

文章编号: 1000-0550(2011)02-0402-08

反应条件对有机硫化物形成影响的模拟实验研究^①

岳长涛¹ 李术元¹ 徐明² 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 采用正交试验设计法,对正辛酸与硫酸镁反应形成有机硫化物的过程进行了模拟实验研究,探讨了反应温度、反应时间和反应体系中的含水量对有机硫化物形成的影响。结果表明,温度对有机硫化物生成的贡献率为 59%,含水量的贡献率为 26%,反应时间的贡献率为 12%。反应温度是影响有机硫化物形成的关键因素。在优化有机硫化物形成条件之后,分别开展了正辛酸和正辛烷与硫酸镁反应体系的模拟实验及动力学研究,结果表明,两种反应体系主要生成了氧化镁、焦炭、硫化氢、二氧化碳、硫醇类、硫醚类及噻吩类有机硫化物等产物。随反应温度升高,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类有机硫化物转化。正辛酸与硫酸镁反应体系的活化能为 $45.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,正辛烷与硫酸镁反应体系的活化能为 $48.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词 模拟实验 反应条件 正辛酸 正辛烷 硫酸镁 有机硫化物

第一作者简介 岳长涛 男 1977 年出生 副教授 博士 油气地球化学 E-mail: yuect@cup.edu.cn

中图分类号 P593 **文献标识码** A

石油中元素硫的含量仅次于元素碳和氢,根据 Tissot 等人对近万个石油样品分析表明含硫量均低于 10%。含硫量低于 0.5% 者为低硫石油,含硫量高于 2% 的为高硫石油,介于 0.5% ~ 2.0% 的为含硫原油^[1]。含硫化合物是石油中最重要的非烃化合物,它们不仅存在于重馏分中,也存在于中等馏分中。在石油中的硫化物主要有硫醇(—SH),一硫化物(—S—),二硫化物(—S—S—)以及噻吩衍生物。此外,还有元素硫和硫化氢存在于石油中。

叠合盆地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热化学还原反应(简称 TSR)。在 TSR 发生的深埋碳酸盐岩油气储层中可检测到硫醚类、噻吩类等有机硫化物,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和运移过程中产生加硫作用,使得硫酸盐中的无机硫与烃类发生反应,生成一些有机硫化物,增加石油的密度、粘度及含硫量,这可能是高硫原油的地球化学成因之一^[2~10]。

影响有机硫化物形成的因素众多,其中主要包括温度、水介质、时间等^[11~15],这些因素对有机硫化物生成的影响还未进行具体的研究。本文采用正交试

验设计法对有机硫化物形成进行热模拟实验研究,定量给出了温度、水介质、时间等因素对有机硫化物生成的影响程度,并进一步地开展了正辛酸和正辛烷与硫酸镁反应体系的模拟实验及动力学研究,对于认识地质体中硫元素的循环和有机含硫化合物的形成具有一定的理论价值和实际意义。

1 实验仪器和主要试剂

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公司 WYF21 型高压釜,控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。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液态烃。

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(AR)、正辛烷(AR)和正辛酸(AR)均由北京双

^①国家自然科学基金项目(批准号:40702019)资助。
收稿日期:2009-12-15;收修改稿日期:2010-04-23

环化学试剂厂提供。

使用美国 ANTEK—7000NS 硫氮分析仪对油相总硫进行分析, 硫测试范围为 20 ppb ~ 40%。使用中国江苏江环分析仪器厂 WK—2B 型微库仑仪对气体产物总硫含量进行分析, 炉温入口 500℃, 炉温出口 850℃, 汽化室温度 60℃, 燃气流速 40 mL · min⁻¹, 氮气流速 160 mL · min⁻¹, 试样气体流速 30 mL · min⁻¹。使用美国 Agilent—6890 气相色谱仪进行气体全分析, 色谱柱仪内 4 阀 5 柱, 采用混合色谱柱(毛细管柱与填充柱)及双检测器(氢火焰检测器与热导检测器)。检测器温度为 250℃, 炉温 50℃, 保持 3 min, 以 5℃ · min⁻¹ 升至 100℃, 再以 10℃ · min⁻¹ 升至 180℃, 保持 3 min。

毛细管气相色谱/脉冲火焰光度检测器条件: 美国 Agilent6890 型气相色谱仪, 进样口均提供电子压力控制器(EPC); Agilent 7683 自动进样器; O. I. Analytical Model 5380 脉冲火焰光度检测器(PFPD)。STAR5.0 色谱工作站由美国 Varian 公司提供。实验所用分离柱为 PONA 柱(50 m × 0.2 mm × 0.5 μm), 进样体积为 1.0 μL, 分流比 30, 程序升温进样口温度为 250℃, 恒压(96.5 kPa)模式, 柱温 35℃, 以 1.5℃ · min⁻¹ 升至 100℃, 再以 10℃ · min⁻¹ 升至 250℃, 保持 15 min。检测器温度 250℃, 载气为氮气。

FT—IR 测试采用美国 Nicolet 公司 MAGNA—IR560E. S. P 型傅里叶变换红外光谱仪, 波数 400 cm⁻¹ ~ 4 000 cm⁻¹, 扫描次数 32, 分辨率 4 cm⁻¹。X 射线衍射采用日本岛津 SHIMADZU 型 X 射线衍射仪, CuKα 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 2°/min。狭缝宽度 DS = 1°, SS = 1°, RS = 0.3 mm。

2 正交试验设计与结果分析

采用正交试验设计法, 对正辛酸与硫酸镁反应生成有机硫化物过程中反应温度、水介质、反应时间等因素进行定量研究。如表 1 所示, 以反应后油相产物中有机硫化物的总含量为指标, 用字母 *Y* 表示, 单位为 mg · L⁻¹; 字母 *A* 代表反应时间, 字母 *B* 代表反应温度, 字母 *C* 代表初始反应体系中的含水量, 字母 *D* 代表误差, 反映误差造成的数据波动。

将盛有 10.0 g 无水硫酸盐的石英管放置到高压釜中, 密闭高压釜并抽真空, 从进料管处向釜内加入 20 mL 正辛酸和蒸馏水, 升温 3 h 达到反应温度, 然后在此温度下停留一段时间, 检测油相产物中有机硫

化物的总含量 *Y*, 然后计算 *A*、*B*、*C* 三个因子每个水平的效果 *T* 和平均值 \bar{T} , 用极差 *R* 来表示平均效果中最大值和最小值的差距, 同时计算由各个因子的水平不同所引起数据波动的变量 *S* 及总偏差平方和 *S_T*, 计算结果见表 2。

表 1 正辛酸与硫酸镁反应体系正交试验计划

Table 1 The orthogonal experimental for system of *n*-octylic acid and magnesium sulfate

试验号	因素			
	A (反应时间)	B (反应温度)	C (含水量)	D (误差)
1	1 (5h)	1 (300℃)	1 (0mL)	1
2	1 (5h)	2 (350℃)	2 (5mL)	2
3	1 (5h)	3 (400℃)	3 (10mL)	3
4	2 (10h)	1 (300℃)	2 (5mL)	3
5	2 (10h)	2 (350℃)	3 (10mL)	1
6	2 (10h)	3 (400℃)	1 (0mL)	2
7	3 (20h)	1 (300℃)	3 (10mL)	2
8	3 (20h)	2 (350℃)	1 (0mL)	3
9	3 (20h)	3 (400℃)	2 (5mL)	1

从表 2 可以看出, 反应后油相产物中有机硫化物的总含量最高为 1 650 mg · L⁻¹, 对应的反应时间为 20 h, 反应温度为 400℃, 含水量为 5 mL。从反应温度、水介质含量和反应时间三种因素的级差大小可知, 影响有机硫化物生成的最主要因素是反应温度, 其次为水介质含量, 反应时间影响最小。

表 2 正辛酸与硫酸镁反应体系正交试验结果及数据处理

Table 2 The orthogonal experimental results for system of *n*-octylic acid and magnesium sulfate

试验号	因素				
	A	B	C	D	Y
1	1 (5h)	1 (300℃)	1 (0mL)	1	540mg · L ⁻¹
2	1 (5h)	2 (350℃)	2 (5mL)	2	870mg · L ⁻¹
3	1 (5h)	3 (400℃)	3 (10mL)	3	1140mg · L ⁻¹
4	2 (10h)	1 (300℃)	2 (5mL)	3	910mg · L ⁻¹
5	2 (10h)	2 (350℃)	3 (10mL)	1	890mg · L ⁻¹
6	2 (10h)	3 (400℃)	1 (0mL)	2	1030mg · L ⁻¹
7	3 (20h)	1 (300℃)	3 (10mL)	2	850mg · L ⁻¹
8	3 (20h)	2 (350℃)	1 (0mL)	3	770mg · L ⁻¹
9	3 (20h)	3 (400℃)	2 (5mL)	1	1650mg · L ⁻¹
<i>T</i> ₁	2550	2300	2340		
<i>T</i> ₂	2830	2530	3430		
<i>T</i> ₃	3270	3820	2880		
\bar{T} ₁	850	766	780		$\sum Y_i = T = 8650$
\bar{T} ₂	943	843	1143		$\sum Y_i^2 = 9067100$
\bar{T} ₃	1090	1273	960		$S_T = 753489$
<i>R</i>	240	507	363		
<i>S</i>	87822	447489	198022	20156	

表3为在不同因子水平下反应后油相产物中的有机硫含量,可见有机硫化物的含量随着时间和温度的增加而增加,且温度变化对硫含量影响更大,而有机硫含量随着含水量增加呈先增后降的趋势,因为水在促进反应的同时,也会通过降低反应物浓度来降低反应速率,从而降低生成物中硫的含量。当试验指标Y服从正态分布,将实验数据按照A、B、C和误差这四个因子分别求平方和S和均方和V,然后求出F比,结果见表4。由表4可知, F_B 大于 $F_{0.95}(2, 2)$, F_C 大于 $F_{0.90}(2, 2)$, 因子B在显著性水平为0.05上显著,因子C在显著性水平为0.10上显著,因子A不显著。因此,最佳条件的选择为 B_3C_2 , 因子A水平可任意选取。

表3 不同因子水平下油相产物中的有机硫含量

Table 3 The content of organic sulfides at the factor's different levels

因子	A			B			C		
水平	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Y	850	943	1090	766	843	1273	780	1143	960

表4 影响有机硫化物生成的正交试验方差分析表

Table 4 The variance analysis of orthogonal experimental results

来源	平方和 S	自由度	均方和 V	F 比
A	87822	2	43911	4.357222
B	447489	2	223744	22.20176
C	198022	2	99011	9.824697
D	20156	2	10078	
T	753489	8	376744	$F_{0.90}(2, 2) = 9.0$ $F_{0.95}(2, 2) = 19.0$

表5 各因子对有机硫化物形成的贡献率

Table 5 The factors' contribution to the formation of organic sulfur

来源	平方和 S	自由度	纯偏差平方和	贡献率/%
A	87822	2	43911	12
B	447489	2	223744	59
C	198022	2	99011	26
D	20156	2	10078	3
T	753489	8		

当试验指标Y不服从正态分布时,进行方差分析的依据就不够充分,此时可以用贡献率来衡量因子作用的大小,具体计算数据见表5。由表5可知,反应温度是影响有机硫化物形成的关键因素,由它引起的波动幅度达59%,其次是含水量为26%,同时反应

时间的贡献率大于误差的贡献率,所以试验中也不应忽视。因此,通过升高反应温度,在产物中添加适量的水介质和延长反应时间是提高反应后油相产物中有机硫化物总含量的可行途径。

3 正辛酸和正辛烷与硫酸镁反应体系的模拟实验研究

选用正辛酸和正辛烷分别与硫酸镁进行反应,正辛酸与硫酸镁反应体系终温设在350℃、375℃、400℃、425℃和450℃,时间分别为40h、35h、30h、25h、18h,正辛烷与硫酸镁反应体系终温设在450℃、475℃、500℃、525℃和550℃,时间分别为55h、50h、45h、37h、32h,两种反应体系中均加入5mL水,反应体系最终压力因温度而异,一般在4.0~16.0MPa范围内。

3.1 定性实验验证

气体产物分析

正辛酸和正辛烷与硫酸镁反应体系在不同温度时的气体产物都具有浓烈的臭鸡蛋气味,用润湿的醋酸铅试纸进行验证,试纸均变黑色,说明气相产物中有硫化氢生成。利用微库仑仪对反应后气相产物进行总硫含量分析,结果如图1和图2所示。可以看出,随着反应温度升高,两种反应体系气相产物中总硫含量均逐渐增大,反应程度加深。

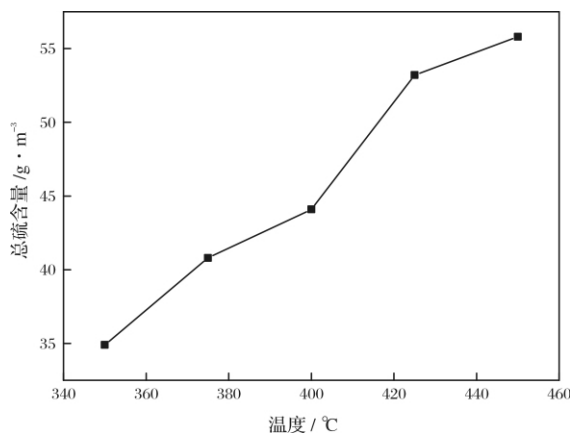


图1 正辛酸与硫酸镁反应后气相产物总硫含量和温度的关系

Fig. 1 Sulfur contents of gaseous products at different reaction temperatures for n-octylic acid with magnesium sulfate

表6和表7分别为正辛酸和正辛烷与硫酸镁反应体系气相产物组成分析结果。可以看出,除了 C_1

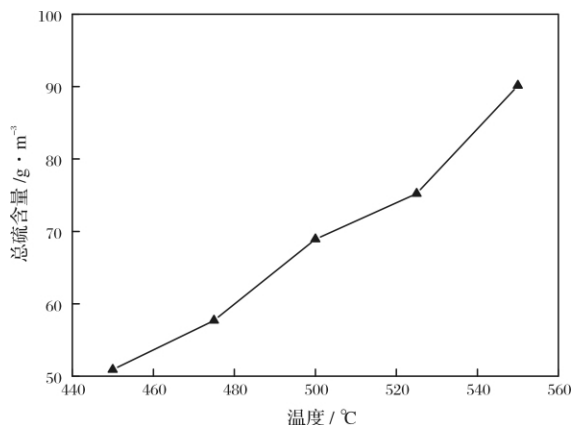


图 2 正辛烷与硫酸镁反应体系中气相总硫含量与温度的关系

Fig. 2 Sulfur contents of gaseous products at different reaction temperatures for *n*-octane with magnesium sulfate

~C₆ 饱和烃外, 还有 C₂ ~ C₅ 等不饱和烯烃以及 H₂、CO 及 CO₂ 等非烃组分。C₁ ~ C₅ 饱和烃、C₂ ~ C₅ 不饱和烯烃以及 H₂ 可能来源于硫酸镁对正辛酸和正辛烷的氧化作用, 也可能来自于正辛酸和正辛烷的热裂解。由于反应体系在反应前均未引入 CO₂, 所以检测到的 CO₂ 为反应的产物, CO 则可能是模拟反应过程中反应的中间产物或 H₂ 还原部分 CO₂ 所生成。

表 6 正辛酸与硫酸镁反应体系气相组成

Table 6 Composition of gaseous products for the system of *n*-octylic acid and magnesium sulfate

物种	气相组成 / v%				
	350°C	375°C	400°C	425°C	450°C
甲烷	0.116	0.315	0.767	1.831	3.833
乙烷	0.453	0.887	1.981	2.945	4.017
乙烯	0.331	0.441	0.235	0.512	0.701
丙烷	0.154	0.594	1.277	2.003	2.488
丙烯	0.786	0.917	0.800	0.543	0.598
正丁烷	1.324	1.083	0.645	1.447	0.207
异丁烷	0.015	0.006	0.000	0.083	0.071
正丁烯	0.000	0.045	0.000	0.012	0.137
异丁烯	0.000	0.000	0.163	0.035	0.545
顺-2-丁烯	0.000	0.015	0.000	0.128	0.383
异戊烷	0.000	0.000	0.063	0.034	0.122
正戊烷	0.873	0.637	0.467	0.389	0.176
己炔	0.032	0.045	0.135	0.091	0.104
戊烯	0.000	0.036	0.166	0.243	0.471
正己烷	0.351	0.374	0.118	0.007	0.016
氢气	37.775	32.107	23.102	20.326	15.662
一氧化碳	1.334	1.448	1.812	1.805	1.814
二氧化碳	55.643	61.050	65.675	67.566	68.654

表 7 正辛烷与硫酸镁反应体系气相产物组成

Table 7 Composition of gaseous products for the system of *n*-octane and magnesium sulfate

物种	气相组成 / v%				
	450°C	475°C	500°C	525°C	550°C
甲烷	30.8	33.9	40.2	43.9	44.4
乙烷	45.9	44.8	40.6	37.3	35.1
乙烯	0.5	0.8	0.5	0.5	0.4
丙烷	10.7	8.2	8.6	9.1	8.6
丙烯	2.7	3.8	2.1	1.5	3.0
正丁烷	4.5	2.2	2.4	3.0	2.8
反-2-丁烯	0.4	0.9	0.3	0.3	0.4
正丁烯	0.6	0.8	0.3	0.2	0.2
异丁烯	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
顺-2-丁烯	0.3	0.6	0.2	0.2	0.3
异戊烷	0.0	0.1	0.5	0.2	0.2
正戊烷	0.3	0.5	0.4	0.3	0.4
戊烯	0.2	0.6	0.1	0.2	0.3
正己烷	0.0	0.7	0.7	0.1	0.1
氢气	2.3	0.5	0.0	0.2	0.0
一氧化碳	0.0	0.1	0.4	0.0	0.0
二氧化碳	0.7	1.7	2.4	2.7	3.7

表 8 正辛酸与硫酸镁反应体系油相产物中硫化物分布

Table 8 Organic sulfur of oil products for the system of *n*-octylic acid and magnesium sulfate

硫化物	有机相中硫化物含量 / μg·g ⁻¹				
	350°C	375°C	400°C	425°C	450°C
甲硫醇	58.8	75.6	87.3	66.5	95.7
乙硫醇	76.4	132.1	208.5	253.3	195.2
二甲基硫醚	235.0	355.3	401.2	404.7	488.4
噻吩	411.3	494.7	899.3	1201.2	1191.6
2-甲基噻吩	195.8	231.7	415.4	522.3	601.8
3-甲基噻吩	80.3	96.8	500.8	498.7	509.4
C ₅ -硫醚	9.4	37.6	98.1	154.2	95.7
C ₆ -硫醇	35.8	80.0	53.2	87.4	128.5
2-乙基噻吩	136.3	272.7	455.5	474.1	477.3
C ₂ -噻吩	423.0	507.6	500.1	622.5	657.4
C ₆ -硫醚	24.9	45.3	40.7	58.2	70.1
C ₇ -硫醇	276.1	231.5	168.2	154.4	192.7
2-乙基噻吩	58.9	88.3	231.7	348.2	485.3
3-乙基噻吩	158.0	110.2	333.5	507.9	327.1
C ₃ -噻吩	123.4	133.4	279.2	300.7	297.5
C ₈ -硫醇	29.4	31.8	50.1	69.5	52.1
C ₄ -噻吩	64.6	96.9	200.5	198.5	187.5
苯并噻吩	25.2	45.7	199.8	275.4	309.2
甲基苯并噻吩	106.9	76.3	325.3	355.8	314.7
C ₁ -苯并噻吩	17.6	36.7	77.4	174.3	208.9
C ₂ -苯并噻吩	35.2	74.8	198.3	256.7	375.4
C ₃ -苯并噻吩	11.7	12.7	54.2	102.3	154.6
二苯并噻吩	0.0	13.5	89.9	145.5	278.9
萘并噻吩	0.0	8.9	35.4	83.4	159.3

油相产物分析

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^[16,17],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两个反应体系油相产物中硫化物类型进行了定量分析,结果见表8和表9。

表9 正辛烷与硫酸镁反应体系油相产物中硫化物分布

Table 9 Organic sulfur of oil products for the system of *n*-octane and magnesium sulfate

硫化物	有机相中硫化物含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$				
	450°C	475°C	500°C	525°C	550°C
甲硫醇	47.5	54.9	57.9	19	34.7
乙硫醇	45	29.5	300.6	279.4	107.4
异丙硫醇	200.8	130.9	194.7	166.4	148.9
甲乙硫醚	22.8	12	64.6	45	44.8
丙硫醇	202.2	85.3	289.9	382.8	329.5
噻吩	333.4	611.4	1131	1314.5	1896.7
异丁硫醇	33.9	66.3	51.2	23.8	49.7
正丁硫醇	83.4	19.2	65.5	30.3	48.4
C ₅ -硫醇	30	83.7	257.3	225.8	164.4
2-甲基噻吩	368.5	499.9	1073.2	1267.8	1836.8
3-甲基噻吩	151.1	231.1	473.7	631.8	788.9
C ₅ -硫醚	17.7	49.8	82.8	42.7	15.1
C ₆ -硫醇	67.4	56.5	53.3	25.3	40.7
2-乙基噻吩	256.6	376.1	469.5	572.7	746.3
2,5-二甲基噻吩	271.7	297.7	251.1	230.8	283.2
2,4-二甲基噻吩	150.2	206.3	340.8	257.5	428
C ₆ -硫醚	46.9	72.2	315.3	111	35.9
2,3-二甲基噻吩	97.7	128.2	240.7	194.3	310.4
2,4-二甲基四氢噻吩	31.2	43.8	102.4	73.4	133
C ₆ -硫醇	32.8	80.6	138.1	156.7	185.2
C ₇ -硫醚	27.8	31.7	30.1	27.8	40.8
2-乙基噻吩	110.8	333.8	222.2	210.7	257.2
3-乙基噻吩	297.3	317.9	331.1	339.2	382.4
2-甲基-5-乙基噻吩	40.5	28	40.5	31.9	48.1
C ₇ -硫醚	51.9	58.6	85.7	75.9	73.9
3-甲基-4-乙基噻吩	39.7	49.5	64.8	51.4	76.1
2,3,5-三甲基噻吩	75	76.2	87	75.6	79.4
C ₈ -硫醚	43.6	28.5	32.2	22	39.6
2,3,4-三甲基噻吩	34.3	45.4	68.4	62.8	64.3
C ₄ -噻吩	169.4	349	465.8	459.3	421.6
碳六噻吩	79.9	210.3	372.3	366.2	294.2
苯并噻吩	47.4	98.2	186.5	276.1	331.5
甲基苯并噻吩	201.3	630.1	886.9	1018.5	1885.8

从表8和表9可以看出,两个反应体系油相产物中均出现了硫醇类、硫醚类及噻吩类等有机硫化物。反应所生成的硫醇类与硫醚类有机硫化物含量总体均呈现先增后减的特点,原因是硫醇类与硫醚类有机硫化物在高温条件下很不稳定,其含量同时受控于反

应生成速率和热分解速率,在某一温度范围内,当反应生成速率大于热分解速率时,其含量与温度就呈正相关关系,反之就呈负相关关系;与硫醇类与硫醚类有机硫化物相比,噻吩类有机硫化物一般具有较高的热稳定性,随温度升高,两种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均增大。因此,两种反应体系随反应温度升高,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类有机硫化物转化。

固相产物分析

将两种反应体系反应温度均为450°C时的固体产物干燥后置于马弗炉内,经500°C锻烧2h后,黑色固体产物颜色变白,说明固体产物中有焦炭生成。图3和为两种反应体系固体产物锻烧后的FT-IR谱图。图中3400 cm^{-1} 峰和1640 cm^{-1} 分别是水的伸缩振动峰和弯曲振动峰,可能是锻烧后的固体产物中含有部分未反应的硫酸镁,吸收了空气中水分。1173 cm^{-1} 峰是 SO_4^{2-} 的伸缩振动峰,501 cm^{-1} 是Mg-O的特征频率峰^[18],可见固相中有MgO生成。图4为两种反应体系固体产物锻烧后的X-射线衍射谱图。可以看出,产物中除了部分未反应的硫酸镁以外,还生成了氧化镁,这与固体产物FT-IR谱图分析结果一致。

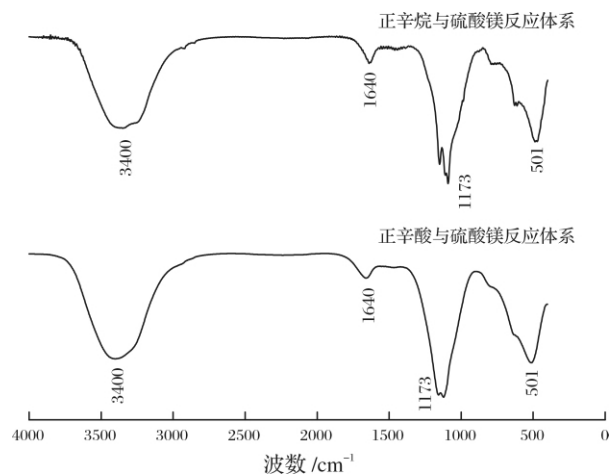


图3 两种反应体系固相产物锻烧后的FT-IR谱图

Fig. 3 FT-IR spectrum of the solid product after calcination

综上所述,两种反应体系主要生成了氧化镁、焦炭、硫化氢、二氧化碳、硫醇类、硫醚类及噻吩类有机硫化物等产物。

3.2 动力学研究

程序升温结束后,用电子天平对高温锻烧后的固

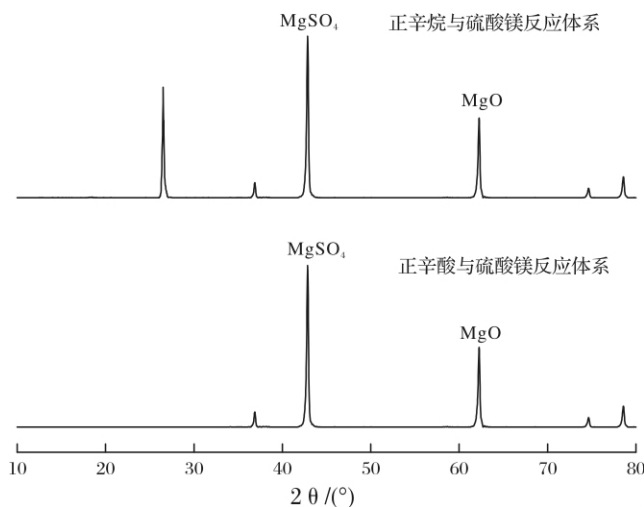


图 4 两种反应体系固相产物煅烧后的 XRD 谱图

Fig. 4 X-ray patterns of the solid product after calcination

体产物进行称量,将质量差换算成反应的摩尔转化率,表 10 和表 11 分别为两种反应体系在不同模拟温度下的反应转化率,可见随着温度升高,反应转化率均增大。

表 10 正辛酸与硫酸镁反应体系的转化率

Table 10 Reaction conversion for the system of *n*-octyic acid and magnesium sulfate

反应体系	转化率/%				
	350℃	375℃	400℃	425℃	450℃
正辛酸—硫酸镁	18.78	20.45	23.33	25.17	25.91

表 11 正辛烷与硫酸镁反应体系的转化率

Table 11 Reaction conversion for the system of *n*-octane and magnesium sulfate

反应体系	转化率/%				
	450℃	475℃	500℃	425℃	450℃
正辛烷—硫酸镁	25.8	31.4	35.4	38.3	39.9

将反应视为 n 级反应, n 级反应动力学方程可写为^[19, 20]

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

将程序升温速率 $\beta \frac{dT}{dt}$ 代入上式并整理得

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

在式(2)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,回归系数最接

近 1 时对应的 n 值,即为要求的反应级数。在 0 ~ 1 之间选取不同的 n 值,以 $\ln \left[\frac{dx}{dT} \frac{\beta}{(1-x)^n} \right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 进行线性回归,两种反应体系的线性回归系数见表 12 和表 13。当 $n=0$ 时回归系数最接近 1,因此推测两个反应均为零级反应,这可能是由于反应在富含硫酸盐的条件下进行,反应物浓度或体系压力对于反应的影响很小,反应速率只是温度的函数。

表 12 两个反应的线性回归系数

Table 12 Linear regression coefficients for the reactions

	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
正辛酸—硫酸镁	0.9923	0.9876	0.9806	0.9773	0.9721	0.9689
正辛烷—硫酸镁	0.9982	0.9973	0.9948	0.9899	0.9846	0.9812

由 $n=0$ 时,正辛酸和正辛烷与硫酸镁反应体系动力学计算中 $-\ln \frac{x}{T^2} \sim 10^3/T$ 回归关系曲线,斜率与截距可以求出反应的表现活化能与表现频率因子,分别为 $45.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1.06 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$, $48.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $2.3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 。

4 结论

本文采用正交试验设计法对有机硫化物形成进行热模拟实验研究,定量给出了温度、水介质、时间等因素对有机硫化物生成的影响程度,并进一步地开展了正辛酸和正辛烷与硫酸镁反应体系的模拟实验及动力学研究,对于认识地质体中硫元素的循环和有机含硫化物的形成具有一定的理论价值和实际意义。

正交试验的结果表明,影响有机硫化物形成的三个因素中,温度对目标产物的生成贡献率达 59%,含水量的贡献率达 26%,反应时间的贡献率达 12%,反应温度是影响有机硫化物形成的关键因素。

正辛酸和正辛烷与硫酸镁反应体系的模拟实验结果表明,模拟实验温度较低时还不足以使模型化合物与硫酸镁发生明显的化学反应,反应速率很慢,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 300 ~ 550℃ 时,正辛酸和正辛烷可以与硫酸镁发生反应,主要生成了氧化镁、焦炭、硫化氢、二氧化碳、硫醇类、硫醚类及噻吩类有机硫化物等产物。随反应温度升高,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类有机硫化物转化。以往烃源岩的生烃模拟实验表明 300 ~ 550℃ 模拟实验的温度

区间,对应的地质温度大约为 120 ~ 200℃,这表明地质条件下有机烃可以和硫酸盐进行反应。

正辛酸和正辛烷与硫酸镁反应体系的动力学研究表明,两个反应均为零级反应,这可能是由于反应在富含硫酸盐的条件下进行,反应物浓度或体系压力对于反应的影响很小,反应速率只是温度的函数。正辛酸与硫酸镁反应体系的活化能为 45.23 kJ · mol⁻¹,正辛烷与硫酸镁反应体系的活化能为 48.6 kJ · mol⁻¹。

参考文献(References)

- 林世雄主编. 石油炼制工程(第三版) [M]. 北京: 石油工业出版社, 2006 [Lin Shixiong. Petroleum Refining Engineering (Third Edition) [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2006]
- Cai C F, 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): 39-57
- 梁宏斌, 朱光有, 张水昌, 等. 冀中拗陷晋县凹陷下第三系断陷湖盆的演化与烃源岩的形成 [J]. *石油实验地质*, 2005, 27(6): 583-587 [Liang Hongbin, Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, *et al.* The evolution of faulted-basin and development of hydrocarbon source rocks in Eocene of the Jinxian sag, Jizhong depression [J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2005, 27(6): 583-587]
- Ken E P, Martin G F. Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(1): 5-36
- 姜乃煌, 朱光有, 张水昌, 等. 塔里木盆地塔中 83 井原油中检测出 2-硫代金刚烷及其地质意义 [J]. *科学通报*, 2007, 52(24): 2871-2875 [Jiang Naihuang, Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, *et al.* Detection of 2-thiaadamantanes in the oil from Well TZ-83 in Tarim Basin and its geological implication [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(24): 2871-2875]
- Worden R H, Smalley P C, Barclay S A. H₂S and diagenetic pyrite in North Sea sandstones: due to TSR or organic sulphur compound cracking? [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, 78-79: 487-491
- Sinninghe Damst J S, Rijpstra W I C, Kock-van Dalen, *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
- Leif R N, Simoneit B R T. The role of alkenes produced during hydrous pyrolysis of a shale [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 1189-1208
- Seewald H C. 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: 1641-1664
- 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
- Goldhaber M B, Orr W L. Kinetic controls on thermochemical sulfate reduction as a source of sedimentary H₂S [C]. *ACS Symposium Series*, 1995, 612: 412-425
- Trudinger P A, Chambers L A, Smith J W. Low temperature sulfate reduction: biological versus abiological [J]. *Canada Journal of Earth Science*, 1985, 22(1): 1910-1918
- Kiyosu Y, Krouse H R. Thermochemical reduction and sulfur isotopic behavior of sulfate by acetic acid in the presence of native sulfur [J]. *Geochemical Journal*, 1993, 27(1): 49-57
- Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate reservoirs [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(20): 3925-3931
- Seewald J S. Organic-inorganic interactions in petroleum producing sedimentary basins [J]. *Nature*, 2003, 426(6954): 327-333
- 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 Chromatography*, 1998, 819(1-2): 67-74
- 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 [Yang Yongtan, Yang Haiying, Zong Baoning, *et al.* Determination and distribution of sulfur compounds in gasoline by gas chromatography-atomic emission spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2003, 31(10): 1153-1158]
- 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集 [M]. 北京: 科学出版社, 1982 [Peng Wenshi, Liu Gaokui. *The Infrared Spectroscopy of Minerals* [M]. Beijing: Science Press, 1982]
- 李术元. 化学动力学在盆地模拟生烃评价中的应用 [M]. 山东东营: 石油大学出版社, 2000: 89-90 [Li Shuyuan. *The Application of Chemical Kinetics to Estimate Hydrocarbon Evolution in the Basins* [M]. Dongying Shandong: Petroleum University Press, 2000: 89-90]
- Coats A V, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. *Nature*, 1964, 201: 68-69

Simulation Experiments on Effect of Reaction Conditions for the Formation of Organic Sulfides

YUE Chang-tao¹ LI Shu-yuan¹ XU Ming² ZHONG Ning-ning³

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

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

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

Abstract Orthogonal experimental on the system of *n*-octylic acid and magnesium sulfate were carried out to investigate the relationship among temperature, reaction time and the amount of water in the system. The results show that temperature is the critical factor in the process of the formation of organic sulfides, which gives contributions of 59% to the experimental results. The second is the amount of water, 26 percent, and reaction time gives less effect. And also, the thermal simulation experiments and kinetics for systems of *n*-octylic acid with magnesium sulfate and *n*-octane with magnesium sulfate were carried out. It is shown that solid magnesium sulfate could react with *n*-octylic and *n*-octane gas to produce magnesium oxide, hydrogen sulfide, coke, carbon dioxide, and organic sulfides as the main products. With the increasing temperature, the conversion of inorganic sulfur to organic sulfur especially to thiophene sulfur increases. The values of apparent activation energy for *n*-octylic acid with magnesium sulfate and *n*-octane with magnesium sulfate are $45.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $48.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Key words simulation experiment; effect of the reaction conditions; *n*-octylic acid; *n*-octane; magnesium sulfate; organic sulfur compounds