

文章编号:1001-8166(2009)08-0882-09

煤中矿物/金属元素在生气过程中的催化作用*

吴艳艳, 秦 勇

(中国矿业大学资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要:传统煤化作用理论认为,煤层气生成是煤中有机质在地层温度/压力或微生物作用下发生降解或裂解的结果,近年来国内外相关研究成果却对这一传统理论提出了重大质疑。为此,从沉积有机质中具有催化作用的矿物/金属元素、催化模拟实验与其结果表征、催化作用机制3个方面,总结了国内外关于有机质催化生气作用研究的进展,讨论了本领域今后研究工作的重点和发展方向。认为在模拟煤中有机质的矿物/金属元素催化生气时,应考虑有机质和无机质之间的相互作用,兼顾矿物与矿物之间的反应,使之尽可能接近于真实的地层条件;以地质学和化学两大学科的理论为基础,借鉴化工界研究成果,在微观层面上深入研究煤中有机质—无机质作用的态—态催化作用、选键催化作用和微观反应机理。建议重视煤岩学、煤中矿物学、煤无机/有机地球化学与催化化学的综合研究,探究煤中矿物/金属元素催化生气的实质,寻找催化生气的判识标志,针对具体对象建立定量的催化反应速率数学模型和催化生气产率数学模型。

关 键 词:煤层气成因;矿物;金属元素;催化作用

中图分类号:P618.11 **文献标志码:**A

1 引 言

传统煤化作用理论认为,煤层气生成是煤中有机质在地层温度/压力或微生物作用下发生降解或裂解的结果。也就是说,传统理论中排除了煤层气生成过程中煤中有机质—无机质耦合作用可能性。然而,近年来国内外相关研究成果却对这一传统理论提出了重大质疑^[1]。如 Andresen 等^[2]、Mango 等^[3]、Price 等^[4]和 Elie 等^[5]发现,在粘土存在条件下干酪根产生了更多的烃类物质,且烃类组成与无粘土条件下并不类似; Ramaswamy 等^[6]认为,矿物催化和金属元素瞬间催化作用应是更为客观的煤层气生成的地质途径。刘文汇等^[7]认为,自然界烃类的大规模形成是有机—无机物质相互作用的结果。液态烃金属催化加氢裂解和 CO₂ 氢解作用的气体产物与典型天然煤层气几乎相同,而热裂解和催化裂解的气体产物与大多数煤层气有所不同,这

些结果与基于油气铁、镍催化氢解作用的干酪根热裂解和催化裂解生成石油的模式极为一致,暗示着煤层气生成过程中矿物/金属元素催化起着重要作用^[8]。Medina^[9,10]甚至认为,无机质和有机质作用不容忽视,而且值得关注的是煤层气具有多元化成因,并不是所有的煤层气都是以有机热解成因为主,也可以是无机成因,如催化氢解 CO₂ 转化成煤层气。可以看出,国内外关于煤层气生成机理问题争议纷纭,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,许多关键科学问题尚未得到澄清。为此,本文依据 20 世纪 90 年代以来的文献资料,对该方向及相关领域近年来的研究进展予以总结,并力图就其发展动态或趋势提出自己的思考。

2 具有催化作用的矿物/金属元素

在自然界中无机和有机质的相互作用是难以避

* 收稿日期:2009-01-10;修回日期:2009-06-26.

* 基金项目:国家自然科学基金项目“黔西—滇东煤层气成藏效应及其地质选择过程”(编号:40730422)资助.

作者简介:吴艳艳(1982-),女,江苏扬州人,博士生,主要从事煤地球化学方面的研究. E-mail: wuyanyan24@gmail.com

免的,煤层气的生成过程也不例外。迄今为止,国内外学者研究中涉及到地质过程中能起催化生气作用的无机质主要有粘土矿物、碳酸盐矿物、氧化物矿物、过渡金属元素等。

2.1 粘土矿物和碳酸盐矿物

Dembicki^[11,12]利用岩石评价仪,在开放体系条件下研究了矿物对干酪根热解的催化效应,发现在矿物含量较高或有机碳含量较低时,高岭石表现出正催化作用,而其他矿物均无任何影响。高先志等^[13]利用改进的岩石评价仪,在开放体系条件下研究了沉积岩中8种常见矿物对干酪根热解生烃的影响,发现高岭石、伊利石、蒙脱石对有机质热解特征影响较大,而石英、正长石、斜长石、方解石、白云石对热解过程基本无影响,即对有机质热解特征有影响的矿物主要是粘土类矿物。曹慧缙等^[14]认为,蒙脱石具有促进碳链断裂的作用,使液态烃在较低温度下向气态烃转化。李忠^[15]综述了油气生成过程中粘土矿物催化作用的研究进展,认为粘土矿物对有机质成岩、油气生成和油气改造过程均有重要的催化作用,其催化机理是通过形成正碳离子以生成支链烃类来实现的。

曹慧缙等^[14]认为,碳酸盐矿物对干酪根具有缩合脱氢作用,在较低温度下能促使干酪根降解成液态烃,从而也增加了气态烃的产率。张国防等^[16]采用高温高压模拟仪器,考察了氯化盐和碳酸盐在生成未熟油过程中的催化作用,发现它们的存在使有机质热敏性增强,生油温度降低约50℃,生油高峰持续时间缩短,在有限的温度范围内完成了生油过程,油气生成明显增加。解启来等^[17]认为,碳酸盐矿物结合态的有机质在碳酸盐岩地层中普遍存在,其含量与沥青A相当或高于沥青A;矿物结合有机质是碳酸盐生油岩的一种重要生烃物质,它的特殊赋存形式能将有机质保存到较高的演化阶段释放出来;由于矿物结合有机质的贡献,碳酸盐生油岩的生油范围会扩大,生油生气强度会增加。但是,赵桂瑜等^[18]基于模拟实验提出了不同的观点。他们以甘肃平凉奥陶系碳酸盐岩干酪根为对象,利用热模拟实验方法和化工催化原理开展研究,发现碳酸盐岩对干酪根生烃过程具有反催化作用,温度增加,反催化作用越明显;CaSO₄则表现出正催化作用,各种盐类对干酪根生烃过程影响较小;发现生烃动力学参数活化能 E 与视频率因子 A 之间不是独立变化的, E 与 $\ln A$ 呈线性关系,这对于认识煤中有机质化学结构及煤层气生成机理具有一定参考价值。

2.2 硫化物矿物

前人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)和其它类铁矿石能促进C-C键的断裂,从而促进煤加氢液化反应,适当处理后可用作煤直接液化的良好催化剂^[19]。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^[20,21]。Lambert等^[22]认为黄铁矿的催化作用实际上是由其分解产物H₂S产生的,H₂S是煤液化的均相催化剂。翁斯灏等^[23,24]认为在液化过程中FeS₂在加氢溶剂和氢气氛中初始分解为Fe_(1-x)S,其中有最多空位数受H₂S分压的控制,系统硫含量越大,H₂S分压越高, x 值就越大,Fe_(1-x)S中金属空位数目就越多,这些金属空位一方面成为FeS₂分解时H₂S的脱附中心,另一方面也有吸附H₂S并弱化其H-S键的作用,提供活性氢,所以黄铁矿在煤液化过程中不直接起催化作用,而是Fe_(1-x)S和H₂S之源。

笔者的前期研究表明,煤中黄铁矿的晶体发育情况的不同,在煤液化过程中所起到的催化作用不同。原煤中黄铁矿的结晶度越高,转化成的磁黄铁矿结晶度越低,晶体越不规整,其活性部位越多,催化效果越好。煤中硫化物矿物在直接液化中的催化效应差异,起源于硫化物的地球化学成因。黄铁矿的赋存状态、含量、晶体特征,成因与煤的成因息息相关。显然,煤自身伴生的黄铁矿与煤本身有着良好的接触关系,在加氢反应中能形成多个活性中心,能有效吸附并活化高压氢气和供氢溶剂中的氢分子,加快活化氢迁移到煤裂解产生的自由基碎片上的速度,同时还能很好的促进C-C键的断裂。所以煤中的黄铁矿分布越均匀,结合越紧密,液化效果则越好。

2.3 其他矿物及金属元素

李术元等^[25]利用岩石热解评价仪和热解气相色谱仪方法,对东营凹陷和松辽盆地的烃源岩干酪根进行了热模拟实验,发现无机盐类对干酪根的热解生烃过程具有不同的影响,认为催化作用是通过降低热解反应的表现活化能或提高反应的频率因子而表现出来的。其中,氯化盐类具有一定程度的反催化作用,硫酸镁、碳酸钾和碳酸氢钠具有正催化作用。同时,他们对无机盐类催化机制进行了探讨,认为电子诱导效应理论可以初步解释无机盐类的催化作用。

Franklin等^[26]发现含钙的矿物质可以降低焦油产率,认为钙对煤中羟基裂解具有催化作用。朱廷钰等^[27]采用氮气气氛条件下的热天平方法,以神木

煤为研究对象,发现在加入 CaO 后煤裂解活化能下降 34.5%,起始裂解温度下降约 60℃;在流化床高温升温速率条件下,添加 CaO 后气体和半焦产率增加,焦油产率减少,H₂、CH₄ 和 C₁ ~ C₅ 产率增加,半焦中 H/C 比降低,即 CaO 对煤温和气化生成的焦油裂解具有明显催化作用。同时,他们也推测了煤温和气化中 CaO 催化裂解多环芳烃侧链的机理。

在 20 世纪 90 年代,美国学者进行了一系列过渡金属化合物(如 NiO 和 Ni、Fe、V、Co、Cr、Mn 等)的醋酸盐催化分解石油产生甲烷和轻烃的实验^[1,3,28~31]。研究在连续流体氢气氛围下进行,实验被认为是开拓了研究天然气成因的一种途径。为了深入研究天然无机物催化作用对有机质产气的影响,肖芝华等^[31]采用开放体系下的热模拟实验,对 4 个样品进行了干酪根分离,分别对颗粒状岩石和干酪根样品进行热模拟实验,求取产气率,对比研究两者之间的差异性。结果显示:钡元素含量与产气率之间具有良好的相关关系(相关系数 0.91),对有机质生气具有催化作用;微量元素对有机质的产气量和生气高峰有明显的影响,无机物的存在可使有机质生气高峰期提前。

Medina 等^[9]指出,虽然天然气是由沉积盆地中有机物分解形成的,但有机物热裂解实验中却没有得到主要组分为甲烷(浓度 90%)的现象,热解实验气体产物中甲烷往往只占 50% ~ 60% 的比例,而天然气中甲烷浓度占 85% ~ 95%。他们认为,此现象可能起源于过渡金属元素的催化作用,认为金属元素催化提供了氢和常规石蜡结合形成甲烷富集的天然气的合理动力学途径。Mango^[3,28,29]也曾采用叶绿素提取沉积水中的过渡金属元素作为催化剂,催化石油中生物脂多烷烃生成重排轻烃,发现过渡金属元素对于常规石蜡向轻烃和天然气的转化过程具有催化作用,Ni、V、Ti 和 Co 在厌氧条件下表现出非凡的催化活性;发现某些奥陶纪原油具有异常高浓度的正庚烷,缺乏叶绿素的奥陶纪油才有这种异常富集轻正烷烃的特征,可能是热解于干酪根先驱体中的主要成分直链烃。

张敏等^[32]认为,天然气和轻烃是由富含干酪根矿物基质的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。宁占武等^[33]通过热模拟实验,发现过渡金属降低了有机质热解成烃的表观活化能,使得生烃温度降低,饱和烃含量相对增加,认为在相对低温的情况下过渡金属对有机质成烃起着至关重要的作用。卢红选等^[34]对采用鄂尔

多斯侏罗纪褐煤及其与微量元素 Mo 的混合物进行了不同温度下的模拟实验,发现随着 Mo 含量的增大,褐煤热解气产率随之增大,液态烃产率却有所降低;Mo 对热解残渣抽提物族组分的组成也产生了一定影响,芳烃产率有所减小,导致饱芳比增加。其研究工作对进一步了解油气的形成以及微量元素 Mo 对有机质的作用机理提供了实验基础。其他研究显示,某些金属元素及其化合物(铀、黄铁矿等)可能对有机质向烃类的转化起到了积极的催化作用,金属成矿与油气成藏之间存在某种亲缘关系^[35~38]。

Medina^[9]认为,烃的氢解作用和以 Fe/SiO₂、Ni/SiO₂ 为催化剂的 CO₂ 加氢作用是煤层气的潜在生成机制。他选择近似于煤田地质条件的反应温度,以碳氢化合物(丁烷、辛烷、1-辛烯和 1-葵烯)作为反应物,以 Fe₂O₃ 和 NiO 作为活性催化剂,得到甲烷浓度大于 90% 的气体产物,类似于天然气的组成;在 200℃ 的氢气氛围条件下,有 6% 左右作为活性催化剂的 Fe₂O₃ 被还原成金属,NiO 的金属还原程度更高达 29% 左右。铁镍矿物在煤中的含量一般是 2 000 × 10⁻⁶ 和 10 × 10⁻⁶,它们在地质条件下都会具有活性。也就是说,在地质时间中,煤中活性金属足以促使活性催化剂促进相当数量的甲烷生成。

在催化科学中,金属催化剂(如 Fe、Ni、Pd、Pt 和 Ag 等及其化合物)具有加氢、脱氢、加氢裂解、氧化的催化作用,半导体氧化物催化剂及硫化物催化剂(如 NiO、ZnO、MnO₂、Cr₂O₃、Bi₂O₃、MoO₃ 和 WS₂ 等)具有加氢的催化功能,氧化物(如 Al₂O₃、SiO₂ 和 MgO 等)具有脱水的催化功能,酸催化剂(如 H₃PO₄、H₂SO₄ 和 SiO₂-Al₂O₃ 等)^[39]。因此,目前地质作用过程中发现的催化物种类是有依据的,建议加强学科的交叉综合研究,开阔视野和思路。

3 催化模拟实验与其结果表征

3.1 模拟实验设备

研究方法及研究内容上存在的差异,使得很多研究者采用了不同的实验装置,如岩石热解评价仪、热解—气相色谱仪,热解气相色谱—质谱仪、玻璃管容器、高压釜、真空泵、黄金管以及其他自制的高温高压模拟设备。模拟实验按温压条件可分为高温低压、中温中压和高温高压等类型。高温低压条件主要用于模拟沉积有机质的油气生成量;中温中压条件可用于模拟研究 H₂O、CO₂、H₂ 等对煤成烃反应的影响;高温高压条件主要是研究沉积有机质在过成熟阶段的油气产量、生烃能力、保存条件、残余固体

有机质组成和结构变化特征^[40]。

3.2 催化剂的选择

无论是实验室内的热模拟过程,还是地质条件下的自然演化过程,都不同程度地涉及到催化剂对油气生成过程的催化作用,包括促进作用、抑制作用、吸附脱附作用等。催化剂不仅影响干酪根的生烃量和生烃率,也影响热解烃类的化学组成。矿物催化剂对烃类组成的影响较大,盐类催化剂对烃类组成的影响较小^[43]。

在选择地质作用催化剂时,研究者们通常选取原煤样品及煤中存在的矿物来进行模拟实验。如有些沉积有机质中富集黄铁矿,黄铁矿能使有机质的活化能降低,是一种有效的催化剂。研究发现,有机质类型与黄铁矿含量和形态有关,其中黄铁矿含量直接影响到干酪根反应的活化能和反应速率^[20,21]。解启来等^[17]发现,碳酸盐结合态有机质在450~500℃模拟温度条件下大量热解释放,释放率高达70%左右;在高压条件下,释放率相对较高,说明深埋条件更有利于矿物结合态有机质的释放。模拟实验过程除了考虑无机质催化剂,还考虑是否有水存在。有水存在时的矿物催化作用更接近于实际生烃过程,在有水介质的条件下加热,能降低有机物的活化能和加快有机物的成烃转化^[44]。

为了排除其他因素的干扰以更加深入地研究催化机理,国内外一些学者在实验室合成催化剂前驱物,通过穆斯堡尔谱方法测定催化剂前后的变化情况,进而推导反应机理^[45~47]。

3.3 反应产物及催化剂的表征

现代仪器和测试方法的发展,使我们可以较为精确地表征催化剂及反应物的微观结构,进而为探讨催化机制提供依据。

透射电子显微镜法(TEM)。TEM具有较高的放大倍数和分辨率,用于测量催化剂的粒度时有较高的精度。Rao等^[48]使用TEM方法测定了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 催化剂的粒度分布,其测定结果与穆斯堡尔谱及X射线衍射法的测定结果相吻合。

BET法。BET法是建立在Brunauer、Emmentt和Teller三位学者于1983年提出的多分子层吸附理论基础上的吸附测定法,主要用于测量固体的表面积。在一般的测定中,常用氮气在0.1MPa压力下进行,可以较为精确的测定催化剂的比表面积。

X射线衍射法(XRD)。XRD方法可用来测定催化剂颗粒的大小和晶体结构,进而为研究催化剂的活性、稳定性和失活机理等提供依据。

穆斯堡尔(Mossbauer)谱法。该法的优点之一就是通过对测定质异能和四级分裂值确定催化剂物种的化学形态。对于铁磁性物质而言,根据Mossbauer谱图上是否有磁分裂以及磁分裂后内磁强度的数值,可以帮助判定物种粒子大小、物种配位情况等信息。Facasiu等^[45]在探讨复杂铁系催化剂中各组分的活性时,使用了Mossbauer谱法研究催化剂的组成。Ganguly等^[46]用Mossbauer谱研究了具有 Fe_2O_3 或 FeOOH 结构的煤直接液化超细铁基催化剂,使用一种新的拟合模型得到的数据与用XRD、扫描电子显微镜等法测得的粒度分布结果一致。

扩展X光吸收精细结构法(EXAFS)。采用EXAFS谱可获得样品中吸收原子近邻结构的原子种类、配位数和配位距离等信息。这种方法不仅可用于研究晶态及非晶态的结构,还可用于研究以微晶或无定形为主要特点的催化剂,目前主要用于研究催化剂表面状况和颗粒分布特点。

电子顺磁共振法(ESR)。通常认为,热解及加氢裂解增加了反应体系中自由基的浓度,而加氢则降低了反应体系中自由基的浓度,催化剂的效率及活性可以通过测定其在不同实验条件下对自由基浓度的影响而确定。随着ESR技术的发展,出现了可以对催化剂进行原位研究的高温ESR方法。Ibrahim等^[49]采用原位高温ESR法检测了9种铁基催化剂对Blind Canyon煤加氢裂解反应的催化能力,发现铁基催化剂催化加氢裂解的能力与自由基浓度有较大关系。但是,原位ESR法不能确定反应过程中的化学变化,需要使用原位XRD法进行协同研究^[50]。

此外,张立安等^[51]探讨了分形学在催化剂表征中的应用,发现适量添加助剂可以有效防止催化剂前驱体在煤表面的局部聚集,提高浸渍煤样的表面分数维和反应性。

实际上,地质条件下的反应要比人工实验过程更为复杂,模拟真实地质过程具有很高难度。煤催化生气过程研究涉及地质学和化学两大基础学科,需要重视借鉴煤催化化工方面的基本思想、表征方法和研究成果,进而结合地质—地球化学领域中相关原理和方法,才有可能对催化机理进行深入探究。

4 催化作用机理

Mango^[29]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 及 C-金属键的断裂作用来实现的。过渡金属是有效的加氢、脱氢催化剂,尤以 VIII 族金属应用较广,有的还可称为“万能”催化剂,可用于加氢、脱氢、氧化、异构、环化、氢解、裂解等反应^[52]。

在地质过程中参与催化作用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。一般来说,在气—固多相催化反应中,气体粒子要在固体催化剂表面上发生催化反应,至少其中一种参与反应的气体粒子必须被固体催化剂表面化学吸附。由于这一原因,气体分子被活化,如气体分子键长变长等。量子化学计算表明,化学吸附相当于把气体分子提升到它的第一激发态,导致反应性增大,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。非过渡金属原子(如 Al、K 和 Na)的电子结构中,最外电子层只有 S 或 P 电子,化学吸附能较弱,所以 Al_2O_3 、NaCl 和 KCl 活性低,催化效果差。氯化物通常在煤液化气化的催化过程中是一种催化剂毒物,氯离子的存在会使催化剂中毒,从而丧失催化能力。

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)。柴永明等^[53]总结了过渡金属硫化物催化剂催化加氢的作用机理,从该类催化剂的活性相结构和反应物在催化剂表面活性位上的吸附—催化反应机理两个方面,阐述了过渡金属硫化物催化剂的催化作用研究进展,并对该类催化剂催化机理研究中存在的争议和未来研究方向进行了分析。

国内外学者注重铁系催化剂催化作用机理的研究,硫化铁矿物催化机理的化学过程可表达如下^[54]:

在煤的催化加工过程中,“电子转移学说”被用来解释无机盐的催化机制。此学说认为,金属阳离子与干酪根大分子接触后嵌入晶格内部,使其表面的电子构型发生变化,并作为电子给予体通过电荷的迁移加速了某些反应过程;在干酪根的热解过程中,无机盐类通过电子诱导效应来影响和改变干酪根分子表面的电荷分布,从而加速某些反应过程。

当某一外来的极性核心接近反应分子时,能改变分子的共价键电子云分布的正常状态,这种由于外来因素而引起电子云分布状态的暂时改变称为“动态诱导效应”,又称为可极化性。当干酪根的某一结构单元附近存在阳离子和阴离子时,由于离子周围所产生的静电场作用,干酪根分子中的极性键(C-H、C-O、C-S 和 C-N 等)发生动态极化,进而产生动态诱导效应。这种动态诱导效应通过键的连接,逐步向极性键相邻的 C-C 键传递,进一步引起 C-C 键的电子云发生变化,增加了 C-C 键的极性,降低了 C-C 键的键能,从而使 C-C 键的断裂容易进行。至于氯化盐类的负催化作用,可以认为氯离子的半径较大,不易接近干酪根大分子。有关这方面的理论证明,还有待于进一步研究探讨^[55]。

近年来,研究者们越来越重视火山活动及深部流体活动在沉积有机质生烃地质过程中的作用,金属元素对生烃的催化作用也日益受到重视。金之钧等^[56]认为,深部流体至少从 3 个方面影响烃类的生成:一是直接以物质形式参加生烃过程,深部流体中的氢与沉积有机质可能发生加氢反应而增加烃的产率;二是热效应,深部流体携带的大量热能有助于提高有机质成熟度,加快有机质生烃过程;三是催化作用,深部流体携带的各种元素可能成为烃源岩生烃的催化剂。实验结果表明:以熔融铁作媒介, CO_2 和 H_2 可以合成烷烃类物质;地下深处的玄武岩、橄榄玄武岩和橄榄岩与实验室条件下的熔融铁类似^[57,58]。

值得注意的是,在煤化作用地质过程中,有机质与无机质之间的反应复杂,经历的地质改造变迁是难以完全模拟的,起到催化剂作用的物质首先可能并不是催化剂本身,而是催化剂的前驱体。催化反应过后,催化剂和其矿物载体、有机载体煤及其他矿物发生着物质交换。所以,严格来说,不能称某些起到催化作用的矿物和无机质为催化剂,只能称之为催化剂的前驱体,或者是其催化反应过后经历地质作用的残余相。

虽然在催化科学中对催化剂的定义是催化剂化学结构在化学反应前后丝毫未变,但实际情况还是发现催化剂和载体发生了相互作用,有时还是强烈的相互作用。所以,如果催化剂本身的性质足够稳定且存在于煤层中的话,寻找到的也可能是催化剂本身。也有可能催化剂和其载体(如粘土矿物)发生了强烈的不可逆转作用,因此研究矿物/金属元素的催化过程和机理是一项极为重要的基础工作。在

沉积岩和煤中寻找具有催化标志的金属元素和矿物,有助于煤层气生成机理和成藏过程的研究^[8]。

迄今为止,还没有放之四海而皆准的沉积有机质生烃催化理论,目前还只能就某个指定的催化反应来阐释其机理。同样组分的催化剂为何可以催化不同目标产物的催化反应?为什么不同组分的催化剂又可以催化同一目标产物的催化反应?催化作用的微观本质究竟是什么?这是需要认真思考、大胆假设和小心求证的最基本和最重要的科学问题之一^[39]。

5 结 论

目前在地质作用过程中发现的催化种类较多,其中催化效率最高的为过渡金属元素。地质条件下的反应要比人工实验过程更为复杂,模拟真实地质过程研究具有很高难度。笔者认为,在模拟煤中有机质的矿物/金属元素催化生气时,不应只是研究某种天然矿物的影响,还应结合具体的地质情况,考虑有机质和无机质之间的相互作用,兼顾矿物与矿物之间的反应,使之尽可能接近于真实的地层条件。以地质学和化学两大学科的理论为基础,综合不同分析手段以及测试表征方法,借鉴化工界研究成果,运用量子学理论与方法,在微观层面上深入研究煤中有机质—无机质作用的态—态(state-state)催化作用、选键催化作用(bond-selective catalysis)和微观反应机理。

尽管国内外近年在生烃(包括煤层气)催化机理方面取得了丰硕研究成果,但尚无统一适用的催化生气综合判识指标以及基于矿物/金属元素催化生气的定量模型。笔者建议,重视煤岩学、煤中矿物学、煤无机/有机地球化学与催化化学的综合研究,探究煤中矿物/金属元素催化生气的实质,寻找催化生气的判识标志,针对具体对象建立定量的催化反应速率模型和催化生气产率数学模型。这一方向的综合研究,将构成煤层气成因研究的重要前缘方向之一,极大地深化对煤层气成藏地质过程和机理的认识。

参考文献 (References):

[1] Mango F D, Hightower J W. The catalytic decomposition of petroleum into natural gas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 5 347-5 350.

[2] Andresen B, Barth T, Irwin H. Yields and carbon isotopic composition of pyrolysis products from artificial maturation processes[J]. *Chemical Geology*, 1993, 106: 103-119.

[3] 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.

[4] Price L C, Schoel M. Constrains on the origins of hydrocarbon gas from compositions of gases at their site of origin[J]. *Nature*, 1995, 378: 368-371.

[5] Elie M, Cathelineau M, Ruck R, et al. Interactions Between Clay Minerals and Kerogen During Confined Pyrolysis: Mineralogical and Chemical Evidences[R]. 209th ACS National Meeting, Division of Geochemistry, Anaheim, CA, 1995: 61.

[6] Ramaswamy G. A field evidence for mineral-catalyzed formation of gas during coal maturation[J]. *Oil and Gas Journal*, 2002, 100 (38): 32-36.

[7] Liu Wenhui, Wang Wanchun. The organic (biogenic) and inorganic (non-biogenic) sources of hydrocarbons—thought on theory of oil and gas formation[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2000, 19(3): 179-186. [刘文汇, 王万春. 烃类的有机(生物)与无机(非生物)来源—油气成因理论思考之二[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(3): 179-186.]

[8] Qin Yong. Advances in overseas geological research on coalbed gas: Origin and reservoir characteristics of coalbed gas[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(3): 289-298. [秦勇. 国外煤层气成因与储层物性研究进展与分析[J]. 地学前缘, 2005, 12(3): 289-298.]

[9] 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.

[10] Medina J C, Butala S J, Bartholomew C H, et al. Iron-catalyzed CO₂ hydrogenation as a mechanism for coalbed gas formation[J]. *Fuel*, 2000, 79: 89-93.

[11] Dembielki J H. Mineral matrix effete during analytical pyrolysis of source rocks[J]. *Association Petroleum Geochemistry Exploration Bulletin*, 1990, 6: 78-105.

[12] Dembielki J H. The effects of the mineral matrix on the determination of kinetic parameters using modified rock eval pyrolysis[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18(4): 531-539.

[13] Gao Xianzhi, Zhang Wanxuan, Zhang Houfu. Study of the influence of minerals on pyrolysis[J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1990, 12(2): 201-205. [高先志, 张万选, 张厚福. 矿物质对热解影响的研究[J]. 石油实验地质, 1990, 12(2): 201-205.]

[14] Cao Huiti, Zhang Yigang, Xu Xiang, et al. A new understanding of hydrocarbon generation mechanism of carbonate rocks[J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1991, 13(3): 223-237. [曹慧缙, 张义纲, 徐翔, 等. 碳酸盐岩生烃机制的新认识[J]. 石油实验地质, 1991, 13(3): 223-237.]

[15] Li Zhong. On the catalysis of clay minerals in the process of oil and gas generation[J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1992, 14(1): 59-63. [李忠. 试论油气生成过程中粘土矿物的催化作用[J]. 石油实验地质, 1992, 14(1): 59-63.]

[16] Zhang Guofang, Wu Deyun, Ma Jinyu. A preliminary compre-

- hensive assessment of hydrocarbon exploration by geochemical technique[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1993, 20(5): 42-52. [张国防, 吴德云, 马金钰. 盐湖相石油的早期生成[J]. 石油勘探与开发, 1993, 20(5): 42-52.]
- [17] Xie Qilai, Zhou Zhongyi, Lu Mingyong. Organic matter enclosed in carbonate minerals—A kind of important hydrocarbon producing matter[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2000, 20(1): 59-62. [解启来, 周中毅, 陆明勇. 碳酸盐矿物结合有机质——一种重要的成烃物[J]. 矿物学报, 2000, 20(1): 59-62.]
- [18] Zhao Guiyu, Li Shuyuan, Liu Luofu. A study on characteristics and kinetics of catalytic degradation from kerogen in carbonate rocks[J]. *Chinese Journal of Geology*, 2005, 40(1): 47-54. [赵桂瑜, 李术元, 刘洛夫. 碳酸盐岩干酪根催化降解生烃过程及动力学研究[J]. 地质科学, 2005, 40(1): 47-54.]
- [19] 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.]
- [20] Hunt J M. Modeling oil generation with time-temperature index graphs based on the Arrhenius equation [J]. *AAPG Bulletin*, 1991, 75:795-807.
- [21] Zhang Jinglian, Zhang Pingzhong. A discussion of pyrite catalysis on the hydrocarbon generation process [J]. *Advances in Earth Science*, 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): 282-286.]
- [22] Lambert J M. Alternative interpretation of coal liquefaction catalysis by pyrite[J]. *Fuel*, 1982, 61:777.
- [23] Weng Sihao, Wu Youqing, Gao Jinsheng, et al. Catalyst in coal hydroliquefaction I. On the transformation and the action mechanism of iron sulphide in hydrogenation[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1990, 18(2):97-100. [翁斯灏, 吴幼青, 高晋生, 等. 煤加氢液化铁催化剂的穆斯保尔谱研究 I 硫化物在加氢反应中的转化及活性机理[J]. 燃料化学学报, 1990, 18(2): 97-100.]
- [24] Weng Sihao, Gao Jinsheng, Wu Youqing, et al. Mossbauer spectroscopic study of iron catalyst in coal hydroliquefaction II. On the transformation and the hydrogenation activity of ferric oxide under various reaction conditions[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1990, 18(2):103-108. [翁斯灏, 高晋生, 吴幼青, 等. 煤加氢液化铁催化剂的穆斯保尔谱研究 II 氧化铁在不同反应条件下的转化及催化活性[J]. 燃料化学学报, 1990b, 18(2): 103-108.]
- [25] 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.]
- [26] Franklin H D, Peters W A, Howard J B, et al. Effect of calcium minerals on the rapid pyrolysis of a bituminous coal[J]. *Industrial Engineering Chemical Process Design & Development*, 1981, 20(4):670-674.
- [27] Zhu Tingyu, Liu Lipeng, Wang Yang, et al. Study on coal mild gasification with CaO catalyst[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2000, 28(1):36-39. [朱廷钰, 刘丽鹏, 王洋, 等. 氧化钙催化煤温和气化研究[J]. 燃料化学学报, 2000, 28(1):36-39.]
- [28] Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(1): 553-555.
- [29] 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):3 851-3 854.
- [30] Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of natural gas[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24: 977-984.
- [31] Xiao Zhihua, Hu Guoyi, Zhong Ningning, et al. Effect of microelement in mineral on hydrocarbon generation of organic matter [J]. *Journal of China University of Petroleum*, 2008, 32(1): 33-36. [肖芝华, 胡国艺, 钟宁宁, 等. 矿物中的微量元素对有机质产气的影响[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2008, 32(1): 33-36.]
- [32] 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.]
- [33] Ning Zhanwu, Wang Weihua, Wen Meijuan, et al. Catalytic effects of transitional metals on the generation of hydrocarbon in organic matter[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2004, 15(3):317-319. [宁占武, 王卫华, 温美娟, 等. 过渡金属对有机质热解生烃过程的影响[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(3):317-319.]
- [34] 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.]
- [35] Disnar J R, Sureau J F. Organic matter in ore genesis: Progress and perspectives [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(1/3): 577-599.
- [36] Parnell J. Metal enrichment in bitumens from Carboniferous-hosted ore[J]. *Chemical Geology*, 1992, 99(1/3):115-124.
- [37] Du Letian. Introduction and analysis of foreign natural gas geoscience studies based on Sokolov's date[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2007, 18(1):1-18. [杜乐天. 天然气地球科学研究成果介绍与分析——以索科洛夫的著作为主线[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(1): 1-18.]
- [38] Chen Guangpo, Xu Guosheng, Wang Tianqi, et al. The relationship between hydrocarbon accumulation and metallization and a discussion on intergrated exploration[J]. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(2): 200-206. [陈广坡, 徐国盛, 王天奇, 等. 论油气成藏与金属成矿的关系及综合勘探[J]. 地学前缘, 2008, 15(2): 200-206.]

- [39] Liao Daiwei. Catalysis Science Introduction[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006;31-34. [廖代伟. 催化科学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006;31-34]
- [40] Fu Jiamo. Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1990. [傅家谟. 煤成烃地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1990.]
- [41] Liu Luofu, Mao Dongfeng, Tuo Jincui. Advance in simulant experimentation of hydrocarbon generation[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 1997, 16(1): 55-57. [刘洛夫, 毛东风, 妥进才, 等. 源岩生烃模拟实验的研究现状[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1997, 16(1): 55-57.]
- [42] Xiong Yongqiang, Geng Ansong, Wang Yunhe. Study on simulant experimentation of hydrocarbon generation in kerogen degradation[J]. *Science in China (Series D)*, 2001, 31(4): 315-320. [熊永强, 耿安松, 王云鹤. 干酪根二次生烃动力学模拟实验研究[J]. 中国科学: D辑, 2001, 31(4): 315-320.]
- [43] Liu Luofu, Li Shuyuan. Advances in the study of the mechanism of hydrocarbon generation from source rocks by catalysis[J]. *Geological Review*, 2000, 46(5): 491-498. [刘洛夫, 李术元. 烃源岩催化生烃机制研究进展[J]. 地质评论, 2000, 46(5): 491-498.]
- [44] Lewan M D. Laboratory simulation of petroleum formation: Hydrous pyrolysis[C] // Enge l M H, Macko S A. Organic Geochemistry: Principles and Applications. New York: Plenum Press, 1993; 419-442.
- [45] Farcasiu M, Smith C, Pradhan V R. Iron compounds and iron catalysts: Activity in reaction relevant to direct coal liquefaction [J]. *Fuel Processing Technology*, 1991, 29: 199-208.
- [46] Ganguly B, Huggins E, Rao K R P, et al. Mossbauer studies of febased ultrafine coal liquefaction catalysts[J]. *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry Prediction*, 1993, 38: 190-193.
- [47] Suzuki T, Yamada H, Wantanebe Y. XRD study of iron exchanged into victorian brown coal[J]. *Energy and Fuels*, 1989, 3: 707-710.
- [48] Rao V U S. An evaluation of particle size measurement techniques for dispersed iron catalysts[J]. *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry Prediction*, 1993, 38: 184-185.
- [49] Ibrahim M M, Seehra M S. Characterization of an iron-based catalysts for direct coal liquefaction[J]. *Energy and Fuels*, 1994, 8: 48-50.
- [50] Sun Linbing, Ni Zhonghai, Zhang Lifang, et al. Advances in iron-based catalysts for direct coal liquefaction[J]. *Coal Technology*, 2002, 21(11): 65-67. [孙林兵, 倪中海, 张丽芳, 等. 煤直接液化铁基催化剂的研究进展[J]. 煤炭技术, 2002, 21(11): 65-67.]
- [51] Zhang Li'an, Zhu Jisheng, Xu Long, et al. Application of surface fractal to characterization of direct coal liquefaction catalysis [J]. *Coal Conversion*, 2000, 23(3): 48-52. [张立安, 朱继升, 徐龙, 等. 分形学在煤直接液化催化剂表征中的应用[J]. 煤炭转化, 2000, 23(3): 48-52.]
- [52] Li Rongsheng, Zhen Kaiji, Wang Guojia, et al. 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.]
- [53] Chai Yongming, An Gaojun, Liu Yunqi, et al. Transition metal sulfides hydrogenation catalysts: Active phase structure and mechanism of the catalytic reaction[J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(2/3): 234-242. [柴永明, 安高军, 柳云骐, 等. 过渡金属硫化物催化剂催化加氢作用机理[J]. 化学进展, 2007, 19(2/3): 234-242.]
- [54] Bai Lugang, Yan Yongjie, Li Tingshen, et al. Catalysis coliquefaction of coal and biomass[J]. *Engineering Chemistry & Metallurgy*, 2000, 21(2): 198-203. [白鲁刚, 颜涌捷, 李庭深, 等. 煤与生物质共液化的催化反应[J]. 化工冶金, 2000, 21(2): 198-203.]
- [55] 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.]
- [56] Jin Zhijun, Yang Lei, Zeng Jianhui, et al. Deep fluid activities and their effects on generation of hydrocarbon in Dongying deoression[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2002, 29(2): 42-44. [金之钧, 杨雷, 曾溅辉, 等. 东营凹陷深部流体活动及其生烃效应初探[J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(2): 42-44.]
- [57] Guo Zhanqian, Yang Xingke. Multi-mechanism of hydrocarbon generation of China's petroliferous basins[J]. *Oil & Gas Geology*, 2000, 21(1): 50-64. [郭占谦, 杨兴科. 中国含油气盆地的多种生烃机制[J]. 石油与天然气地质, 2000, 21(1): 50-64.]
- [58] Guo Zhanqian, Yang Haibo. Chinese continental crust is one with abundant hydrocarbons[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2005, 26(3): 326-330. [郭占谦, 杨海博. 中国陆壳是富烃陆壳[J]. 新疆石油地质, 2005, 26(3): 326-330.]

Catalysis of Mineral/Metal Elements during Coal Bed Gas Generation

WU Yanyan, QIN Yong

(College of Mineral Resources and Geoscience, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: It is traditionally assumed that the Coal Bed Gas (CBG) formation is the effect of thermolysis (cracking) of the bulk coal organic matter by stratum temperature/pressure or animalcule. However, some researchers have debated the validity of that view. The advances in research on CBG catalytic generation are selectively summarized in three aspects; The minerals/metal elements as the gas generation catalyzer; the catalytic simulated experiment and its results token; the catalysis mechanism. Then the research emphases and development direction are discussed. The reaction under geological condition is more complicated than the lab condition. Therefore, during the gas generating simulation process, we should not just study the effect of some natural minerals but also consider the reaction between organic and inorganic and the effect during the different inorganic minerals in the idiographic geological condition, and try best to make the condition close to the actual stratum condition. It is advised that based on geology and chemistry, the results of chemical industry be used to investigate the microcosmic state-state and bond-selective catalysis between organic and inorganic matters. Importance should be attached to the integration of coal petrology, mineralogy in coal, coal organic and inorganic geochemistry, catalytic chemistry to explore the catalysis essential of mineral/metal elements, and to search the catalytic symbol aiming at the idiographic object to set up quantificational catalytic reaction speed and gas productivity math model.

Key words: Coal bed gas origin; Mineral; Metal elements; Catalysis.

《地球科学进展》期刊“IODP 研究”专栏征稿启事

2004年4月,我国以“参与成员”的身份加入 IODP,这对于我国地球科学研究早日整体上进入国际前沿、造就一批勇于承担推动地球科学发展重任的中国科学家来说,是一次难得的机遇。

为了推动我国在 IODP 研究中发挥更大的作用,展示国内学术界参与 ODP 及 IODP 相关研究所取得的科学成果,中国 IODP 办公室与《地球科学进展》达成协议,合作开辟“IODP 研究”专栏,目前已刊出多篇相关论文。

该专栏由中国 IODP 办公室负责组稿,并组织专家审稿,论文通过审稿后将以最快速度在《地球科学进展》上刊载。同时,中国 IODP 办公室为专栏论文支付出版补贴(版面费)。

欢迎国内从事相关研究的广大科研人员踊跃投稿,来稿应具有科学性、创新性,与 ODP/IODP 相关的研究性论文和综述论文均可,请参照《地球科学进展》杂志格式要求撰写。

有关投稿事宜请联系中国 IODP 办公室(<http://www.iodp-china.org>),本启事长期有效。

地 址:上海市四平路 1239 号同济大学海洋地质国家重点实验室 邮政编码:200092

联系人:拓守廷 电话:021-65982198 E-mail: iodp_china@tongji.edu.cn