

CO₂ 和 CH₄ 的转化与气田的关系之我见

张鹏程

张鹏程.CO₂ 和 CH₄ 的转化与气田的关系之我见.天然气工业,2007,27(8):124-126.

摘要 长期以来,在石油地质研究领域对 CO₂ 与 CH₄ 的转化关系及其转化成因尚无统一的定论。一般只将 CO₂ 作为生油还原环境的参数指标之一。因此在油气田勘探研究中,常将 CO₂ 在储存空间的保存完好性作为判定生、储油气层保存完好性的指标,这样 CO₂ 在油气田勘探阶段中仅作为寻找油气藏的一个线索。但在如下几种条件:①存在 CO₂ 催化剂(触媒剂);②存在 H₂ 及 H₂ 的化合物;③具备一定的温度和压力条件;④处于特定的保存条件下,则 CO₂ 可以转化为 CH₄ 及烃类,或者 CH₄ 及烃类能够转化为 CO₂。由此认为,CO₂ 可作为勘探开发大气田的指示气体,而且在发现有高含量和高产量的 CO₂ 气井地区内,有可能勘探到丰富的天然气资源。

主题词 二氧化碳 甲烷 烃类 转化 气藏 标志 天然气 资源量

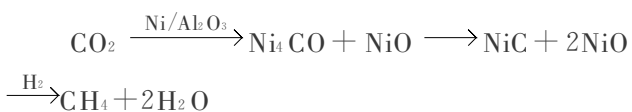
从油气生成学说的观点来看,CO₂ 似乎没有什么价值,更没有被提到重要的高度上来认识。但随着科技的发展以及各门学科的交叉结合,特别是化学工业的大发展,为石油地质学的研究拓展了视域。因此,笔者在此对于 CO₂ 和 CH₄ 及其烃类物质的相互关系及其转化提出了新的认识,以期对今后的油气勘探思路有所启发。

由 CH₄ 及烃类转化为 CO₂ 或从 CO₂ 转化为 CH₄ 及烃类,在化学工业中已是很常见和普通的化学反应,反应条件也是比较容易达到的。这种反应在大自然的地质地理条件下是否可以发生,通过分析其化学反应的机理,笔者认为只要具备如下几个条件,则由 CO₂ 转化为 CH₄ 及烃类或 CH₄ 及烃类转化为 CO₂ 是可能:①催化剂(触媒剂);②H₂ 及 H₂ 的化合物的存在;③一定的温度和压力;④一定的保存条件。

一、CO₂ 向 CH₄ 及烃类的转化

首先以通常的化学反应为基础的甲烷化进行探讨。

Bardet 等^[1] 采用 NiSiO₂ (Ni 6.9%) 催化剂和 Ni/Al₂O₃ 催化剂,研究了 CO₂ 的甲烷化,反应式如下:

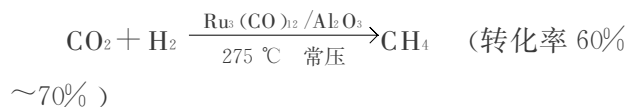


这个实验表明:CO₂ 甲烷化可在较低温度下进

行。采用 Ni/Al₂O₃ 或 Ni/MgO 催化剂在 210~315℃ 范围内基本可实现甲烷化反应,采用 Ni/SiO₂ 催化剂反应温度为 430℃。

CO₂ 甲烷化在较低温度下为快速反应,在 γ 射线辐射作用下可提高 Ru/Al₂O₃ 催化剂对 CO₂ 甲烷化的活性^[2]。

此外,加拿大大京士敦女皇大学迈克尔·贝尔德在实验室内实现了温和条件下的 CO₂ 甲烷化^[3]:



若有溴催化剂存在时,在 232~315℃ 下 CO₂ 也可与 H₂ 反应生成甲烷。

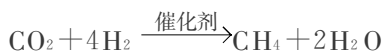
除此以外,铁、镍、钴等金属都可作为 CO₂ 和 H₂ 进行加成反应的催化剂,特别是镍,它的任何形式均具有很好的活性,Ni 催化剂上 CO₂ 甲烷化反应的平衡常数见表 1^[4]。

表 1 Ni 催化剂上 CO₂ 甲烷化反应的平衡常数表

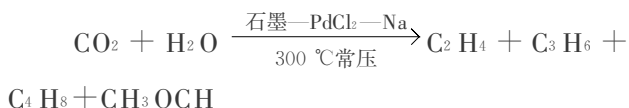
温度 (°C)	平衡常数	温度 (°C)	平衡常数
200	0.94748×10 ⁹	320	0.11001×10 ⁶
220	0.15589×10 ⁹	340	0.33737×10 ⁵
240	0.29435×10 ⁸	360	0.11094×10 ⁵
260	0.62706×10 ⁷	380	0.38882×10 ⁴
280	0.14863×10 ⁷	400	0.14442×10 ⁴
300	0.38747×10 ⁶		

作者简介:张鹏程,高级工程师;1965年毕业于原北京石油学院石油地质专业,曾在四川石油局地调处、成都石油研究所工作,现已退休。地址:(310007)浙江省杭州市道古桥杭大新村 27 幢 59-3 室。E-mail:nolzhw@263.net

常用的镍催化剂为镍铝系,以氧化铝为载体,主要成分为镍,反应温度为 200~400 °C,反应式如下:



以碱金属—石墨—过渡金属卤化物的催化剂(如石墨—PdCl₂—Na 系)在 300 °C 和常压下,由 CO₂ 和 H₂ 合成可转化为烃类^[5],反应式如下:



倘若反应由常压改变为具有压力,其反应温度可以降低,合成烃类物质的速度可以缩短。

众所周知,从有关的资料表明,世界各地的火山喷发时,从地壳内部带出大量的 CO₂、H₂S、H₂ 等,根据有关的石油地质文献介绍,在地壳的上部(指 16 km 的深度以内)的岩浆岩中,含有大量的碳并以 CO₂、CO 和 CH₄ 的形式存在,其中 CO₂ 的数量又占 90% 以上。在沉积岩中也聚集不少的 CO₂ 的盐类、有机化合物、煤、可燃性页岩。由此看来,当地层岩系中具有富集的 CO₂ 或有 CO₂ 的产生源时,只要存在催化剂(触媒剂)与 H₂ 等物质同时并存在一定的温度和压力,CO₂ 可以自然地由 CH₄ 转化、向烃类物质转化。在现实的化工生产中已证实了这点。从地矿的角度分析,地层中的岩系含有多种金属元素是极为自然的现象,特别含有能起到催化作用的金属元素及金属元素的富集层带,也是十分常见的。

设想当 CO₂ 在运移过程中,遇到 H₂ 及催化剂(触媒剂)并在地层中又具有温度和压力下,逐渐向 CH₄ 转化即实现甲烷化。根据科技文献资料表明,地层岩系中有起到催化作用的 Ni、Al、Na、Ru、Fe 等金属元素以及这些金属元素的富集区、高含量带也是很普遍的。实验室条件下的化学反应以及化工生产中的化学反应,在大自然地质条件下是否能进行,根据地层中含有催化条件的金属元素和地层垂直深度的温度递增原理及地质地层情况的复杂性和多样性,可以造就转化的条件。因此化学反应过程并不一定要在实验室和化工反应容器内进行实现,只要满足于上述的条件 CO₂ 和 CH₄ 转化是可以进行的。

二、CH₄ 与烃类也可向 CO₂ 转化

上面谈到 CO₂ 向 CH₄ 及烃类转化的物化机理,反之 CH₄ 与烃类也可向 CO₂ 转化。CH₄ 等烃类物质在运移过程中或聚集时,遇到氧化或高温水(水蒸气)并在地层的压力和温度下,可向 CO₂ 转化,转化的化学反应机理,以化工中的合成氨制 H₂ 为例来阐

述转化原理^[6]。

合成氨制 H₂ 是采用气体烃转化法来得到 CO₂ 和 H₂。转化方法如下。

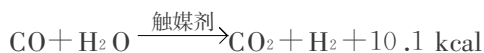
(1)蒸发转化法:在有催化剂(触媒剂)存在的条件下,气体烃被水蒸气转化为 H₂、CO、CO₂,反应式如下(其中 1 kcal=4.1868 kJ):



(2)部分氧化法:甲烷与 O₂ 进行氧化反应可得到 CO₂



有触媒条件下被水蒸气作用转化为 CO₂



由上可知,只要在一定的温度、压力、水蒸气、触媒剂条件下或具有氧及氧化条件下,CH₄ 可以向 CO₂ 转化:



根据上述的转化原理,CO₂ 可以转化成 CH₄、CH₄ 可以转化成 CO₂ 的化学机理,可以看出 CH₄ 和 CO₂ 的内在联系,运用在大自然的大环境下相互转化是合乎自然化学转化、合乎自然规律,也是自然界的一种物质转换的自然平衡。

三、结 论

多年来在我国的油气田勘探中,如江苏、南海、长庆、胜利油田、四川、华北等地都陆续钻探到高产量的 CO₂ 气井及高含量 CO₂ 的气井和 CH₄ 与 CO₂ 共生的气井,这就证明 CO₂ 的出现是符合 CH₄ 和 CO₂ 的转化特性和规律。简言之,CH₄ 在高压水蒸气的作用下、有触媒的存在条件,能够向 CO₂ 和 H₂ 转化,而 H₂ 又促使 CO₂ 向 CH₄ 转化,因此 CO₂ 及 CH₄ 能以较纯的状态出现,也可以混合和低含量状态出现,出现这些不同状态,均以转化所处自然的条件和环境来决定。由此推论,CH₄ 和 CO₂ 的转化又可分为前期和后期两大类,前期转化是在 CH₄、CO₂ 形成和运移的过程中,在岩系中具备了催化、温度、压力等转化条件就自然发生转化,后期转化即 CH₄ 和 CO₂ 聚集(形成富集区)后,储存在具有保存条件的地层中,当经地壳运动、地质活动、沉积环境改变,逐渐具备了转化条件,也会形成 CH₄ 和 CO₂ 的相互转化。

综上所述,CH₄ 向 CO₂ 转化或 CO₂ 向 CH₄ 转

化,是由地层岩系中所具备的转化条件来决定的,转化过程时间可短也可长期。从而在平面分布上可造成不均匀性;地层纵向和横向 CO_2 、 CH_4 分布的不均匀性,因此会出现油气勘探时,钻探到高含量的 CH_4 及烃类气井、高含量的 CO_2 气井、高产量的 CH_4 及烃类气井、高产量的 CO_2 气井、 CH_4 和 CO_2 混合气井,但是仍有一定的规律。据此提出以下几点看法。

(1) CO_2 与 CH_4 及烃类在一定的条件下可以相互转化,因地层岩系中具有催化(触媒)促成转化 CH_4 及烃类的金属元素多元性和其他条件比转化成 CO_2 的条件更有利,因此 CH_4 及烃类的转化率、获取率要高于 CO_2 ;勘探的气井中会出现多样性的不同含量的 CO_2 和 CH_4 及烃类混合气井,即有高含量的 CO_2 气井也会有低含量 CO_2 气井;有高含量的 CH_4 气井也有低含量 CH_4 气井;有 CH_4 和 CO_2 混合气井等状况。

(2) CO_2 可作为勘探开发大气田的指示气体。

(3)在发现有高含量和高产量的 CO_2 气井地区内,可勘探到天然气的丰富资源。

参 考 文 献

- [1] BARDET R, CONSOLI T, GELLER R, et al. Academie des Science de Paris [C].1980;290.
- [2] GYPTA N M. Journal of Catalysis,1980,66(1);101.
- [3] 钱延龙.开发 CO_2 在化学工业中的应用[J].化学进展,1984(3).
- [4] 姜圣阶.合成氨工艺学[M].第二卷.北京:石油化学工业出版社,1978.
- [5] MAITOS.Chem Communs,1972(1266).
- [6] 燃料化学工业部化工设计院.氮肥工业[M].北京:燃料化学工业出版社,1972;47-72.
- [7] 河北工学院无机化工专业组.小氮肥生产化工基础知识[M].北京:化学工业出版社,1979;52-53.

(收稿日期 2007-05-12 编辑 居维清)