

文章编号: 1000-0550(2011)05-0994-08

原油与硫酸盐的热化学硫酸盐还原反应 模拟实验及动力学研究^①

张永翰¹ 岳长涛¹ 李术元¹ 钟宁宁²

(1. 中国石油大学 重质油国家重点实验室 北京 102249;

2. 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,在一定温度和压力下考察了吐哈原油和胜利原油与硫酸镁的热化学还原反应,热模拟实验在350~450℃含水条件下进行。利用库仑仪和气相色谱仪对反应后的气体产物进行分析,油相的总硫含量用库仑仪进行测定,固体产物组成利用红外光谱仪与X射线衍射仪进行分析,并对反应动力学进行了研究。结果表明,原油中的LSC含量对TSR的反应程度有重要影响,含量越高,TSR反应程度越强烈。根据动力学模型,计算得到吐哈原油与硫酸镁反应的活化能53.26 kJ·mol⁻¹,胜利原油与硫酸镁反应的活化能57.91 kJ·mol⁻¹,反应活化能的差异可能亦与LSC有关。LSC影响TSR的反应机理主要是形成中间体硫酸酯,这种物质很活泼,很容易氧化烃类。

关键词 TSR 原油 LSC 热模拟实验 动力学

第一作者简介 张永翰 男 1982年出生 硕士研究生 地球化学 E-mail: yonghan1227@163.com

中图分类号 P593 **文献标识码** A

硫酸盐热氧化还原反应(简称TSR)是碳酸盐储层热成熟过程中非常重要的非生物蚀变作用^[1~8]。岳长涛^[9~11]和丁康乐^[12~14]等针对模型化合物与硫酸盐反应体系,开展了大量模拟实验研究,并对TSR的反应机理进行了探索,表明随着模型化合物碳链的增长,反应表观活化能下降,说明重烃更容易被硫酸盐氧化。

原油是各种烃类及非烃化合物的混合体,在储层中长期与岩层矿物接触,研究原油与硫酸盐反应体系,在油气对比、油气成熟度确定及沉积环境等方面有重要意义。Goldstein认为^[15],TSR的发生必须要有足够高的活化能来断裂S—O键,在实验室模拟过程中,较高的温度和活泼的硫源是必要的。Tongwei Zhang^[16]用不同硫含量的原油与硫酸盐模拟TSR,发现原油的硫含量与TSR发生的难易存在一定的相关性,这与Alon Amrani^[17]的研究结论是一致的。原油中的含硫化合物可分为LSC(Labile Sulfur Compounds,简称LSC)和稳定有机硫化物(Stable Sulfur Compounds,简称SSC)两类,LSC主要包括单质硫、硫化氢和硫醇等。还原性较强的单质硫和硫化氢对TSR有催化作用^[15,18],硫醇对TSR的影响高于单质硫和硫化氢^[17],关于LSC的作用机理国内外鲜见报

道。

本文在前人研究的基础上,通过不同原油与硫酸镁进行热模拟实验,研究原油中LSC对TSR的影响,并对动力学进行考察,分析原油中LSC对TSR作用机理。

1 样品和试验方法

本文选用吐哈原油和胜利原油,进行原油与硫酸镁体系的热模拟实验研究,两种原油的性质见表1。

表1 吐哈原油与胜利原油的性质

Table 1 Properties of Tuha crude oil and Shengli crude oil

样品	密度 <i>I</i> (g/cm ³)	粘度 <i>I</i> (mm ² /s)	灰分 <i>I</i> %	凝固点 <i>I</i> °C	含蜡量 <i>I</i> %	硫含量 <i>I</i> %	LSC含量 <i>I</i> (mg/g)
吐哈	0.8197	2.72	0.058	15	18.6	0.257	18.3
胜利	0.9005	83.36	0.857	28	14.6	0.649	6.2

LSC含量的测定方法:将原油在 $R_o = 1.12\%$ (390℃)下裂解所产生的硫化氢含量近似作为LSC含量^[16]。取10.00 g原油在390℃下裂解,用1.00 mol/l的醋酸锌反复吸收原油裂解所产生的硫化氢使之完全转化为硫化锌,将硫化锌絮状沉淀洗涤、抽滤,然后将滤饼转移到40℃烘箱内鼓风烘干,烘干后的

①国家自然科学基金项目(批准号:40702019)资助。
收稿日期:2010-09-26; 收修改稿日期:2010-11-16

硫化锌用精确度为 0.0001 g 的电子天平准确称重, 根据硫化锌的质量计算 LSC 的含量。

将 20.00 g 原油、10.00 g 无水硫酸镁及 10 mL 去离子水依次加入到石英杯中, 然后将石英杯置于高压反应釜内。反应釜为海安石油科研仪器有限公司生产的 WYF-1 型高压釜, 控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。抽真空后, 设置热模拟反应温度点为 350°C 、 375°C 、 400°C 、 425°C 和 450°C , 由于低温时反应较难进行, 室温到 250°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, 250°C 到最终的反应温度采取程序升温的方法: $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 40 h; $250 \sim 375^\circ\text{C}$ 35 h; $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 30 h; $250 \sim 425^\circ\text{C}$ 25 h; $250 \sim 450^\circ\text{C}$ 20 h。程序升温结束后, 待高压釜冷却至室温时用 1 L 的气袋收集气体产物。打开反应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液, 再用蒸馏水冲洗釜壁 3~4 次。用微型分液漏斗对油、水两相混合液进行油水分离。将盛有固体产物的石英管、分离出来的水溶液及洗液一并转移至坩埚内, 先在烘箱内 120°C 鼓风干燥 2 h 除去表面水分, 再放入马弗炉内在 550°C 下煅烧至恒重。用电子天平准确称量高温灼烧后的固体产物, 然后将质量差换算成反应的摩尔转化率。

利用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, 用库仑仪对油相中硫总含量进行分析, 固体产物则用红外光谱仪 (FT-IR) 与 X 射线衍射 (XRD) 分析其组成。

2 结果分析

2.1 气相产物分析

TSR 的反应程度近似的可以用 H_2S 的生成量来描述, 但是原油在高温下裂解也产生 H_2S 、硫醇及硫醚等低分子的有机硫化物。因此, 用不添加硫酸镁而其它条件不变的原油裂解实验作为空白实验, 对照原油与硫酸镁反应体系。反应后分别对这两组实验的气相产物进行总硫含量的测定, 两者之差作为原油与硫酸镁发生 TSR 产生的硫化氢的含量。

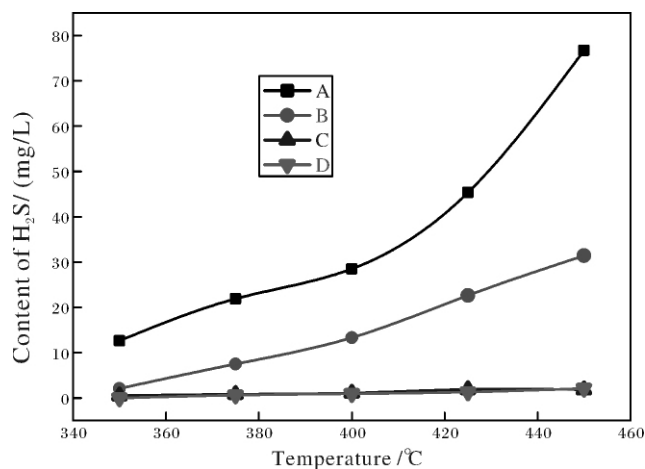
TSR 和原油裂解实验的气体产物总硫含量列于表 2 中。由表 2 可知, 在 350°C 时, 添加硫酸镁实验组的气相产物中已经有较多的含硫化合物产生, 而空白试验气相产物中总硫含量远低于添加硫酸镁的实验组, 验证了硫酸镁能被原油中的烃类还原成硫化氢。同时, 胜利原油的硫含量高于吐哈原油的硫含量, 但胜利原油发生 TSR 生成硫化氢的含量却低于

吐哈原油发生 TSR 生成硫化氢的含量, 说明吐哈原油更容易与硫酸盐发生 TSR。通过分析, 吐哈原油的活性硫含量高于胜利原油的活性硫含量, 这可能是导致吐哈原油更容易与硫酸盐发生 TSR 的主要原因之一。

表 2 TSR 和原油裂解实验的气相产物中总硫含量
Table 2 Total sulfur contents of gaseous products of TSR and crude oil pyrolysis group

温度/ $^\circ\text{C}$	吐哈/(mg/L)		胜利/(mg/L)	
	TSR 试验	空白试验	TSR 试验	空白试验
350	12.6	0.5	2.1	-
375	21.9	0.8	7.5	0.6
400	28.5	1.1	13.3	0.9
425	45.3	1.9	22.6	1.3
450	76.7	1.8	31.4	2.1

图 1 是 TSR 产生的 H_2S 含量与温度的关系。由图可知, TSR 所产生的 H_2S 的含量随着温度的升高而不断增加, 说明 TSR 的反应程度是受温度控制的, 温度越高, 反应越容易进行, 这与丁康乐^[19]对 TSR 的热力学研究结果一致, 即升高温度对 TSR 有利。



A. 吐哈-TSR, B. 胜利-TSR,
C. 吐哈-原油裂解, D. 胜利-原油裂解

图 1 TSR 和原油裂解产生的 H_2S 含量和温度的关系

Fig. 1 Contents of H_2S at different reaction temperatures

表 3、表 4 分别是原油与硫酸镁反应后的气体组成分析和原油裂解气体组成分析, 由表中可以看出, 气体产物中主要有 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 的烃类和非烃类气体 (CO 、 CO_2 、 H_2 和 H_2S) 组成。随着温度的升高, 甲烷在气体产物中所占的比例逐渐升高, 而 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 的烃类气体组分却有所降低, 这主要是因为部分烃类气体在 TSR 作用过程中被氧化而同时生成甲烷。与不加

表 3 不同温度下原油与硫酸镁反应后气相产物组成分布

Table 3 Composition of hydrocarbons in gaseous products of TSR at different temperatures

组分	吐哈					胜利				
	350	375	400	425	450	350	375	400	425	450
CH ₄	29.68	32.28	36.54	39.57	41.17	26.16	28.79	33.14	36.04	38.62
C ₂ H ₆	17.09	15.89	14.02	10.53	9.46	18.67	17.66	16.06	14.31	12.45
C ₂ H ₄	0.43	0.52	0.73	1.13	1.12	0.27	0.37	0.77	0.36	0.87
C ₃ H ₈	12.88	11.72	8.82	6.83	6.78	14.98	12.97	10.89	8.86	7.84
C ₃ H ₆	0.24	0.44	0.84	0.84	0.84	0.34	0.44	0.64	0.93	1.15
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	2.38	1.85	1.37	1.37	1.56	2.88	2.68	1.66	1.85	1.57
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	7.22	4.25	3.69	2.59	1.88	6.92	5.91	3.88	3.26	2.49
C ₄ H ₈	0.28	0.58	0.78	0.78	0.87	0.28	0.48	0.58	0.77	0.88
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	1.86	1.64	1.15	1.15	1.04	2.46	2.36	1.54	1.14	1.05
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	6.52	5.00	3.05	2.15	1.12	5.26	4.25	2.92	1.81	1.43
H ₂	19.86	22.98	26.16	29.19	29.97	19.56	21.57	24.51	27.44	29.13
CO ₂	0.66	1.15	1.46	1.76	2.44	1.18	1.08	1.67	2.07	1.76
CO	0.91	1.69	1.40	2.10	1.74	1.05	1.46	1.75	1.15	0.76

表 4 不同温度下原油裂解气相产物组成分布

Table 4 Composition of hydrocarbons in gaseous products of crude oil pyrolysis at different temperatures

组分	吐哈					胜利				
	350	375	400	425	450	350	375	400	425	450
CH ₄	21.21	22.32	27.4	28.44	31.61	21.78	23.67	26.51	28.26	30.4
C ₂ H ₆	20.86	20.76	20.84	18.39	18.27	21.11	21.01	19.91	18.23	17.82
C ₂ H ₄	0.27	0.37	0.38	1.11	2.51	0.49	0.49	0.69	1.39	0.89
C ₃ H ₈	20.11	20.25	17.33	14.96	12.74	20.70	19.60	16.53	13.64	13.71
C ₃ H ₆	0.79	1.01	1.89	1.42	1.42	0.42	0.42	0.71	1.71	2.32
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	4.59	3.91	2.93	2.76	2.35	4.77	4.74	3.83	2.85	2.27
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	10.01	9.46	8.5	6.19	3.18	10.42	8.38	7.35	5.4	4.53
C ₄ H ₈	0.81	0.86	1.18	1.51	1.91	0.52	0.52	0.91	1.31	1.72
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	5.01	4.44	2.46	1.66	1.05	3.62	2.61	2.59	1.61	1.62
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	7.66	6.71	3.74	2.77	2.06	8.44	7.4	6.37	3.42	1.84
H ₂	5.83	6.56	10.59	15.18	16.16	6.57	9.92	12.84	18.89	20.29
CO ₂	1.34	1.95	0.96	3.54	4.03	0.43	0.63	1.02	2.12	2.03
CO	1.52	1.41	1.82	2.09	2.68	0.72	0.61	0.75	1.15	0.56

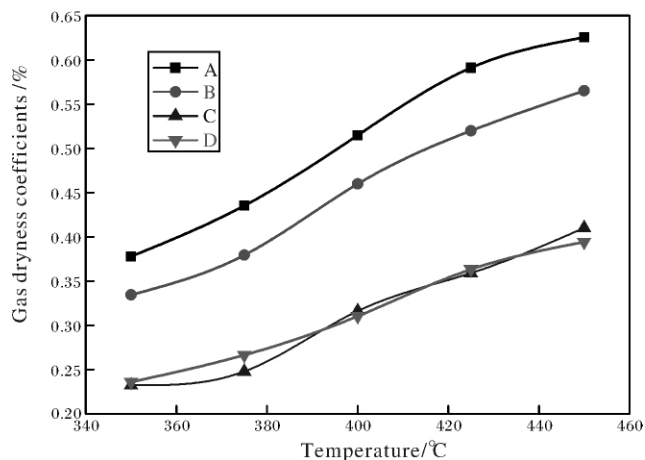
硫酸镁的原油裂解实验相比较,对应于相同量的湿气组分,甲烷的生成量明显要高,这就导致 TSR 作用所生成的烃类组分的干燥程度会显著增大。气体产物干燥系数随温度的变化见图 2。从图 2 可知,随着温度的升高,吐哈原油和胜利原油与硫酸镁反应后的气相产物干燥系数均增大且远大于原油裂解的干燥系数,说明随着温度的不断升高,硫酸盐氧化烃类的作用增强,重烃优先消耗,导致烃类组分碳链变短。

非烃类气体以 H₂ 为主, H₂ 相对含量随模拟温度的增加而增大。这是由于烃的 C—H 键键能较高, H₂ 不可能来源于 C—H 键断裂反应,而实验中的水介质极有可能成为氢源。另外, H₂ 也可能来源于硫化氢与高压釜壁反应生成。非烃类气体还有 CO₂ 和 CO, CO₂ 作为 TSR 的产物之一^[20-21], 含量随温度的升高也

呈递增趋势。另外,温度升高使 C—C 键更容易断裂,断裂得到的 C 与水中的氧结合形成 CO₂^[22],由于 CO₂ 的形成受断键的影响,导致 CO₂ 的含量随温度升高呈线性增长。TSR 还生成 C, C 与 H₂O 在高温下生成 H₂ 和 CO。

2.2 油相产物分析

图 3 是原油发生 TSR 反应与原油裂解产生的油相产物中总硫含量与温度的关系。从图 3 可知,在 375℃ 以前,吐哈原油和胜利原油与硫酸镁反应的液体产物中总硫含量均高于原油的硫含量,这说明原油与硫酸镁发生 TSR 的反应温度要低于原油裂解的温度,在 350℃ 时,原油与硫酸镁的 TSR 已经开始,硫酸盐中的无机硫进入到油相中生成大量硫醇、硫醚等有机硫化物。

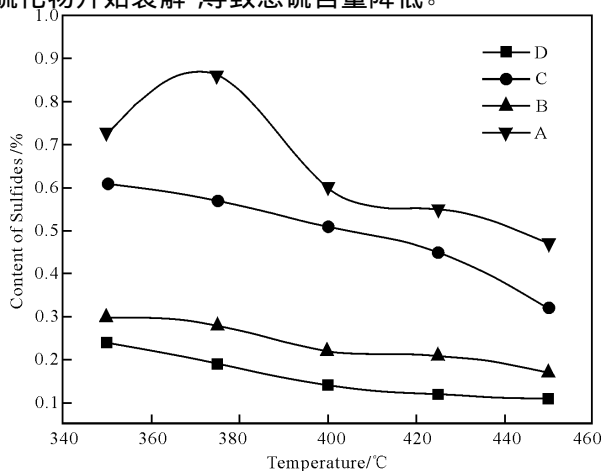


A. 胜利 - TSR, B. 吐哈 - TSR, C. 胜利 - 原油裂解, D. 吐哈 - 原油裂解

图 2 干燥系数随温度的变化关系曲线

Fig. 2 Gas dryness coefficients at different reaction temperatures

吐哈原油发生 TSR 后的油相产物硫含量, 随着温度的升高而逐渐降低, 这可能是吐哈原油中本身就含大量热不稳定的 LSC, 随着温度的升高其分解速度高于生成速度。胜利原油发生 TSR 后的油相产物硫含量, 随着温度的升高先增加后急剧降低, 在 400°C 以后变化缓慢, 原因可能是胜利原油中的硫化物多为噻吩系列的稳定硫化物, 在较低温度下这类硫化物很难分解, 此时 TSR 产生的硫化氢会继续与原油中的一些烃类发生二次反应, 导致反应后油相中的硫含量增加。反应温度达到一定程度后, 油相中相对稳定的硫化物开始裂解, 导致总硫含量降低。



A. 胜利 - TSR, B. 吐哈 - TSR, C. 胜利 - 原油裂解, D. 吐哈 - 原油裂解

图 3 反应油相产物中总硫含量与温度的关系

Fig. 3 Total content of sulfides in oil phase at different reaction temperatures

2.3 固体产物分析

图 4 为 450°C 下吐哈原油和胜利原油与硫酸镁反应后固体产物的 FT-IR 谱图。其中 3400 cm^{-1} 峰表示水的伸缩振动峰, 1654 cm^{-1} 峰是水的弯曲振动峰, 说明固体存在结晶水。1085 cm^{-1} 峰是 SO_4^{2-} 的伸缩振动峰, 498 cm^{-1} 是 MgO 的特征频率峰, 可见固相中有 MgO 生成。

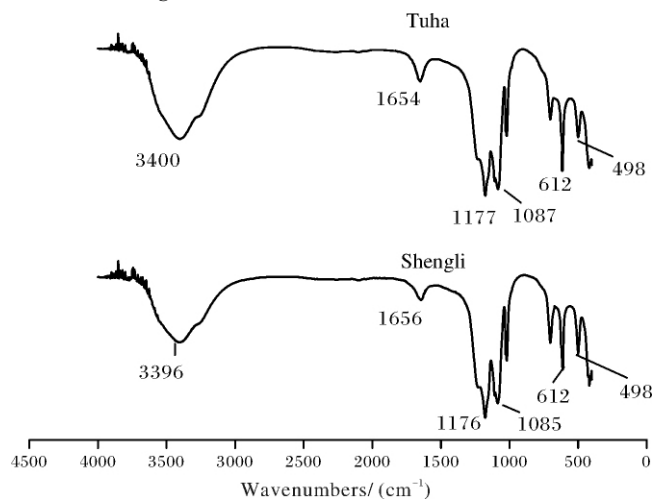


图 4 450°C 时反应固相产物煅烧后的 FT-IR 谱图

Fig. 4 FT-IR spectrum of the solid product after calcination at 450°C

图 5 为 450°C 下吐哈原油和胜利原油与硫酸镁反应体系固体产物 XRD 谱图, 其结果与红外光谱分析结果一致, 表明产物中除了未反应的 MgSO_4 以外, 还生成了 MgO。

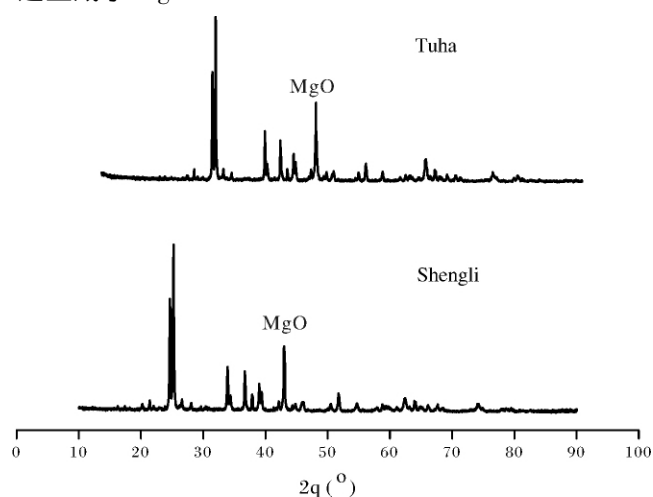


图 5 450°C 固体产物的 XRD 谱图

Fig. 5 X-ray patterns of the solid product after calcination at 450°C

3 动力学研究

将原油与硫酸镁反应视为总包 n 级反应^[23]:

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

当模拟实验采用程序升温时,其升温速率可写为

$$\beta = \frac{dT}{dt} \text{ 得到:}$$

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

在式(2)中,预先设定不同的 n 值后,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。 $n=0$ 时的动力学计算公式为:

$$\ln\left[\frac{\beta x}{T^2}\right] = \ln \frac{AR}{(E+2RT)} - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

利用热模拟实验得到的摩尔转化率 x 与温度 T 的关系数据,对式(3)进行线性回归,即可由回归斜率和截距分别求得表观活化能 E 和表观频率因子 A 。

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,所以得到含水条件下吐哈原油与硫酸镁反应后的转化率是 26.48%、28.15%、31.73%、32.36%、37.97%,胜利原油与硫酸镁反应后的转化率是 20.12%、21.36%、26.57%、27.22%、31.97%。可见随着温度升高,反应转化率均有增大趋势,这说明在实验条件下 TSR 是受动力学控制的,而反应温度升高使反应速率增加,从而有利于该反应的进行,故温度是影响汽油与硫酸镁反应的重要因素。

吐哈原油和胜利原油与硫酸镁反应的线性回归系数见表 4,由表 4 可知,当 $n=0$ 时回归系数最接近 1,因此吐哈原油和胜利原油与硫酸镁的反应均为零级反应。

表 5 吐哈原油和胜利原油与硫酸镁反应的线性回归系数
Table 5 Linear regression coefficients for the reaction of cruod oil and magnesium sulfate

n	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
吐哈原油—硫酸镁	0.9873	0.9867	0.9861	0.9854	0.9848	0.9842
胜利原油—硫酸镁	0.9903	0.9899	0.9895	0.9891	0.9888	0.9884

图 6 和图 7 分别为 $n=0$ 时吐哈原油和胜利原油与硫酸镁反应回归直线,根据回归直线的斜率与截距

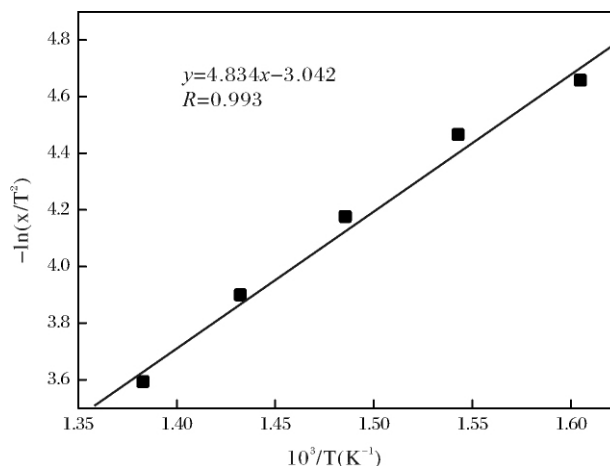


图 6 吐哈原油与硫酸镁反应回归直线

Fig. 6 Regression line for the reaction between Tuha crude oil and magnesium sulfate

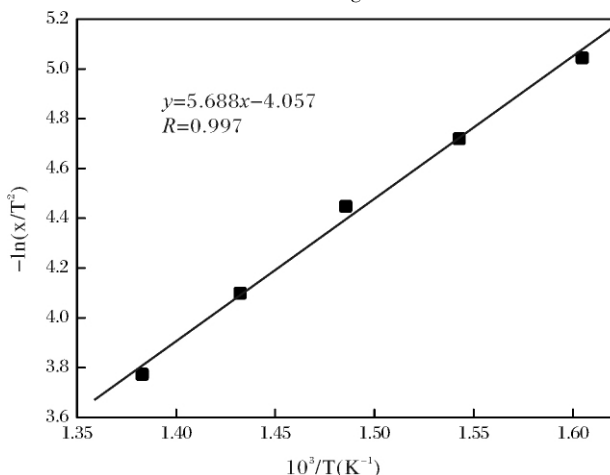


图 7 胜利原油与硫酸镁反应回归直线

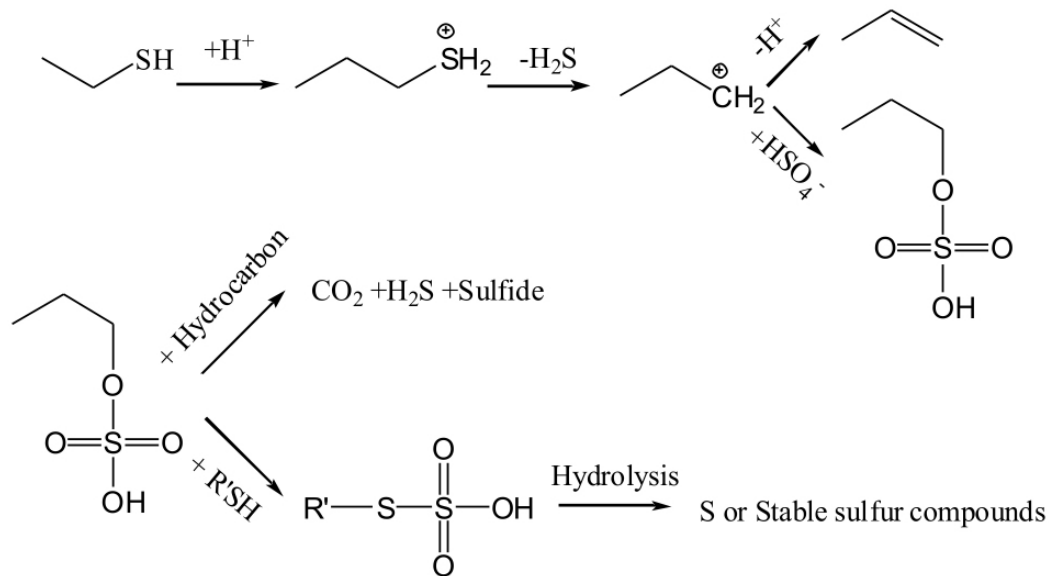
Fig. 7 Regression line for the reaction between Shengli crude oil and magnesium sulfate

可求出吐哈原油与硫酸镁反应的活化能为 $53.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 频率因子 A 为 0.10 s^{-1} 。胜利原油与硫酸镁反应的活化能 $57.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 频率因子 A 为 0.21 s^{-1} 。相对于地质条件下,原油与硫酸镁反应的活化能偏低,这很可能是由于反应过程中采用的温度过高,超过了水的临界温度(374°C)引起的。据文献报道^[24],超临界水具有强烈的溶剂化作用,产生的非正常偏摩尔行为使反应的速率有所提高。本实验中,超临界水作用于烃类基团时,释放出的溶剂化能可以降低生成自由基所需的能量,使化学键的离解能降低,从而可使反应速率加快。

吐哈原油与硫酸镁反应的活化能小于胜利原油与硫酸镁反应的活化能,说明吐哈原油更容易与硫酸

镁发生 TSR 反应。这可能与 LSC 的含量有关,尤其是硫醇类化合物。这类物质或者它们裂解后的产物直接与硫酸盐反应,降低了断裂 S—O 键的活化能,使 SO_4^{2-} 转化为 SO_3^{2-} 而 SO_3^{2-} 与烃类发生 TSR 的反应速率远快于 SO_4^{2-} 与烃类的 TSR^[15]。硫醇中的 S—C 键受热断裂生成硫化氢,同时产生碳正离子。碳正离子得到一个质子变为烯烃,烯烃更容易被还

原。在含水条件下,溶解的硫酸镁溶液中也会存在 HSO_4^- , HSO_4^- 攻击碳正离子形成中间体硫酸酯,硫酸酯很活泼,更容易氧化烃类。硫酸酯在遭受硫化氢或其他硫化物攻击时生成硫代硫酸盐,硫代硫酸盐比较容易分解生成单质硫或稳定的硫化物。反应过程如下:



以上机理为原油中的 LSC 在 TSR 中的作用提供了可行的解释,宏观上反映出活性硫高的原油与硫酸镁发生 TSR 表观反应活化能低。

将活化能 E 和频率因子 A 带入式(1),可以分别得到吐哈原油和胜利原油与硫酸镁在不同温度下反应的速率常数及半衰期。由动力学模型外推浅层地质环境下 25 ~ 100℃ 时,吐哈原油与硫酸镁反应的半衰期为 348.55 ~ 4.64 a,胜利原油与硫酸镁反应的半衰期为 1 137.45 ~ 10.39 a;典型油藏(100 ~ 150℃)中吐哈原油与硫酸镁反应的半衰期为 4.64 ~ 0.61 a,胜利原油与硫酸镁反应的半衰期为 10.39 ~ 1.09 a;在 150 ~ 200℃ 的典型气藏中,吐哈原油与硫酸镁反应的半衰期为 0.61 ~ 0.12 a,胜利原油与硫酸镁反应的半衰期为 1.09 ~ 0.19 a。说明原油与硫酸镁体系在实际地质条件下反应很快。TSR 是引起油藏的蚀变、改造和破坏,在油藏中产生硫醇、硫醚和噻吩等有机硫化物的主要原因之一。

4 结论

(1) 不同硫含量的原油与硫酸盐反应的结果表明,原油中的 LSC 对 TSR 的反应程度有重要影响。

活性硫含量越高,TSR 反应程度越强烈。另外,活性硫对 TSR 的起始温度也有一定的影响。

(2) TSR 对烃类的氧化作用随着温度的升高而增强,重烃优先被消耗,氧化为碳链较短的烃类组分,导致气相产物中干燥系数随温度升高而增大。

(3) 根据动力学模型计算得吐哈原油与硫酸镁反应的活化能 $53.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,胜利原油与硫酸镁反应的活化能 $57.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4) LSC 影响 TSR 的反应机理主要是硫醇中的 C—S 键热降解产生碳正离子,碳正离子受溶解硫酸镁中的 HSO_4^- 攻击,形成硫酸酯,硫酸酯很活泼,很容易氧化烃类。

参考文献(References)

- 1 朱光有,赵文智,梁英波,等. 中国海相沉积盆地富气机理与天然气的成因探讨[J]. 科学通报, 2007, 52: 46-57 [Zhu Guangyou, Zhao Wenzhi, Liang Yingbo, et al. Discussion of enrichment mechanism and origin of natural gas in marine sedimentary basin of China[J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52: 46-57]
- 2 Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140℃ [J]. AAPG Bulletin, 1995, 79(6): 854-863

- 3 朱光有,张水昌,梁英波,等. 川东北地区飞仙关组高含 H_2S 天然气 TSR 成因的同位素证据[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2005, 35(11): 1037-1046 [Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, *et al.* Distribution of high H_2S -bearing natural gas and evidence of TSR origin in the northeast of Sichuan[J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 2005, 35(11): 1037-1046]
- 4 Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, *et al.* Discussion on origins of the high- H_2S -bearing natural gas in China[J]. Acta Geologica Sinica, 2005, 79(5): 697-708
- 5 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
- 6 朱光有,张水昌,梁英波,等. 天然气中高含 H_2S 的成因及其预测[J]. 地质科学, 2006, 41(1): 152-157 [Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, *et al.* Genesis and prediction of high H_2S in nature gas[J]. Chinese Journal of Geology, 2006, 41(1): 152-157]
- 7 Worden R H, Smalley P C. H_2S -producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi [J]. Chemical Geology, 1996, 133(1-4): 157-171
- 8 Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights [J]. Sedimentary Geology, 2001, 140(1-2): 143-175
- 9 Yue C T, Li S Y, Ding K L, *et al.* Study of thermodynamics and kinetics of CH_4 - $CaSO_4$ and H_2S - Fe_2O_3 systems [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2003, 11(6): 696-700
- 10 Yue C T, Li S Y, Ding K L, *et al.* Study of simulation experiments on the TSR system and its effect on the natural gas destruction [J]. Science China Series D: Earth Science, 2005, 48(8): 1197-1202
- 11 Yue C T, Li S Y, Ding K L, *et al.* Thermodynamics and kinetics of reactions between C_1 - C_3 hydrocarbons and calcium sulfate in deep carbonate reservoirs [J]. Geochemical Journal, 2006, 40(1): 87-94
- 12 丁康乐,李术元,岳长涛,等. 原油中有机硫化物成因的硫酸盐热化学还原反应模拟研究[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(1): 48-54 [Ding Kangle, Li Shuyuan, Yue Changtao, *et al.* A simulation on the formation of organic sulfur compounds in petroleum from thermochemical sulfate reduction [J]. Journal of Fuel Chemical Technology, 2008, 36(1): 48-54]
- 13 丁康乐,李术元,岳长涛,等. 硫酸盐热化学还原反应基元步骤与反应机理初探[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(6): 706-711 [Ding Kangle, Li Shuyuan, Yue Changtao, *et al.* Tentative study on elementary steps and reaction mechanism of thermochemical sulfate reduction [J]. Journal of Fuel Chemical Technology, 2008, 36(6): 706-711]
- 14 丁康乐,李术元,岳长涛,等. 含水条件下正己烷与硫酸镁热化学还原反应体系模拟[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2009, 33(1): 120-126 [Ding Kangle, Li Shuyuan, Yue Changtao, *et al.* Simulation experiments on TSR system of n-hexane and magnesium sulphate in presence of water [J]. Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science, 2009, 33(1): 120-126]
- 15 Goldstein T P, Aizenshtat Z. Thermochemical sulfate reduction—a review [J]. Thermal Analysis, 1994, 41(1): 241-290
- 16 Tongwei Zhang, Geoffrey S Ellis, Kang-shi Wang, *et al.* Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction [J], Organic Geochemistry, 2007, 38: 897-910
- 17 Alon Amrani, Tongwei Zhang, Oisheng Ma. The role of labile sulfur compounds in the thermochemical sulfate reduction [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72: 2960-2972
- 18 Cross M M, Manning D A C, Bottrell S H, *et al.* Thermochemical sulphate reduction (TSR): experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs [J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(4): 393-404
- 19 丁康乐,李术元,岳长涛,等. 天然气与硫酸盐热化学还原反应的模拟实验研究[J]. 燃料化学学报, 2007, 35(4): 401-406 [Ding Kangle, Li Shuyuan, Yue Changtao, *et al.* Simulation experiments on thermochemical sulfate reduction using natural gas [J]. Journal of Fuel Chemical Technology, 2007, 35(4): 401-406]
- 20 Martin M C, David A. C, Manning. Thermochemical sulphate reduction (TSR): experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs [J]. Organic Geochemistry, 2004, 35: 393-404
- 21 Machel H. G, Krouse H R, Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction [J]. Applied Geochemistry, 1995, 10: 373-389
- 22 陈腾水,何琴,卢鸿,等. 饱和烃与硫酸钙和元素硫的热模拟实验对比研究: H_2S 成因探讨 [J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2009, 39(12): 1701-1708 [Chen Tengshui, He Qin, Lu Hong, *et al.* Thermal simulation experiments of saturated hydrocarbons with calcium sulfate and element sulfate: implications on origin of H_2S [J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 2009, 39(12): 1701-1708]
- 23 傅家谟,秦匡宗. 干酪根地球化学 [M]. 广州: 广东科技出版社, 1995 [Fu Jiamo, Qin Kuangzong. Kerogen Geochemistry [M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 1995]
- 24 Subramaniam B, Mchugh M A. Reaction in super-critical fluids—a review [J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1986, 25: 1-12

Thermal Simulation Experiments and Kinetics on the System of Crude Oil and Magnesium Sulfate

ZHANG Yong-han¹ YUE Chang-tao¹ LI Shu-yuan¹ ZHONG Ning-ning²

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

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

Abstract In the system of crude oil and magnesium sulfate, thermal sulfate reduction was conducted in autoclave under certain temperature and pressure conditions. The thermal-simulation experiments were performed at 350 ~ 450°C in the presence of water.

Gaseous products were analyzed using gas chromatography and microcoulometry. Gaseous products were composed of saturated hydrocarbons (C1 ~ C6), unsaturated hydrocarbons (C2 ~ C5) and H₂, CO₂, CO. Content of CH₄, H₂ and CO₂ increased with temperature growing. Gas dryness coefficient which was used to monitor the evolution of the hydrocarbon gas population also increased with temperature growing. Gas dryness coefficient of TSR was much more than Gas dryness coefficient of crude oil pyrolysis. It showed that the capacity of sulfate oxidization hydrocarbon increased with temperature growing.

Total sulfate of the liquid products was analyzed by microcoulometry. At the beginning, content of total sulfur in liquid products of TSR was higher than crude oil. It implied the reaction temperature for the system of crude oil and magnesium sulfate was lower than the pyrolysis temperature of crude oil. With the temperature growing, content of total sulfur in liquid products of reaction of Tuha crude oil and magnesium sulfate gradually reduced. It may be that large amounts of Labile Sulfur Compounds (LSC) contains in Tuha crude oil, whose degradation rate was higher than generation rate during reaction. While content of total sulfur in liquid products of reaction of Shengli crude oil and magnesium sulfate increased and then sharply reduced. It may be a lot of Stable Sulfur Compounds (SSC) contained in Shengli crude oil, which was hard to degrade in lower temperature.

Solid products were analyzed by FT-IR and X-ray diffraction. MgO and MgSO₄ were found to coexist in solid product of TSR. According to the the molar conversion calculated from the weight change of the solid products, the reaction kinetics was investigated. The activation energy of the system of Tuha crude oil and magnesium sulfate was 53.26 kJ/mol, while activation energy of Shengli crude oil and magnesium sulfate was 57.91 kJ/mol. Relative to the geological condition, the activation energy of crude oil and magnesium sulfate was lower. It was likely to be that the temperature of simulation experiment was higher than the critical temperature of water. Supercritical water could reduce the energy required to generate free radicals, which resulted in the faster reaction rate.

The activation energy of the system of Tuha crude oil and magnesium sulfate was higher than activation energy of Shengli crude oil and magnesium sulfate. This maybe relate with content of LSC. It showed that content of LSC in the crude oil effected on the extent of reaction. The higher content of LSC, the stronger activity of TSR. In addition, the LSC has certain effect on the initial temperature of the TSR. LSC leaded to form reactive intermediates sulfate ester in the process of TSR. Sulfate esters were relatively unstable and would be expected to oxidize the hydrocarbon. This mechanism provided a possible explanation on the role of LSC in enhancing the rate of TSR at the initial stages.

Key words TSR; crude oil; active sulfur; thermal-simulation experiments; kinetics