

煤在钼作用条件下的气态烃生成与演化

吴艳艳^{1,2}, 秦勇², 刘金钟³, 李小越¹

1. 中国石油化工股份有限公司华东分公司 石油勘探开发研究院, 南京 220000;
2. 中国矿业大学 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室, 徐州 221116;
3. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640

摘要: 关于钼作用条件下的煤中有机质生烃特征和演化过程, 目前知之甚少。为此, 利用黄金管高压釜装置, 以原煤中添加单质钼的方式, 开展了催化生气模拟实验。研究发现, 无论加钼与否, 煤样气态烃和单体烃气的产率均存在一个生成高峰, 在模拟镜质组反射率大于4.0%之后的极高成熟度阶段仍存在较大的甲烷生成潜力; 当模拟镜质组反射率小于3.0%时, 添加的钼对煤中有机质生气具有微弱的抑制效应, 此后阶段中才体现出一定的促进作用; 原煤与加钼煤样甲烷产率之间的相互关系与气态烃总产率大致相似, 加钼煤样乙烷产率在镜质组反射率大于3.0%之后高于原煤, 加钼条件下丙烷—戊烷的产率在其生成高峰之后略高于或约等于原煤。分析认为, 添加的钼没有参与煤中有机质的早—中期热降解生烃过程, 但对晚期热裂解生气作用起到了一定的促进效应, 原因可能在于煤中催化反应空间在不同的成熟演化阶段存在一定的差异。

关键词: 煤; 钼; 烃气; 生成; 演化; 催化

中图分类号: P618.11

文献标识码: A

文章编号: 1006-7493 (2012)03-0474-05

Generation and Evolution of Hydrocarbon Gases From Coal in the Presence of Molybdenum

WU Yanyan^{1,2}, QIN Yong², LIU Jinzhong³, LI Xiaoyue¹

1. Petroleum Exploration and Development Institute, East Branch of Sino-petroleum, Nanjing 220000, China; 2. Key Laboratory of Coalbed Methane Resources and Reservoir Formation Process (CUMT), Ministry of Education, China University of Mining and Technology, Xuzhou, 221116, China; 3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: Behavior and evolution of the hydrocarbon generation from the organic matter in coal under the occurrence of molybdenum is poorly understood. Thus, a set of the catalytic simulation for the gas generation of the coal sample with addition of elemental molybdenum was carried out with the gold tube autoclave. It was found that the peaks of total and monomeric hydrocarbon gas generation occurred whether or not to add molybdenum, which indicates that there is still large potential for methane generation in very high maturity stage with simulated vitrinite reflectance (SVR) greater than 4.0 percent. Added molybdenum had a weak suppression on the gas hydrocarbon generation from the coal when the SVR was less than 3.0 percent. The promotion to a certain extent occur after the SVR is more than 3.0 percent. Interrelationship of the methane yields between the raw and molybdenum-added coal samples was similar to that of total gaseous hydrocarbon yield, the ethane yield of the molybdenum-added sample was higher than that of the raw sample coal once the SVR exceeds to 3.0 percent, and the propane to pentane yields under the occurrence of molybdenum were slightly higher than or approximately equal to those from the raw samples after their generation peaks. It was suggested that the added molybdenum was not involved in the early to medium stages of the hydrocarbon generation through a thermal degradation, but played a promoting effect on late thermal cracking hydrocarbon

收稿日期: 2012-04-20; 修回日期: 2012-06-18

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (40730422); 国家科技重大专项项目 (2011ZX05034) 联合资助

作者简介: 吴艳艳, 女, 1982年生, 博士, 非常规天然气地质研究; E-mail: wuyanyan26@126.com

generation, possibly resulting from the differences of the catalytic reaction space during various maturation stages of coal.

Key words: coal; molybdenum; hydrocarbon; generation; evolution; catalysis

First author: WU Yanyan, Ph. D.; E-mail: wuyanyan26@126.com

在煤层有机质生烃过程中，既有生物化学作用和热裂解作用，也存在无机质催化转化效应（吴艳艳和秦勇，2009）。钼是一种过渡金属元素，在煤层中广泛存在（唐修义等，2004）。钼在化工过程中被广泛用作工业催化剂，含钼催化剂是目前化工界的研究热点之一（苗永霞等，2011）。尽管先前有限的成果认为煤中钼与有机质相互作用能够促进烃类生成（卢红选等，2008），但目前对钼作用下的沉积有机质生烃特征和演化过程知之甚少。为此，本文选取典型煤样，在原煤及加单质钼的条件下开展生气模拟实验，以求对煤中钼催化生烃行为和规律取得新的认识。

1 样品与实验

基于对黔西—滇东地区65件煤样的系统分析，选择黔西水城大河边煤矿上二叠统龙潭组11号煤层煤样作为模拟实验样品。煤样为腐殖型气煤，煤级相对较低，特低硫，灰分产率较低，矿物中只含有少量的高岭石和方解石，有利于突出加钼后生气效应的体现；除钼之外，煤中还含有一些过渡金属元素，含量变化较大（表1）。

采用“原煤样品+单质钼”的形式，将模拟样品配比分2个系列，第一系列为原煤，第二系列为原煤+钼。其中，原煤与添加催化剂（单质钼）的质量比为5:1。单质钼采用化学分析钼粉，纯度99.99%，200目。

催化生气模拟实验采用黄金管限定体系装置（吴艳艳等，2012）。模拟实验以及产物测试均在中国科学院广州地球化学研究所完成。将炉内温度从室温在10 h内缓慢升至150℃，然后以2℃/h的速率程序升温至336℃取出第一个高压釜，之后每隔24℃取出一个高压釜，至600℃取出最后一个

高压釜，共计获得2×12个模拟气样。采用Agilen 6890型全组分气相色谱仪测定样品中气态烃组成，ParaplotQ型毛细色谱柱，重复实验相对误差低于0.5%，结果见表2。

基于模拟结果，采用EASY%Ro方法（Sweeney and Barnham, 1990；秦勇和宋党育，1998）以及美国劳伦斯国家实验室开发的Kinetics软件，反演不同模拟温度下煤的热成熟度，所得结果用EASY R表征，以下简称镜质组反射率。

2 结果与讨论

2.1 模拟气态烃总体演化规律

煤样有机质经历了三个成熟演化阶段（图1a）。第一阶段（I）模拟温度低于381℃，镜质组反射率小于1.0%，随模拟温度的增高而缓慢增长。第二阶段（II）模拟温度介于381~568℃之间，镜质组反射率演化区间为1.0%~4.1%，有机质成熟度随温度增高的增长速率相对较快，煤大分子结构在此期间发生了快速缩聚。此后，进入煤大分子结构缩聚程度的演化进程再度变缓的第三阶段（III）。与此相应，热模拟气态烃总产率的演化同样经历了三个阶段（图1b）。从第一阶段到第二阶段，气态烃总产率不断增高，在第二阶段尤为显著。到第三阶段，无论原煤还是加钼煤样，气态烃总产率演化趋势发生转折，随模拟温度或镜质组反射率的增高而趋于下降，指示本文煤样烃气总产率高峰出现在镜质组反射率4.0%左右的极高成熟度阶段。

在传统生气模式中，腐殖型有机质生气高峰出现在镜质组反射率2.0%~2.5%之间（傅家谟等，1990；程克明等，1995），生气死亡线在镜质组反射率3.0%~4.0%阶段（Stach et al., 1982；

表1 模拟实验煤样物质组成

Table 1 Composition of coal sample used to simulation experiment

$R_{o,max}$ (%)	工业分析 (%)			显微组分 (%)			硫含量 (%)			过渡金属元素 ($\times 10^{-6}$)									
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	V	I	E	S_{td}	S_{od}	S_{pd}	V	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Mo
0.67	2.24	14.18	38.82	59.7	10.9	12.7	0.59	0.44	0.14	24.32	705.3	18.84	497.8	2.88	4.42	18.89	0.87	101.7	0.33

表2 煤样产气率
Table 2 Gas generating rate of coal sample

序号	温度(°C)	EASYR(%)	甲烷(mL/g)		乙烷(mL/g)		丙烷(mL/g)		丁烷戊烷(mL/g)		合计(mL/g)	
			原煤	加钼煤	原煤	加钼煤	原煤	加钼煤	原煤	加钼煤	原煤	加钼煤
1	336.10	0.73	0.56	0.54	0.07	0.07	0.02	0.02	0.00	0.00	0.65	0.64
2	360.40	0.86	2.87	2.78	0.76	0.72	0.17	0.17	0.05	0.04	3.85	3.70
3	385.00	1.10	8.20	7.23	2.40	2.27	0.66	0.66	0.15	0.14	11.40	10.30
4	408.30	1.36	16.96	15.13	4.28	4.02	1.27	1.18	0.55	0.42	23.06	20.74
5	433.30	1.72	29.90	28.89	5.93	6.33	2.08	2.00	1.05	0.97	38.95	38.20
6	456.70	2.09	46.99	44.79	6.71	7.06	1.67	1.72	0.60	0.65	55.97	54.22
7	481.10	2.52	66.77	64.72	5.79	6.28	0.74	0.56	0.16	0.14	73.47	71.70
8	504.70	2.99	82.99	83.00	2.62	2.87	0.05	0.04	0.01	0.00	85.67	85.92
9	529.60	3.46	96.29	100.31	0.66	0.73	0.01	0.01	0.00	0.00	96.95	101.04
10	553.70	3.89	108.33	113.02	0.32	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00	108.65	113.38
11	577.40	4.21	106.95	90.49	0.24	0.15	0.10	0.00	0.00	0.00	107.28	90.64
12	601.00	4.45	77.24	127.09	0.12	0.15	0.01	0.00	0.00	0.00	77.37	127.24

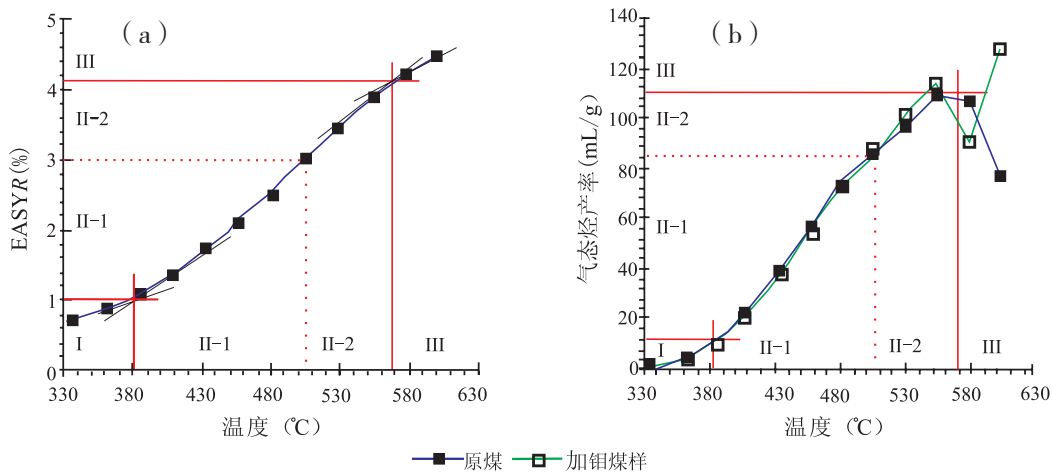


图1 热模拟温度与煤中有机质成熟度和烃气总产率间关系

Fig.1 Plots of simulation temperature to maturity and total hydrocarbon gas yield of coal sample

秦勇等, 2002)。近年来, 某些研究者认为腐殖型有机质没有明显的生烃高峰, 在高一过成熟阶段乃至600~800°C模拟温度下仍具有较强的生气能力(Erdmann and Horsfield, 2006; 朱光有等, 2012; 魏国齐等, 2012)。本文模拟结果, 验证了传统生气模式中关于腐殖型有机质具有生气高峰的认识, 但对煤中有机质在极高成熟度阶段生气能力的看法与国内外近年来研究成果一致。

对比分析发现, 在模拟温度低于505°C或镜质组反射率小于3.0%的阶段, 加钼煤样气态烃总产率始终略小于原煤; 反射率超过3.0%之后, 气态烃总产率才开始逐渐反超原煤, 其高峰期烃气总产率比原煤高出约4.5% (图1b)。这一结果, 与

前人的相关认识(卢红选等, 2008)并非完全一致。由此揭示, 钼与煤中有机质的相互作用方式在不同热演化阶段不尽相同, 并可进一步将气态烃演化的上述第二阶段划分为两个亚段。钼在第一亚阶段及其之前对煤中有机质生气具有微弱的反催化(或抑制)效应, 在第二亚阶段及其之后才开始发挥其正催化(或促进)作用。

2.2 不同模拟气成分演化特征

在模拟气态烃中, 甲烷产率在镜质组反射率小于1.7%之前的阶段低于75%, 当镜质组反射率大于2.5%后快速增高到99%以上(表2)。在模拟过程中, 不同单体烃气均存在一个生成高峰, 演化规律上有其各自的特点(图2)。甲烷产率演化

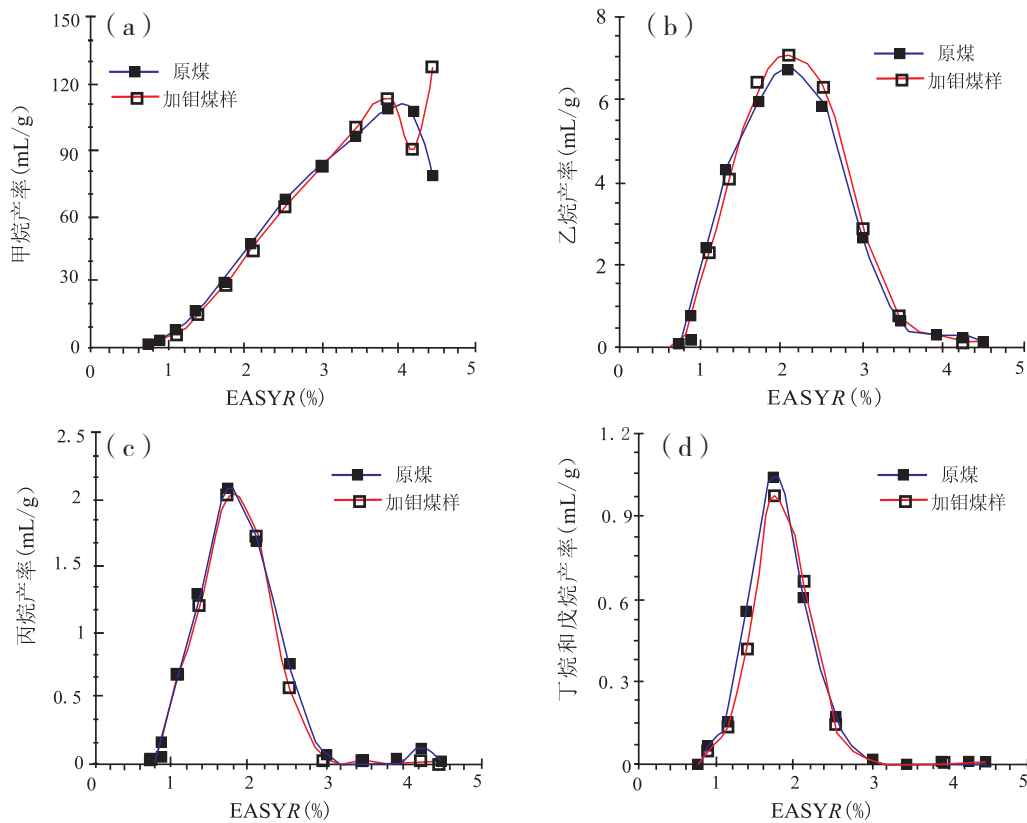


图2 热模拟单体烃气产率随煤中有机质成熟度的演化趋势
Fig. 2 Plots of monomeric hydrocarbon gas yield to simulation maturity of coal sample

规律与气态烃总体规律一致，乙烷生成高峰出现在镜质组反射率2.0%附近，丁烷—戊烷生成高峰在镜质组反射率1.7%左右。也就是说，单体烃气的碳数越高，其达到生成高峰的成熟度就越低，这与油气演化的一般规律高度一致。

煤中加钼与否，不同单体烃气的产出和演化特征有所差异（图2）。原煤与加钼煤样的甲烷产率相互关系与气态烃总产率一致，重烃气却有所不同。加钼煤样乙烷产率在上述第二阶段第一亚阶段结束之前低于原煤，此后高于原煤，这一差别在生气高峰期更为明显。加钼条件下的丙烷—戊烷产率在其生成高峰之前略低于或约等于原煤，高峰期之后转变为略高于或约等于原煤。

原煤和加钼煤样模拟烃气总产率的上述演化规律，正是两种模拟材料条件下不同单体烃气演化特征的综合反映。进一步而言，煤中钼在镜质组反射率低于3.0%演化阶段对各种单体烃气的生成均有不同程度的抑制作用，此后具有程度不等的促进作用，促进效应主要体现于甲烷和乙烷的生成与演化特征。

2.3 钼与煤中有机质相互作用影响因素

既然含钼化合物对煤的加氢液化具有高效的化学活性，那么本文模拟实验为何未能完全证明钼对煤中有机质生烃的促进作用？笔者认为，本文实验所反映的特点或规律，与钼在煤中赋存状态、煤中有机—无机相互作用通道、钼催化反应所需要的热动力条件，以及加钼煤样中钼的粒度、与煤表面的有效接触程度等实验条件有关。

影响催化剂性能发挥的因素较为复杂，包括催化剂本身的性能、载体、与催化质之间的表面物理化学作用、反应通道等，不同类型钼催化剂对有机结构化学键具有选择性的催化效应（魏飞等，2006；刘飞，2011）。化工界利用硫化钼独特的抗硫性质和催化加氢特征，开发了一系列应用于C1化学的催化剂（艾军等，2011）。钼具有亲硫的地球化学性质，在煤中主要以硫化物矿物类质同象的形式存在，部分钼可能被粘土矿物吸附，也不排除钼在煤中以有机缔合形式赋存的可能性（唐修义等，2004）。Mango（1992）认为，在成岩还原条件下，烃源岩中过渡金属元素对天

然气生成的催化作用是通过不同碳数闭环作用和C—C键及C—金属键的断裂作用来实现的。

在煤中有机质受热成熟的早期阶段, 烃类生成主要通过降解大分子结构单元上的边基侧链而得以实现, 本文实验结果表明钼并未参与这一热降解过程。晚期阶段烃类生成主要来自于重烃气中C—C键和芳香稠环结构上甲基键的断裂, 钼在本实验中对这一热裂解过程起到了一定的促进作用, 这也是加钼煤样模拟烃气中乙烷—戊烷产率始终没有明显增加的可能原因之一。添加的钼粉不可能与煤中有机质呈缔合形式存在, C—钼键的断裂反应在本实验中自然不会发生。

此外, 本文实验添加钼粉的粒度为200目, 约等于74 μm , 这一粒度远远大于煤中绝大多数孔隙的直径, 使得钼粉无法高度分散且只能附着在煤颗粒表面, 难以与煤中化学反应的主要空间(孔隙表面)有效接触, 大大降低了催化反应的效率。在成熟作用的早期—中期阶段, 煤中有机质生成的液态产物往往无法有效排出而堵塞孔隙通道, 部分液态产物随受热温度进一步增高而裂解而可能疏通部分通道, 同时新产生所谓的“气孔”, 这有可能是本实验中镜质组反射率大于3.0%之后加钼煤样烃气产率相对增大的一个重要物理原因。

3 结论

1) 无论加钼与否, 煤样热模拟气态烃总产率和单体烃气均存在生烃高峰, 在模拟镜质组反射率大于4.0%之后的极高成熟度阶段仍存在较大的甲烷生成潜力。在模拟镜质组反射率小于3.0%的阶段, 添加的钼对煤中有机质生气具有微弱的抑制效应, 此后阶段中才体现出一定的促进作用, 高峰期的烃气总产率比原煤高出约4.5%。

2) 添加的钼在煤样的早—中成熟化阶段对各种单体烃气的生成均有不同程度的抑制作用, 此后具有程度不等的促进作用。原煤与加钼煤样的甲烷产率相互关系与气态烃总产率大致相似。加钼煤样乙烷产率在镜质组反射率3.0%之前低于原煤, 此后高于原煤, 这一差别在生气高峰期更为明显。加钼条件下, 丙烷—戊烷产率在其生成高峰之前略低于或约等于原煤, 生成高峰期之后转

变为略高于或约等于原煤。

3) 添加的钼没有参与煤中有机质的热降解生烃过程, 但对热裂解生气过程起到了一定的促进作用。究其原因, 可能在于成熟作用早—中期阶段煤中有机质生成的液态产物堵塞了部分孔隙通道, 而在晚期阶段部分液态产物热裂解而可能疏通了部分通道。此外, 添加的钼粉难以与煤中化学反应的主要空间有效接触, 可能导致催化反应效率大为降低。

参考文献 (References) :

- 艾军, 黄澎, 谷小会, 等. 2011. 钼系催化剂对神东煤直接液化的影响[J]. 洁净煤技术, 17(2): 32–34.
- 程克明, 王铁冠, 钟宁宁, 等. 1995. 烃源岩地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 108–111.
- 傅家谟, 刘德汉, 盛国英. 1990. 煤成烃地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 60–64.
- 刘飞. 2011. 大柳塔煤液化反应性能的研究[D]. 大连: 大连理工大学博士学位论文.
- 卢红选, 孟自芳, 李斌, 等. 2008. 微量元素对褐煤有机质热解成烃的影响[J]. 油气地质与采收率, 15(2): 64–67.
- 苗永霞, 杨新丽, 刘建平. 2011. 钼在催化中的应用[J]. 化工进展, 30(11): 2433–2437.
- 秦勇, 宋党育. 1998. 山西南部晚古生代煤的煤化作用特征及其古地热场研究——兼论煤化作用的控气机理[M]. 北京: 地质出版社.
- 秦勇, 朱炎铭, 范炳恒, 等. 2002. 沉积有机质二次生烃理论及其应用[M]. 北京: 地质出版社: 66–67.
- 唐修义, 黄文辉, 赵继尧, 等. 2004. 中国煤中微量元素[M]. 北京: 商务印书馆: 226–229.
- 魏飞, 魏彤, 黄河, 等. 2006. 甲烷无氧芳构化研究进展及其工业应用前景[J]. 石油学报(石油加工), 22(1): 1–8.
- 魏国齐, 李剑, 张水昌, 等. 2012. 中国天然气基础地质理论问题研究新进展[J]. 天然气工业, 32(3): 6–14.
- 吴艳艳, 秦勇. 2009. 煤中矿物/金属元素在生气过程中的催化作用[J]. 地球科学进展, 24(8): 882–890.
- 吴艳艳, 秦勇, 刘金钟, 等. 2012. 矿物/金属元素在煤成烃过程中的作用——以黔西滇东上二叠统大河边煤田煤样为例[J]. 天然气地球科学, 23(1): 141–152.
- 朱光有, 杨海军, 苏劲, 等. 2012. 中国海相油气地质理论新进展[J]. 岩石学报, 28(3): 722–738.
- Erdmann M and Horsfield B. 2006. Enhanced late gas generation potential of petroleum source rocks via recombination reactions: Evidence from the Norwegian North sea [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(6): 3943–3956.
- Mango F D. 1992. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(1): 553–555.
- Stach E, Mackowsky M-Th, Teichmuller M, et al. 1982. *Stach's Textbook of Coal Petrology* [M]. Berlin: Gebruder Borntraeger: 399–413.
- Sweeney J J and Burnham A K. 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics [J]. *Bull. AAPG*, 74(7): 1559–1570.