

TSR 促进原油裂解成气: 模拟实验证据

张水昌*, 帅燕华, 朱光有

中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

* E-mail: sczhang@petrochina.com.cn

收稿日期: 2007-04-27; 接受日期: 2007-09-25

国家自然科学基金项目(批准号:40602016)和中国石油科技风险创新研究项目资助

摘要 TSR 是碳酸岩盐储层中广泛存在的硫酸盐与烃类的一种相互作用. 由于作用过程会产生大量有毒的酸性气体而受到人们的严重关注. 运用黄金管封闭体系, 详细模拟了在不同温度、不同时间条件下, 不同矿物与烃类流体之间的相互作用. 实验结果表明, 能够启动 TSR 反应的矿物主要是 $MgSO_4$, 向系统内加入一定量的 $NaCl$, 会促使 TSR 的发生, 使 H_2S 的产量显著增加; TSR 作用所生成的一定含量的 H_2S 是原油发生持续氧化降解的重要诱因. 在有 TSR 反应的实验组, 裂解生气量是没有 TSR 实验组的 2 倍, 甲烷的生成量甚至可达 3 倍, 湿气的碳同位素组成变重, 说明 TSR 作用过程对原油氧化降解成气具有明显的促进作用, 结果导致烃类气体的生成时间提前, 干燥系数增大. 此一过程的研究对于了解 TSR 的作用机制和海相地层中天然气的生成机理具有重要的科学意义.

关键词

硫酸盐热化学还原作用
(TSR)
原油
天然气
 H_2S

TSR(硫酸盐热化学还原反应, Thermochemical Sulfate Reduction)是在热动力条件驱动下烃类与硫酸盐岩之间发生的化学反应, 是指烃类在高温条件下将硫酸盐还原生成 H_2S , CO_2 等酸性气体的过程 [1,2]. H_2S 是一类剧毒危害性气体, 在空气中含量达到 0.0117 %即可致人死亡; 同时它的化学活性极大, 对开发运输储藏器具具有极强的腐蚀作用 [3]. 因此, 研究 TSR 反应不但对认识地壳热液流体的地球化学行为及元素 C, S 的循环具有重要的科学意义, 同时对预测 H_2S 分布、指导油气勘探开发具有重要的现实意义.

迄今为止, TSR 主要出现在碳酸盐岩储层的气藏中 [4-6]. 因此, 许多学者围绕 TSR 对天然气作用机制及证据等方面开展了大量的研究 [5-12].

原油作为碳酸盐岩储层广泛存在的一类混合烃类, 受硫酸盐热化学还原作用发生裂解应该是普遍的. 因为一般发生 TSR 作用的地区均分布在碳酸盐岩

沉积区. 在这类地区烃源岩有机质类型以 I 或 II 型为主 [13], 它们在成熟之初以生油为主, 然后原油继续裂解为气. 如四川盆地石炭系气藏群、飞仙关组气藏群、威远和磨溪气田等海相碳酸盐岩大中型气田均属于原油裂解气 [14]; 美国 Mississippi, Alabama 和东墨西哥湾的 Florida 地区也具典型的原油裂解气分布 [15]. 因此, 原油与热硫酸盐相互作用发生氧化裂解, 直至最后转变为气藏, 气藏中烃类气再持续被氧化(TSR), 在大多数地区应该是连续进行的. 前期的研究表明, 对于轻馏分组分, 烃类碳数越高越容易被硫酸盐氧化裂解 [6,16], 这暗示着原油发生 TSR 作用所需要的条件, 特别是温度条件相对天然气应该更低, 原油比天然气更容易为热硫酸盐氧化降解. Zhang 等 [17] 最近采用模拟实验方法研究了不同性质原油与 TSR 反应程度的关系, 结果发现原油含硫量越高越容易启动热硫酸盐还原反应. 但文中没有讨论氧化过程对天然

气组成的影响。事实上,原油最初所发生的热硫酸盐还原作用可能是促使天然气进一步被硫酸盐氧化的关键因素之一。一直以来,低价态或中间价态硫的存在被认为是TSR反应发生的诱因,而这些物质除了可来自干酪根中的低含量硫之外,是否更可能来自于比较容易发生反应的原油TSR过程?这个过程使体系介质环境发生了改变,促使天然气进一步被氧化?因此,开展原油TSR模拟实验研究对于深入探索碳酸盐岩地区原油的命运、所成天然气的特征,直至TSR机制研究都具有极为重要的作用。

这里报道的是多种类型的矿物在封闭黄金管体系中与原油相互作用的结果,目的是了解不同性质的热液在原油氧化降解中的作用,以及在 TSR 作用下天然气生成量和组成的变化。

1 实验

实验采用黄金管封闭体系,每个金管内分别加 8 mg 海相原油(塔里木盆地 LN58 井, 4335.5~4337.5 m, 原油比重 0.7565, 含硫量未检出), 各种矿物水溶液 120 μL , 水溶液的摩尔浓度均为 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 1)。其中 CaSO_4 溶解度极低, 室温下不溶于水, 按比例以粉末状直接加入金管, 然后加入 120 μL 的水。为对比起见, 用原油、原油+水做本底实验。

装入样品的黄金管, 在氩气环境中焊封, 然后置黄金管于高压釜内, 各个高压釜之间相互连通, 并通过外界流体增压装置向高压釜施加压力, 压力为 500 bar。把高压釜先放置在炉腔之外, 待炉腔升温至设定温度并恒定之后, 将高压釜分别放置炉腔内, 然后恒温 48, 96, 192 h。待到达预定时间, 将高压釜取出并淬火。炉温上下浮动误差在 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 压力误差为 1 MPa。热解温度采用 350 $^{\circ}\text{C}$ 。

热解完成之后, 气体成分分析采用 Agilent 公司生产的 6890N 型气相色谱仪, 由外标法进行定量; Poraplot Q 型色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 氦气作载气。炉温升温程序: 初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 2 min, 以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 180 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 15 min, 分析误差在 1%范围内。

2 结果和讨论

原油裂解所生成的天然气数量和组成特征与热液性质(类型)密切相关(表 1)。由于实验所用的原油

样品本身几乎不含硫, 这从本底实验气态产物不含 H_2S 也可以得到证实, 所以, 实验组中气态 H_2S 主要来自硫酸根离子的还原, 即 TSR 反应过程。从表 1 看出, 能够启动 TSR 反应的热液实验组主要包括 MgSO_4 及一定含量的 NaCl 。从实验结果来看, 盐度是促进 TSR 发生的一个重要因素: 在 MgSO_4 启动的 TSR 与原油的反应中, 向系统内加入 NaCl , H_2S 的产量比未加盐类的结果高出 5~6 倍(表 1); 但是盐度不同的 3 组实验之间, H_2S 的产量却没有明显变化。对这个现象我们初步分析认为一定的盐度促进了 MgSO_4 的水解, 从而改善了体系的环境介质条件, 更有利于 TSR 反应的发生。这有别于前人认为的由于矿化度增加, 导致烃类分子溶解度降低, 从而会相应降低 TSR 反应进程^[4]。

表 1 海相原油在不同热液介质中氧化裂解气体产量和组成

热液类型	热解时间 /h	C_1 / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	C_{2-5} / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	H_2S / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	CO_2 / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$
H_2O	48	14.07	29.42	0.00	6.47
	96	14.77	34.44	0.00	2.46
	192	23.71	41.16	0.00	3.28
0.2 molNaCl	48	9.55	10.69	0.00	2.79
	96	16.61	43.03	0.00	4.09
	192	26.03	60.01	0.00	4.92
CaSO_4	48	12.24	10.83	0.17	9.07
	96	21.75	33.88	0.28	8.43
	192	27.04	65.52	1.38	10.80
MgSO_4	48	34.56	16.43	4.94	0.92
	96	40.05	41.60	6.73	1.13
	192	58.15	89.37	7.91	0.00
MgSO_4+ 0.2 mmolNaCl	48	43.50	37.41	24.95	0.34
	96	44.73	53.23	32.59	1.01
	192	51.44	78.41	35.80	0.77
MgSO_4+ 0.3 mmolNaCl	48	38.28	28.07	24.83	0.57
	96	44.14	43.29	33.89	0.95
	192	55.29	74.46	47.10	5.90
MgSO_4+ 0.4 mmolNaCl	48	36.91	32.48	23.61	1.12
	96	42.09	45.95	38.03	2.23
	192	75.18	89.74	45.97	16.36

发生 TSR 反应的热液实验组能更有效地促进原油的氧化降解及气态产物的生成, 总气体生成量明显高于没有发生 TSR 的实验组(表 1)。如烃类气体(C_{1-5})数量, 在 350 $^{\circ}\text{C}$ 温度下加热 48 h, 无 TSR 反应组(仅仅加水)生成的烃气量最高达 43.5 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (原油), 而有 TSR 反应的烃气最高可达 80.9 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (原油),

后者约为前者的 2 倍; 当热解时间为 192 h 时, 无 TSR 和有 TSR 反应组的最大烃气量分别为 86 mL · g⁻¹ 原油和 165 mL · g⁻¹(原油), 同样为 2 倍的差距(表 1, 图 1(a)). 从甲烷生成数量来看, 有 TSR 作用的实验组甚至是无 TSR 作用的 3 倍(表 1, 图 1(b)).

因此, TSR 作用促进烃类气体的生成, 在很大程度上表现在甲烷产量的成倍生成上. 从图 2(a)也可以看出, 随着 H₂S 生成量的快速增加, 甲烷量也随之增加, 但是, C₂₋₅ 湿气组分却有些波动. 这主要因为部分湿气成分在 TSR 作用过程中被氧化, 氧化的结果是在导致甲烷生成的同时, 湿气成分也在不同程度地降低. 从图 2(b)可见, TSR 反应发生的实验组与未发生该反应的实验组比较, 对应于相同量的湿气组分, 甲烷的生成量明显要高, 这就导致 TSR 作用所生

成的烃类组分的干燥程度会显著加大.

湿气组分在 TSR 过程中被氧化的现象从正丁烷和异丁烷的产量与其稳定同位素之间的关系图上可明显看出. 发生 TSR 反应的实验组, 相同产率条件下, 正(异)丁烷的稳定同位素偏重约 2‰~5‰. 导致碳同位素变重的原因主要有两方面, 一是由于同位素分馏效应自身的影响. 气态烃形成过程中, 同位素分馏效应随着原油裂解程度的增加会逐渐变小, 而 TSR 反应可明显提高原油裂解成气的速率, 导致所生成产物的同位素变重. 表现出气态产物的产率与同位素的同步变化. 二是 TSR 降解过程同时存在对丁烷及碳数更高的湿气组分的氧化降解作用, 这个过程优先消耗轻碳同位素的丁烷, 导致残余部分的碳同

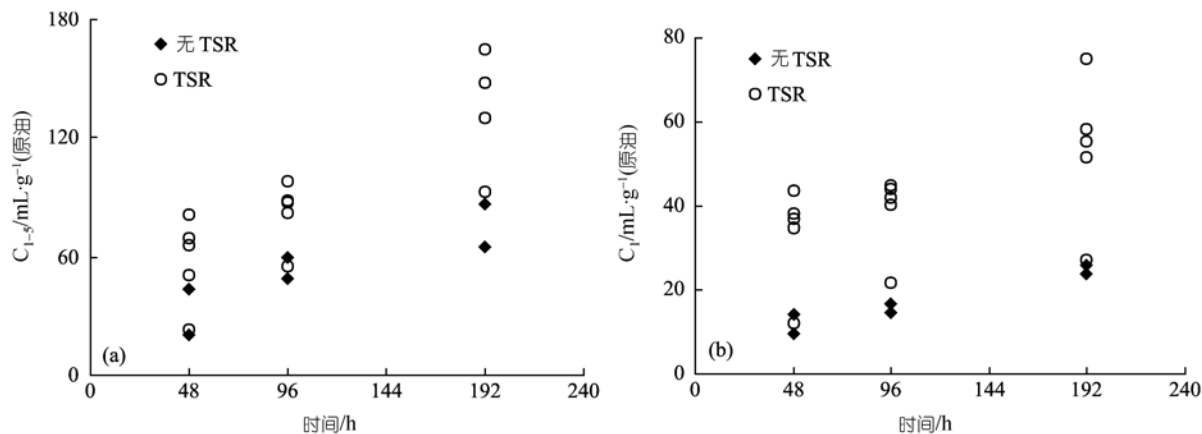


图 1 在有/无 TSR 作用下不同反应时间烃类气体的产量
(a) C₁₋₅; (b) C₁

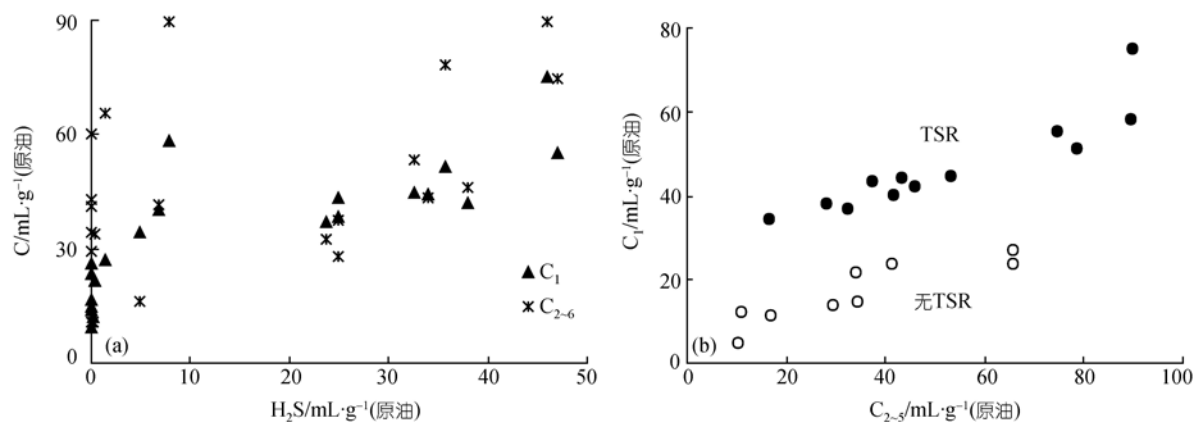


图 2 气态产物中不同组分之间产量对比关系图
(a) H₂S 和 C₁ 及 C₂₋₅; (b) C₁ 和 C₂₋₅

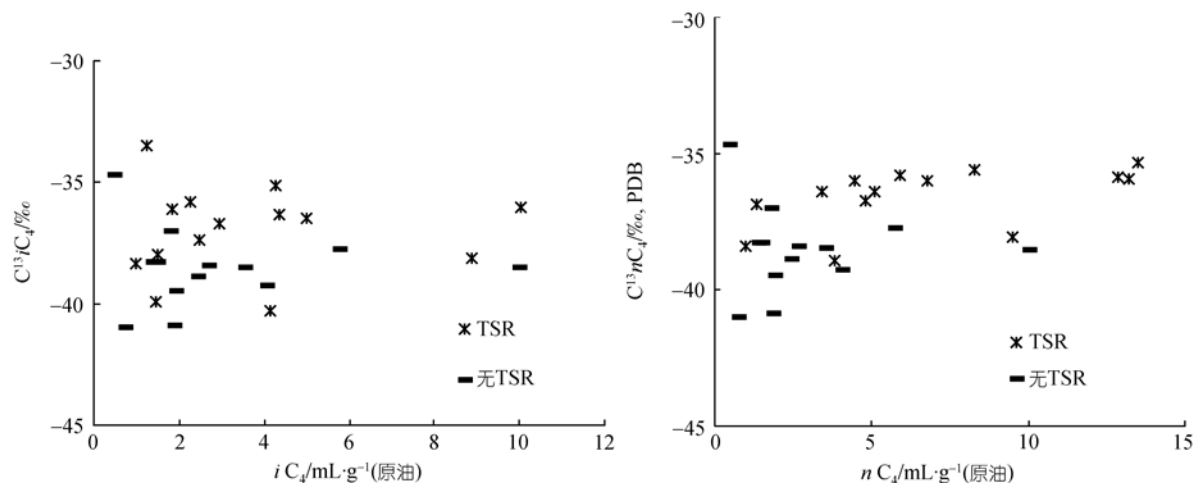


图3 正、异丁烷产量与稳定同位素之间关系

位素变重. 从图3可见, 对于相同产量的正丁烷和异丁烷, TSR反应实验组对应的气态烃的同位素明显较重. 这说明TSR对正(异)丁烷氧化降解作用确实存在. 而对于甲、乙、丙烷来说, 在所采用的实验条件下, 氧化降解作用不明显, 不足以改变原油降解生成这些小分子气态烃的特征. 这种现象同时也说明, TSR作用优先促进大分子烃类的降解.

因此, 烃类气体在TSR反应组生成量的增加主要原因在于TSR过程加速了原油的裂解, 促使天然气大量提前形成. 这与秦艳等^[18]在干酪根热模拟实验中发现加硫能够使湿气或轻烃生烃高峰提前一样. 尽管TSR作用同时也在消耗已形成的天然气, 但是由于TSR作用更容易与高分子烃类起反应^[6,16], 在有原油或液态烃类分子存在的前提下, 天然气等小分

子烃类被氧化的速度相对较低. 这导致实验控制的范围内, 烃类气体被热硫酸盐氧化的数量低于原油裂解增加数量, 致使总产量明显增加.

3 结论

热解模拟实验结果表明, TSR作用明显促进了原油的氧化裂解, 导致甲烷生成量的增加和气体干燥系数的增大, 并且天然气生成过程明显提前. 改善体系的盐度可以促进TSR的发生, H₂S生成量有明显提高. 因此, 对于主要由I, II型有机质构成的海相沉积体系来讲, 矿物的催化对原油的稳定性及原油裂解气的生成起着非常关键的作用, 尤其是诱导TSR发生的一些硫酸盐矿物, 如MgSO₄, 在原油裂解成气过程中扮演了十分重要的角色.

致谢 中国科学院广州地球化学研究所刘金钟博士为模拟实验的完成提供了便利条件; 三位审稿专家提出了非常有益的意见和建议, 在此一并致谢.

参考文献

- 1 Orr W L. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation-Study of the Big Horn Basin Paleozoic oils. AAPG Bull, 1974, 58(11): 2295—2318
- 2 Orr W L. Geologic and Geochemical Controls on the Distribution of Hydrogen Sulfide in Natural Gas. In: Campos R, Goni J, eds. Advances in Organic Geochemistry 1975. Oxford: Pergamon Press, 1978. 571—597
- 3 戴金星, 陈践发, 钟宁宁, 等. 中国大气田及其气源. 北京: 科学出版社, 2003
- 4 Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights. Sediment Geol, 2001,

- 140: 143—175[DOI]
- 5 Cai C F, Warden R H, Bottrell S H, et al. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols(mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China. *Chem Geol*, 2003, 202: 39—57[DOI]
 - 6 Pan C C, Yu L P, Liu J Z, Fu J M. Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 246: 70—89[DOI]
 - 7 Orr W L. Rate and mechanism of non-microbial sulfate reduction. 95th Annual Geological Society of America Meeting Abstracts. New Orleans, October, Paper, 1982. 213, 580
 - 8 Zhang S C, Zhu G Y, Liang Y B. Geochemical characteristics of the Zhaolanzhuang sour gas accumulation and thermochemical sulfate reduction in the Jixian Sag of Bohai Bay Basin. *Org Geochem*, 2005, 36 (12): 1717—1730
 - 9 Kiyosu Y, Krouse H R. The role of organic acid in the abiogenic reduction of sulfate and the sulfur isotope effect. *Geochem J*, 1990, 24: 21—27
 - 10 Kiyosu Y, Krouse H R. Thermochemical reduction and sulfur isotopic behavior of sulfate by acetic acid in the presence of native sulfur. *Geochem J*, 1993, 27: 49—57
 - 11 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 612. Am Chem Soc, 1995. 412—425
 - 12 岳长涛, 李术元, 丁康乐, 等. 影响天然气保存的 TSR 反应体系模拟实验研究. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2005, 35(1): 48—53
 - 13 Hunt J M. *Petroleum Geochemistry and Geology*. San Francisco: Freeman W H and Company, 1979
 - 14 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 川东北飞仙关组高含 H₂S 天然气 TSR 成因的同位素证据. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2005, 35(11): 1037—1046
 - 15 Claypool G E, Mancini E A. Geochemical relationships of petroleum in Mesozoic reservoirs to carbonate source rocks of Jurassic Smackover Formation, southwestern Alabama. *Am Assoc Petrol Geol Bull*, 1989, 73: 904—924
 - 16 Seewald J S. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. *Nature*, 2003, 426: 327—333[DOI]
 - 17 Zhang T, Ellis G S, Wang K S, et al. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction. *Org Geochem*, 2007, doi: 10.1016/j.orggeochem.2007.02.004
 - 18 秦艳, 彭平安, 于赤灵, 等. 硫在干酪根裂解生烃中的作用. *科学通报*, 2004, 49(9): 9—16