情况,并假定在煤化作用中发生的重失可以通过实验室对挥发物质的测量而单独计算出来。这是一种大致的近似,在很多情况下,常导致估算出的甲烷产量值过高且不现实。

Higgs、Burnham 和 Sweeney 提出了一种利用不同方法来估算甲烷生成的模型。Higgs 彻底裂解了美国石炭纪和德国第三纪亚烟煤~无烟煤级 ( $R_o=0.4\% \sim 3\%$ ) 的煤,并从测到的煤生烃潜力的差异估算了甲烷生成的比例。他的研究表明,热成因甲烷的形成可开始于镜质体反射率为 0.4%~0.5% 之间的亚烟煤阶段。与之相反, Burnham 和 Sweeney 开发了一种针对镜质体组成修正的动力学模型,并且应用了与 Juntgen 和 Karweil 相似的物质平衡计算,但用不同的限制条件来计算了甲烷的生成量。然后他们把甲烷产量与镜质体反射率通过与镜质体组成的相互关系而联系起来。Burnham 和 Sweeney 的研究结果表明,热成因甲烷起始于镜质体反射率  $R_o=0.6\% \sim 0.7\%$  之间的高挥发份烟煤。

图 1 将 Higgs、Burnham 和 Sweeney 的曲线与根据 Mott、Juntgen 和 Karweil 用反演计算得到的甲烷最大生成量曲线作了比较。为了便于说明,我们取 300 cf/t 作为平均深度大于 2 000 ft,取煤层净厚度为几十英尺煤层的甲烷工业开发临界值。在给定条件下,图 1 表明亚烟煤和褐煤 ( $R_o < 0.5\%$ ) 很可能不具备煤层甲烷经济开发价值。而中等挥发份烟煤和更高级煤 ( $R_o > 1.1\%$ ) 很可能有商业开发潜力。这一发现与通常所采用的 Eddy 和 Rightmire 关于煤级、煤层厚度、最大气体含量的经验关系可以作很好的对比。Eddy 和 Rightmire 的工作表明,在中等深度下(例如  $< 5\ 000\ ft$ ),气体含量高于 300 cf/t 的情况仅局限于高挥发份 A 烟煤 ( $R_o=0.7\% \sim 1.1\%$ ) 和更高级的煤中。

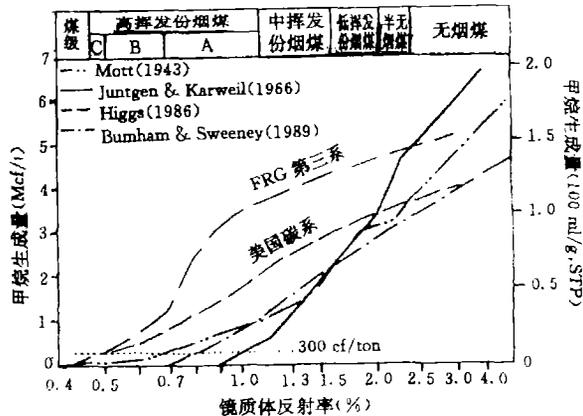


图 1 甲烷生成的理论曲线

Mott、Juntgen 和 Karweil 的曲线是利用 Meisser 方程,把挥发物质和元素碳的百分含量指数转变为镜质体反射率,由已报道的元素组成进行反演计算而得到的。Higgs 从不同煤级的煤在 500℃ 时热裂解决定的烃类气体生成潜力的散失估算了甲烷的产量。Burnham 和 Sweeney 曲线是以甲烷、水、二氧化碳生成的化学动力学数据以及煤的元素组成和镜质体反射率经验关系为根据的

图 1 所展示的各模型之间的差别,可以反映出不同时期和组成的煤成甲烷比例的自然变化。然而,在某种程度上,这种差别也反映出模型自身固有的弱点。正如开始所提到的,用于计算 Mott、Juntgen 和 Karweil 曲线的物质平衡方程忽略了煤化作用过程中水的产生,因而过高估算了甲烷的生成量。

Higgs 的方法假定各煤层不同级的煤都起始于相当于最低级煤(亚烟煤)的相同组分。当然,没有方法可用来证明这种假设。Burnham 和 Sweeney 模型的一个弱点是甲烷生成的动力学强度是在快速、开放的热裂解条件下进行的。已经证明,轻的气体烃类和液态烃类以及焦油是在这种条件下煤裂解的主要产物。尽管没有明确考虑自然界煤化作用过程中这些混合物的裂解,通过计算不同时间高压条件下煤裂解的组分(以甲烷为主),Burnham 和 Sweeney 的模型可以得到证实。

在下文中,展示了实验室裂解第三纪褐煤的结果,并与假定产物水和二氧化碳之间存在固定比例而计算甲烷生成量的间接估算方法作了对比。这种计算方法对 Juntgen 和 Karweil 方法的某些方面作了改进。

### 3 褐煤高温裂解实验

实验室裂解方法为确定甲烷的产量提供了比分析几百个煤样气体成分的元素组成更为直接的途径。裂解实验主要用于以下两方面:①确定有机质成熟度对不同地球化学参量(甲烷产量与镜质体反射率、溶剂萃取后的残留煤的 H/C 比值、沥青组成)的影响;②确定化学动力学参量,并应用它们将实验室测定外推到地质时间和温度条件下。为了提供适当的短期加热时间,裂解温度必须升高到 200℃或远比出现在典型沉积盆地更高的温度。因此,对热裂解实验数据的解释总是不太令人满意,而且建立对人为因素改变和自然因素改变的样品测定之间的关系显得非常重要。

在研究过程中,我们裂解了采自北达科塔州 Velva 山脉第三纪(Fort Union 组)褐煤的一组样品。表 1 中列出了褐煤的显微组分、近似分析和最后分析结果、镜质体反射率及岩石评价资料。将 1~2 g 粉碎的煤样品放入一个 15 ml 的耐火玻璃容器中,经过抽真空达到小于 1 μm 汞柱的压强。密封后在一个大的加热箱中按 10℃/h 的加热速率从 100℃加热到 400℃,或按 10℃/d 的加热速率从 150℃加热到 420℃。在加热箱内不同位置上放置一组热偶以便把温度变化保持在±1℃之内。用一可变体积的气体量管测定整个气体的产出量,并把气体样品贮存在一个 7 ml 的真空玻璃容器中做气相色谱分析。气体分析是在一个将热传导和火焰离子检测仪器联为一组的双柱气相色谱仪上进行。把从加热速率为 10℃/h 实验中选取的残留煤样品用二氯甲烷进行抽提,抽提量通过毛细管气相色谱分析法决定了重力分析结果。

### 4 研究结果

表 2~4 中列出了有关镜质体反射率测定、元素分析、气体产量和沥青数据。随着最终裂解温度的增加,平均随机镜质体反射率值从 0.31%增加到 1.61%,H/C 原子比值从 0.88 减小到 0.56 以下;并且甲烷产量增加到每克原始褐煤生成 46 毫升的最大值,或大约每吨可燃基产生 1 560 立方英尺的甲烷。沥青质产量(加热速率为 10℃/h 实验测定)在 394℃( $R_o = 1.03\%$ )时可增加到 25 mg/g 的最大值,以后又降低。气体产物大多由 CO<sub>2</sub> 组成,但随着温

表 1 北达科塔州古新世褐煤的地球化学特征

显微有机分析	%	近似分析	%	最终分析	%	岩石评价结果
惰性组	4	湿度	3.90	碳	61.20	岩石产烃量(mg/g) 0.75
全部壳质组	5					
孢壳体+角质体	3	灰	5.58	氢	3.97	58.3
树脂体	2					
全部镜质组(腐殖组)	91	挥发物质	44.83	氮	1.01	岩石产 CO <sub>2</sub> 量(mg/g) 30.8
无结构腐殖体	20	固定碳	45.69	硫	0.25	有机碳产烃量 mg/g 106
碎屑腐殖体	20					
结构腐殖体	51			氧	27.98	56
惰质组+壳质组+镜质组	100					
镜质体反射率	0.31					最高温度(°C) 401

表 2 经裂解和抽提的煤样品的镜质体反射率和元素组成

序号	加热速率 10°C/h 实验							序号	加热速率为 10°C/d 实验			
	最终温度 (°C)	测量 R <sub>o</sub> 值 (%)	估算 R <sub>o</sub> 值 (%)	C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	S (wt%)		H/C 原子比	最终温度 (°C)	测量 R <sub>o</sub> 值 (%)	估算 R <sub>o</sub> 值 (%)
	未加热	0.31		57.83	4.27	0.93	0.30	0.88	56	199	0.47	
52	236	0.54		54.87	3.58	0.84	0.31	0.78	76	200		0.47
50	273		0.55	52.40	3.49	0.72	0.26	0.79	77	210	0.47	
53	283	0.57		57.51	3.60	0.99	0.27	0.75	74	232	0.52	
66	285		0.57						82	251	0.56	
54	294		0.59	61.28	3.58	1.05	0.33	0.70	57	263	0.57	
55	303	0.61		63.21	4.26	1.06	0.35	0.80	75	263	0.55	
59	305		0.62						81	270		0.58
57	313		0.64	59.27	3.96	0.88	0.53	0.80	80	279		0.61
64	323		0.66	61.10	3.89	1.12	0.31	0.76	78	289	0.65	
65	325		0.67						68	290		0.66
56	332	0.69		61.42	3.88	0.96	0.33	0.75	79	308	0.69	
58	343		0.73	63.95	3.78	1.39	0.26	0.70	66	309		0.69
63	345		0.74						65	320		0.74
60	353	0.77		61.24	3.77	0.90	0.26	0.73	61	330		0.79
61	353		0.75						31	332	0.81	
2	356		0.78	54.26	3.62	1.18	0.25	0.80	69	340	0.87	
4	364	0.79		65.70	4.22	1.30	0.34	0.77	54	350	1.06	
6	374	0.87		66.83	4.08	1.48	0.37	0.73	73	351	1.07	
7	383		0.96	70.14	4.19	1.43	0.38	0.71	13	360	1.08	
8	383		0.96						58	367		1.23
9	394	1.03		68.53	3.98	1.47	0.49	0.69	60	367	1.23	
10	394		1.03						67	367	1.15	
11	403	1.10		57.54	3.21	1.21	0.29	0.66	70	385	1.47	
13	412	1.17		59.89	3.17	1.31	0.43	0.63	72	398	1.48	
14	412		1.17						1	408	1.53	
15	422	1.25		64.04	3.28	1.34	0.32	0.61	59	415	1.61	
17	432	1.34		68.36	3.33	1.41	0.37	0.58				
18	432		1.34									
19	441		1.48									
20	441	1.48		66.89	3.14	1.41	0.31	0.56				

wt%:重量百分比;估算 R<sub>o</sub> 值是用最终裂解温度的 log(R<sub>o</sub>) 线性插入估算得到

度的增加,烃类气体的比例稳步增长,在最小成熟度的样品中(199℃,10℃/d, $R_o=0.47$ ),甲烷估计仅占全部气体体积的0.2%,而且气体湿度( $C_{2-5}/C_{1-5}$ )为0.07;而在最高成熟度的样品中(4.5℃,10℃/d, $R_o=1.16\%$ ),甲烷估计占全部气体体积的29%,而且气体湿度为0.20。尽管在10℃/d实验中( $R_o=1.05\% \sim 1.10\%$ ),气体湿度在350~360℃间达到0.31的最大值,但对绝对气体产量的研究表明,较高温时气体产量的减少并不是由于重烃类气体的热分解造成的,而是由于它们所占比例相对于甲烷减小的缘故。

表3 煤裂解过程中的甲烷产量(无水,无灰,0℃,1 atm)

10℃/h 实验								10℃/d 实验							
序号	最终温度 (℃)	CO <sub>2</sub> (ml/g)	C <sub>1</sub> (ml/g)	C <sub>2</sub> (ml/g)	C <sub>3</sub> (ml/g)	C <sub>4+</sub> (ml/g)	湿度	序号	最终温度 (℃)	CO <sub>2</sub> (ml/g)	C <sub>1</sub> (ml/g)	C <sub>2</sub> (ml/g)	C <sub>3</sub> (ml/g)	C <sub>4+</sub> (ml/g)	湿度
52	263	26.0	0.16	0.00	0.01	0.01	0.12	56	199	27.6	0.06	0.00	0.01	0.00	0.07
53	283	30.8	0.26	0.01	0.02	0.01	0.15	76	200	31.4	0.06	0.00	0.00	0.00	0.05
66	285	30.6	0.36	0.01	0.03	0.01	0.12	77	210	33.3	0.08	0.00	0.01	0.00	0.06
54	294	36.3	0.49	0.02	0.04	0.01	0.13	74	232	45.5	0.18	0.00	0.02	0.00	0.10
55	303	36.3	0.56	0.03	0.05	0.02	0.14	82	251	41.2	0.31	0.00	0.02	0.00	0.08
59	305	41.3	0.64	0.03	0.06	0.02	0.14	57	263	47.4	0.50	0.02	0.04	0.02	0.13
57	313	47.3	0.84	0.05	0.09	0.03	0.16	75	263	49.2	0.68	0.02	0.05	0.01	0.12
64	323	53.8	1.22	0.08	0.11	0.03	0.16	81	270	53.0	0.80	0.00	0.07	0.03	0.11
65	325	48.3	0.67	0.08	0.13	0.03	0.27	80	279	54.4	1.02	0.05	0.09	0.03	0.14
56	332	49.8	1.66	0.12	0.14	0.05	0.15	78	289	61.5	1.60	0.10	0.00	0.00	0.06
58	343	52.1	2.12	0.19	0.18	0.06	0.17	68	290	56.2	1.51	0.11	0.13	0.06	0.16
63	345	59.0	2.44	0.20	0.19	0.05	0.15	79	308	69.7	2.60	0.26	0.25	0.13	0.20
60	353	57.1	3.12	0.32	0.27	0.09	0.18	66	309	74.1	2.71	0.29	0.23	0.11	0.19
61	353	59.3	2.86	0.29	0.25	0.13	0.19	65	320	71.8	3.44	0.50	0.36	0.20	0.24
2	356	58.3	2.85	0.32	0.28	0.11	0.20	61	330	74.8	4.49	0.77	0.54	0.27	0.26
4	364	88.9	5.70	0.72	0.57	0.19	0.21	31	332	76.5	4.71	0.78	0.56	0.29	0.26
6	374	66.0	4.56	0.69	0.47	0.19	0.23	69	340	75.3	6.45	1.35	0.80	0.41	0.28
7	383	83.4	7.57	1.32	0.86	0.30	0.25	54	350	85.1	8.89	2.18	1.16	0.59	0.31
8	383	71.8	6.10	1.02	0.67	0.27	0.24	73	351	82.6	9.08	2.01	1.10	0.61	0.29
9	394	76.3	8.56	1.69	1.00	0.35	0.26	13	360	83.6	10.69	2.76	1.41	0.62	0.31
10	394	74.1	8.15	1.52	0.90	0.32	0.25	58	367	89.7	14.07	3.47	1.49	0.55	0.28
11	403	74.6	10.27	2.06	1.07	0.40	0.26	60	367	84.9	14.88	3.79	1.79	0.92	0.30
13	412	82.2	13.70	2.93	1.46	0.42	0.26	67	367	77.0	12.63	3.10	1.46	0.84	0.30
14	412	80.8	12.63	2.63	1.33	0.51	0.26	70	385	89.8	23.21	5.24	2.22	1.00	0.27
15	422	87.2	15.86	3.37	1.67	0.67	0.26	72	398	84.5	31.56	6.85	2.62	0.93	0.25
17	432	86.8	20.75	4.50	2.11	0.78	0.26	1	408	79.3	34.04	7.08	2.52	1.10	0.24
18	432	83.1	21.68	4.68	2.09	0.60	0.25	59	415	101.5	45.89	8.16	2.65	0.94	0.20
19	441	88.5	23.36	5.01	2.27	0.79	0.26								
20	441	86.9	23.99	5.09	2.31	0.80	0.25								

将报道的气体产量乘以 33.86 可得到每吨无烟煤甲烷产量;湿度:  $(C_2+C_3+C_{4+})/(C_1+C_2+C_3+C_{4+})$

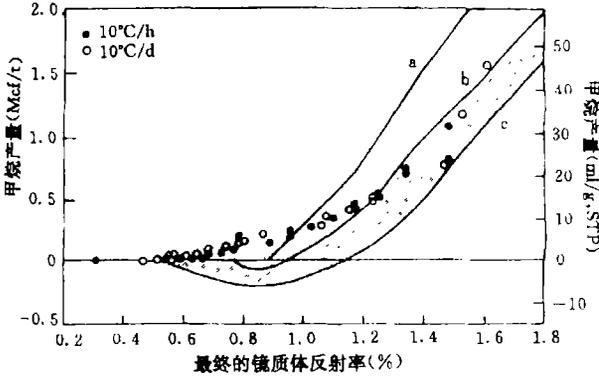


图2 北达科塔州褐煤热裂解得到的甲烷产量与 Juntgen 和 Karweil 计算的理论产值间的对比

虚线(a)表示理论上的最大甲烷生成量;阴影区表示假定的以水的形式丢失的氧占煤中全部氧丢失的10%(b)到25%(c)时的甲烷产量。阴影区也包括从高挥发份B烟煤到褐煤的重量校正

图2是关于甲烷产量与镜质体反射率的关系图,从图中可以看出,褐煤热裂解的结果与根据

Juntgen 和 Karweil 报道的德国煤的平均元素组成计算的甲烷产量具有很好的可比性。图中折线是(在煤化作用过程中无水生成,无重量校正)计算得到的一个理论上的最大产量。阴影区代表了在  $R_o$  值超过 0.6% 的煤化作用中,假定以水的形式丢失的氧占氧失去总数的 10%~25% 时计算得到的甲烷产量,此外,由于我们的产量是以相对于一吨初始褐煤的形式表达的,而 Juntgen 和 Karweil 的产量是以相对于一吨初始的高挥发份 B 烟煤的形式表达的,为了反映这一事实,对图中阴影面积作了修改(因为褐煤在煤化作用达到高挥发份 B 烟煤级期间,失去大约 20% 的重量,且主要是  $H_2O$  和  $CO_2$ , Juntgen 和 Karweil 计算的产量也减少 20%)。我们的数据除镜质体反射率值小于 1% 的部分以外,都落在了阴影区域,而在这些区域, Juntgen 和 Karweil 的数据显示出甲烷产量为零或负值。

图3把褐煤裂解的实验结果与采自西部宾西法尼亚州的高挥发份B烟煤到低挥发份烟煤级煤的元素分析所预测的甲烷产量作了比较。折线和阴影部分是采用了与图2相同的方法和假定计算得到的。预测的很大变化反映 Sneffle 等人的数据是针对个别煤层的,与 Juntgen 和 Karweil 所报道的“平均”数据不一样。我们将褐煤裂解得到的甲烷产量的轨迹接近于这些变化的中间值,并且与阴影区域吻合的很好。

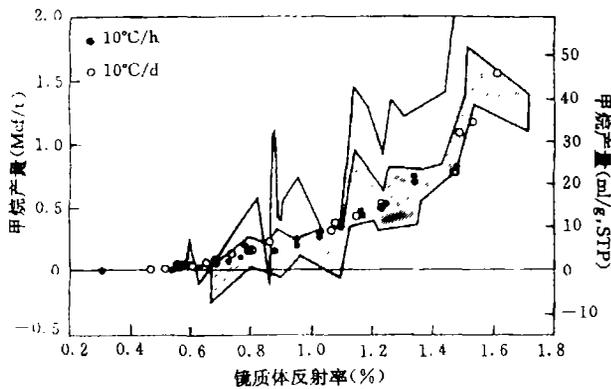


图3 北达科塔州褐煤热裂解得到的甲烷产量与 Senffle 的理论值的比较

表4 沥青产量及组成

序号	10°C/h 实验			
	最终温度 (°C)	沥青* (mg/g)	NAI	CPI
52	263	3.69		
53	283	3.12		
55	303	3.92		
64	323		-0.468	2.24
56	332		-0.482	2.19
58	343	5.50	-0.330	2.06
60	353	5.05	-0.222	1.94
4	364	3.45	-0.081	1.84
6	374		0.068	1.76
7	383	18.67	0.179	1.74
9	394	25.08	0.314	1.71
11	403	14.91	0.464	1.66
13	412	15.25	0.779	1.63
15	422	16.90	1.062	1.56
17	432	17.34	1.500	1.50
20	441	14.03	1.839	

\*. 相对于初始的褐煤可燃基

#### 4.1 与其它裂解实验研究结果的比较

很多高温裂解实验研究了气体或液态烃类从煤中的生成。图 4 把我们实验结果与加里福尼亚州 Sacramento 盆地全新世泥炭、澳大利亚 Gippsland 盆地第三纪褐煤 ( $R_o=0.28\%$ ) 和始新世亚烟煤 ( $R_o=0.37\%$ ) 以及怀俄明州 Hanna 盆地晚白垩世亚烟煤 ( $R_o=0.45\%$ ) 的高温裂解实验数据作了比较。尽管时间—温度条件相差很大(时间从 2 小时到 6 年,温度从  $150^{\circ}\text{C}$  到  $550^{\circ}\text{C}$ ),但所列的研究成果与我们的实验一样,都采用了干燥、封闭体系的高温裂解技术。

图 4 中的数据表明,对于一个给定的镜质体反射率值,甲烷的产量有很大的变化, Sacramento 泥炭实验数据显示出在镜质体反射率为  $0.8\%$  时达到甲烷的经济开采门限值 ( $300\text{ cf/t}$ )。而 Gippsland 褐煤数据表明,即使是在低挥发份烟煤 ( $R_o=1.8\%$ ) 中,甲烷的经济效益也不大。很遗憾, Saxby 等人用一种不精确的重量分析技术测定了他们的气体产量,他们的气体数据值得怀疑。Lu 和 Kaplan 报道了 Hanna 盆地 Mesaverde 煤相对低的甲烷产量值 ( $R_o=1.2\%$  时为  $200\text{ cf/t}$ )。我们怀疑部分甲烷生成潜力有可能在煤裂解前的酸溶解和提取过程中被丢失了。

我们的甲烷生成数据落在了 Lu 和 Kaplan 所作的 Hanna 盆地和 Gippsland 盆地曲线之间,并且在镜质体反射率值为  $1.0\%\sim 1.1\%$  之间(高挥发份 A 烟煤级)时穿过公认的经济开采门限值  $300\text{ cf/t}$ 。然而,由于我们的产量是以相对于褐煤初始重量的形式报道的,因此,他们过低估计了相对于原地煤的气体含量。对褐煤到高挥发份 A 烟煤的煤化作用过程中  $30\%\sim 40\%$  的期望重量损失进行校正后,即使在镜质体反射率低到  $0.8\%$  时,  $300\text{ cf/t}$  的原地气体含量值也可达到。

Harwood 的数据表明白垩纪 (San Juan 盆地) 煤和宾西法尼亚系 (Arkoma 盆地) 煤的甲烷生成能力存在着显著的差异,这些煤有着截然不同的初始 H/C 原子比值(分别为  $0.88$  和  $0.75$ ),但这是否是造成煤组分和成熟度不同的原因,目前还不清楚。

正如图 4 所示,我们的数据落在 Sacramento 盆地泥炭曲线以下,但正好大于 Saxby 等人所做的 Gippsland 褐煤数据。我们的曲线与 Harwood 对 San Juan 盆地白垩纪煤所做的测试结果最为相似,并且在  $\text{H/C}=0.68$  时穿过  $300\text{ cf/t}$  的经济开采临界值。对褐煤煤化作用过程中的重量丢失进行校正后,有望在 H/C 比值约  $0.72$  处,原地气体含量超过  $300\text{ cf/t}$ 。

#### 4.2 甲烷产量与沥青组成间的关系

由于在煤化作用过程中,从煤中产生的可溶有机物质的组成发生了变化,沥青组成可用来估计成熟度和预测甲烷产量。随着热转变的增强,我们裂解实验中的沥青气相色谱显示出两条有特别重要意义的趋势:①正构烷烃分布从重烃 ( $>C_{20}$ ) 到轻烃 ( $<C_{20}$ ) 的逐渐移动;②

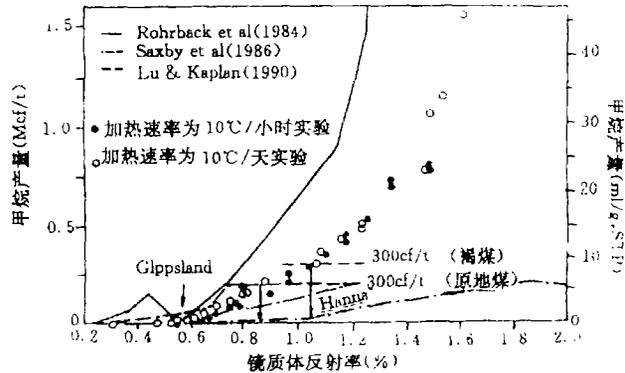


图 4 甲烷产量与镜质体反射率的关系与利用相同的裂解技术(干燥封闭体系)的其它研究过程中获得结果的对比

Saxby 等人 and Lu 以及 Kaplan 高温裂解了经过 HF/HCL 处理和溶剂萃取的煤, Rohrbeck 等人和本文作者裂解了全部岩石

在  $C_{24} \sim C_{31}$  分子范围, 所谓正构烷烃偶/奇优势逐步消失。选用了两种参量来表示这些变化: 正烷烃指数 (NAI)  $[\log(n-C_{16}/n-C_{30})]$  和碳优势指数 (CPI)  $[2n-C_{29}/(n-C_{28}+n-C_{30})]$ 。表 4 列出了这两个参量的数据 (从  $10^\circ\text{C}/\text{h}$  实验中测得)。

为评估随着成熟度的升高正构烷烃分布的变化, 在较大范围内选取具不同成熟度的煤进行了研究, 这些煤的镜质体反射率和正构烷烃指数之间存在很好的相关性。这表明从密封管裂解实验产生的正构烷烃分布与在煤化作用中产生的正构烷烃分布非常相似, 并且正构烷烃指数可被用来估计成熟度和煤的甲烷产量。图 5 是甲烷产量与 NAI 所作的关系图, 表明在正构烷烃指数  $\text{NAI}=0.03$  时, 原生甲烷的工业开采门限值可以达到  $300 \text{ cf}/\text{t}$ 。

#### 4.3 与 Skinner Ridge 勘探区数据的对比

位于西科罗拉多 Piceance 盆地的 Skinner Ridge 勘探区的煤层气勘探井在大约 6 000 英尺深度穿透了上白垩统 Cameo 煤层。Skinner Ridge 勘探区的 Cameo 煤是一种镜质体反射率约为 1.3% 的中等挥发份烟煤, 抽提物的 H/C 比值为 0.65, NAI 为 1.2, 可认为 Cameo 煤具有每吨初始褐煤生成  $400 \sim 600 \text{ cf}$  甲烷的能力。假如从褐煤到中等挥发份烟煤级的煤化作用过程中有 40% 的重量损失, 可以预测现在原生气体含量为  $700 \sim 1\,000 \text{ cf}/\text{t}$ 。对采自 Skinner Ridge 勘探

区的 Cameo 煤芯进行的实验室解吸实验表明, 气体含量介于  $53 \sim 800 \text{ cf}/\text{t}$  之间 (平均为  $333 \text{ cf}/\text{t}$ )。较低值反映出气体在过去或煤芯采集过程中从煤中发生丢失。最高值可能代表煤在原地的最大吸附能力。假如 Cameo 煤产出的甲烷超过  $800 \text{ cf}/\text{t}$ , 就可能发生了排气作用。存在于互层泥质砂岩中的游离态气体为排气作用提供了强有力的证据。

对 Skinner Ridge 勘探区煤进行的开发实验, 产生的气体富重烃 (气体湿度为  $0.18 \sim 0.21$ ),  $\text{CO}_2$  平均含量为 10%。气体湿度值比我们褐煤热裂解产物的要略低些, 反映出在煤层中重烃比甲烷优先被吸附。低的  $\text{CO}_2$  丰度值可能是由于一些诸如水的溶解作用、碳酸盐胶结物的沉淀作用、排气作用等过程造成的。另外, 同重烃气体一样,  $\text{CO}_2$  比甲烷更易被吸附于煤层表面。

## 5 地质条件下的甲烷生成模式

### 5.1 动力学分析

由于甲烷从煤中的生成是一个非常复杂的包含多种母体的动力学过程, 我们采用了以活化能分布为基础的动力学模型。通过被 Sundararaman 等人描述的叠合法将各参量应用于我们的实验数据。我们的方法包含两种基本假设: ① 各种不同母体的甲烷生成可以用一系列平行的一级反应来描述; ② 每一个反应的频率因子是一样的。用这种方法来模拟甲烷生成反应的所有能谱是有问题的, 因为总活化能分布范围太大以至于应用单一频率因子是不合适

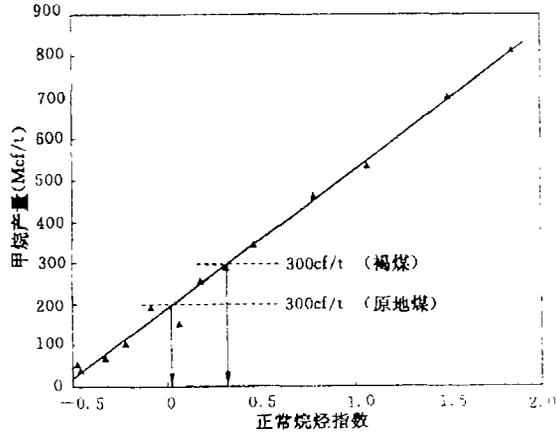


图 5 褐煤热裂解实验的甲烷产量与正构烷烃指数之间的关系

$$\text{CH}_4(\text{cf}/\text{t 无烟煤}) = 336 \text{ NAI} + 191, R^2 = 0.996$$

的,因此我们工作的重点应严格放在早期甲烷的生成上( $R_o < 1.5\%$ )。

随着热裂解时间和温度增加,封闭管高温裂解实验为累积早期甲烷产量提供了数据。由于反应进行的不彻底,我们把甲烷产量与温度的关系曲线随意延伸到一个全部早期甲烷生成量为每克可燃基生成 60 ml 甲烷的极限值,这个值比  $R_o = 1.5\%$  时所达到的值略微大一些。由于在那种成熟度下,反应物不可能全部消耗完,当把反应外推到地质条件下时,将甲烷产量改为 80 ml/g 或 100 ml/g 并不显著影响结果。

以计算的活化能和频率因子为根据,可以将加热速率从实验室条件外推到地质条件下。图 6 展示了地质升温率从 0.5°C/My 到 10°C/My 时预测的甲烷产量。根据这些结果,因非常缓慢的地热升温率(0.5°C/My),原生甲烷工业开采门限值可以在温度低到 120°C 时达到 300 cf/t;由于非常快的地热升温率(10°C/My),也可在温度高至 140°C 时达到 300 cf/t 的原地经济开采门限值。

这项研究仅是对了解煤早期甲烷生成方式所作的初步尝试,还存在下列不确定性:

(1)虽然我们的实验是在两种加热速率(10°C/h 和 10°C/d)下进行的,但获得的动力学参量可能不是唯一解,需要更多的加热速率来证实这种不确定性;

(2)密封管裂解实验也许不能准确地模拟在典型高压的地质条件下甲烷生成的动力学特征;

(3)北达科塔州褐煤样品可能不代表落基山脉其它的煤层。

### 5.2 对 Skinner Ridge 勘探区的模拟

用 Sweeney 和 Burnham 的一种修改过的 EASYR<sub>o</sub>(%) 镜质体反射率动力学形式对 Skinner Ridge 勘探区的古热流模型进行了校准。EASYR<sub>o</sub>(%) 应用化学动力学方法来估算被称为镜质体转变指数或 VCI 的参数。应用下面的经验公式可以从 VCI 算出镜质体反射率:

$$R_o(\%) = \exp(0.037 \times VCI - 1.6)$$

通过对比我们裂解实验计算结果与测量的镜质体反射率来验证上述关系式,发现在  $R_o$  为 0.6%~1.4% 之间吻合的较好( $\pm 0.12\%$ )。EASYR<sub>o</sub>(%) 模式过高估算了较高成熟度下的镜质体反射率,而过低估算了在较低成熟度条件下的镜质体反射率。因此,我们在 VCI 和测量的  $R_o$  值之间拟合了一条新的回归曲线:

$$R_o(\%) = \exp(0.0000476 \times VCI^2 + 0.0246 \times VCI - 1.114)$$

Skinner Ridge 探区模型需要应用 Basin-Mod 1-D 软件和研究有关 Chevron 7-27E 井的埋藏历史等资料来建立。后者包括 5 445 ft 深度处温度为 77°C, 5 580 ft 和 5 720 ft 深度处的镜质体反射率值分别为 1.3% 和 1.35%。由于采取了以现今温度为根据的连续热流模型,从而过低预测了镜质体反射率值。这个模型对于校准数据并无唯一解,因而 Skinner Ridge 探区甲烷生成的准确时间很难确定。然而,通过现今的  $R_o$  值则确定了甲烷的最大生成量。大量的甲烷生成可能发生在埋藏时间最长的晚始新世期间。大约 4 000 ft 的上覆盖层被随后

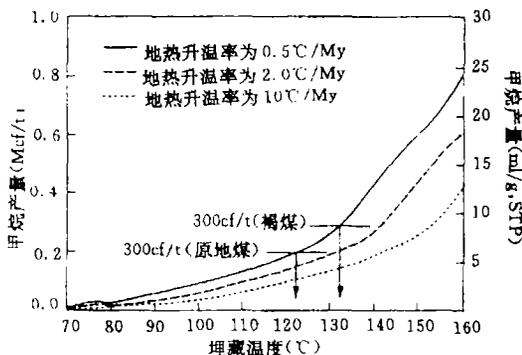


图 6 在不同的地热升温率下,达到一个假定的 300 cf/t 甲烷经济开采门限值所需要的温度

发生的抬升运动和侵蚀作用所搬运和剥蚀。

热成因的甲烷明显是在晚白垩世和古新世(70~50 Ma)期间生成的,但其产量无工业开采价值。直到中始新世时期(45 Ma)甲烷的生成量才达到很大的工业储量,而且在中渐新世时期(30 Ma)甲烷生成作用中断。Chevron 7-25E 井 Cameo 煤的全部甲烷产量估计可达 910 cf/t(初始褐煤可燃基),或假如在煤化作用达到中等挥发份烟煤级期间有 40% 的重量损失,甲烷产量大约为 1 520 cf/t(原地煤)。这比根据 Cameo 煤  $R_o$  值、H/C 比值和 NAI 等裂解数据资料预测的 700~1 000 cf/t 的甲烷产量要高得多。

### 5.3 地质条件下甲烷产量与 $R_o$ 值的相互关系

图 7 是关于 Skinner Ridge 探区 Cameo 煤甲烷产量与计算的镜质体反射率的关系曲线,图中还给出了我们裂解实验的相关数据。曲线与实验数据在  $R_o$  值到达 0.9% 以前吻合的很好,但随着成熟度的进一步增高和甲烷产量的进一步增大,两者出现了偏离。由于甲烷生成的动力学与镜质体转化是不同的,因此较高成熟度下出现的不吻合现象并不能降低动力学模型的价值。根据把模型外推到地质升温率下得到的结果,300 cf/t 的原生开采门限值可以在镜质体反射率约为 0.87% 时达到。

尽管图 7 所示各参量间的相互关系是从 Piceance 盆地 Skinner Ridge 探区推理得到的,但在可用于大多数沉积盆地的升温速率范围内。只有动力学模型本身的改变才影响这种相互关系。

## 6 结 论

以腐殖煤元素组成的变化为依据,对热成因甲烷产量进行的间接估计表明,公认的 300 cf/t 的工业开采门限值可以在镜质体反射率为 0.8%~1.0% 间达到。但间接计算常受到一些诸如  $CO_2$  和  $H_2O$  等气体产物的相对丰度、煤化作用过程中的重量丢失比例以及甲烷与重烃气体的相对丰度比值等因素的不确定性的影响。此外,初始煤显微组分的不同也是一个不确定因素。煤级、煤层深度与气体最大测定含量之间的的经验关系表明,甲烷的工业产量值可能在  $R_o=0.7\%~1.1\%$  这样一个较宽的范围达到。

通过北达科塔州古新世褐煤的无水封闭管热裂解实验得到的结果与已发表的其它低级煤热解数据吻合得比较好。研究表明,达到  $\geq 300$  cf/t 的原生热成因甲烷含量需要  $R_o \geq 0.8\%$ 、 $H/C \leq 0.72$ 、 $NAI \geq 0.03$  等条件。把从这些实验结果推理得到的甲烷生成动力学模式外推到典型的地质升温率下得到了相似的必需条件( $R_o \geq 0.9\%$ )。除了可能有丰富的细菌成因气或运移气体来源的情况,或异常厚煤层中气体含量却很低等特殊情况下,我们可以推断亚烟煤和高挥发份 B 烟煤都是商业上煤层甲烷开采不太关注的目标区。

高波. 译自 Energy & Fuels, 1996, 10(3): 659~671. 刘文汇校。

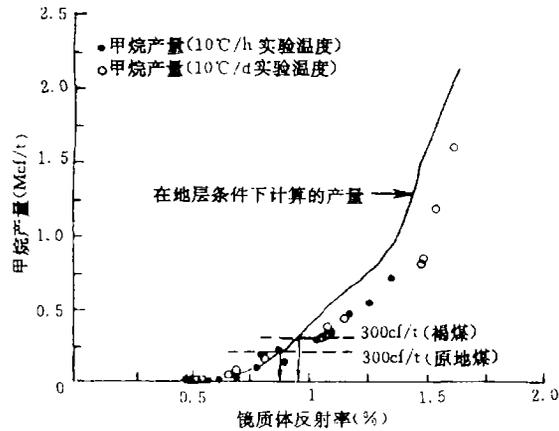


图 7 甲烷产量与镜质体反射率之间的关系图

图中将北达科塔州褐煤的实验结果与根据我们甲烷生成的动力学和修改的 EASY% $R_o$  镜质体反射率模型的预测结果作了比较,结果表明对于一个给定的镜质体反射率值,地热升温率下的甲烷产量比在实验室升温率下的略高一点。