

文章编号: 1001-6112(2010)06-0610-05

柴油与硫酸镁反应体系模拟实验研究

岳长涛¹, 李术元¹, 徐明², 张永翰¹, 钟宁宁³

(1. 中国石油大学 重质油国家重点实验室, 北京 102249; 2. 大庆油田有限责任公司 新能源办公室,

黑龙江 大庆 163453; 3. 中国石油大学 资源与信息学院, 北京 102249)

摘要: 利用高压釜反应装置, 在高温高压含水条件下对柴油与硫酸镁热化学还原反应体系进行了模拟实验研究。通过气相色谱仪、微库仑仪、毛细管气相色谱/脉冲火焰光度检测器、红外光谱仪及 X 射线衍射仪对气、油、固三相产物分别进行了分析, 并进行了动力学研究。结果表明, 该体系在温度 450~550 °C 内可以发生热化学还原反应, 主要生成氧化镁、硫、焦炭、硫化氢、二氧化碳以及硫醇、硫醚和噻吩类等一系列有机硫化物, 反应活化能为 58.6 kJ/mol。

关键词: 有机硫化物; 柴油; 硫酸镁; 模拟实验; 动力学

中图分类号: TE135

文献标识码: A

SIMULATION EXPERIMENTS ON THE TSR SYSTEM OF DIESEL AND MAGNESIUM SULFATE

Yue Changtao¹, Li Shuyuan¹, Xu Ming², Zhang Yonghan¹, Zhong Ningning³

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. New Energy Office in Daqing Oilfield Co., Daqing, Heilongjiang 163453, China;

3. Faculty of Resource and Information Technology, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Thermal simulation experiments on the system of diesel and magnesium sulfate were carried out using an autoclave operated at high temperature and high pressure in the presence of water. Properties of the gas-oil-solid 3-phase products were analyzed by some advanced analytical methods including gas chromatography, microcoulometry, capillary gas chromatography combined with a pulsed flame photometric detector (GC-PFPD), FT-IR and X-ray diffraction. The results show that the reaction can proceed at 450~550 °C to produce MgO, S, C, H₂S, CO₂, and a series of organic sulfur compounds such as mercaptans, sulfoethers and thiophenes as the main products. The reaction kinetics was also studied and the activation energy of the reaction is 58.6 kJ/mol.

Key words: organic sulfur compounds; diesel; magnesium sulfate; simulation experiment; kinetics

随着研究和勘探程度的深入, 陆续发现了一些与海相碳酸盐岩相关的原生气藏和油气显示区, 为进一步勘探古生界原生气藏提供了有力的地质依据^[1-3]。由于我国古老的海相碳酸盐岩地层经受了长期且复杂的构造运动的影响, 使地层抬升遭受剥蚀、氧化、淋滤等作用, 引起油气藏的蚀变、改造和破坏, 油气藏中出现了硫醇、硫醚和噻吩类等一系列有机含硫化合物^[4-8]。

海相碳酸盐岩层系中常伴有硫酸盐岩的沉积, 在一定温度和压力下, 干酪根降解生成的烃类与硫酸盐岩接触后会发生 TSR 反应。在 TSR 反应发生的碳酸盐岩油气储层中可检测到有机硫化物, 借助于硫同位

素地球化学分析手段, 发现这部分有机硫可能来源于硫酸盐中的无机硫, 即 TSR 可能会在油气的生成、运移过程中产生加硫作用, 使得硫酸盐中的无机硫并入有机烃等有机化合物, 生成各类有机硫化物^[9-14]。然而, 无机硫并入的机理以及新形成的有机硫化物分布规律, 尚缺乏详细模拟实验的验证。

有机含硫化合物中蕴藏着丰富的地质-地球化学信息, 研究有机含硫化合物形成机理将在油气对比、碳酸盐和油气成熟度确定等方面有广泛的应用前景。本文在含水条件下对柴油与硫酸镁反应体系进行了热模拟实验, 探讨了有机硫化物的形成和分布, 对反应过程的动力学进行了研究。

收稿日期: 2010-03-02; 修订日期: 2010-10-20。

作者简介: 岳长涛(1977-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为油气地球化学。E-mail: yuect@cup.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金(40702019)资助。

1 实验部分

1.1 实验装置和主要试剂

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。反应釜为江苏海安石油科研仪器有限公司 WYF-1 型高压釜,控温精度为 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

实验试剂:甲硫醚、异丙硫醇、叔丁硫醇、正丙硫醇、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、正丁硫醇、二甲基二硫、2-甲基噻吩、3-甲基噻吩、四氢噻吩、2-甲基四氢噻吩、正戊硫醇、2-乙基噻吩、2,5-二甲基噻吩、2,4-二甲基噻吩、2,3-二甲基噻吩、二丙基硫醚、3,4-二甲基噻吩、二乙基二硫、正己硫醇、正庚硫醇、正丁硫醚,以上均为分析纯,分别由德国 Fluka Chemi AG 公司和比利时 Acros Organics 公司提供,纯度为 98%~99%,硫化物标准溶液均用正辛烷(不含硫)配制;无水硫酸镁为分析纯,由北京三环化学试剂厂提供;—20 号柴油由中国石油大学(北京)校加油站提供。

1.2 实验条件与分析方法

将盛有 10.0 g 无水硫酸镁的石英管放置到釜中,密闭高压釜并抽真空后,从进料管处向釜内负压加入 5 mL 蒸馏水与 20 mL 的—20 号柴油。热模拟反应终止温度为 450,475,500,525,550 $^{\circ}\text{C}$,由于低温时反应较难进行,室温到 300 $^{\circ}\text{C}$ 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,300 $^{\circ}\text{C}$ 到最终的反应温度采取程序升温的方法:300~450 $^{\circ}\text{C}$,60 h;300~475 $^{\circ}\text{C}$,50 h;300~500 $^{\circ}\text{C}$,40 h;300~525 $^{\circ}\text{C}$,30 h;300~550 $^{\circ}\text{C}$,24 h。程序升温结束后,待高压釜冷却至室温时收集气体产物。打开釜盖,取出盛有固体产物的石英管,用移液管抽出釜中油水混合物,用微型分液漏斗对油、水两相混合物进行油、水分离。将盛有固体产物的石英管及分离出来的水溶液转移至坩埚内,先在烘箱内 120 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥 2 h 除去水分,再放入马弗炉内 550 $^{\circ}\text{C}$ 锻烧 2 h。反应前和反应后用电子天平分别对固体反应物和反应后经高温灼烧后的固体产物进行称量,将质量差换算成反应的摩尔转化率。

利用微库仑仪和气相色谱仪对从高压釜针形阀减压收集到的气体产物进行分析,利用毛细管气相色谱/脉冲火焰光度检测器对油相中硫化物进行分析,固体产物用红外光谱仪与 X 射线衍射(XRD)分析其组成。

2 实验结果分析

2.1 气相产物

图 1 是含水条件下柴油与硫酸镁反应的气体

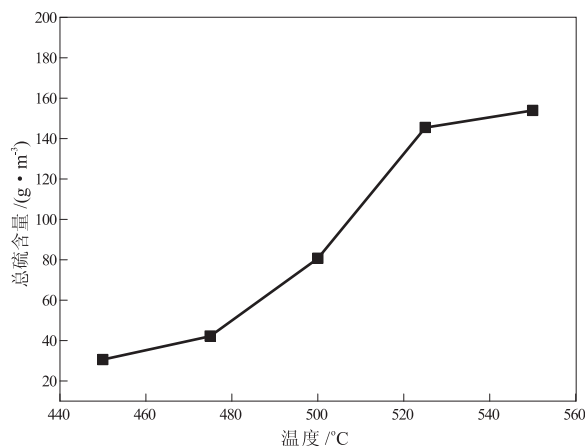


图 1 气相产物中总硫含量和温度的关系

Fig. 1 Sulfur contents of gaseous products at different reaction temperatures

表 1 不同温度下气相产物中各组分组成分布

Table 1 Composition of hydrocarbons in gaseous products at different temperatures

物种	气相组成 / %				
	450 $^{\circ}\text{C}$	475 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	525 $^{\circ}\text{C}$	550 $^{\circ}\text{C}$
甲烷	36.6	37.1	39.0	42.6	48.7
乙烷	33.7	32.1	33.9	31.5	30.0
乙烯	1.5	0.8	0.5	0.4	0.2
丙烷	19.9	20.4	16.1	15.0	12.8
丙烯	0.0	0.8	1.9	1.6	0.7
异丁烷	3.3	2.5	1.4	1.8	1.4
正丁烷	0.0	0.9	2.6	2.1	1.5
反-2-丁烯	0.0	0.4	0.3	0.5	0.1
正丁烯	0.6	0.6	0.3	0.2	0.0
异丁烯	0.0	0.6	0.3	0.1	0.1
顺-2-丁烯	0.9	0.4	0.2	0.2	0.1
异戊烷	0.6	0.1	0.4	0.1	0.1
正戊烷	0.9	1.0	0.6	0.4	0.1
戊烯	1.0	0.4	0.4	0.2	0.1
正己烷	0.0	0.5	0.1	0.1	0.0
二氧化碳	0.9	1.2	2.0	3.3	4.2

产物总硫分析,如图所示,随着反应温度升高,气相产物中总硫含量逐渐增大。525 $^{\circ}\text{C}$ 以后,总硫含量趋于稳定,可能是由于油相中饱和烃与芳香烃的比例大大减少所致,饱和烃要比芳香烃更容易参与 TSR^[15]。

表 1 是气相色谱仪对柴油与硫酸镁反应体系中气相产物组成分析结果,反应后的气相产物组成比较复杂,除了 C_1 — C_6 饱和烃外,还有 C_2 — C_5 等不饱和烯烃以及 H_2 , CO 及 CO_2 等非烃组分。从表中可知,甲烷的含量随温度增加而不断上升,而 C_2 — C_5 的烃类却不断减少,这可能是由于温度升

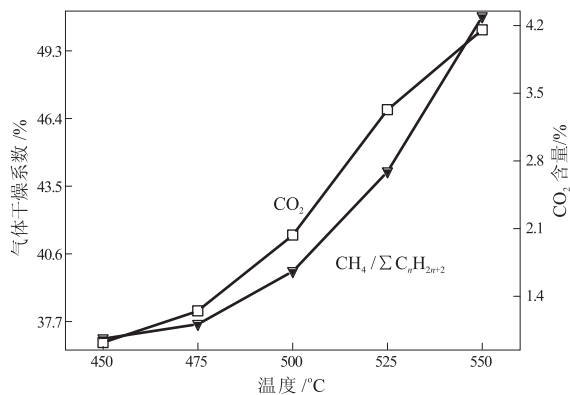


图 2 气体干燥系数和 CO₂ 含量随温度的变化

Fig. 2 Gas dryness coefficients and CO₂ contents at different reaction temperatures

高, TSR 作用增强, 重烃优先被氧化而同时生成甲烷。H₂ 可能来源于硫酸镁对烷烃的氧化作用, 也可能来自于水合下的烷烃热裂解。由于反应体系在反应前均未引入 CO₂, 所以检测到的 CO₂ 为反应产物, CO 则可能是模拟反应过程的中间产物或 H₂ 还原部分 CO₂ 所生成。

图 2 为气体干燥系数和 CO₂ 含量与温度的关系。干燥系数可以作为天然气演化程度的参数, 而 CO₂ 含量与烃类气体总和的比值可以看做 TSR 反应程度的参数^[16]。从图 2 看出, 气体干燥系数和 CO₂ 含量均随温度升高而增大, 说明温度升高, 硫酸镁氧化烃类作用增强, 烃类组分的碳链变短。

2.2 油相产物

根据现有的 24 个硫化物标样, 结合文献报道的汽油中硫化物的定性结果^[17-18], 并参照硫化物的沸点变化规律, 利用毛细管气相色谱/脉冲火焰光度检测器对 450~550 °C 油相产物中硫化物类型进行了定性与定量分析。

图 3 至图 6 分别为柴油与硫酸镁反应油相产物中硫醇类、硫醚类、噻吩类以及硫化物总含量随温度变化关系曲线。图 3 和图 4 表明, 反应生成的硫醇类硫化物与硫醚类硫化物含量在 450~500 °C 范围内随温度升高而增大, 500 °C 之后其含量呈下降趋势, 原因可能是硫醇类硫化物与硫醚类硫化物在高温条件下很不稳定, 硫醇等有机硫化物在高温下断裂 S—C 键得到碳自由基加速 TSR 的进行, 因此其含量同时受控于反应生成速率和热分解速率^[19]。图 5 显示了噻吩类硫化物含量与温度的正相关关系, 这是因为噻吩类硫化物一般具有较高的热稳定性, 随模拟温度升高, 反应体系中的硫原子向热稳定性高的噻吩类硫化物的转化程度增大, 因此在地质体中, 噻吩在有机硫化物中的比例可以作

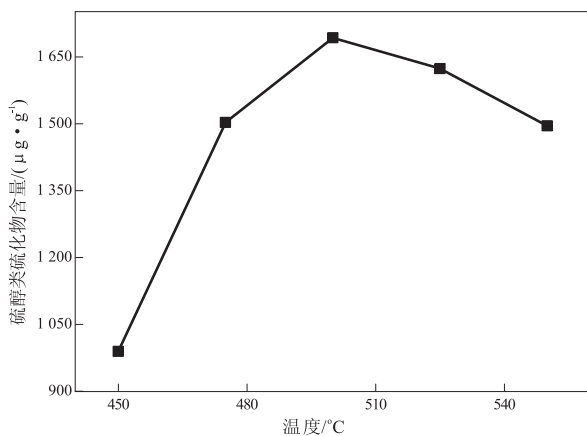


图 3 反应油相产物中硫醇类硫化物含量与温度的关系

Fig. 3 Contents of mercaptans in oil phase at different reaction temperatures

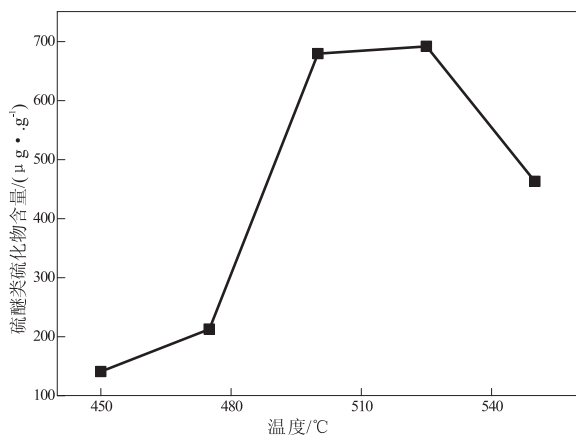


图 4 反应油相产物中硫醚类硫化物含量与温度的关系

Fig. 4 Contents of sulfoethers in oil phase at different reaction temperatures

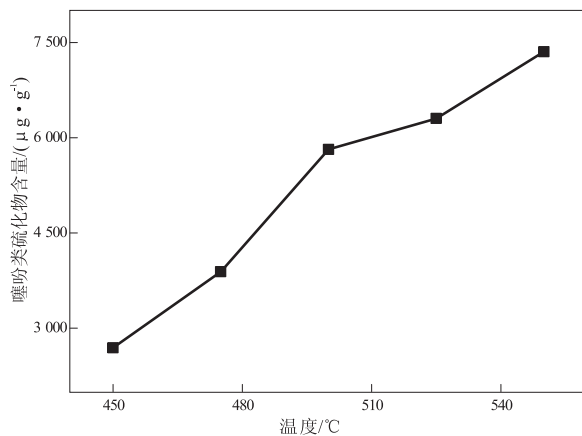


图 5 反应油相产物中噻吩类硫化物含量与温度的关系

Fig. 5 Contents of thiophenes in oil phase at different reaction temperatures

为判断成熟度的依据。由图 6 可知, 油相中总硫含量与温度也呈正相关关系, 说明温度越高, TSR 反应越剧烈, 无机硫并入有机相的程度加深。

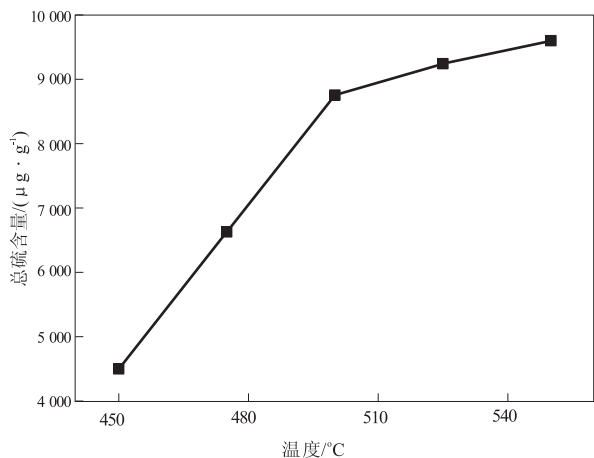


图6 反应油相产物中总硫含量与温度的关系

Fig. 6 Total content of sulfides in oil phase at different reaction temperatures

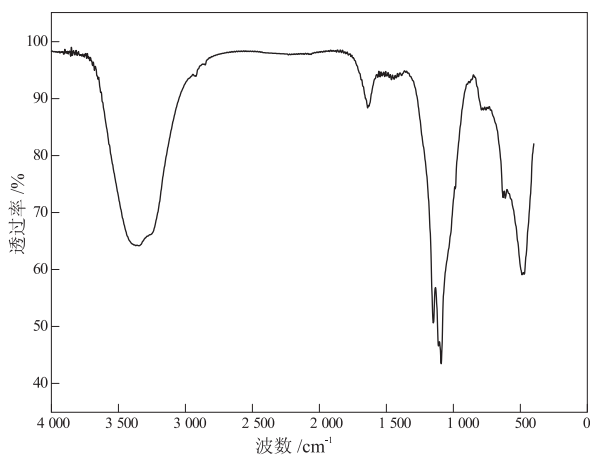


图7 450 °C时反应固相产物锻烧后的 FT-IR 谱

Fig. 7 FT-IR spectrum of the solid product after calcination at 450 °C

2.3 固相产物

图7为450 °C时柴油与硫酸镁反应体系固相产物锻烧后的 FT-IR 谱图,其中 3 351 cm⁻¹峰和 1 639 cm⁻¹峰分别是水的伸缩振动峰和弯曲振动峰,1 091 cm⁻¹峰是 SO₄²⁻的伸缩振动峰,487 cm⁻¹是 Mg-O 的特征频率峰^[20],可见固相产物中有 MgO 生成。图8为450 °C时固相产物锻烧后 XRD 谱图,结果表明,固相产物中除了未反应的 MgSO₄外,还生成了 MgO,这与红外光谱分析结果一致。

3 动力学研究

将柴油与硫酸镁反应视为 n 级反应^[21]

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

式中, dx/dt 为反应速率; k 为反应速率常数, s⁻¹; n 为反应级数; A 为表观频率因子, s⁻¹; E 为表观反应

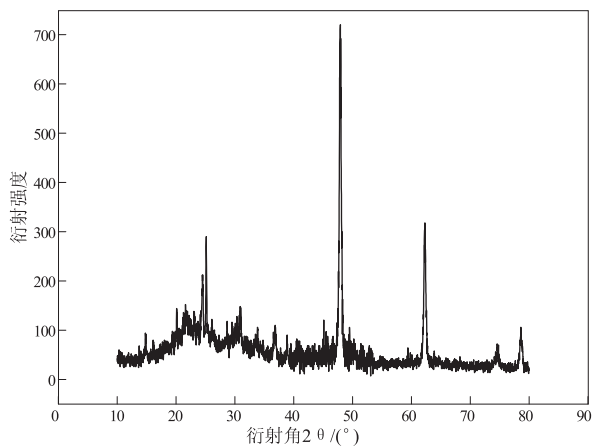


图8 450 °C时反应固相产物锻烧后的 XRD 谱

Fig. 8 X-ray patterns of the solid product after calcination at 450 °C

活化能, J/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为绝对反应温度, K; x 为反应转化率。当模拟实验采用程序升温时, 得到

$$\ln \left[\frac{dx}{dT} \frac{\beta}{(1-x)^n} \right] = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中, β 为升温速率, K/h。以 $-\ln \frac{1-(1-x)^{1-n}}{(1-n)T^2}$ 对 $10^3/T$ 进行线性回归, 其中回归系数最接近 1 时对应的 n 值, 即为要求的反应级数。程序升温结束后, 用电子天平对高温灼烧后的固体产物进行称量, 将质量差换算成反应的摩尔转化率, 分别是 31.1%, 34.6%, 35.4%, 36.1% 和 37.3%, 可见随着温度升高, 反应转化率增大, 温度是影响柴油与硫酸镁反应的重要因素。

将不同温度下柴油与硫酸镁反应的转化率代入式(2), 利用不同的 n 值以 $-\ln \frac{1-(1-x)^{1-n}}{(1-n)T^2}$ 对 $10^3/T$ 进行线性回归, 发现当 $n=0$ 时回归系数最接近 1, 因此柴油与硫酸镁反应为零级反应。此外, 通过空白实验, 发现在保持水介质含量一定的条件下, 改变硫酸镁质量或改变柴油初始体积, 反应转化率几乎没有发生改变, 这样通过实验也同样证明了反应为零级反应, 即反应速率只是温度的函数, 反应物浓度或体系压力对于反应的影响很小, 可忽略不计。

图9为 $n=0$ 时柴油与硫酸镁反应回归直线, 根据回归直线的斜率与截距可以求出该反应的活化能 $E=58.6$ kJ/mol, 频率因子 $A=2.8$ s⁻¹。活化能较低的原因可能是柴油组分的碳链较长, 容易断裂生成烯烃, 烯烃要比饱和烃更容易参加 TSR^[15], 另外, 柴油与硫酸镁反应体系的油相产物中检测到大大

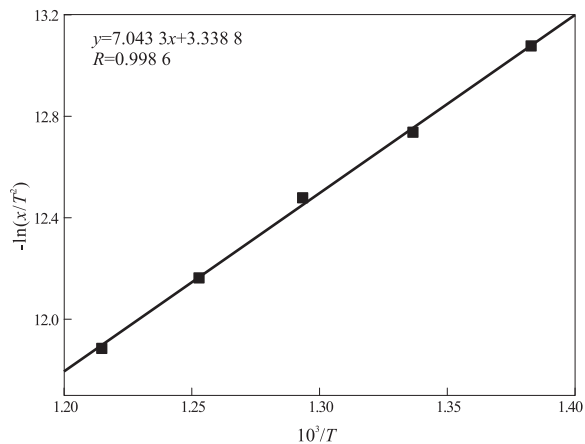


图 9 柴油与硫酸镁反应回归直线

Fig. 9 Regression line for the reaction between diesel and magnesium sulfate

量硫醇和硫醚等有机化合物, 这些物质可显著提升 TSR 的反应速率^[19]。

4 结论

对于柴油与固态硫酸镁反应体系, 当实验温度达到 450~550 °C 时发生明显的反应, 主要生成氧化镁、硫、焦炭、硫化氢、二氧化碳以及硫醇、硫醚和噻吩类有机硫化物。烃源岩的生烃模拟实验表明 450~550 °C 模拟实验的温度区间, 对应的地质温度大约为 160~200 °C^[22-24], 表明地质条件下柴油可以和硫酸盐进行反应。

柴油与硫酸镁反应体系的动力学研究结果表明, 随着温度升高, 反应转化率增大, 反应体系中无机硫向有机硫转化的总体趋势加深, 且主要向热稳定性高的噻吩硫转化。柴油与硫酸镁反应体系的活化能为 58.6 kJ/mol。

参考文献:

[1] 刘德汉, 史继扬. 高演化碳酸岩的地球化学特征和生气规律[J]. 天然气地球科学, 1994(2): 40-41.

[2] 刘德汉, 史继扬. 高演化碳酸盐烃源岩非常规评价方法探讨[J]. 石油勘探与开发, 1994, 21(3): 113-115.

[3] 郝石生, 高岗, 王飞宇, 等. 高过成熟海相烃源岩[M]. 北京: 石油工业出版社, 1996.

[4] CAI CHUNFANG, WORDEN 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[J]. Chemical Geology, 2003, 202(1-2): 39-57.

[5] POWELL T G, MACQUEEN R W. Precipitation of sulfide ores and organic matter: Sulfate reactions at Pine Point, Canada [J]. Science, 1984, 224(4644): 63-66.

[6] VAIRAVAMURTHY A, MOPPER K. Geochemical formation

of organosulphur compounds (thiols) by addition of H₂S to sedimentary organic matter[J]. Nature, 1987, 329: 623-625.

[7] MANZANO B K, FOWLER M G, MACHEL H G. The influence of thermochemical sulphate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs, Brazeau river area, Alberta, Canada[J]. Organic Geochemistry, 1997, 27(7-8): 507-521.

[8] 贾存善, 王延斌, 顾忆, 等. 塔河油田奥陶系原油芳烃地球化学特征[J]. 石油实验地质, 2009, 31(4): 384-388.

[9] HEYDARI E, MOORE C H. Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction, Smackover Formation, Southeastern Mississippi Salt Basin[J]. Geology, 1989, 17(12): 1080-1084.

[10] LEIF R N, SIMONEIT B R T. The role of alkenes produced during hydrous pyrolysis of a shale[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(11): 1189-1208.

[11] SEEWALD J S. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: Constraints from mineral buffered laboratory experiments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(10): 1641-1664.

[12] HANIN S, ADAM P, KOWALEWSKI I, et al. Bridgehead alkylated 2-thiaadamantanes: Novel markers for sulfurisation processes occurring under high thermal stress in deep petroleum reservoirs [J]. Chemical Communications, 2002(16): 1750-1751.

[13] SINNINGHE D J S, RIJSTRA W I C, KOCK-VAN D A C, et al. Quenching of labile functionalized lipids by inorganic sulfur species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulfur compounds at the early stages of diagenesis [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 53: 1343-1355.

[14] 蔡春芳, 郭光辉, 李开开, 等. 塔中地区古生界热化学硫酸盐还原作用与原油中硫的成因[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(1): 44-48.

[15] ZHANG TONGWEI, ELLIS G S, WANG KANGSHI, et al. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction [J]. Organic Geochemistry, 2007, 38(6): 897-910.

[16] WORDEN R H, SMALLEY P C. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff formation, Abu Dhabi [J]. Chemical Geology, 1996, 133(1-4): 157-171.

[17] STUMPF A, TOLVAJ K, JUHASZ M. Detailed analysis of sulfur compounds in gasoline range petroleum products with high-resolution gas chromatography-atomic emission detection using group-selective chemical treatment [J]. Journal of Chromatogr A, 1998, 819(1-2): 67-74.

[18] 杨永坛, 杨海鹰, 宗保宁, 等. 催化裂化汽油中硫化物的气相色谱-原子发射光谱分析方法及应用[J]. 分析化学, 2003, 31(10): 1153-1158.

[19] AMRANI A, ZHANG TONGWEI, MA O. The role of labile sulfur compounds in the thermochemical sulfate reduction [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(12): 2960-2972.

[20] 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 1982.

解出分子量较小的高极性非烃分子,并从非烃生成烃类化合物;微波作用也可能会导致大分子芳烃发生侧链断裂,但对小分子烃类(饱和烃、芳烃)化合物的分子分布模式没有明显影响。

微波作用对稠油粘度影响的幅度和方向取决于稠油本身的化学性质。因此,微波采油法的技术条件及其应用应该有选择性。

参考文献:

[1] 程亮,杨林,邹长军. 稠油物理场降粘技术研究进展[J]. 化工时刊, 2005,19(6):51-55.

[2] 许家喜. 微波与有机化学反应的选择性[J]. 化学进展, 2007,19(5):700-712.

[3] 周崇文,曾春亮. 浅谈微波在有机合成化学中的应用[J]. 化学工程与装备,2009(3):91-92.

[4] 王龙龙,王尚玲. β -甲萘醌合成研究进展及绿色化学法制备展望[J]. 化工生产与技术, 2009,16(3):38-41.

[5] 张怡莎,周欣,陈华国,等. 不同方法提取的蓝布正挥发油的化学成分研究[J]. 药物分析杂志, 2008,28(2):263-266.

[6] 王飞生,胡赛阳,叶荣飞. 不同方法提取香根油化学成分的 GC/MS 分析[J]. 中国调味品, 2009,34(7):42-45.

[7] 徐文倩,郑广宏,黄钟霆. 微波技术在水污染治理中的应用[J]. 江苏环境科技, 2006,19(1):26-30.

[8] 林立文,常亮. 国内外污泥预处理技术及研究现状[J]. 水利水电快报,2009,30(7):13-14,30.

[9] 李晨曦,李惠民,邓兵杰. 微波诱导催化技术在污染治理中的应用[J]. 四川化工, 2007,10(1):38-40,49.

[10] 杨永珍,刘旭光,郭明聪,等. 重油残渣基新型碳功能材料的研究进展[J]. 材料导报,2009,23(6):59-64.

[11] 陈梅荣,唐晓东. 原油脱盐脱水技术研究进展[J]. 精细石

油化工进展,2008,9(5):49-53.

[12] 谭丽,沈明欢,王振宇,等. 原油脱盐脱水技术综述[J]. 炼油技术与工程,2009,39(5):1-7.

[13] 王禹,孙海涛,王宝辉,等. 微波的热效应与非热效应[J]. 辽宁化工,2006,35(3):167-169.

[14] 国家发展与改革委员会. SY/T 5119-2008 岩石中可溶有机物及原油族组分分析[S]. 中华人民共和国石油天然气行业标准,2008.

[15] RADKE M, WILLSCH H, WELTE D H. Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography[J]. Anal Chem, 1980, 52 (3):406-411.

[16] 汪双清,王陪荣. 沉积物和原油中常见含氧化合物的分离分析[J]. 分析化学, 2001,29(3):276-279.

[17] 国家发展与改革委员会. SY/T 5779-2008 石油和沉积有机质烃类气相色谱分析方法[S]. 中华人民共和国石油天然气行业标准,2008.

[18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 18606-2001 气相色谱-质谱法测定沉积物和原油中生物标志物[S]. 中华人民共和国国家标准,2001.

[19] MICHAEL D, MINGOS P, BANGHURST D R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry[J]. Chem Soc Rev, 1991(20): 1-47.

[20] 汪双清,林壬子,梅博文. 辽河稠油中非烃化合物类型的初步研究[J]. 石油学报, 2001,22(1):36-40.

[21] 汪双清,沈斌,林壬子. 辽河超稠油的化学组成特征及其致粘因素探讨[J]. 石油学报(石油加工), 2010, 26(6): 894-900.

[22] 汪双清,沈斌,林壬子. 稠油黏度与化学组成的关系[J]. 石油学报(石油加工), 2010,26(5):795-799.

[23] 陈耀祖. 有机分析[M]. 北京:高等教育出版社, 1981: 582-624.

(编辑 韩 或)



(上接第 614 页)

[21] 傅家谟,秦匡宗. 干酪根地球化学[M]. 广州:广东科技出版社,1995.

[22] 程克明,王铁冠,钟宁宁. 烃源岩地球化学[M]. 北京:科学出版社,1996:203-233.

[23] HUANG W L. Experimental study of vitrinite maturation: effects of temperature, time, pressure, water and hydrogen

index [J]. Organic Geochemistry, 1996, 24(2):233-241.

[24] SCHENK H J, DIECKMAN N V. Prediction of petroleum formation: the influence of laboratory heating rates on kinetic parameters and geological extrapolations [J]. Marine and Petroleum Geology,2004,21(1):79-95.

(编辑 黄 娟)