

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矿煤样为例

吴艳艳¹, 秦勇^{2,3}, 刘金钟⁴, 王爱宽^{2,3}

(1. 中国石化华东分公司石油勘探开发研究院, 江苏 南京 210011;

2. 中国矿业大学资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221116;

3. 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116;

4. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要:通过对原煤及添加过渡金属元素 Mo(钼)和黄铁矿的原煤进行不同升温速率条件下煤层气生成热模拟实验, 论述黄铁矿和 Mo 对于原煤热解生烃过程的影响。结果表明: 矿物/过渡金属元素使原煤有机质具有更大的生烃潜力。黄铁矿对 CH₄ 具有显著的正催化作用; 同时加入黄铁矿和 Mo 时, 生成的气体中会含有更多数量的重烃气, 并有利于烯烃的产出; Mo 对 C₇—C₁₄ 具有显著的催化作用, 但当同时有黄铁矿的参与时则会使 C₇—C₁₄ 产率降低; 黄铁矿/Mo 的加入, 则会影响到芳烃的产率高; 较高的过渡金属单质含量对煤中本身含有的硫元素转化为 H₂S 气体有抑制作用。在中—高温范围内, 催化剂对有机质生烃具有催化作用, 升温条件能明显影响黄铁矿对芳烃、饱和烃和沥青质的催化作用, 反映古地温场条件是催化生烃的一个重要影响因素。

关键词:煤层气; 矿物; 过渡金属元素; 催化作用

中图分类号: TE122.1⁺13

文献标识码: A

文章编号: 1672-1926(2012)01-0141-12

引用格式: Wu Yanyan, Qin Yong, Liu Jinzhong, *et al.* Catalysis action of mineral/metal elements during coal-derived hydrocarbons process: An example of the late Permian coal from Dahebian coal mine in eastern Yunnan and western Guizhou[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2012, 23(1): 141-152. [吴艳艳, 秦勇, 刘金钟, 等. 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矿煤样为例[J]. *天然气地球科学*, 2012, 23(1): 141-152.]

0 引言

煤层气是指赋存在煤层中以吸附在煤基质颗粒表面为主, 并部分游离于煤孔隙中或溶解于煤层水中的天然气。按其成因类型可分为热成因和生物成因 2 种基本类型^[1]。在有机质生烃过程中既有生物化学作用, 同时也存在热催化转化和热裂解作用。近年来国外许多有机地球化学家^[2-17]对矿物质在有机质成烃演化过程中可能存在的正、反催化作用进行了初步探讨。过渡金属元素铁、镍矿物在煤中的含量一般为 $2\ 000 \times 10^{-6}$ 和 10×10^{-6} , 它们在地质

条件下都具有活性, 即在地质时间中, 煤中活性金属足以作为活性催化剂促进相当数量的 CH₄ 生成^[18]。黔西—滇东地区蕴藏着丰富的煤层气资源及各种金属矿物质, 在对该地区煤的微量元素及矿物分析过程中, 发现在一些煤层中显著富集过渡金属元素和具有催化效应的矿物。目前, 关于煤中矿物/金属元素对煤层气生成的催化作用研究尚处于起步阶段, 过渡金属元素作为一种“万能催化剂”, 在煤层气生成过程中能否发挥高效催化作用, 不同矿物/元素催化成因的气态烃和液态烃有何标志特征等一些基础问题并未得到澄清。为此, 笔者选取黔

收稿日期: 2011-10-19; 修回日期: 2011-12-02.

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 40730422); 江苏省创新计划基金项目(编号: CX09B-107Z)联合资助.

作者简介: 吴艳艳(1982-), 女, 江苏扬州人, 博士, 主要从事煤地球化学方面的研究. E-mail: wuyanyan26@126.com.

西—滇东地区典型煤样,对原煤及添加了过渡金属元素或硫化物矿物的原煤,进行了不同升温条件下的生气模拟对比实验。

1 样品与实验

1.1 样品制备

基于黔西—滇东地区上二叠统煤的地质地球化学基础分析和热模拟实验影响因素分析,选择贵州

水城大河边煤矿气煤样品作为热模拟实验样品。样品的性质见表 1,与全国平均值相比较,煤中过渡金属元素仅有锰(Mn)元素达到富集,富集系数为 3.89。本文选择“原煤样品+矿物和金属元素”的形式构成模拟样品,即:①化学分析用钼(Mo)粉,纯度为 99.99%,粒度为 200 目;②天然黄铁矿(FeS_2)单体(Fe 含量为 46.1%、S 含量为 52.9%),磨成 160 目的黄铁矿粉。

表 1 模拟实验煤样物质组成

$R_{\text{O}_{\text{max}}}$ /%	工业分析/%			显微组分/%			硫含量/%			灰成分组成/%					过渡金属元素/($\times 10^{-3} \mu\text{m}^2$)				
	M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	V	I	E	Std	Sod	Spd	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Co	Zr	Ni	Mn	Ti
0.67	2.24	14.18	38.82	59.7	10.9	12.7	0.59	0.44	0.14	46.91	16.06	6.00	19.74	1.02	2.88	101.7	4.42	497.8	705.3

1.2 实验条件与流程

由于过渡金属元素在煤中有不同的存在形式。为此,考虑其单质和硫化物矿物情况,将模拟实验样品分为 4 个系列:第 I 系列,原煤;第 II 系列,原煤+黄铁矿;第 III 系列,原煤+Mo;第 IV 系列,原煤+黄铁矿+Mo(黄铁矿与 Mo 的质量比为 1:1)。其中,原煤与催化剂的质量比为 5:1。

本文模拟实验装置选用黄金管限定体系,具体方法前人^[19]已做了详细描述。实验条件:采用恒压模式,压力设定到 40MPa,温度区间为 300~600℃。釜内压力变化范围控制在 0.1MPa 以下。先将炉内温度在 10h 内从室温升至 150℃,之后以 20℃/h 或 2℃/h 的升温速率进行程序升温,升至 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。实验温度通过 2 个热电偶双重控制,一个放置在加热炉内,另一个放置在炉内专门装热电偶的高压釜中。温度误差范围小于 1℃。

气体组分(C_1 — C_5 烃类气体和无机气体)测定:将金管表面用二氯甲烷(CH_2Cl_2)洗净,然后置于真空系统。在真空条件下,将金管用针扎破,放置 15min,待气体产物充分释放出来,混合均匀。利用全组分气相色谱仪进行气体成分分析,用外标法定量。全组分气相色谱仪为 Wasson-ECE 公司改装的 Agilen 6890 型全组分气相色谱仪,对气态烃(C_1 — C_5)和无机气体组分进行分析时,用氮气作载气,用外标法定量,重复实验的相对误差低于 0.5%。色谱柱采用 ParaplotQ 型毛细柱(0.53mm \times 50m, Al_2O_3 /KCl 涂层)。升温程序:初始温度为 70℃,恒温 6min,接着以 15℃/min 的速率升温至 130℃,再以 25℃/min 的速率升温至 180℃,然后再恒温

4 min。 $n\text{C}_7$ — $n\text{C}_{14}$ 之间所有的化合物测定:将表面已经清洗干净的金管放入液氮中冷冻,拿出来后快速将金管剪开,置入已经加入内标的正戊烷溶液,GC 定量分析采用 HP6890 型气相色谱仪,分流进样器,DB-5 型毛细柱(60m \times 0.32mm),氦气为载气,FID 检测器。升温程序:初始温度为 35℃,恒温 5min,然后,以 3℃/min 的速率升温至 290℃,恒温 30min。重烃 C_{15+} 分析:将做过轻烃分析的样品用氮气吹干,加入 CH_2Cl_2 超声抽提 30min,静置若干小时后进行抽滤,滤膜和残渣连同金管反复用 CH_2Cl_2 萃取,得到 C_{15+} 馏分。进行 C_{15+} 馏分的硅胶—氧化铝柱层析,分离得到饱和烃、芳烃及非烃。然后,对饱和烃和芳烃进行 GC-MS 分析。GC-MS 分析采用 Finning-mat Voyager 型气相色谱—质谱联用仪,冷柱头进样器,氦气为载气,接口温度为 250℃,EI 源,离子能量为 70eV,离子源温度为 250℃。

2 实验结果

2.1 气体特征

2.1.1 CH_4

在 2 个升温速率(20℃/h 与 2℃/h)条件下,4 个样品系列的 CH_4 产率呈现出 4 种不同的变化曲线(图 1)。4 个系列均在 380℃ 之后开始明显产气,各系列样品快速和慢速升温,在低温阶段曲线趋势一致,产率都是随着温度的升高而增加。

总体上看,原煤+黄铁矿系列的 CH_4 产率最高。原煤+黄铁矿系列一直处于上升状态,在高温点 2 种升温速率条件下的产率曲线出现交叉。原煤系列、原煤+Mo 系列和原煤+黄铁矿+Mo 系列都出现高峰后下落的现象,不同的是原煤裂解的 CH_4 产率在 550℃ 后出现下降趋势,原煤+Mo 系列在

557℃下降后至 600℃又出现了上升的趋势。原煤+黄铁矿+Mo 系列的 CH₄ 产率在 550℃达到产率高峰以后,在 2 种升温速率条件下表现不一:慢速升温条件下表现出产率减小后又有增加趋势;而快速升温条件下表现出下降的趋势。

2.1.2 C₂(乙烷与乙烯)

4 个系列的 C₂ 产率随模拟温度升高先增加后减少(图 1)。在慢速升温条件下,原煤+黄铁矿系列 C₂ 产率的变化在其他系列峰温度点之前,其值与原煤系列接近,产率高峰过后则低于原煤。在快速升温条件下,比原煤系列提前达到产率峰值,在峰值之前的温度点产率都明显大于原煤系列。原煤+Mo 系列略大于原煤系列产率。在 430~530℃温度段,原煤+黄铁矿+Mo 系列的 C₂ 产率明显高于其他 3 个系列。结合 C₂H₄/C₂H₆ 的分布,原煤+黄铁矿+Mo 系列的乙烯(C₂H₄)产率也大于其他 3 个系列,其他 3 个系列每个温度点乙烯的产率接近于 0。原煤+黄铁矿+Mo 系列中乙烯最高产率可达乙烷的 65.6%,慢速升温到 580℃之后产率曲线逐渐接近于 0,快速升温到 600℃之后产率曲线逐渐接近于 0。

2.1.3 C₃(丙烷与丙烯)

4 个系列的 C₃ 产率随模拟温度的升高先增加后减少(图 1)。原煤+黄铁矿+Mo 系列 C₃ 产率明显小于其他 3 个系列。与丙烷(C₃H₈)相比较,丙烯(C₃H₆)的含量相当的少。在快速升温条件下,原煤+黄铁矿+Mo 系列中大部分温度点 C₂H₆/C₃H₈ 值大于其他系列。除了原煤系列,其他 3 个系列的 C₃ 产率峰值都在 480℃左右,比原煤系列产率高峰温度提前了 20℃左右。原煤系列和原煤+黄铁矿系列产率高峰值接近,原煤+Mo 系列产率峰值最高。到 550℃之后,4 个系列的 C₃ 产率曲线逐渐接近于 0。在慢速升温条件下,4 个系列都在 430℃达到产率高峰,原煤系列和原煤+Mo 系列变化曲线接近,原煤+黄铁矿系列在 430℃以后产率小于原煤系列和原煤系列+Mo 系列;到 480℃之后,4 个系列 C₃ 产率曲线渐趋于 0。

2.1.4 C₄—C₅ 产率及其分布

C₄—C₅ 产率曲线与 C₃ 相似,4 个系列的产率随模拟温度的升高先增加后减少(图 1)。在快速升温条件下,产率峰值 III 系列最大。与 C₄—C₅ 产率曲线明显不同的是,IV 系列的产率与其他 3 个系列接近,到 530℃之后产率曲线逐渐接近于 0。在慢速升温条件下,到 480℃之后产率曲线逐渐接近于 0。

2.1.5 气体总产率及其分布

气态烃的总产率曲线与 CH₄ 曲线类似。4 个系列出现不同的变化趋势,CH₄ 以其绝对优势控制总气态烃产率的变化(图 2)。在低—中等温度条件下,煤样具有生成重烃气体的能力,温度增加,重烃气体比例减小。原煤的重烃气体主要生成温度段为 430~460℃,460℃之后逐渐减少;其他 3 个系列样品的重烃气体主要生成于 408~481℃阶段,体现出要比原煤系列生气温度域广的特征。同时加入黄铁矿与 Mo 时,原煤生成的气体中含有更多的重烃气体。干燥系数 C₁/∑(C₁—C₅) 值随模拟温度的增加,呈先减小再增加的趋势,逐渐接近于 1。原煤中单独加入黄铁矿或者 Mo 时,与原煤相比干燥系数相差不明显。随着温度的增加,气体产物从特湿气到湿气,再到干气,直至 600℃时为特干气。干燥系数先减少再升高指示了成煤物质演化过程中重烃先生成后裂解,干燥系数的升高总体上指示出煤阶越高煤层气越干,符合一般地质环境的事实规律。

2.2 非烃气体

CO₂ 产率总体上随温度升高而增加,热模拟过程的 CO₂ 主要来自有机酸或原煤中碳酸盐的裂解;原煤+黄铁矿系列和原煤+黄铁矿+Mo 系列的 CO₂ 产率高于原煤系列和原煤+Mo 系列,说明黄铁矿可能有利于煤中有机酸或碳酸盐矿物的分解(图 2)。热模拟实验 400℃以后 H₂ 开始明显生成,随着温度的增加,产生的 H₂ 也就越多,H₂ 的变化趋势与前人结论一致。天然气中基本不含游离的 H₂,而模拟实验中 H₂ 是主要的气体产物之一,故其来源可能与长链烷烃的裂解、环烷烃的芳构化和芳香烃的缩聚反应有关^[20]。高温下 H₂ 的产生,主要是已生成烃的热裂解碳化反应;温度越高,碳化反应就越剧烈,产生的 H₂ 也就越多^[21]。

值得注意的是,本文模拟反应中 H₂S 的变化特征。原煤 6 个温度点模拟产物中检测到微量 H₂S 气体产出,最高产率只有 0.27mL/g,此温度点气态烃的总产率为 90.83mL/g。由于样品本身还含有微量有机硫和无机硫,所以原煤系列部分样品中气态产物含有微量 H₂S 为原煤本身含有的硫元素所生成。但是在原煤+Mo 系列中几乎没有 H₂S 气体产出,H₂S 含量低于色谱仪检测限。原煤+黄铁矿系列在 430℃后,H₂S 产率快速增长,最高产率达 8.66mL/g,此时气态烃的总产率为 96.98mL/g。原煤+黄铁矿+Mo 系列产生的 H₂S 接近原煤+黄铁矿系列 H₂S 产率的一半。原煤+黄铁矿系列和

原煤+黄铁矿+Mo 系列产生的 H_2S 数量,远远大于原煤系列产生的 H_2S 。

2.3 C_7-C_{14}

随着温度的增加,4 个系列的 C_7-C_{14} 产率都呈先增加后减少的趋势(图 3)。在快速升温条件下,原煤和原煤+黄铁矿系列 C_7-C_{14} 在 456.8℃ 达到最高产率,分别为 7.89mg/g 和 8.75mg/g;原煤+

Mo 系列和原煤+黄铁矿+Mo 系列 C_7-C_{14} 在 432.6℃ 达到最高产率,分别为 8.65mg/g 和 6.98mg/g。在慢速升温条件下,原煤系列、原煤+黄铁矿系列和原煤+Mo 系列 C_7-C_{14} 在 385℃ 达到最高产率,分别为 7.21 mg/g、8.02mg/g 和 7.76mg/g;原煤+黄铁矿+Mo 系列 C_7-C_{14} 在 408.3℃ 达到最高产率,为 3.96mg/g。

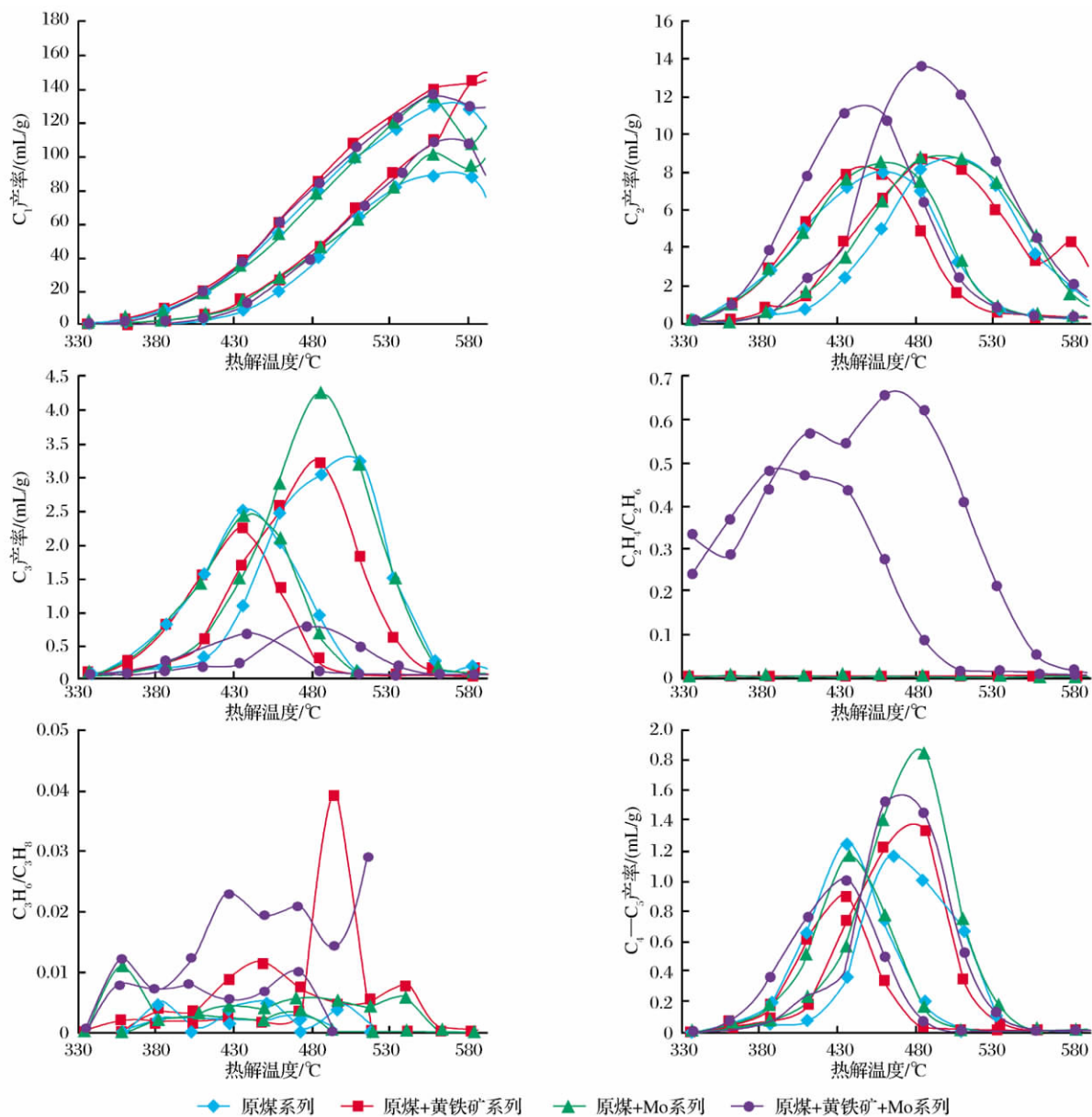


图 1 气态烃产率曲线

2.4 C_{15+} 及族组分

高温阶段实验样品用量少,热模拟产物产率低且在误差范围之内,故 C_{15+} 及其族组分只分析了 12 个温度点中前 5 个温度点的模拟实验结果。4 个系列样品的 C_{15+} 都呈现先增加后减少的趋势。在快速升温条件下, I 系列、II 系列和 IV 系列样品在

408℃ 达到产率最大值,产率分别为 71.47mg/g、61.46mg/g、53.81mg/g, III 系列提前 23℃ 达到峰值 64.21 mg/g,原煤样品 C_{15+} 产率大于加入催化剂的其他 3 个系列样品。在慢速升温条件下,4 个系列样品在 360.4℃ 达到产率最大值,分别为 60.04mg/g、58.58mg/g、72.33mg/g 和 66.86mg/g。除加黄铁

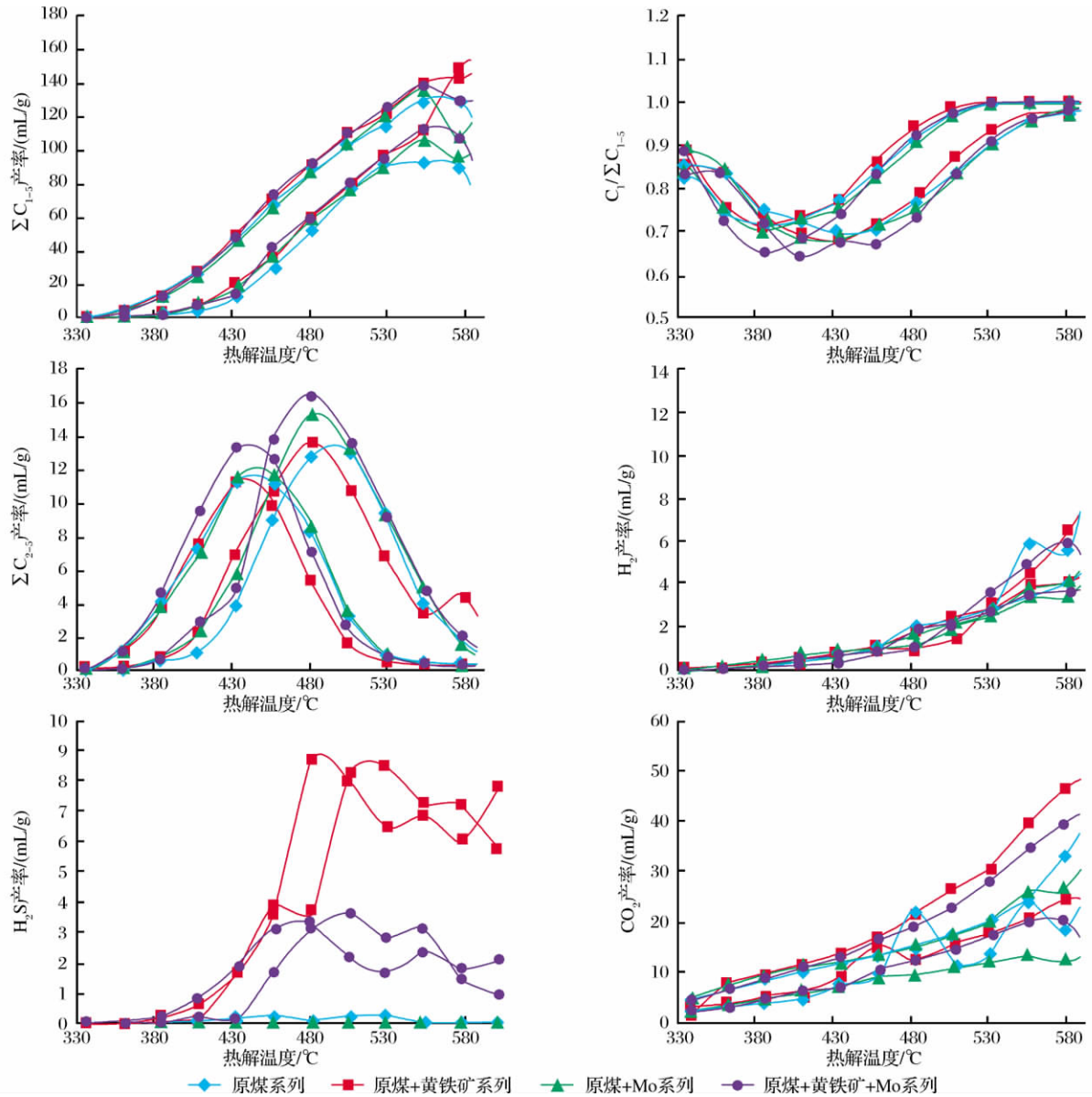


图 2 总气态烃及其干燥系数和非烃气体曲线

矿系列的样品外,其余系列的 C_{15+} 最大产率均大于原煤样品外。随着温度的增加,在 $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 与 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 这 2 个升温速率条件下,4 个系列样品模拟生成的芳烃、非烃和沥青质都呈先增加后减少的趋势(图 3)。在慢速升温条件下,原煤+黄铁矿系列的饱和烃、芳烃以及沥青质产率与原煤系列之间差异极小,2 条产率曲线基本重合。饱和烃产率的变化相对复杂。原煤系列和原煤+黄铁矿系列、原煤+黄铁矿+Mo 系列的饱和烃在 385°C 达到产率最大值,分别为 $6.44\text{mg}/\text{g}$ 、 $6.47\text{mg}/\text{g}$ 和 $6.14\text{mg}/\text{g}$ 。随温度增高,原煤+Mo 系列饱和烃产率先增大后减小,然后又增大,在 360°C 达到产率最大值 $5.5\text{mg}/\text{g}$ 。在快速升温条件下,不同系列饱和烃产率曲线的变化基本一致,但快速和慢速升温条件下饱和烃的峰形明

显不同;慢速升温条件下,加入催化剂系列的饱和烃峰值产率明显低于原煤。

在慢速升温条件下,原煤系列和原煤+黄铁矿系列的芳烃在 360.4°C 达到最高产率,分别为 $12.69\text{mg}/\text{g}$ 和 $12.63\text{mg}/\text{g}$;原煤+Mo 系列的芳烃产率也在 360.4°C 达到最高产率 $17.38\text{mg}/\text{g}$;原煤+黄铁矿+Mo 系列的芳烃在 385°C 达到最高产率 $16.56\text{mg}/\text{g}$ 。在快速升温条件下,4 个系列样品的芳烃产率均在 408.6°C 达到最大值,只有原煤+黄铁矿系列的高峰值大于原煤,相差 $14.9\text{mg}/\text{g}$ 。卢红选等^[22]发现:微量元素 Mo 增加了褐煤热解过程中气态产物的产率,但降低了液态产物的产率;Mo 使产物中芳烃产率降低,导致液态产物中的饱和烃/芳烃值增加。本文只有在快速升温条件下的实验结

果与此一致。在快速升温条件下,4个系列样品的非烃产率均在 384.5°C 达到最大值,原煤+黄铁矿系列的非烃比原煤系列增加 7.12mg/g ,原煤+Mo系列的非烃与原煤系列相差很小,原煤+黄铁矿+Mo系列的非烃比原煤系列减少 1.75mg/g 。在慢速升温条件下,原煤、原煤+黄铁矿和原煤+Mo这3个系列的非烃产率峰值非常接近,均在 26mg/g 左右;原煤+黄铁矿系列的非烃产率峰期温度较原煤系列和原煤+Mo系列要推迟 23°C 。与快速升温条件不同的是,原煤+黄铁矿+Mo系列在慢速升温条件下的非烃峰值产率比原煤系列峰值高 3.79mg/g 。在慢速升温条件下,4个系列的沥青质均在 360.4°C 达到最大产率,原煤+Mo系列的沥青

质峰值产率最高,原煤+黄铁矿系列和原煤+黄铁矿+Mo系列的都低于原煤系列。而快速升温条件下,原煤系列的沥青质峰值产率最高。

2.5 其他化合物产出特征

在5个温度点,热模拟产物的主碳峰一直为 $n\text{C}_{15}$,并没有因为加入矿物或元素而发生移位。在2种升温速率条件下,随温度增高,原煤系列的OEP(奇偶指数)都在1左右;原煤+黄铁矿系列的OEP都从2左右减小到1左右,奇偶优势消失,说明成熟度不断增高;轻烃/重烃值有升高的趋势,反映出低碳数的饱和烃越来越多。产物的 $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 值、 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 值随着温度的升高而减小,与秦艳等^[9]人的研究结果一致。

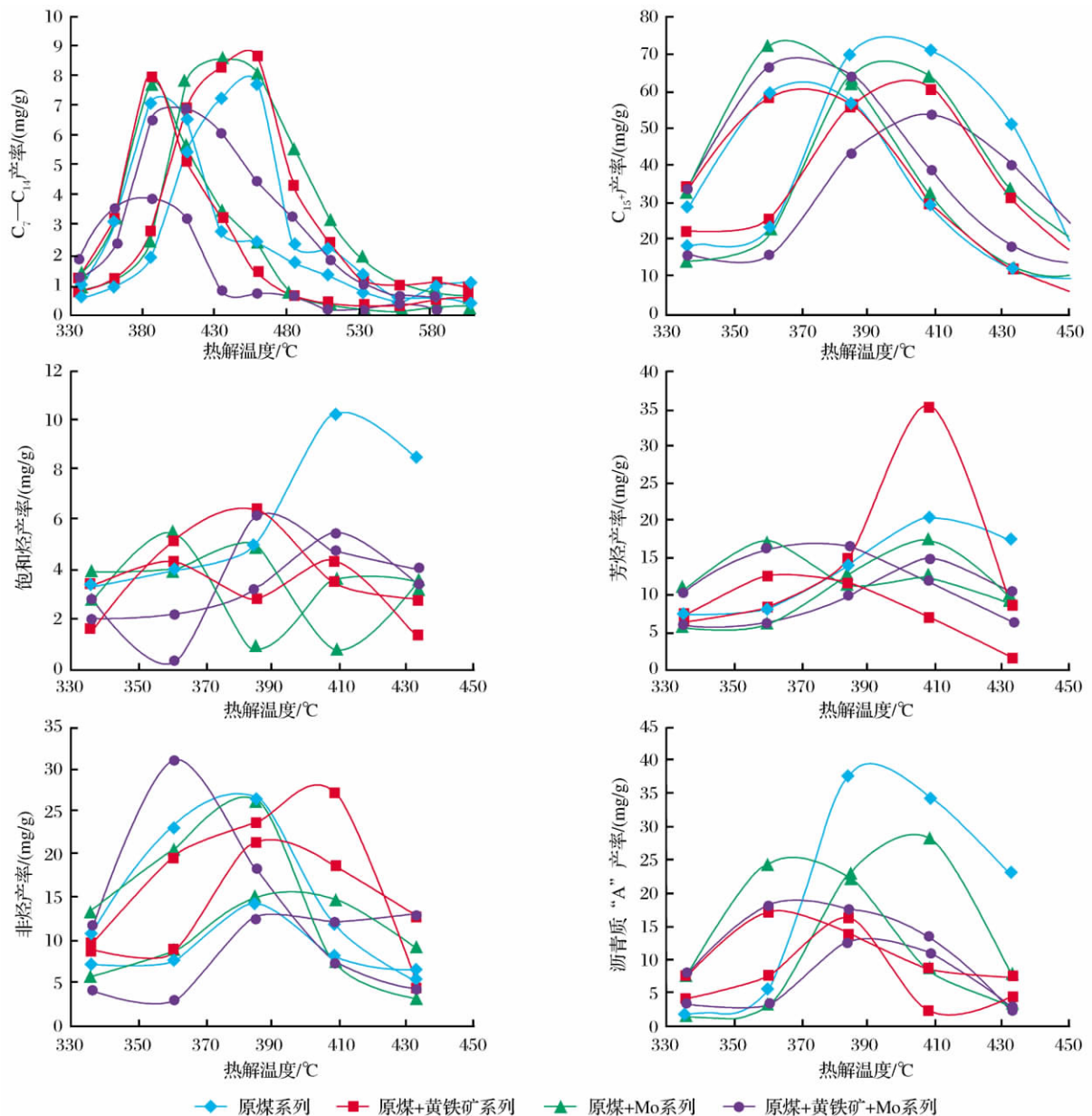


图3 $\text{C}_7\text{—C}_{14}$ 和 C_{15+} 及 C_{15+} 中各族组分产率曲线

在慢速升温条件下,Pr/Ph 值要比原煤系列产物减小得更快(表 2)。菲和萘系列化合物随温度的变化比较明显,但在 2 种升温速率条件下的变化规律略有差异(表 3)。3-甲基菲(MPI3)和 2-甲基菲

(MPI2)为 β 型,9-甲基菲(MPI9)和 1-甲基菲(MPI1)为 α 型,前者的热稳定更强。因此, $F1[(MPI3+MPI2)/(MPI1+MPI2+MPI3+MPI9)]$ 和 $F2[MPI2/(MPI1+MPI2+MPI3+MPI9)]$ 能有

表 2 各温度点模拟烷烃结构参数

样品编号	温度/°C	升温速率/(°C/h)	碳数范围	主碳峰	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈	Pr/Ph	OEP
1-1	335.8	20	C ₁₅₋₂₅	C ₁₅	3.07	0.66	7.80	1.00
1-2	360.4	20	C ₁₅₋₂₅	C ₁₅	2.21	0.56	8.69	1.03
1-3	384.5	20	C ₁₅₋₂₆	C ₁₅	1.19	0.49	6.10	0.76
1-4	408.6	20	C ₁₅₋₂₈	C ₁₅	0.67	0.35	3.92	0.85
1-5	432.6	20	C ₁₅₋₃₀	C ₁₅	0.30	0.21	2.40	0.84
1-13	336.1	2	C ₁₅₋₂₅	C ₁₅	1.81	0.50	8.47	0.98
1-14	360.4	2	C ₁₅₋₂₆	C ₁₅	0.90	0.38	5.77	0.89
1-15	385.0	2	C ₁₅₋₂₉	C ₁₅	0.56	0.35	2.62	0.87
1-16	408.3	2	C ₁₅₋₂₉	C ₁₅	0.18	0.13	2.13	0.93
1-17	433.3	2	C ₁₅₋₁₈	C ₁₅	—	—	—	—
2-1	335.8	20	C ₁₅₋₂₅	C ₁₅	1.72	0.57	6.86	0.90
2-2	360.4	20	C ₁₅₋₂₅	C ₁₅	2.30	0.58	7.97	1.20
2-3	384.5	20	C ₁₅₋₂₅	C ₁₅	1.13	0.45	6.00	0.81
2-4	408.6	20	C ₁₅₋₂₉	C ₁₅	0.66	0.35	3.73	2.19
2-5	432.6	20	C ₁₅₋₂₈	C ₁₅	0.26	0.18	2.57	0.90
2-13	336.1	2	C ₁₅₋₂₄	C ₁₅	1.91	0.41	11.20	2.08
2-14	360.4	2	C ₁₅₋₂₇	C ₁₅	0.94	0.35	6.03	0.88
2-15	385.0	2	C ₁₅₋₃₀	C ₁₅	0.54	0.33	2.68	0.84
2-16	408.3	2	C ₁₅₋₂₈	C ₁₅	0.16	0.00	—	0.93
2-17	433.3	2	C ₁₅₋₂₂	C ₁₅	0.00	0.00	—	—
3-1	335.8	20	C ₁₅₋₂₃	C ₁₅	3.24	0.66	8.66	0.43
3-2	360.4	20	C ₁₅₋₂₅	C ₁₅	2.22	0.62	7.79	0.95
3-3	384.5	20	C ₁₅₋₂₅	C ₁₅	1.24	0.49	6.60	0.95
3-4	408.6	20	C ₁₅₋₂₉	C ₁₅	0.66	0.35	3.85	1.53
3-5	432.6	20	C ₁₅₋₃₀	C ₁₅	0.38	0.22	3.01	0.57
3-13	336.1	2	C ₁₅₋₂₅	C ₁₅	1.84	0.37	13.10	0.89
3-14	360.4	2	C ₁₅₋₂₉	C ₁₅	0.88	0.39	5.46	0.88
3-15	385.0	2	C ₁₅₋₃₂	C ₁₅	0.58	0.29	3.72	0.87
3-16	408.3	2	C ₁₅₋₃₁	C ₁₅	0.26	0.16	2.61	0.91
3-17	433.3	2	C ₁₅₋₂₄	C ₁₅	0.00	0.00	—	1.49
4-1	335.8	20	C ₁₅₋₂₄	C ₁₅	3.63	0.72	8.05	2.19
4-2	360.4	20	C ₁₅₋₂₅	C ₁₅	2.58	0.62	8.67	0.92
4-3	384.5	20	C ₁₅₋₂₇	C ₁₅	1.34	0.49	6.71	0.88
4-4	408.6	20	C ₁₅₋₃₀	C ₁₅	0.73	0.36	4.28	1.60
4-5	432.6	20	C ₁₅₋₃₁	C ₁₅	0.38	0.21	3.09	0.85
4-13	336.1	2	C ₁₅₋₂₁	C ₁₅	2.65	0.50	14.41	—
4-14	360.4	2	C ₁₅₋₂₈	C ₁₅	1.02	0.40	6.41	0.88
4-15	385.0	2	C ₁₅₋₃₁	C ₁₅	0.64	0.32	3.71	0.80
4-16	408.3	2	C ₁₅₋₃₀	C ₁₅	0.09	0.14	0.19	0.88
4-17	433.3	2	C ₁₅₋₂₃	C ₁₅	0.00	0.00	—	1.59

注:OEP=(C₂₃+6C₂₅+C₂₇)/(4C₂₄+4C₂₆)

表 3 各温度点模拟芳烃成熟度参数

样品编号	MPI1	MPI2	MPI3	MPR	F1	F2	Rc	DMNR	MNR
1-1	0.53	0.67	1.01	1.23	0.50	0.31	0.72	1.81	2.17
1-2	0.61	0.73	1.15	1.32	0.54	0.32	0.77	1.87	2.17
1-3	0.75	0.79	1.27	1.25	0.56	0.29	0.85	1.72	2.01
1-4	0.99	0.88	1.51	1.27	0.60	0.27	0.99	1.77	1.95
1-5	1.14	0.98	1.66	1.30	0.62	0.27	1.08	1.91	2.06
1-13	0.52	0.68	1.03	1.33	0.51	0.33	0.71	1.84	—
1-14	0.79	0.81	1.35	1.31	0.58	0.29	0.87	1.76	0.36
1-15	1.00	0.94	1.57	1.33	0.61	0.29	1.00	1.92	2.09
1-16	0.97	1.06	1.51	1.29	0.60	0.33	0.98	1.93	2.25
1-17	0.67	1.02	1.20	1.22	0.55	0.42	0.80	2.25	3.42
2-1	1.08	1.75	0.76	1.25	0.43	0.35	1.05	1.72	2.05
2-2	0.61	0.72	1.12	1.30	0.53	0.31	0.77	1.77	2.20
2-3	0.73	0.75	1.25	1.23	0.55	0.28	0.84	1.78	2.04
2-4	0.98	0.87	1.52	1.28	0.60	0.27	0.99	1.81	1.92
2-5	1.18	0.97	1.69	1.26	0.63	0.26	1.11	1.76	1.86
2-13	0.62	0.50	2.38	—	0.70	0.28	0.77	0.85	2.40
2-14	0.77	0.81	1.30	1.31	0.57	0.30	0.86	1.75	2.04
2-15	0.98	0.93	1.57	1.33	0.61	0.29	0.99	1.92	2.10
2-16	0.91	1.04	1.40	1.27	0.58	0.33	0.95	1.87	2.07
2-17	0.60	1.01	1.13	1.27	0.53	0.44	0.76	2.18	3.15
3-1	0.51	0.67	1.00	1.32	0.50	0.33	0.71	1.80	2.17
3-2	0.58	0.69	1.11	1.30	0.53	0.31	0.75	1.83	2.16
3-3	0.75	0.78	1.25	1.25	0.55	0.29	0.85	1.72	1.98
3-4	0.99	0.89	1.53	1.30	0.60	0.27	1.00	1.76	1.93
3-5	1.16	1.00	1.71	1.33	0.63	0.27	1.09	—	2.07
3-13	0.59	0.46	2.29	—	0.70	0.27	0.76	0.86	2.22
3-14	0.74	0.79	1.26	1.29	0.56	0.30	0.84	1.79	2.11
3-15	1.00	0.94	1.56	1.33	0.61	0.29	1.00	1.88	2.11
3-16	1.03	1.06	1.57	1.31	0.61	0.31	1.02	1.95	2.25
3-17	0.73	1.06	1.30	1.29	0.56	0.41	0.84	2.33	3.59
4-1	0.68	0.60	2.19	—	0.69	0.30	0.81	1.73	2.11
4-2	0.55	0.70	1.05	1.32	0.51	0.33	0.73	1.77	2.12
4-3	0.70	0.77	1.21	1.30	0.55	0.30	0.82	1.72	2.00
4-4	0.92	0.85	1.46	1.26	0.59	0.27	0.95	1.73	1.90
4-5	1.11	0.98	1.68	1.31	0.63	0.28	1.07	1.85	2.01
4-13	0.00	0.00	—	—	—	—	0.40	—	—
4-14	0.66	0.81	1.16	1.35	0.54	0.33	0.79	1.84	2.02
4-15	0.95	0.92	1.45	1.28	0.59	0.29	0.97	1.73	1.84
4-16	0.93	1.04	1.40	1.26	0.58	0.33	0.96	1.81	1.95
4-17	0.59	1.02	1.05	1.23	0.51	0.44	0.75	1.92	2.54

效反映有机质的成熟度^[23]。4个系列在快速升温条件下,温度升高,F1增大,但F2减小,说明反应物主要生成MPI3。

在慢速升温条件下,F1和F2变化不明显,其余参数情况一致,先增大,到第5个温度点后再减小。4个系列模拟产物中能检测到的生物标志化合物种类很少,仅在低温阶段的产物中检测到五环三萜烷类的28-降藿烷。

3 讨论

3.1 黄铁矿对煤层气生气过程具有催化作用

前人^[24]发现一些天然硫铁矿和煤系黄铁矿都有一定的催化活性,黄铁矿(FeS₂)和其他类铁矿石能加快活化氢迁移到煤裂解产生的自由基碎片上的速度,同时还能很好地促进C—C键的断裂。研究发现黄铁矿含量直接影响到干酪根反应的活化能和

反应速率^[25-26]。煤层中常见的过渡金属矿物是含 Fe 矿物,最常见的是硫化铁矿物(FeS_2),其次还有铁的氧化物、铁的碳酸盐矿物(如菱铁矿)。国内外学者^[26]注重铁系列催化剂的催化作用机理研究。与原煤系列相比,加黄铁矿系列的 CH_4 产率一直保持大于原煤系列的状态。原煤加黄铁矿后 H_2S 产率随着温度的增加而逐步增加,450℃以后明显看出生成量是原煤+Mo+黄铁矿系列的 2 倍;从加入黄铁矿含量来看,单独加黄铁矿系列为加 2 种催化剂的 2 倍。显然, H_2S 气体是由于其中添加了黄铁矿作为催化剂的原因产生的, FeS_2 分解主要发生在 430℃以后。煤中黄铁矿的分解远比纯态下的复杂,起始分解温度存在很大差异。当温度高于 550℃时煤中黄铁矿才开始分解,大量析出是在 600~800℃之间^[27-28];黄铁矿在氮气氛围下的理论分解温度为 844℃^[29],结晶状态、晶体结构扭曲程度都会影响到自身的热分解温度^[30];分解速度是由固体表面 S^{2-} 离子浓度及其从晶体孔隙中扩散出来的速度所控制,煤中有机质的存在可促进黄铁矿的还原反应,并使分解温度降低到 250~300℃^[31]。本文研究发现,煤中过渡金属单质的存在,影响到煤本身所含硫化物或硫酸盐分解生成 H_2S 。因此,煤中黄铁矿的热分解受其结晶程度、煤中有机质及金属元素等诸多因素的影响。

3.2 过渡金属 Mo 对煤层气生气过程具有催化作用

Mango^[2]率先探讨过渡金属元素在轻烃生成过程中的催化机理,认为在成岩还原条件下,富干酪根矿物基质中的过渡金属元素可成为轻烃和天然气成因的活性催化剂,催化作用是通过 3 种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。在地质过程中,参与催化的矿物金属元素中催化效率最高的为过渡金属元素,原因在于矿物组成中原子的核电荷、电价和电子层结构直接影响矿物的催化效果。金属催化剂的催化性能跟其对反应物气体分子的吸附和活化能力有相当关系。在过渡金属原子的电子结构中,最外电子层有一个或多个未配对的 d 电子,可与被吸附的气体分子形成配位键,进而发生较强的化学吸附^[32]。目前,大多数学者用“d 轨道理论”来解释过渡金属元素的催化机理。

与原煤相比,原煤加 Mo 以后,生烃产物产率有不同程度的变化。对于 CH_4 产率的影响,在 2 种升温条件下,加 Mo 系列的曲线变化趋势一致相同,但在快速升温条件下,大部分温度点 Mo 都体现出其对 CH_4 生成有着一定的催化作用。张敏等^[33]认为

天然气和轻烃是由富含干酪根矿物基质中过渡金属催化作用的结果,并非干酪根和重质烃的热裂解所致。加 Mo 系列的样品 C_2 、 C_3 、 C_7 — C_{14} 产率均大于原煤系列,正体现出 Mo 的催化作用。在快速升温条件下加 Mo 系列 C_4 — C_5 的产率大于原煤系列,在慢速升温条件下反而略低于原煤系列的产率,但是在 450~500℃ 温度段,3 个系列的 $i\text{C}_4/n\text{C}_4$ 值与 $i\text{C}_5/n\text{C}_5$ 值都大于原煤系列,体现出 3 种催化剂促进了气体组分 C_4 — C_5 的异构化。加入 Mo 以后的气态产物中却没有检测到有 H_2S 气体,可能是因为过渡金属元素单质含量远远大于硫的含量,硫对于 H 自由基的吸附能力弱于过渡金属元素。

在慢速升温条件下,与原煤相比,芳烃的产率有所增加,而快速升温时,芳烃产率稍有减少,但是产率高峰却提前 20℃,可以看出,原煤加入 Mo 以后芳构化作用加强。但在裂解过程中,芳烃的成熟度参数与原煤的相差不大(表 2),表明脱氢过程对芳环的支链、甲基和乙基的位置影响不大,加 Mo 的过程仅仅是脱氢环化的过程。只有慢速升温时 Mo 对于 C_{15+} 产率的影响明显,产率峰值要比原煤高出 10mg/g。都说明了不同的地质地温条件会影响到过渡金属元素对 C_4 — C_5 和 C_{15+} 的催化作用。在不同温度速率条件下,Mo 对于芳烃、饱和烃、沥青质和非烃的影响不同。在慢速升温条件下与原煤系列相比,除了 380℃这一温度点,Mo 的加入使芳烃产率和饱和烃产率增加,而非烃产率则减小,沥青质在 410℃之前都增加,Mo 对于芳烃、饱和烃、沥青质产生正催化作用,对非烃产生反催化作用。在快速升温条件下,芳烃、饱和烃和沥青质产率都减少,只有非烃高于原煤,Mo 对于芳烃、饱和烃、沥青质产生反催化作用,对非烃产生正催化作用。

综上所述,Mo 的加入对于 CH_4 和 C_1 — C_5 产率要在特定的升温速率下和温度段才能发挥其催化作用;而对 C_2 、 C_3 、 C_7 — C_{14} 则都具有催化作用;在特定升温速率条件下,对于 C_4 — C_5 具有催化作用;Mo 对于芳烃、饱和烃、沥青质和非烃的影响在 2 种升温速率下,情况截然相反。

3.3 黄铁矿和 Mo 对煤层气生气过程的协同催化作用

黄铁矿和 Mo 这 2 种催化剂的加入,对煤层气的生成都具有一定的影响,表 4 总结了黄铁矿与 Mo 对于煤层气生成过程的影响。2 种催化剂都加入时, CH_4 产率都高于原煤,但变化趋势在 2 种升温条件下表现不同,慢速升温时,过了产率高峰后,

又出现增加的趋势,而快速升温变化与原煤一致。550℃之前曲线与单独加黄铁矿系列接近,550~600℃以后类似于加入 Mo 元素的系列,但是 580℃时产率介于加黄铁矿系列和加 Mo 系列之间,600℃时都低于单独加黄铁矿或 Mo 系列。在慢速升温条件下 480℃之前与快速升温条件下 500℃之前,加黄铁矿和 Mo 系列体现出对 C₂ 的催化作用,远大于其他 3 个系列的样品。而黄铁矿对于 C₃ 却体现出抑制作用,进一步观察 C₂H₄/C₂H₆ 值、C₃H₆/C₃H₈ 值发现,同时加黄铁矿与 Mo 时,促进了烯烃的产出。除快速升温条件下 330~430℃这一温度段,其他温度点 C₇—C₁₄ 的产率均低于原煤,而原煤中单独加入这 2 种催化物质时 C₇—C₁₄ 的产率都增高,说明同时加入黄铁矿和 Mo 反而不利于 C₇—C₁₄ 的形成。

加入黄铁矿的系列都明显产出 H₂S。而且 H₂S 产率亦与黄铁矿加入量成正比。在自然煤层中广泛分布硫化物矿物,说明煤层中含有一定量的 H₂S,与自然硫化物矿物的催化作用紧密相关。在快速升温条件下,沥青质和饱和烃的产率只有 330℃时高于原煤,芳烃产率变化趋势与原煤一致且小于原煤。单独加 Mo 情况与同时加黄铁矿和 Mo 情况一致,那么可以推断出同时加入 2 种催化物的反应主要受到 Mo 元素的影响,致使慢速升温条件下芳烃、饱和烃、沥青质产率低于原煤,而快速升温条件下芳烃产率大于原煤。虽然同时加 Mo 和黄铁矿的系列中,加入 Mo 的含量是单独加 Mo 系列含量的一半,但 Mo 在这 2 个系列中对芳烃、饱和烃和沥青质的催化作用效果却较为接近。

表 4 黄铁矿和 Mo 对煤层气生成的影响

	20℃/h			2℃/h		
	原煤+黄铁矿	原煤+Mo	原煤+黄铁矿+Mo	原煤+黄铁矿	原煤+Mo	原煤+黄铁矿+Mo
C ₁ —C ₅ 产率	+	+	+	+	+	+
C ₁ —C ₅ 产率高峰	推后至少 40℃	第一高峰相同	相同	推后至少 40℃	第一高峰相同	第一高峰相同
C ₇ —C ₁₄ 产率	+	+	430~450℃ 低于原煤	385℃以后 低于原煤	385℃以后 低于原煤	—
C ₇ —C ₁₄ 产率高峰	相同	提前 20℃	提前 40℃	相同	相同	滞后 20℃
C ₁₅ + 产率	—	—	—	变化不明显	+	+
C ₁₅ + 产率高峰	相同	提前 20℃	相同	相同	相同	相同
饱和烃产率	—	—	—	相同	385℃时 低于原煤	360℃~385℃时 低于原煤
饱和烃产率高峰	相同	提前 20℃	相同	相同	提前 20℃	相同
芳烃产率	+	—	—	相同	+	+
芳烃产率高峰	相同	提前 20℃	相同	相同	相同	提前 20℃
非烃加沥青质产率	—	—	—	—	410℃以后 低于原煤	360℃以后 低于原煤
非烃加沥青质产率高峰	相同	相同	相同	滞后 20℃	相同	提前 20℃
Pr/Ph	变化不明显	变化不明显	变化不明显	减小更快	减小更快	减小更快
Pr/nC ₁₇ , Ph/nC ₁₈	变化不明显	变化不明显	减小更快	减小更快	变化不明显	减小更快
甲基菲参数	变化不明显	变化不明显	变化不明显	变化不明显	变化不明显	变化不明显

注:“+”表示与原煤热解产物产率相比有所增加,“—”表示减小

4 结论

根据模拟实验结果以及上述反应行为和反应机理的剖析,得出如下结论:

(1) 矿物/元素使原煤有机质生烃具有更大的潜力。黄铁矿和 Mo 对于烃类气体产出具有正催化作用,其中,黄铁矿主要对 CH₄ 具有催化作用。加入矿物/元素后体现出重烃气体要比原煤系列生成温度范围广,同时加入黄铁矿和 Mo 时,更有利于 C₂ 烯烃的产出。过渡金属 Mo 对 C₇—C₁₄ 具有显著的催化作用,但当同时有黄铁矿参与反应反而不利

于 C₇—C₁₄ 的产出。黄铁矿和 Mo 的添加改变了 C₇—C₁₄ 的产率的高峰温度。单独加入 Mo 和同时加入 Mo 与黄铁矿,对芳烃、饱和烃和沥青质的催化效应结果接近。

(2) 热模拟反应温度对原煤生烃有直接的影响,在一定温度范围内随着温度升高有机质生烃能力增强。同时,温度也影响矿物/元素对煤中有机质成烃的催化作用。在低温阶段,黄铁矿或 Mo 对 CH₄ 和 C₁—C₅ 的催化作用并不能体现。此外,升温条件也能明显影响黄铁矿对芳烃、饱和烃和沥青质的催化作用。随着温度的增加,4 个系列样品均

表现出 Pr/nC_{17} 值、 Ph/nC_{18} 值和 Pr/Ph 值降低的特征。在芳烃系列生物标志化合物中,菲和萘系列化合物随温度的变化比较明显。

(3) 加入黄铁矿的系列中有大量 H_2S 生成,体现出黄铁矿的催化作用过程机理。当有充足的过渡金属 Mo 时,对于煤中本身含有的硫转化为 H_2S 具有抑制作用。

致谢:本研究得到了中国科学院广州地球化学研究所李安副研究员、魏致福博士、孙毓鑫博士、余乐涸博士和李勇、杨筱等人的大力帮助,在此表示衷心的感谢!

参考文献 (References):

- [1] Scott A R, Kaiser W R, Ayers W B, *et al.* Thermogenic and secondary biogenic gases, San Juan basin[J]. AAPG Bulletin, 1994, 78(8): 1186-1209.
- [2] Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56(1): 553-555.
- [3] Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of petroleum: A genetic anomaly in Ordovician oils[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56(10): 3851-3854.
- [4] Mango F D, Hightower J W, James A T. Role of transition-metal catalysis in the formation of natural gas[J]. Nature, 1994, 368: 536-538.
- [5] Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of natural gas[J]. Organic Geochemistry, 1996, 24: 977-984.
- [6] Mango F D, Hightower J W. The catalytic decomposition of petroleum into natural gas[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61: 5347-5350.
- [7] Li Shuyuan, Lin Shijing, Guo Shaohui, *et al.* Effects of inorganic salts on the hydrocarbon generation from kerogens[J]. Geochimica, 2002, 31(1): 15-19. [李术元, 林世静, 郭绍辉, 等. 无机盐类对干酪根生烃过程的影响[J]. 地球化学, 2002, 31(1): 15-19.]
- [8] Li Shuyuan, Lin Shijing, Guo Shaohui, *et al.* Catalytic effects of minerals on hydrocarbon generation in kerogen degradation [J]. Journal of the University of Petroleum, China, 2002, 26(1): 69-71. [李术元, 林世静, 郭绍辉, 等. 矿物质对干酪根热解生烃过程的影响[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2002, 26(1): 69-71.]
- [9] Qin Yan, Peng Ping'an, Yu Chiling, *et al.* Effects of sulfur on the hydrocarbon generation from kerogens[J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(1): 9-16. [秦艳, 彭平安, 于赤灵, 等. 硫在干酪根裂解生烃中的作用[J]. 科学通报, 2004, 49(1): 9-16.]
- [10] Christina G V, Stanislav V V. Behaviors of inorganic matter during heating of Bulgarian coals[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86: 1297-1333.
- [11] Vamvuka D, Troulinos S, Kastanaki E. The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials[J]. Fuel, 2006, 85: 1763-1771.
- [12] Pan Changchun, Gen Ansong, Zhong Ningning, *et al.* The effects of minerals and water on hydrocarbon generation from kerogen: III. Steranes and triterpane generation and maturation[J]. Acta Geologica Sinica, 2006, 80(3): 446-453. [潘长春, 耿安松, 钟宁宁, 等. 矿物和水对干酪根热解生烃作用的影响—III. 甾萜烷(烯)的形成与热演化[J]. 地质学报, 2006, 80(3): 446-453.]
- [13] Zu Xiaojing, Tuo Jincai, Zhang Mingfeng, *et al.* The roles of inorganic minerals on the oil and gas generating processes[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 25(2): 298-306. [祖小京, 妥进才, 张明峰, 等. 矿物在油气形成过程中的作用[J]. 沉积学报, 2007, 25(2): 298-306.]
- [14] Tao Wei, Zou Yanrong, Liu Jinzhong, *et al.* Influence of pressure on the clay minerals catalytic during hydrocarbon generation[J]. Natural Gas Geosciences, 2008, 19(4): 548-570. [陶伟, 邹艳荣, 刘金钟, 等. 压力对粘土矿物催化生烃的影响[J]. 天然气地球科学, 2008, 19(4): 548-570.]
- [15] Zhang Shuichang, Shuai Yanhua, Zhu Guangyou. TSR promote crude oil turn into gas; Simulation experimental evidence [J]. Science in China; Series D, 2008, 38(3): 307-311. [张水昌, 帅燕华, 朱光有. TSR 促进原油裂解成气: 模拟实验证据 [J]. 中国科学: D 辑, 2008, 38(3): 307-311.]
- [16] Jiang Lanlan, Pan Changchun, Liu Jinzhong. Experimental study on effects of minerals on oil cracking[J]. Geochimica, 2009, 38(2): 165-173. [姜兰兰, 潘长春, 刘金钟. 矿物对原油裂解影响的实验研究[J]. 地球化学, 2009, 38(2): 165-173.]
- [17] Pan Changchun, Jiang Lanlan, Liu Jinzhong, *et al.* The effects of calcite and montmorillonite on oil cracking in confined pyrolysis experiments [J]. Original Research Article Organic Geochemistry, 2010, 41(7): 611-626.
- [18] Medina J C, Butala S J, Bartholomew C H, *et al.* Low temperature iron- and nickel-catalyzed reactions leading to coalbed gas formation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(4): 643-649.
- [19] Liu Jinzhong, Tang Yongchun. Use the kerogen hydrocarbon generation dynamics method to forecast methane production [J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(11): 1187-1191. [刘金钟, 唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例 [J]. 科学通报, 1998, 43(11): 1187-1191.]
- [20] Shi Wei. The preliminary research on simulation of hydrocarbon source rocks in water medium under hot press[C]//The Fifth National Organic Geochemical Conference Preparatory Team. The Fifth National Organic Geochemical Conference Papers. Beijing: Science China Press, 1992. [石卫. 烃源岩在水介质下热压模拟的初步研究[C]//第五届有机地球化学学术讨论会筹备组. 第五届全国有机地球化学会议论文集. 北京: 中国科学出版社, 1992.]
- [21] Liu Baoquan, Cai Bing, Fang Jie. Kerogen of shale oil and gas generation simulation experiment[J]. Petroleum Geology and Experiment, 1990, 12(2): 147-160. [刘宝泉, 蔡冰, 方杰. 上元古界下马岭页岩干酪根的油气生成模拟实验[J]. 石油实验地质, 1990, 12(2): 147-160.]
- [22] Lu Hongxuan, Meng Zifang, Li Bin, *et al.* Effect of trace element molybdenum on hydrocarbon generation from lignite by pyrolysis[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(1): 104-106.

- [卢红选,孟自芳,李斌,等. 微量元素 Mo 对褐煤有机质热解成烃的影响[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(1):104-106.]
- [23] Bao Jianping. The relationship between the murphy ratio and organic matter thermal evolution[J]. Journal of Jiangnan Petroleum Institute, 1992, 14(4): 8-13. [包建平. 甲基菲比值与有机质热演化的关系[J]. 江汉石油学院学报, 1992, 14(4): 8-13.]
- [24] Wang Zhizhong, Liu Xuguang, Ling Daqi. Study of the coal liquefaction technology and development[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 1993, (1): 48-49. [王志忠, 刘旭光, 凌大琦. 我国煤直接液化技术的研究与开发[J]. 煤炭加工与综合利用, 1993, (1): 48-49.]
- [25] Zhang Jinglian, Zhang Pingzhong. A discussion of pyrite catalysis on the hydrocarbon generation process[J]. Advance in Earth Sciences, 1996, 11(3): 282-286. [张景廉, 张平中. 黄铁矿对有机质成烃的催化作用讨论[J]. 地球科学进展, 1996, 11(3): 282-86.]
- [26] Bai Lugang, Yan Yongjie, Li Tingchen, *et al.* Catalysis coliquefaction of coal and biomass[J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 2000, 21(2): 198-203. [白鲁刚, 颜涌捷, 李庭琛, 等. 煤与生物质共液化的催化反应[J]. 化工冶金, 2000, 21(2): 198-203.]
- [27] Labiano F G, Hampartsoumian E, Williams A. Determination of sulfur release and its kinetics in rapid pyrolysis of coal [J]. Fuel, 1995, 74(7): 1072-1079.
- [28] Ibarra J V, Bonet A J, Moliner R. Release of the volatile sulfur compounds during low temperature pyrolysis of coal [J]. Fuel, 1994, 73(6): 933-939.
- [29] Yi Pinggui, Yu Qingsen, Zong Hanxing. The desulfurization of pyrite chemical thermodynamic analysis[J]. Coal Conversion, 1999, 22(1): 49-52. [易平贵, 俞庆森, 宗汉兴. 黄铁矿化学脱硫的热力学分析[J]. 煤炭转化, 1999, 22(1): 49-52.]
- [30] Hu Huiping, Chen Qiyuan, Yin Zhoulan, *et al.* Thermal behaviors of mechanically activated pyrites by thermo-gravimetry (TG) [J]. Thermochimica Acta, 2003, 398: 233-240.
- [31] Attar A. Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions: A review [J]. Fuel, 1978, 57(4): 201-212.
- [32] Li Rongsheng, Zhen Kaiji, Wang Guojia. Catalysis Basic[M]. Beijing: Science Press, 1990: 219. [李荣生, 甄开吉, 王国甲. 催化作用基础[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 219.]
- [33] Zhang Min, Lin Renzi. On the catalysis of transition metals in the process of light hydrocarbons generation[J]. Geological Science and Technology Information, 1994, 13(3): 75-80. [张敏, 林壬子. 试论轻烃形成过程中过渡金属的催化作用[J]. 地质科技情报, 1994, 13(3): 75-80.]

Catalysis Action of Mineral/Metal Elements during Coal-derived Hydrocarbons Process: An Example of the Late Permian Coal from Dahebian Coal Mine in Eastern Yunnan and Western Guizhou

WU Yan-yan¹, QIN Yong^{2,3}, LIU Jin-zhong⁴, WANG Ai-kuan^{2,3}

(1. Research Institute of Petroleum Exploration and Development of East Branch Company, SINOPEC, Nanjing 210011, China;

2. College of Mineral Resources and Geoscience, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China;

3. Key Laboratory of CBG Resources and the Accumulation Process of Ministry of Education, Xuzhou 22116, China;

4. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The pyrolysis of coal with presence and absence of pyrite or Mo were carried out with different hearing ratios to study the coal bed gas formation process. The influence of pyrite and Mo on coal pyrolysis hydrocarbon-generating process was discussed. The results show that the mineral/transition metal elements make the coal have greater potential of hydrocarbon generation. Pyrite makes a positive and significant catalytic role to the methane generation. The presence of pyrite and Mo at the same time made the coal generate a few amount of heavier hydrocarbon gases, and the presence of pyrite and Mo is helpful to olefins output. Transition metal Mo has the remarkable catalytic effect on the C₇-C₁₄ generation, but the yield of C₇-C₁₄ components reduce if the presence of pyrite and Mo co-exists. Pyrite and Mo influence the peak aromatics hydrocarbon and asphalt generation. High content of transition metal elements inhibit the H₂S formation from the sulfur in the coal. Catalysts have catalytic action for hydrocarbon generation at middle to high temperatures. Heating rate affects the pyrite catalysis for saturated hydrocarbon, aromatic hydrocarbon and asphalt, indicating it would be an important factor for mineral/elements catalysis in the generation of hydrocarbons at geological geothermal conditions.

Key words: Coal bed gas; Mineral; Transition metal elements; Catalysis.