

煤热压实验成熟度的地质标定

陈瑞银, 米敬奎, 陈建平

(中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要:目前的岩石热解生烃实验技术,已经可以考虑到更多地质过程条件的模拟,但需将热压生排烃实验室的热演化进程用自然地质剖面热演化参数标定后,实验结果才能用于地质生排烃过程认识和油气资源评价中。开展了煤岩在黄金管限定体系恒升温速率($2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、 $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$)和热压生排烃体系恒温条件下的3组热解实验,鉴于干酪根氢碳原子比对有机质生烃转化进程的指示性,以H/C原子比为转换参数,以自然地质剖面样品的H/C原子比与镜质体反射率(R_o)统计关系为基础,建立煤热压实验条件下热演化生烃进程参数与自然地质 R_o 的对应关系模板。结果显示:①相同实验温度,热压生排烃恒温实验对应的自然地质成熟度比黄金管限定体系更高,生烃进程更快;②以自然地质 R_o 为基准,黄金管限定体系恒升温速率实验的固体残渣 R_o 值高出 $0\sim 0.9\%$,热压生排烃恒温实验的固体残渣 R_o 值在高一过成熟阶段低 $0\sim 0.2\%$;③3组实验的Easy% R_o 值在 450°C 以下低 $0\sim 0.5\%$,在 470°C 以上高出 $0\sim 0.8\%$ 。热压生排烃恒温实验的固体残渣 R_o 值更接近自然地质 R_o 值,表明压力和排烃在一定程度上影响了有机质的热成熟演化和成烃进程。对图版预测值误差分析认为,在 $R_o < 1.3\%$ 段偏差范围为 $0\sim 0.25\%$, $1.3\% < R_o < 6\%$ 段偏差范围为 $0\sim 0.5\%$ 。图版可为各类热压生排烃实验研究提供参考,方法适用于煤系烃源岩地区的生排烃实验评价。

关键词:煤;热解实验;成熟度;氢碳原子比;生烃进程;镜质体反射率

中图分类号:TE122.1⁺13

文献标志码:A

文章编号:1672-1926(2018)01-0096-07

引用格式:Chen Ruiyin, Mi Jingkui, Chen Jianping. Maturity of coal-derived hydrocarbon in pyrolysis experiments[J]. Natural Gas Geoscience, 2018, 29(1): 96-102. [陈瑞银, 米敬奎, 陈建平. 煤热压实验成熟度的地质标定[J]. 天然气地球科学, 2018, 29(1): 96-102.]

0 引言

煤系作为大气田的主要气源岩^[1],确定其实验室快速与自然地质剖面缓慢热演化成熟、生烃的对应关系,是通过实验模拟方法正确认识煤系烃源岩生烃历史和有效评价其资源潜力的前提。煤岩镜质体反射率(R_o)被延用并惯用作各类有机质在自然地质剖面中热演化和生烃的进程标尺,但实验室快速受热的情况下,干酪根大分子的芳构化反应速率加快,芳构化程度更高,镜质体显微组分表面反光性更强,反射率测试值增大^[2]。生烃实验显示的生油高峰对应残留物 R_o 值比自然地质演化剖面值高 0.3% ^[3,4];在相同 R_o 值下,实验样品与自然剖面反

映生烃进程的自由基浓度、氢碳(H/C)原子比等参数也存在差异^[5,6],用实验残渣 R_o 值来直接标定生烃进程需要改进^[7]。另一方面,压力对生烃影响的长期争论^[8],进一步反映了问题的复杂性。超压对有机质热成熟演化和生烃进程的影响也存在明显差异^[9],有机质的热演化和生烃是2个相关但又不同的过程^[10]。目前最具有代表性的2种生排烃热模拟实验技术,黄金管限定体系实验可模拟有机质在一定流体压力封闭环境中的热解生烃,为生烃动力学计算提供不同升温速率生烃参数^[11-16],热压生排烃模拟实验充分考虑了静岩压力、静水压力、排烃等地质条件,模拟自然地质边生边排环境下的生排烃^[16-19]。如果说Easy% R_o 模型适合标定基于时

间—温度补偿假设条件的传统实验的生烃进程(加热速率小于 $1^{\circ}\text{C}/\text{周}$)^[20,21],它在考虑压力、排烃影响的现代快速生烃热模拟实验的适用性上还需要检验或修正。

研究表明,油气生成过程也是固体有机质贫氢富碳的过程,残余固体有机质 H/C 原子比值能直接反映可继续生烃的能力和热演化程度,是干酪根转化为可溶烃的标志参数,不受芳构化程度的影响,与 Rock-Eval I_{H} 值相比,更不受诸如矿物基质、沥青污染等的影响^[22,23]。因此本文开展了黄金管限定体系恒温速率($2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、 $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$)和热压生排烃体系恒温条件下的 3 组生烃实验,选用干酪根 H/C 原子比这一表征地质、实验室生烃进程的共同参数,通过地质样品 H/C 与 R_0 的统计关系,建立煤在不同实验体系与自然剖面同等生烃进程所对应的成熟度参数关系模板,为用热压实验研究方法评价煤系油气资源提供依据。

1 方法

干酪根 H/C 与 R_0 关系统计所用样品采自中国主要含煤盆地地层,如鄂尔多斯盆地东缘和山西省的二叠系和石炭系、南方地区的二叠系、库车盆地的三叠系、华北地区的侏罗系、吐哈盆地的侏罗系、柴达木盆地的侏罗系,共计 139 个。热解生烃实验所用样品采自鄂尔多斯盆地铜川陈家山地区侏罗系延安组的低熟煤($\text{H}/\text{C}=0.83$, $\text{O}/\text{C}=0.10$, $\text{TOC}=75.69\%$, $S_1=6.72\text{mg}/\text{g}_{\text{岩石}}$, $S_2=188.10\text{mg}/\text{g}_{\text{岩石}}$, $R_0=0.52\%$)。

恒温升温实验分为 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 和 $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 2 个系列,都是在黄金管限定体系上进行的^[11-16]。将 10~30mg 上述煤粉样在氩气的保护下封闭在 $50\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的黄金管内,根据实验点需要制作多根。将每根黄金管分别置入单个高压釜体内,用 1h 从室温升至 300°C ,恒温 30min,然后以 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 或 $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 升温速率在高压釜体内分别加热至 $300\sim 650^{\circ}\text{C}$ 不等,釜体内的流体平衡压力设定为 30MPa。加热控制温度的精度为 1°C ,压力精度为 3MPa。加热完毕后立刻取出黄金管并降温 and 清洗,然后在真空系统中将其刺破,收集气体用于组分测试。固体残渣在二氯甲烷溶液中剥离出来并将可溶有机质洗掉,自然干燥后用于干酪根的元素组成和镜质体反射率测定。

恒温热解实验是在热压生排烃实验系统上进行的,其结构构成、压力模拟和排烃模拟的实现方法见

文献[19]和专利[24,25]。将 30~80g 煤样装入高压釜体内的样品室,将釜体置入加热炉并固定和密封,用真空泵抽真空后,通过釜体下端的管线注入 30MPa 的纯净水,通过釜体上端排烃控制装置控制排烃,使得实验过程中样品室流体压力保持在 $(30\pm 3)\text{MPa}$,通过上部压头对样品施加机械压力,以模拟静岩压力,设定值为 72MPa。通过计算机来控制热电偶,以实现设定温控程序的加热过程,温度控制精度为 1°C ,样品实际受热温度误差值小于 5°C 。在 $250\sim 650^{\circ}\text{C}$ 范围设定实验目标温度点,用 10min 升温至 250°C 后恒温 30min,然后以 $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率升温至目标温度后,恒温 72h。实验结束后按照装样程序的反顺序卸样,固体残渣粉碎后用二氯甲烷抽提,抽提后的残渣自然干燥后用于干酪根的元素组成和镜质体反射率的测定。

自然地质剖面煤样和实验残渣样在有机元素测定前,先用盐酸处理以除去无机碳,然后应用 Vaio MICRO cube 元素分析仪,按照国标 GB/T 19143-2003《岩石有机质中碳、氢、氧元素分析方法》测定各实验系列残渣样品的碳氢元素含量。C、H、N 元素测定以氦气为载气,氧化炉温 950°C ,还原炉温 500°C ;氧元素测定所用载气为氮气和氢气,裂解温度为 $(140\pm 10)^{\circ}\text{C}$ 。

镜质体反射率的测定是按照石油行业标准 SY/T 5124-1995《沉积岩中镜质体反射率测定方法》制备成薄片,用 MPV-SP 显微光度计测定样品的镜质体反射率,用蓝宝石、SiC 作为标样进行标定,测量误差值为 0.05%。

2 结果

采自不同地区自然地质剖面的煤样,其干酪根 H/C 原子比与 R_0 的统计关系如图 1 所示。统计样品 R_0 值分布范围在 $0.45\%\sim 13.05\%$ 之间,H/C 原子比分布范围在 $0.02\sim 0.96$ 之间。整体上随着 R_0 值的升高,干酪根 H/C 值逐渐降低,热演化富碳贫氢趋势明显,并且具有很好的线性关系。在 $R_0>1.8\%$ 阶段,煤样干酪根 H/C 与 R_0 的关系可以用对数关系式表达;在 $R_0<1.8\%$ 阶段,H/C 与 R_0 的关系用多项式表达的相关度更高。分段的数学表达式如下:

$$R_0 \leq 1.8\% \text{ 时, } R_0 = -400.65(\text{H/C})^5 + 164.7(\text{H/C})^4 - 2684.2(\text{H/C})^3 + 2190.6(\text{H/C})^2 - 894.09(\text{H/C}) + 147.07 \quad (1)$$

$$R_0 > 1.8\% \text{ 时, } R_0 = 11.981e^{(-3.623 \times \text{H/C})} \quad (2)$$

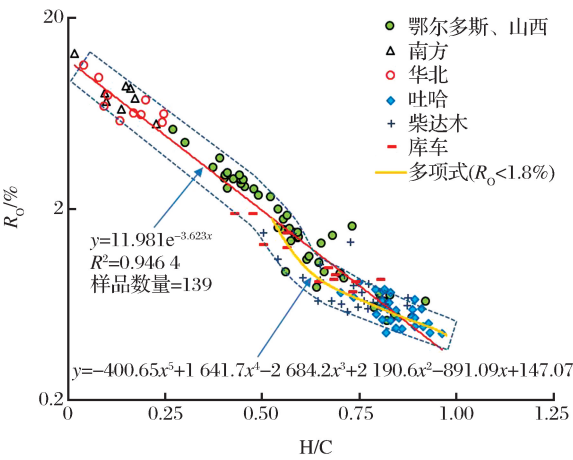


图 1 自然地质剖面煤 H/C 原子比与 R_o 关系

Fig.1 Correlation analysis between H/C and R_o parameters of geological coal samples

黄金管限定体系 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、 $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 恒升温速率实验和热压生排烃体系恒温 72h 实验,其固体残渣干酪根 H/C 和实测 R_o 结果见表 1。与自然地质剖面的热演化趋势相似,随着实验温度的升高,固体残渣干酪根 H/C 值减小, R_o 值增大;相同温度点,不同实验系列的 H/C、 R_o 值不同。

根据自然地质样品获得的 H/C 原子比与 R_o 的关系式(1)和式(2),将实验点固体残渣 H/C 原子比值代入,推算各实验点 H/C 原子比所对应的自然地质 R_o 值,获得实验温度或实验残渣 R_o 值与自然地质 R_o 值对应关系模板,结果如图 2、图 3 所示。

随着实验点温度的升高,各实验系列的对应自然地质 R_o 逐渐升高,关系趋势用多项式来表达的相关系数非常高。相同目标温度下,恒温 3d 的热压

表 1 不同实验系列温度点的固体残渣 H/C 原子比、 R_o 测定值
Table 1 H/C atomic ratio and R_o value of residuals in experiments

黄金管限定体系 $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$			黄金管限定体系 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$			热压生排烃体系恒温 72h		
$T/^{\circ}\text{C}$	H/C	$R_o/\%$	$T/^{\circ}\text{C}$	H/C	$R_o/\%$	$T/^{\circ}\text{C}$	H/C	$R_o/\%$
300	0.79		300	0.78	0.63	250	0.80	0.86
325	0.71	0.68	325	0.71	0.68	275	0.77	0.91
350	0.64	1.21	350	0.61	1.25	300	0.63	1.00
375	0.62	1.31	375	0.57	1.53	325	0.59	1.15
400	0.59	1.54	400	0.55	1.74	350	0.54	1.59
425	0.57	1.81	425	0.50	2.26	375	0.51	1.75
450	0.56	2.03	450	0.47	2.63	400	0.46	1.99
475	0.51	2.41	475	0.45	2.92	425	0.43	2.19
500	0.48	2.89	500	0.42	3.30	450	0.41	2.41
525	0.47	2.99	525	0.41	3.47	475	0.40	2.80
550	0.42	3.50	550	0.38	3.95	500	0.38	3.07
575	0.39	3.97	575	0.36		525	0.36	3.26
590	0.39		590	0.34	4.39	550	0.32	3.76
610	0.36	4.19	610	0.32	4.57	600	0.27	4.07
625	0.33		625	0.30	4.71	650	0.19	4.92
650	0.31		650	0.27				

生排烃实验所对应的自然地质热演化程度最高,其次是 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 和 $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的黄金管限定体系实验。在 350°C 以上阶段,相邻趋势线间的 R_o 差值大于 0.5% ; 350°C 以下,随着温度的降低,差值逐渐减小,到 250°C 趋同。实验温度与对应的自然地质 R_o 数学拟合关系表达式为:

恒温 3d 热压生排烃实验:

$$y=9\times10^{-10}x^4-2\times10^{-6}x^3+0.001x^2-0.2458x+22.495,R^2=0.9975\tag{3}$$

$2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 恒升温速率黄金管体系实验:

$$y=1\times10^{-8}x^3+3\times10^{-5}x^2-0.0068x+0.6171,R^2=0.9937\tag{4}$$

$20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 恒升温速率黄金管体系实验:

$$y=-3\times10^{-9}x^3+2\times10^{-5}x^2-0.0113x+1.8654,R^2=0.9962\tag{5}$$

式(3)一式(5)中: y 为自然地质 $R_o,\%$; x 为实验点温度, $^{\circ}\text{C}$; R 为拟合公式相关系数。

在自然地质 $R_o<1.3\%$ 阶段,3 个实验系列的固体残渣实测 R_o 值与自然地质 R_o 值接近;在自然地质 $R_o>1.3\%$ 阶段,与对应的自然地质 R_o 值

相比,恒升温速率黄金管体系的实验残渣 R_0 值偏大,最大差值达 0.6%,而恒温 3d 热压生排烃实验系列的残渣 R_0 值偏小,在自然地质 $R_0 < 4\%$ 之前的差值小于 0.3%,在自然地质 $R_0 > 4\%$ 之后的差值则逐渐增大,甚至超过 1.2%。实验固体残渣 R_0 值与对应自然地质 R_0 值数学拟合关系式可表示为:

恒温 3d 热压生排烃实验:

$$y = 0.1208x^3 - 0.9293x^2 + 3.317x - 1.6467, R^2 = 0.9948 \quad (6)$$

2℃/h 恒升温速率黄金管体系实验:

$$y = 0.0235x^3 - 0.1299x^2 + 0.9728x + 0.0624, R^2 = 0.9954 \quad (7)$$

20℃/h 恒升温速率黄金管体系实验:

$$y = 0.0312x^3 + 0.3174x^2 - 0.138x + 0.6737, R^2 = 0.9938 \quad (8)$$

式(6)~式(8)中: y 为自然地质 R_0 值,%; x 为实验固体残渣 R_0 值,%; R 为拟合公式相关系数。

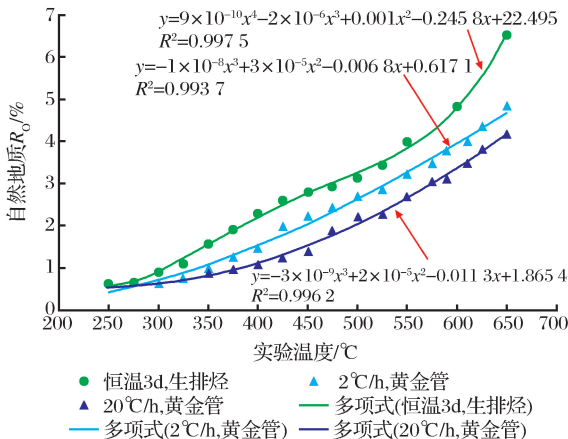


图2 不同系列实验温度对应自然地质 R_0 关系

Fig.2 Correlation between geological R_0 and heating temperature of residuals in experiments

3 讨论

3.1 不同方法 R_0 值的比较

用 Burnham 的化学动力学成熟度计算模型^[20],输入实验加热程序,可以获得本文各实验点的 Easy% R_0 值。本文实验在各温度点的固体残渣实测 R_0 、Easy% R_0 和根据生烃进程用 H/C 原子比标定的自然地质 R_0 关系如图 4 所示,整体上随着温度的升高 R_0 值呈 S 形增大的趋势,在高、低温端点有趋同的特点,实验残渣 R_0 值比 Easy% R_0 值更接近于自然地质 R_0 值。

恒升温速率黄金管限定体系实验中,在实验温度小于 450℃ 阶段,Easy% R_0 值低于自然地质 R_0 值,

最大差值为 0.4%,在实验温度大于 450℃ 阶段,Easy% R_0 值高于自然地质 R_0 值,最大差值为 0.7%,显然 Easy% R_0 不适合作为黄金管限定体系的热演化生烃进程指标。在小于 400℃ 阶段,残渣 R_0 值接近于自然地质 R_0 值,随着温度的增高,残渣 R_0 值越来越高于自然地质 R_0 值,最大差值可达 0.7%,表明自然地质 $R_0 < 1.3\%$ 阶段,可以用残渣 R_0 值作为实验样品在自然地质热演化生烃进程的指标,而在高过成熟阶段不适合。

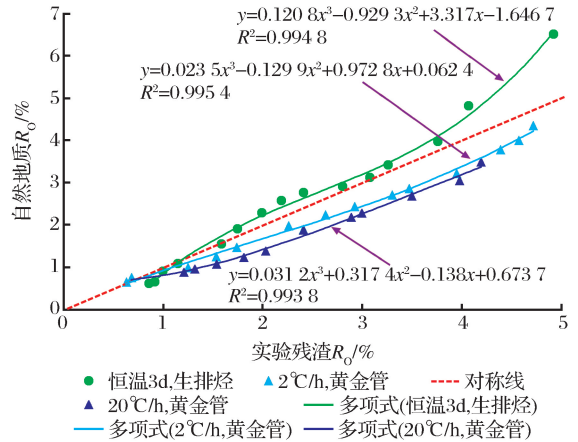


图3 不同系列实验固体残渣
与自然地质剖面成熟度对应关系

Fig.3 Correlation between measured R_0 and geological R_0 of residuals in experiments

恒温 3d 热压生排烃实验中,在 500℃ 以前,Easy% R_0 值与自然地质 R_0 值的偏差都较大,基本上都是偏低趋势,最大差值达 0.9%,在 500℃ 以上的过成熟阶段,偏差相对减小,在 0.4% 以内。实验残渣 R_0 值整体上稍低于自然地质 R_0 值约为 0.1%~0.3%。

不同方法所显示的成熟度 R_0 值的差别,源于有机质生烃和干酪根芳构化的进程差异,也有压力对 2 过程存在影响差异的体现。Sweeney 等^[21]将镜质体的热演化过程视为具有相同频率因子而活化能不同的一系列平行反应,从而建立了关于镜质体反射率的 Easy% R_0 模型;而生烃化学反应并非是一级平行反应,自然地质剖面中在低熟阶段以聚合反应为主,在高成熟阶段以裂解反应为主。镜质体反射率的实质是芳香环的有效排烃程度,主要受温度的影响,而生烃尤其是气态烃的生成,流体压力必然影响生烃反应平衡^[10,26-28]。

3.2 拟合公式的选择与精度误差

前人^[29,30]研究认为,自然演化条件下,有机质 H/C 原子比随着埋深增加的变化趋势,显示出“三

段式”降低的特点。阙永泉等^[4]对 I 型有机质热解实验残渣干酪根 H/C 原子比与温度的关系分析也发现呈 3 个不同阶段的变化特征,并解释了其化学成因机理。但由于生烃化学进程必然受流体压力的影响,不同地区的温度史与压力史之间并不是完全一致的,因此“三段式”的转折点不尽相同,而且

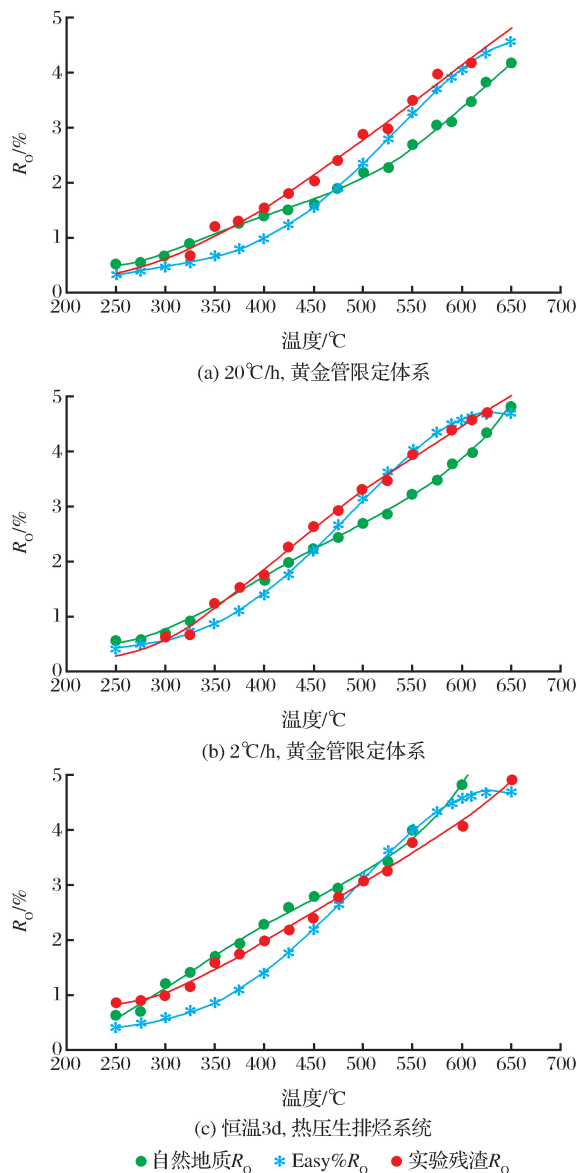


图 4 不同温度点的固体残渣实测 R_o 、Easy% R_o 、H/C 原子比标定自然地质 R_o 对比

Fig.4 Comparison of R_o values from different methods in experiments

H/C 原子比与温度或 R_o 的关系并非存在基于化学动力学的指数或正比关系。因此本文仅仅按照统计学的原则,选用相关系数更高的多项式作为统计拟合关系式。

从图 1 的拟合线来看, $R_o < 1.3\%$ 阶段,统计数

据点分布范围与拟合线的最大差值小于 0.25% , $1.3\% < R_o < 6\%$ 阶段,最大差值小于 0.5% ,基本与实测允许误差一致。图 2—图 4 各图中,低成熟阶段($R_o < 1.0\%$)的数据相关性不高,是由于实验数据点不够。由于煤系烃源岩多在成熟—高成熟阶段才能作为气藏的有效供烃源,因此图版精度不影响以生气为主的煤系烃源岩评价的应用。

3.3 模板适用范围

煤热解生排烃实验的成熟度有不同表示方法,本文主要推荐基于能表征自然地质剖面煤岩有机质生烃进程的 H/C 原子比,用自然地质 R_o 标定实验生排烃进程。用同一地区剖面样品建立的 H/C 原子比— R_o 关系来评价其实验样品的生烃进程是最理想的。在 $R_o < 1.3\%$ 阶段,由于热史和沉积埋藏速率匹配不同,不同地区之间在统计学上存在差异,统计公式不一定适合所有地区样品的评价。在 $R_o > 1.3\%$ 阶段,煤岩生气效率高,不同地区样品的规律性比较一致,误差率不高,能够反映生烃与成熟热演化规律,故模板实用性强。

对于 I 型、II₁ 型有机质,由于极少甚至没有镜质体显微组分,难以测定镜质体反射率,但石油地质界仍惯用该参数,用等效镜质体反射率来表示其热演化生烃进程,因此用本文的图版来表示 I 型、II₁ 型有机质的生烃进程也应当是可被接受的。我们应当充分理解镜质体反射率中的应用中的涵义,在借用 I 型、II₁ 型时不能追求生烃进程与 III 型有机质 R_o 成熟度参数间存在机理性解释。

4 结论

综合以上研究与分析,得到以下几点认识:

(1) 煤系地质样品干酪根 H/C 原子比与镜质体反射率直接存在明显的统计学关系,可以用数学式表达,相关系数高,是实验条件下有机质热成熟生烃进程标定的基础。

(2) 相同目标温度下,热压生排烃恒温实验的生烃进程比黄金管限定体系 $2^\circ\text{C}/\text{h}$ 、 $20^\circ\text{C}/\text{h}$ 实验更快,对应的自然地质成熟度更高。

(3) 用动力学方法计算获得的 Easy% R_o 值,与自然地质 R_o 值差别大,不适合用于黄金管限定体系恒升温速率和热压生排烃体系恒温实验的生烃进程标定。热压生排烃恒温实验的固体残渣 R_o 值更接近自然地质 R_o 值。

(4) 实验温度、实验固体残渣 R_o 与自然地质 R_o 对应模板,适用于考虑压力影响的煤系烃源岩

地区各成熟阶段的生排烃评价。

参考文献(References)

- [1] Dai Jinxing, Ni Yunyan, Huang Shipeng, *et al.* Significant function of coal-derived gas study for natural gas industry in China[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25(1): 1-22.
戴金星,倪云燕,黄士鹏,等.煤成气研究对中国天然气工业发展的重要意义[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(1): 1-22.
- [2] Jones R W, Edison T A. Microscopic observations of kerogen related to geochemical parameters with emphasis on thermal maturation[M]//Oltz D F, ed. *Low Temperature Metamorphism of Kerogen and Clay Minerals*, SEPM, Pacific Section, 1978: 1-12.
- [3] Gao Gang, Liu Guangdi, Wang Zhaofeng. Correction of results from hydrocarbon-generating simulation[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2005, 26(2): 202-205.
高岗,柳广弟,王兆峰.生烃模拟结果的校正[J]. *新疆石油学报*, 2005, 26(2): 202-205.
- [4] Que Yongquan, Zheng Lunju, Cheng Qiuquan, *et al.* Vitrinite reflectance correction of residues in organic matter pyrolysis simulation experiments [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2015, 37(4): 206-517.
阙永泉,郑伦举,承秋泉,等.有机质热解模拟实验残留物镜质体反射率校正研究[J]. *石油实验地质*, 2015, 37(4): 506-517.
- [5] Zhang Linye, Liu Qing, Zhang Chunrong. Study on the Genetic Relationships between Hydrocarbon Occurrence and Pools Formation in Dongying Depression [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005: 79-80.
张林晔,刘庆,张春荣.东营凹陷成烃与成藏关系研究[M].北京:地质出版社,2005:79-80.
- [6] Qiu Nansheng, Li Huili, Xu Ershe, *et al.* Temperature and time effects on free radical concentration in organic matter: Evidence from laboratory pyrolysis experimental and geological samples[J]. *Energy Exploration and Exploitation*, 2012, 30(2): 311-330.
- [7] Chen Jianyu, Hao Fang. Improvement of organic petrology studying types and maturity of organic matter[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 1990, 12(4): 426-431.
陈建渝,郝芳.有机岩石学研究有机质类型和成熟度的改进[J]. *石油实验地质*, 1990, 12(4): 426-431.
- [8] Wang Zhaoming, Luo Xiaorong, Chen Ruiyin, *et al.* Effects and influences of pore pressures on organic matters maturation [J]. *Advances Earth Science*, 2006, 21(1): 39-46.
王兆明,罗晓容,陈瑞银,等.有机质热演化过程中地层压力的作用与影响. *地球科学进展*, 2006, 21(1): 39-46.
- [9] Hao Fang. Kinetics of Hydrocarbon Generation and Mechanisms of Petroleum Accumulation in Overpressured Basins [M]. Beijing: Science Press, 2005: 1-406.
郝芳.超压盆地生烃作用动力学与油气成藏机理[M].北京:科学出版社,2005:1-406.
- [10] Hao Fang, Jiang Jianqun, Zou Huayao. The overpressure differently and levelly retard the organic matter evolution[J]. *Science in China: Series D*, 2004, 34(5): 443-451.
郝芳,姜建群,邹华耀.超压对有机质热演化的差异抑制作用及层次[J]. *中国科学: D 辑*, 2004, 34(5): 443-451.
- [11] Behar F, Leblond C, Saint-Paul C. Quantitative analysis of pyrolysis effluents in an open and closed system[J]. *Oil Gas Science and Technology*, 1989, 44: 387-411.
- [12] Behar F, Vandenbroucke M, Teermann S C, *et al.* Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen[J]. *Chemical Geology*, 1995, 126: 247-260.
- [13] Landais P, Muller J F, Michels R, *et al.* Comparative behaviour of coal and maceral concentrates during artificial coalification[J]. *Fuel*, 1989, 68: 1616-1619.
- [14] Xiong Y, Geng A, Liu J. Kinetic-simulating experiment combined with GC-IRMS analysis: application to identification and assessment of coal-derived methane from Zhongba Gasfield (Sichuan Basin, China)[J]. *Chemical Geology*, 2004, 213: 325-338.
- [15] Shuai Y, Peng P, Zou Y, *et al.* Kinetic modeling of individual gaseous component formed from coal in a confined system[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37: 932-943.
- [16] Mi Jingkui, Zhang Shuichang, Wang Xiaomei. Comparison of different hydrocarbon generation simulation approaches and key technique[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2009, 31(4): 409-414.
米敬奎,张水昌,王晓梅.不同类型生烃模拟实验方法对比与关键技术[J]. *石油实验地质*, 2009, 31(4): 409-414.
- [17] Zheng Lunju, Qin Jianzhong, He Sheng, *et al.* Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2009, 31(3): 296-302.
郑伦举,秦建中,何生,等.地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究[J]. *石油实验地质*, 2009, 31(3): 296-302.
- [18] Ma Zhongliang, Zheng Lunju, Li Zhiming. The thermocompression simulation experiment of source rock hydrocarbon generation and expulsion in formation porosity[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(5): 955-963.
马中良,郑伦举,李志明.烃源岩有限空间温压共控生排烃模拟实验研究[J]. *沉积学报*, 2012, 30(5): 955-963.
- [19] Chen Ruiyin, Wang Huitong, Chen Jianping, *et al.* An experimental method to evaluate the hydrocarbon generation and expulsion efficiency in the Songliao Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 26(5): 915-921.
陈瑞银,王汇彤,陈建平,等.实验方法评价松辽盆地烃源岩的生排烃效率[J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(5): 915-921.
- [20] Burnham A K, Sweeney J J. A Chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(10): 2649-2657.
- [21] Sweeney J J, Burnham A K. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics[J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 74(10): 1559-1570.
- [22] Horsfield B. Practical criteria for classifying kerogens: Some observations from pyrolysis-gas chromatography[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53(4): 891-901.
- [23] Baskin D K. Atomic H/C ratio of kerogen as an estimate of

- thermal maturity and organic matter conversion[J]. AAPG Bulletin, 1997, 81 (9): 1437-1450.
- [24] Chen Ruiyin, Zhang Shuichang, Chen Jianping, *et al.* Diagenesis, hydrocarbon generation and expulsion process simulation rig. China; 2012, CN202599946U. [P] 2012-12-12.
陈瑞银, 张水昌, 陈建平, 等. 成岩生烃排烃全过程热压模拟实验装置. 中国; 2012, CN202599946U. [P] 2012-12-12.
- [25] Chen Ruiyin, Zhang Shuichang, Chen Jianping, *et al.* Fluids release quantitative controlling device. China; 2012, CN202795075U. [P]. 2013-03-13.
陈瑞银, 张水昌, 陈建平, 等. 流体释放定量控制装置. 中国; 2012, CN202795075U. [P] 2013-03-13.
- [26] Xie Qilai, Fan Shanfa, Zhou Zhongyi, *et al.* Influence of pressure on the evolution and hydrocarbon-generation of source bed by simulation experiments [J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 1996, 15(2): 91-93.
解启来, 范善发, 周中毅. 压力对烃源层演化及产烃影响的模拟实验[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1996, 15(2): 91-93.
- [27] Dalla Torre M, Mahlmann R F, Ernst W G. Experimental study on the pressure dependence of vitrinite maturation [J]. Organic Geochemistry, 1997, 67: 2921-2928.
- [28] Jiang Feng, Du Jianguo, Wang Wanchun, *et al.* Influence of temperature and pressure on maturation of organic matter [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1998, 9(3): 153-160.
姜峰, 杜建国, 王万春, 等. 高温超高压模拟实验研究 I. 温压条件下对有机质成熟作用的影响 [J]. 沉积学报, 1998, 9(3): 153-160.
- [29] Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence [M]. New York: Springer-Verlag, 1984: 1-699.
- [30] Qin Jianzhong. Source Rock in China [M]. Beijing: Science Press, 2005: 5-100.
秦建中. 中国烃源岩 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 5-100.

Maturity of coal-derived hydrocarbon in pyrolysis experiments

Chen Rui-yin, Mi Jing-kui, Chen Jian-ping

(PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China)

Abstract: Hydrocarbon generation and expulsion experiment in account of pressure and expulsion effects is an important approach in resource assessment and petroleum formation mechanism. It is necessary to integrate hydrocarbon generation process in pyrolysis experiments with geological maturity. An immature coal is pyrolyzed in three experiment models. The first two are in confined gold reactors at temperatures from 300°C to 650°C with heating rates of 2°C/h and 20°C/h and under a pressure of 30MPa. The third is in hydrocarbon generation and expulsion simulation rig at temperatures from 250°C to 650°C with rapid heating rates and holding time of 72 hours and under a pressure of 30MPa. The relationship between hydrogen-carbon atomic ratio and vitrinite reflectance is confirmed by the mathematical statistics of 139 geological samples. In view of indicative feature of hydrogen-carbon atomic ratio for organic maturation and hydrocarbon generation, the curves between experimental thermal parameters and geological maturity are graphed for these three series of experiments. Compared with geological maturity R_o , the value of solid residue in confined gold reactors is higher by 0-0.9%, and the value at higher maturity stage in hydrocarbon generation and expulsion simulation rig is lower by 0-0.2%. The values of Easy% R_o in the three series of experiments are 0-0.8% lower than the values of geological maturity. Obviously, the vitrinite reflectance of solid residue in hydrocarbon generation and expulsion simulation rig is nearer to geological maturity than in confined gold reactor. The conclusion reflects that pressure and hydrocarbon expulsion play an important role in thermal maturity and hydrocarbon generation process of organic matter. Error analysis shows that the corrected maturity of experimental samples with hydrogen-carbon atomic ratio relationship are 0.25% lower in oil window, 0.5% lower in gas stage than the real geological maturity. These curves can be applied to resource assessment in coal measures regions by pyrolysis experiments.

Key words: Coal; Pyrolysis experiment; Maturity; Hydrogen carbon atom ratio; Hydrocarbon generation process; Vitrinite reflectance