

影响天然气保存的TSR反应体系模拟实验研究*

岳长涛** 李术元 丁康乐 钟宁宁

(石油大学化工学院, 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要 对 $\text{CH}_4\text{-CaSO}_4$ 反应体系在模拟实验的基础上, 通过分析确定了反应的途径, 进行了热力学和动力学研究, 并对反应机理进行了初步探讨. 结果表明, 该反应在热力学上是可行的, 能够自发进行, 在 550~700 的条件下可以发生, 生成硫化氢、碳酸钙和水, 根据动力学模型计算出的活化能以及根据动力学推算的地质条件下TSR的反应速率, 和前人根据地质实例进行推测的结果基本吻合, 验证了本实验研究的可行性, 从而为研究天然气保存死亡线的确定提供了新的理论依据.

关键词 天然气死亡线 TSR 反应 模拟实验 动力学研究

天然气保存死亡线的确定, 关系到有效烃源岩划分, 直接影响到对天然气资源量的估计和勘探目的层深度下限的判断. 根据干酪根热解动力学和热模拟实验结果, 沉积有机质热降解生气潜力枯竭时其镜质体反射率 R_o 值大于5.0%^[1], 而实际上在勘探实践中一般 $R_o > 3.5\%$ 时就找不到工业规模的气藏, 这说明工业气藏的死亡线不仅与有机质本身的降解生气潜力有关, 还可能与地下深处有机-无机相互作用有关. 碳酸盐岩地层中常伴有硫酸盐岩的沉积, 在一定的温度和压力下, 干酪根降解生成的烃类与硫酸盐岩接触后发生热化学还原反应(Thermochemical Sulfate Reduction, 以下简称TSR), 使烃类消失, 这可能是造成生气死亡线的主要原因之一. 可见, 从化学反

应的角度确定高成熟烃源岩生气死亡线, 对于碳酸盐岩生烃评价具有特殊的意义.

国内外对TSR反应已有一定的研究, 主要用于解释富含 H_2S 气田的成因, 认为深部气体中高 H_2S 含量是由TSR过程产生的^[2~7]. 参与TSR反应的烃类主要包括汽油馏分内的直链、支链烷烃, 环烷烃和单环芳烃, 硫酸盐主要来源于石膏或硬石膏^[8,9]. 在诸多反应物中, 甲烷和固态硫酸钙最难参与反应, 而在针对TSR反应体系的模拟实验中, 国内外的文献报道大多采用液态烃体系, 缺乏气态烃甲烷的实验研究. 根据前人研究的成果, 本文对 $\text{CH}_4\text{-CaSO}_4$ 反应体系在模拟实验的基础上, 通过微库仑、气相色谱、X-射线衍射(XRD)和傅立叶变换红外(FT-IR)等分析技术对实

2003-09-26 收稿, 2004-02-20 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 40172047)和国家重点基础研究规划(批准号: G1999043307)资助项目

** E-mail: yuect@bjpau.edu.cn

验结果进行了验证, 提出了反应发生的途径, 同时进行了热力学计算, 在此基础上进行了动力学研究, 并提出了可能的反应机理。

1 实验

1.1 实验装置

实验装置主要由 200 mL 高压反应釜、气路和取样分析系统组成。反应釜为大连第四仪表厂制造的 FDW-01 型高压釜, 控温精度为 ± 1 , 甲烷的纯度为 99.9%。考虑到反应产生的硫化氢可能会腐蚀釜壁, 生成的残渣和反应产物混合从而污染了反应产物, 因此将无水硫酸钙放置到石英管中。甲烷从高压气瓶中经减压阀减压后进入高压釜, 和硫酸钙进行反应。

1.2 实验条件和分析方法

热模拟反应温度为 550, 600, 650, 670 和 700, 甲烷的初始压力为 6 MPa, 最终压力因温度而异, 一般在 14~16 MPa 范围内。由于低温时反应较难进行, 室温到 400 时对反应釜采取满负荷直接加热的方法, 根据动力学计算模型参数 β 的要求, 400 到最终的反应温度采取程序升温的方法: 400~550, 166 h; 400~600, 120 h; 400~650, 66 h; 400~670, 60 h; 400~700, 50 h。反应前和反应后分别用电子天平对固体反应物和反应后的混合物进行称量, 将质量差换算成反应的摩尔转化率。

针阀减压后收集到的气相产物用微库仑仪和气相色谱仪进行分析, 固体产物用傅立叶变换红外光谱仪和 X-射线衍射仪分析其组成。使用中国江苏江环分析仪器厂 WK-2B 型微库仑仪进行气相中的含硫分析, 炉温入口 500, 炉温出口 850, 汽化室温度 60, 燃气流速 40 mL/min, 氮气流速 160 mL/min, 试样气体流速 30 mL/min。使用美国 HP-6890 气相色谱仪进行气体全分析, 色谱柱由五根填充柱组成, TCD 检测器检测, 检测器温度为 200。X-射线衍射实验采用日本岛津 SHIMADZU 型 X-射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 物相测定的扫描范围 20~100°, 扫描速度 4°/min。FT-IR 测试采用美国 Nicolet 公司 MAGNA-IR560E. S. P 型傅立叶变换红

外光谱仪, 波数范围 4000~400 cm^{-1} , 扫描次数 32, 分辨率 4 cm^{-1} 。

2 结果和讨论

2.1 定性实验验证

通过微库仑法对气体产物进行了含硫分析。结果表明, 反应过程中有硫化氢产生。气相色谱法分析表明, 反应后的气体包括 CH_4 , C_2H_6 , H_2 , CO_2 和 CO 等。不同温度时反应气体产物组成如表 1 所示。

少量的乙烷生成可能是反应过程中甲烷脱氢变成甲基自由基, 自由基聚合生成乙烷; 氢气可能是硫化氢和高压釜壁发生反应生成, 或由甲烷的分解生成; CO_2 和 CO 可能是反应过程中生成并残留的气体。同时, 随着反应温度的升高, C_2H_6 , H_2 , CO_2 , CO 和 H_2S 的含量逐渐增加, 反应消耗的甲烷的量也逐渐增加, 因此甲烷的含量逐渐减少。

表 1 不同温度时 CH_4 - CaSO_4 反应体系气体产物组成 (体积含量, %)

温度/	H_2	CO_2	CO	CH_4	C_2H_6	H_2S
550	2.496	0.861	0.614	95.982	0.006	0.0414
600	5.578	1.110	0.836	92.165	0.155	0.1558
650	6.316	1.222	0.891	91.176	0.310	0.2649
670	7.137	1.470	0.982	89.630	0.444	0.3375
700	8.393	1.685	1.169	87.759	0.512	0.4822

通过 X-射线衍射对 650 时的固体产物进行了表征, 发现没有硫的生成。固体产物的 FT-IR 图谱见图 1, 碳酸钙和硫酸钙的标准图谱见图 2 和 3。在碳酸

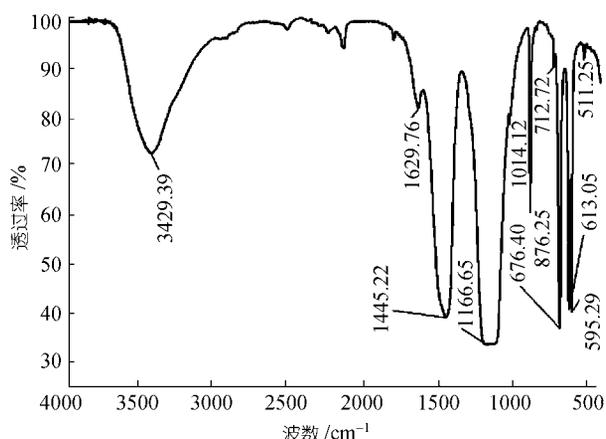


图 1 CH_4 - CaSO_4 反应体系中固体产物的 FT-IR 图谱

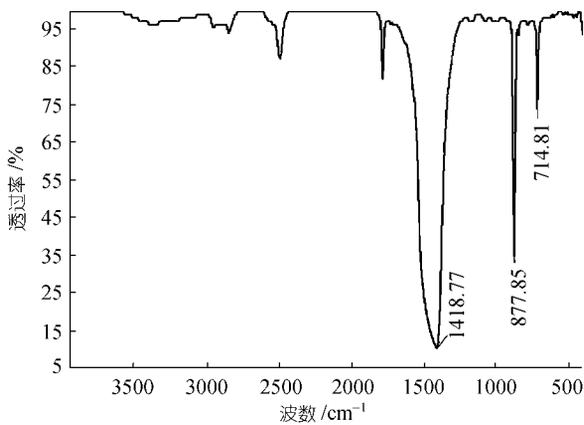


图 2 碳酸钙的标准 FT-IR 谱图

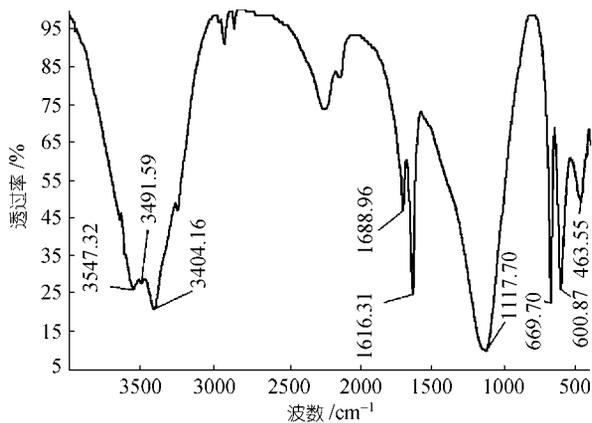
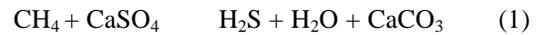


图 3 硫酸钙的标准 FT-IR 谱图

钙的标准谱图中, 1418.77, 877.85 和 714.85 cm^{-1} 峰分别是碳酸根离子的伸缩振动和弯曲振动, 其中 1418.77 cm^{-1} 峰是碳酸盐矿物的特征频率. 在硫酸钙的标准谱图中, 3547.32 cm^{-1} 峰(三峰)和 1688.96 cm^{-1} 峰(双峰)分别是水的伸缩振动和弯曲振动, 1117.70 cm^{-1} 峰是硫酸根离子的伸缩振动, 463.55, 669.70 和 600.87 cm^{-1} 是硫酸根离子的弯曲振动^[10]. 上述的特征频率在反应后的固体产物的 FT-IR 谱图中都有所体现, 但是略有偏差, 这是由于标准谱图测定时所采用的分辨率为 8 cm^{-1} , 而对固体产物的分析所采用的分辨率为 4 cm^{-1} .

综上所述, $\text{CH}_4\text{-CaSO}_4$ 反应体系中热化学硫酸盐还原反应已经发生, 同时由于实验中采用的是无水硫酸钙, FT-IR 谱图中有水的伸缩振动和弯曲振动频率峰. 这也证明了反应体系中有水的生成. 根据以上

结果, 反应发生的主要途径为



这样, 从模拟实验的角度验证了 $\text{CH}_4\text{-CaSO}_4$ 热化学还原反应的发生, 为热力学和动力学研究提供了基础.

2.2 热力学计算

研究自然界中的化学反应, 需要考察其热力学可行性, 即确定化学反应进行的方向, 本文对反应(1)的热力学问题进行了讨论. 反应涉及到的热力学数据如表 2 所示.

表 2 $\text{CH}_4\text{-CaSO}_4$ 反应体系中各物种的热力学数据^{a)}

物种	$\Delta_f H_m^\circ$	$\Delta_f G_m^\circ$	S_m°	$C_{p,m}^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		
	/kJ · mol ⁻¹	/kJ · mol ⁻¹	/J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.81	-50.72	188.0	14.15	74.496	-17.99
$\text{CaSO}_4(\text{s})$	-1434.11	-1321.85	106.69	70.207	98.7	0.01
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1206.80	-1128.80	92.9	4.3564	358.00	-300
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-20.6	-33.6	205.8	26.71	23.87	-5.063
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.83	-237.13	69.91	29.16	14.49	-2.022

a) $C_{p,m} = a + bT + cT^2$. 表中数据引自文献^[11]

根据表 2 给出的相关数据, 本文计算了在不同温度下, $\text{CH}_4\text{-CaSO}_4$ 反应体系的 Gibbs 自由能的变化情况, 如表 3 所示.

表 3 $\text{CH}_4\text{-CaSO}_4$ 反应体系的 Gibbs 自由能的变化数据

温度/K	298.15	523.15	573.15	623.15	673.15
$\Delta_r G_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-26.96	-45.277	-49.588	-53.934	-58.288
温度/K	723.15	773.15	823.15	873.15	923.15
$\Delta_r G_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-62.622	-66.905	-71.106	-5.195	-79.138

由表 3 中的变化结果可以看出, $\text{CH}_4\text{-CaSO}_4$ 反应体系的 Gibbs 自由能小于零, 说明该反应在热力学上是可行的, 能够自发进行. 温度对自由能的变化有影响, 随着温度的升高, 反应的自由能 $\Delta_r G$ 的绝对值增大, 即从热力学的角度看, 升高温度对反应是有利的.

2.3 动力学模型建立与计算

将 $\text{CH}_4\text{-CaSO}_4$ 反应视为 n 级反应, n 级反应的动力学方程可写为

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{-E/RT} (1-x)^n, \quad (2)$$

其中, x 为反应的转化率, T 为反应温度, E 为反应的活化能, A 为频率因子, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 将程序升温速率 $\beta = \frac{dT}{dt}$ 代入上式并整理得:

$$\ln \left[\frac{dx}{dT} \frac{\beta}{(1-x)^n} \right] = \ln A - \frac{E}{RT}. \quad (3)$$

在式(3)中, 设定不同的 n 值, 以 $\ln \left[\frac{dx}{dT} \frac{\beta}{(1-x)^n} \right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 进行线性回归, 回归过程的相关系数最接近 1 时对应的 n 值, 即为要求的反应级数.

在动力学的实验中, 程序升温结束后, 根据反应前后的重量差求得反应的摩尔转化率分别是: 1.45%, 2.55%, 3.7%, 6.42% 和 10.99%, 温度和转化率的关系见图 4.

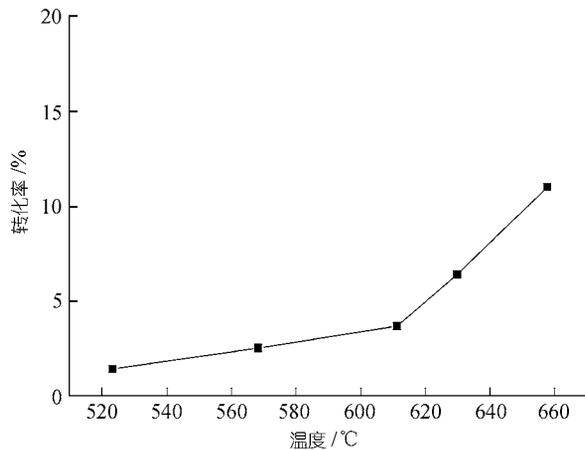


图 4 $\text{CH}_4\text{-CaSO}_4$ 反应体系的温度和转化率的关系

在 0~1 之间选取不同的 n 值, $\ln \left[\frac{dx}{dT} \frac{\beta}{(1-x)^n} \right]$ 对

$\frac{1}{T}$ 线性回归的系数见表 4. 当 $n = 0$ 时线性回归系数最接近于 1, 因此反应级数为 0, 即反应速率与甲烷的压力和硫酸钙的质量无关. 同时, 利用实验对反应级数进行了进一步的验证. 在相同硫酸钙重量的条件下改变甲烷压力, 或者在相同甲烷压力的情况下改变硫酸钙质量, 结果发现反应的转化率几乎没有变化, 这样通过实验同样验证了反应级数为 0. 由此可见, 反应速率只是温度的函数.

表 4 不同 n 值对应的线性回归系数

反应级数	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
回归系数	0.9825	0.9820	0.9814	0.9808	0.9803	0.9797

利用零级反应动力学模型处理恒速升温条件下的热模拟实验数据, 求得反应过程的动力学参数. 所采用的动力学模型如下^[12]:

$$\ln \left[\frac{x\beta}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{(E + 2RT)} - \frac{E}{RT}, \quad (4)$$

在式(4)中, 以 $\ln \left[\frac{x\beta}{T^2} \right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 进行线性迭代回归, 回归的关系曲线见图 5, 回归系数为 0.996. 由线性回归所得的直线的斜率及截距可以分别求出活化能 E 及频率因子 A , 其结果为 $E = 152.919 \text{ kJ/mol}$, $A = 1.162 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$.

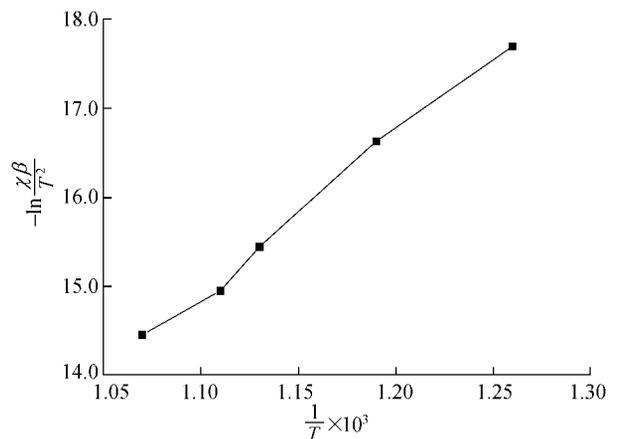


图 5 $\text{CH}_4\text{-CaSO}_4$ 反应 $-\ln \left[\frac{x\beta}{T^2} \right] \sim \frac{1}{T}$ 关系

根据 $\frac{dx}{dt} = k$ 和 $k = A \exp(-E/RT)$, 求出不同温度下的速率常数 (k 值) 和反应半衰期所需要的时间, 结果见表 5. 由表 5 可知, 200 时硫酸钙的半衰期为

表 5 不同温度下速率常数和反应半衰期所需要的时间

温度/K	速率常数/ s^{-1}	时间/a
323.15	3.12×10^{-21}	9.90×10^{13}
373.15	1.52×10^{-18}	4.82×10^{10}
423.15	4.50×10^{-15}	1.42×10^8
473.15	4.55×10^{-13}	1.44×10^6

1.44×10^6 a. 因此, 在实际地质温度下, CH_4 - CaSO_4 反应是一个非常缓慢的过程.

2.4 反应机理初探

在 CH_4 - CaSO_4 反应体系中, 对于反应式(1), 可能包括的反应步骤有:



根据实验结果, 模拟实验温度低于 400 时, 气体产物中没有检测到硫化氢, 固体产物中也没有检测到碳酸钙. 当温度升高到 550~700 时, 反应可以发生, 有硫化氢的产生, 同时伴有碳酸钙和水的生成, 反应的转化率随着温度的上升逐渐升高, 但是总体上转化率不高. 这些现象表明, 当温度比较低时, 由于 CaSO_4 的稳定性很难分解生成 SO_4^{2-} , 反应很难发生, 或者即使反应发生, 但由于受检测手段的限制, 也很难对反应进行的程度进行计量, 此时反应的速率受步骤(5)的控制; 当温度足够高时, 有一定量的 SO_4^{2-} 生成, SO_4^{2-} 和甲烷发生氧化还原反应, CH_4 被氧化生成 CO_2 , SO_4^{2-} 被还原生成 H_2S , 这在前面的实验结果得到了验证. 但是, 由于 CH_4 的稳定性, 即使有硫化氢的生成, 反应的转化率并不是很高, 此时反应的速率受步骤(6)的控制; 步骤(5)中生成的 Ca^{2+} 和步骤(6)中生成的 CO_2 和 OH^- 结合生成 CaCO_3 , 这一步反应在常温下也能发生, 因此步骤(7)不会成为速率控制步骤.

2.5 讨论

据报道, 在地质条件下, TSR 的反应温度集中在 100~200 这个区间^[4,6,13~15]. 但是, 在实验模拟工作中, 因为具有正四面体结构的硫酸根中 S-O 键难于被破坏(硫酸钙的分解温度高达 1000 以上), 甲烷的正四面体结构使其比其他烃类具有高的热稳定性, 这些因素导致这个反应具有较高的活化能. 模拟实验温度较低时还不足以使硫酸盐和甲烷产生明显的化学反应, 反应速度很慢, 因此在较短的时间内检测不到相应的反应产物. 根据温度与时间可以互相补偿的原则, 当实验温度达到 550~700 时, 有明显的硫化氢产生, 并且伴有碳酸钙和水的生成. 根据以往烃

源岩的生烃模拟实验, 在与本实验相似的高压釜体系中, 在 550~700 的温度条件下, 烃源岩的有机质成熟度 R_o 值可达到 2.5%~3.5%, 已经达到气态烃的最大累计产率阶段, 与此相对应的地质温度大约为 180~200^[16], 这证明了在地质条件下 CH_4 - CaSO_4 反应是可以进行的.

许多研究确认或估计 TSR 反应的活化能是 140~208 kJ/mol, 这是由于 TSR 反应涉及到不同的气态烃和硫酸盐的混合物, 因此活化能的范围比较宽, 根据本文的动力学研究计算出的 CH_4 - CaSO_4 反应体系的活化能为 152.919 kJ/mol. 在地质条件下对 TSR 反应的动力学研究还不够充分, Trudinger^[15], Goldhaber^[17] 和 Bildstein 等^[18] 研究证实, TSR 可以在高于 175 的条件下进行, 在 250 左右可以测得在地质条件下有效进行 TSR 的反应速率. Goldhaber 等^[17] 指出, 实际自然条件下酸性气藏的形成需要几百万年的时间, 因此 TSR 是一个非常缓慢的过程. 在本文 CH_4 - CaSO_4 反应体系的研究中, 根据动力学研究的结果, 200 时硫酸钙的半衰期为 1.44×10^6 a, 和 Goldhaber 等^[17] 的结论比较接近. 由于本文的研究和前人的研究比较吻合, 从而验证了本实验研究的可行性.

3 结论

(1) 本文的模拟实验工作表明, 甲烷和固态硫酸钙可以发生反应, 能够产生高浓度的硫化氢气体, 生成碳酸钙, 同时有一定量的水生成, 这对于前人的研究是个补充和完善.

(2) CH_4 - CaSO_4 反应的 Gibbs 自由能的变化小于零, 在热力学上是可行的, 能够自发进行, 而且升高温度对反应有利. 根据动力学模型计算出的活化能为 152.919 kJ/mol; 根据动力学结果推算, 在 200 条件下, 硫酸钙的半衰期为 1.44×10^6 a.

(3) 根据 CH_4 - CaSO_4 反应体系的模拟实验结果, 该反应属于高温反应, 当实验温度达到 550~700 时, 反应明显发生, 与此相对应的地质温度大约为 180~200, 这证明了该反应主要发生在深埋地质体中, 影响天然气保存的下限.

(4) 以上结果表明, 本实验研究为确定天然气死亡线提供了理论依据, 为研究 TSR 反应对天然气消

耗的估计及其与天然气源岩评价的关系提供了良好的基础, 并对于指导碳酸盐岩天然气的勘探开发工作具有重要的理论和实际意义。

参 考 文 献

- 1 钟宁宁, 秦 勇, 著. 碳酸盐岩有机岩石学. 北京: 科学出版社, 1995. 168~183
- 2 Machal H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings — old and new insights. *Sedimentary Geology*, 2001, 40: 143~175[DOI]
- 3 Machel H G, Krouse H R, Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry*, 1995, 10: 373~389[DOI]
- 4 Worden R H, Smalley P C. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Chemical Geology*, 1996, 133: 157~171[DOI]
- 5 Heydari E. The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H₂S accumulation, Upper Jurassic Smackover Formation, Black Creek Field, Mississippi. *American Association Petroleum Geology Bulletin*, 1997, 81: 26~45
- 6 Machel H G. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C: discussion. *American Association Petroleum Geology Bulletin*, 1998, 82: 1870~1873
- 7 王一刚, 窦立荣, 文应初, 等. 四川盆地东北部三叠系飞仙关组高含硫气藏H₂S成因研究. *地球化学*, 2002, 6: 517~524
- 8 Krouse H R, Viau C A, Eliuk L S. Chemical and isotopic evidence of thermo chemical sulfate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, 1988, 333: 415~419[DOI]
- 9 Anzano B K, Fowler M G, Machal H G. The influence of thermochemical sulfate reduction on hydrocarbon compisiton in Nisku reservoir, Brazeau River area, Alberta, Canada. *Organic Geochemistry*, 1997, 27: 507~521[DOI]
- 10 闻 轲, 梁婉雪, 章正刚, 等. 矿物红外光谱学. 重庆: 重庆大学出版社, 1989. 55~65
- 11 J A 迪安. 兰氏化学手册. 北京: 科学出版社, 1991. 9-1~9-67
- 12 季术元著. 化学动力学在盆地模拟生烃评价中的应用. 东营: 石油大学出版社, 2000. 89~90
- 13 Machel H G. Saddle dolomite as a by-product of chemical compaction and thermochemical sulfate reduction. *Geology*, 1987, 15: 936~940[DOI]
- 14 Claypool G E, Mancini E A. Geochemical relationships of petroleum in Mesozoic reservoirs to carbonate source rocks of Jurassic Smackover Formation, southwestern Alabama. *American Association Petroleum Geology Bulletin*, 1989, 73: 904~924
- 15 Tridinger P A, Chambers L A, Smith J W. Low temperature sulfate reduction: biological versus abiological. *Canadian Journal Earth Science*, 1985, 22: 1910~1918
- 16 程克明, 王铁冠, 钟宁宁, 著. 烃源岩地球化学. 北京: 科学出版社, 1996. 203~233
- 17 Goldhaber M B, Orr W L. Kinetic controls on thermochemical sulfate reduction as a source of sedimentary H₂S. In: Vairavamurthy M A, Schoonen M A A, eds. *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*. American Chemical Society Symposium Series, 1995, 612: 412~425
- 18 Bildstein O, Worden R H, Brosse E. Assessment of anhydrite dissolution as the rate-limiting step during thermochemical sulfate reduction. *Chemical Geology*, 2001, 176: 173~189[DOI]