

文章编号:0253-9985(2010)03-0309-06

硫对原油裂解气组成及碳同位素组成的影响

尹琴^{1,2},宋之光¹,刘金钟¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所,广东广州 510640; 2. 中国科学院研究生院,北京 100049)

摘要:应用封闭金管-高压釜体系,对取自新疆塔里木轮古地区基本不含硫的轮古原油样品、原油加元素硫以及原油加正丙硫醇组合分别进行系列性热模拟实验;通过对比各个系列的产物产率特征及碳同位素组成特征,研究硫对原油裂解产物及烃类气体碳同位素组成的影响。结果显示,无论是硫元素还是有机硫化化合物的加入,总体上轻微抑制了甲烷等烃类气体的生成,并促使 H₂ 和 CO₂ 等非烃类气体产量的增加;同时,加入的元素硫与有机硫化化合物的量对反应产物的组成也有明显的影响。硫的加入对烃类气体碳同位素组成影响显著,使低温阶段生成的烃类气体碳同位素变重;尤以有机硫化化合物的影响最为显著,与原油本身裂解烃类气体碳同位素相比,其对甲烷碳同位素的影响差值高达 7‰,而对乙烷及丙烷碳同位素组成的影响差值也达到 5‰。此外,硫对原油裂解产物组成的影响明显与硫元素的化学状态有关,有机硫化化合物参与裂解反应的机理与元素硫明显不同。

关键词:硫;碳同位素;原油裂解气;封闭金管-高压釜体系;原油裂解模拟

中图分类号:TE135

文献标识码:A

Influences of sulfur on composition of oil cracked gas and carbon isotopes

Yin Qin^{1,2}, Song Zhiguang¹ and Liu Jinzhong¹

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A series of thermal simulation experiments were carried out with crude samples (from the Lungu area of Tarim Basin) and samples mixed with elementary sulfur or n-propyl mercaptan in a confined system of gold tube-autoclave. The influences of sulfur on cracked gas of oil and the isotope composition of hydrocarbon gas are studied through comparing the yields of experimental products and their isotope compositions in each experiment. The results show that adding sulfur or organic sulfide slightly inhibits, as a whole, the generation of methane and other hydrocarbon gas, but facilitates the production of non-hydrocarbon gases such as hydrogen and carbon dioxide. Besides, the amount of elementary sulfur or organic sulfide has an apparent effect over the composition of the products. Adding sulfur will exert a significant impact upon the carbon isotope composition of hydrocarbon gas, causing the carbon isotope generated at low temperature to be heavier. The influence of organic sulfide over the products is especially significant, resulting in a positive difference of as high as 7‰ upon the carbon isotope of methane, and 5‰ upon that of ethane and propane. The study also suggests that the chemical state of sulfur has something to do with its influence upon the composition of oil-cracking products and that the mechanism of organic sulfide involving in cracking reaction is greatly different from that of elementary sulfur.

Keywords: sulfur, carbon isotope, oil cracked gas, confined system of gold tube-atutoclave, oil-cracking simulation

收稿日期:2010-03-31。

第一作者简介:尹琴(1985—),女,硕士研究生,油气地球化学。

基金项目:中国科学院创新项目(KZCX-YW-114-1)。

原油裂解气,即成熟原油裂解过程中形成的气态烃类,它是重要的天然气来源,为晚期气藏形成的重要物质基础之一。有关原油裂解气的研究是近年来国内外油气地球化学领域的重要研究内容,油气地球化学家们进行了一系列的原油裂解模拟实验研究^[1~8],分析阐述了原油裂解的动力学模型及其影响因素。Ungerer^[4]和 Behar 较早提出了原油裂解的动力学模型,具体描述了原油组分以及热裂解组分(所产生的气体和焦炭)的变化。Behar^[9]利用封闭体系热模拟技术,给出了原油及干酪根裂解的动力学过程。BP 研究中心的 Pepper 等^[10]建立了比较全面的原油裂解气动力学模型。国内在原油裂解方面也作了大量的研究工作,取得了不少重要成果。如肖贤明课题应用封闭金管-高压釜体系,建立了原油裂解气的初次生成与二次生成的动力学模型,并对原油裂解成气的反应机理、介质影响因素与判识进行了较为详细的总结评述^[11,12]。

原油裂解是一个伴随着许多化学反应和机理的复杂过程,其中 TSR 以及含硫化合物对原油裂解产物及其碳同位素组成具有重要影响。有关 TSR 反应对原油裂解的影响已有相当多的研究^[13~17]。大量研究表明,硫在有机质的生烃演化过程中具有相当重要的作用^[18~25]。值得注意的是,张更新^[26]对抚顺油页岩进行了加单质硫热裂解实验。其研究认为,在中、低温度下,单质硫可以大幅度提高产物的产率;在较高温度下,单质硫的存在抑制了烃类的生成;并且单质硫的存在还使得气态烃的碳同位素变轻。但含硫化合物以及单质硫本身对原油裂解作用及其产物组成以及烃类气体的碳同位素组成影响的研究还不多。本文拟应用封闭金管-高压釜体系,对无硫原油以及无硫原油加硫和硫醇分别进行系列性的原油裂解生烃模拟实验,对比无硫原油和无硫原油加硫组合所生成的气体产物组成及烃类气体碳同位素组成

的变化特征,以期探讨硫对原油裂解气体产物及烃类气体碳同位素组成的影响,为天然气资源勘探、评价提供科学依据。

1 样品与实验

1.1 样品制备

实验选用的原油样品为取自新疆塔里木轮古地区的轮古原油。该原油碳同位素值为-31.25‰,基本不含硫。

热模拟实验采用封闭金管-高压釜体系,共进行 4 个系列的热模拟实验:原油、原油+1% S、原油+5% S 和原油+5.62% 正丙硫醇(thiol)(相当于 2.44% 的元素硫含量)(表 1)。取适量样品在氩气保护下装入金管,焊封,然后放在高压釜内。将高压釜封好,放入炉内加热。高压釜系统采用恒压、等速升温。压力设定为 50 MPa,升温速率分别为 20℃/h 和 2℃/h,温度范围为 0~550℃,样品点从 390℃ 开始设置,平均 15℃ 一个样品。温度和压力采用计算机程控技术,温度误差在 0.1℃,压力误差小于 1 MPa(表 1)。到达对应的设定温度点时,将高压釜从炉内取出,置凉,取出金管。

1.2 实验分析

1) 气体组分测定

将表面清洗干净的金管置于真空系统中,在封闭条件下用针扎破,待气体从金管中释放出来并充分混合后(约 30 s 左右),通过进样阀使气体自动进入色谱进行分析。实验使用 Wasson ECE 公司改装的 Agilent 6890N 气相色谱仪进行成分分析,外标法测定。该系统的灵敏性高、准确性好(多次重复实验的相对误差小于 0.5%),一次进样可完成所有气态烃(C₁—C₅)以及无机气体组分(重点取 H₂, CO₂, H₂S)的分析。

表 1 实验样品组合及相关信息
Table 1 Laboratory samples and relevant information

实验系列组合	温度范围/℃	压力大小/MPa	温度误差/℃	压力误差/MPa	δ ¹³ C, ‰	含硫量, %
原油	390~550	50	0.1	1	-31.25	—
原油+1% S	390~550	50	0.1	1		
原油+5% S	390~550	50	0.1	1		
原油+5.62% thiol	390~550	50	0.1	1		

2) 色谱条件

Paraplot Q 型毛细柱(0.53 mm×50 m, Al₂O₃/KCl 涂层)。升温程序为: 初始温度 70℃, 恒温 6 min, 以 15℃/min 的速率升温至 130℃, 再以 25℃/min 的速率升温至 180℃, 恒温 4 min。N₂ 为载气, 检测器为 FID(检测烃类气体)和 TCD(检测非烃类气体)检测器, 温度为 90℃。

3) 气体碳同位素分析

从真空系统中取出适量气体进行气体碳同位素分析。气体碳同位素分析在 Isochrom II 型 GC-IRMS 同位素质谱仪上完成。要求 2~3 次的分析误差不大于 ±0.5‰(PDB)。

2 实验结果及讨论

原油及其加硫组合热裂解产物气体组成分析包括 C₁, C₂, C₃, C₂—C₅, C₁—C₅ 等烃类气体和 H₂, CO₂, H₂S 等非烃类气体。

2.1 烃类气体组分产率

图 1 为各个系列的气体产物组分产率变化特征。图 1a 显示, 原油及其加硫组合的甲烷产率在低温阶段相差不明显。随着温度的升高, 原油与其加硫组合之间的甲烷气体产率差略有增大, 大致表现为: 原油的甲烷产率最高, 其次为原油 + 5.62% 正丙硫醇的甲烷产率、原油 + 5% S 的甲烷产率, 原油 + 1% S 的甲烷产率最低。这显示, 硫的加入总体上抑制了甲烷气体的产率。不过随着加入硫元素百分含量的增加, 甲烷气体产率有所增大, 但总体上仍小于原油的甲烷产率。

原油及原油加硫组合的乙烷产率(图 1b)和 C₂—C₅ 重烃气体的产率变化趋势基本一致, 在低温阶段产率差别不大, 随着温度的升高, 原油与其加硫组合之间的产率差略有扩大。乙烷和 C₂—C₅ 重烃气体的产率模式基本上是呈正态曲线分布模式。这主要是因为, C₂⁺ 气体具有热力学不稳定性, 它们

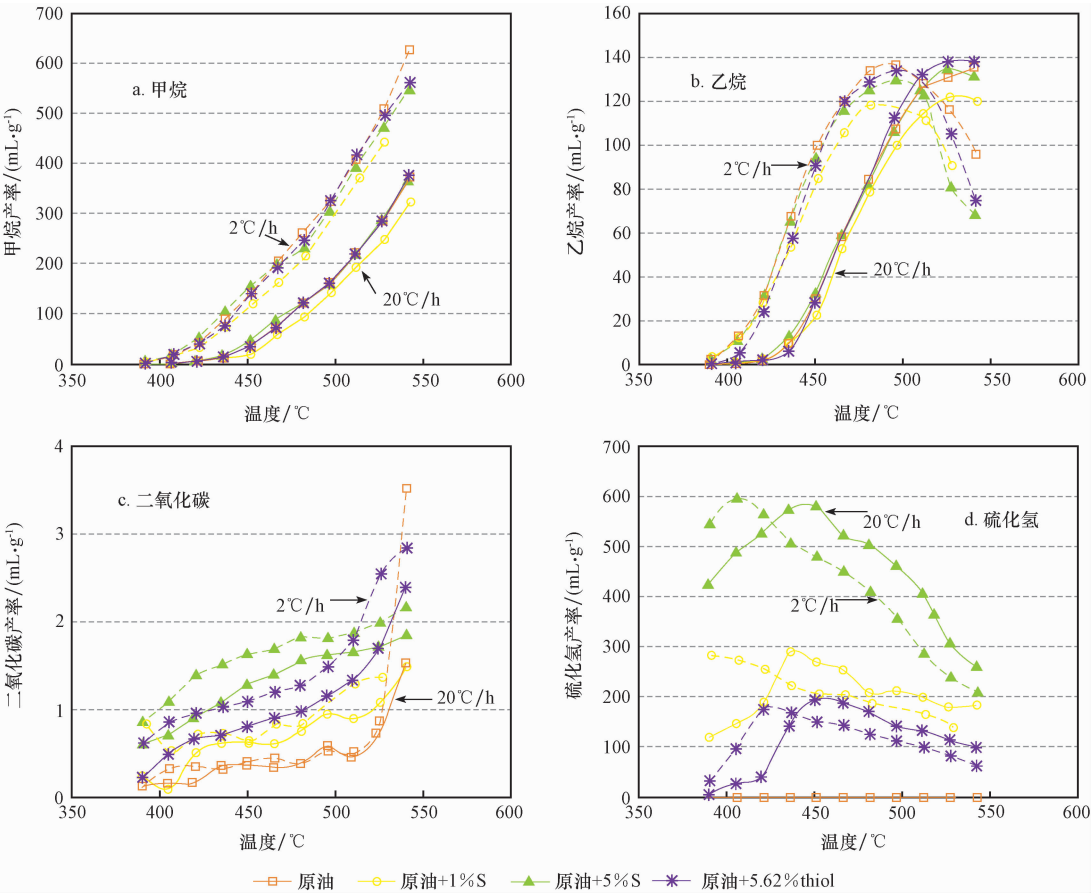


图 1 不同系列原油裂解气组分产率分布比较

Fig. 1 Comparison of composition yields of oil cracked gas from different oil-cracking experiments

随着温度的升高产率逐渐增大,当升至最高时,随着温度的进一步升高开始裂解形成甲烷,导致产率逐渐下降。 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 升温速率下乙烷气体的最高产率温度约为 480°C , C_2-C_5 气体的最高产率温度约为 460°C ; $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 升温速率下乙烷气体的最高产率温度约为 530°C , C_2-C_5 气体的最高产率温度约为 510°C , 均比 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 升温速率下最高产率温度滞后。无论是慢速升温速率还是快速升温速率,硫的加入总体上在不同程度上降低了烃类气体的产率。

综上所述,在低温阶段,原油的甲烷、乙烷和重烃气体 C_2-C_5 的气体产率大小都与原油加硫组合的产率大小相当。这是因为,低温阶段硫的反应活性未充分发挥,从而使得硫自由基浓度较小,各系列原油 $\text{C}-\text{C}$ 键断裂程度相当;而在高温阶段,从曲线上表现出硫的加入甚至抑制了烃类气体的产率,使得原油的烃类气体产率最高。但非烃类气体并没有出现类似规律,反而是原油所生成的非烃类气体的产率一直处于最低状态。由此我们可以推测,在高温裂解阶段,由于硫及含硫自由基与所生成的烃类气体及残余沥青发生反应,从而消耗了部分烃类气体,使得在有硫参与反应的情况下原油的烃类气体产率降低。

总的说来,硫的加入总体上抑制了烃类气体的生成,使得烃类气体的产率相比原油所产生的烃类气体产率要低;同时,随着硫的加入量的增加,烃类气体的产率也略有增加。

2.2 非烃类气体组分产率

硫的加入对非烃气体的影响随气体种类的不同而变化,不同气体的产率变化比较大。

原油及其加硫组合的 H_2 产率都不高,最高产率不足 8 mL/g , 升温速率对 H_2 产率影响不大。原油与其加硫组合的 H_2 产率相差不大,大体上呈现出硫的加入使 H_2 产率增大。

原油及其加硫组合的 CO_2 气体产率也不高(图 1c), 最高产率还不足 4 mL/g 。加硫组合的 CO_2 产率表现出一定的规律性:原油 + 5% S 的 CO_2 气体产率最大,快速升温与慢速升温情况下 CO_2 产率的差别也比较大;其次为原油 + 5.62% 正丙硫醇的 CO_2 产率;原油 + 1% S 的 CO_2 气体产率最小。这显示,硫的含量及硫的化学态也是硫影响原油裂解气体组成产率的因素。原油的 CO_2

产率最低,升温速率对 CO_2 气体产率的影响很小。

硫的加入导致 H_2S 气体大量生成(图 1d), 其产率远远大于 H_2 和 CO_2 气体的产率,最高产率甚至达到了 596.8 mL/g 。由于原油基本不含硫,因此无 H_2S 生成,其产率为 0。 H_2S 气体的产率也取决于硫加入量的多少。原油 + 1% S、原油 + 5.62% 正丙硫醇和原油 + 5% S 3 个系列所产生的 H_2S 的产率模式都呈先增加再逐渐减小的趋势。正常情况下,一般是慢速升温速率的气体产率大于快速升温速率的气体产率,只是在 $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ 之间 H_2S 产率略有不同:在该区间快速升温速率和慢速升温速率的气体产率交汇于一点后, H_2S 产率变成了快速升温速率所产生的气体产率大于慢速升温速率所产生的气体产率。并且,原油 + 5.62% 正丙硫醇产生的 H_2S 产率略小于原油 + 1% S 的 H_2S 产率,原油 + 5% S 产生的 H_2S 气体产率最高。另外,原油中加入 5.62% 正丙硫醇所产生的 H_2S 气体最高产率为 195.5 mL/g , 换算成硫的转化率为 27.93%, 未转化为 H_2S 的硫含量占加入原油量的 1.75%;原油 + 1% S 所产生的 H_2S 气体的最高产率为 407.75 mL/g , 换算成硫的转化率为 58.25%, 剩余硫占原油总量的 0.42%;原油 + 5% S 所产生的 H_2S 气体的最高产率为 596.8 mL/g , 其时硫的转化率为 85.26%, 未转化为 H_2S 的硫含量占原油总量的 0.69%。3 个系列的数据对比显示,硫的转化率与硫的加入量和硫所处的化学状态密切相关,有机硫转化成 H_2S 的比例最低,它与残余沥青反应生成复杂结构化合物的比例最高。

综上所述,硫的加入增加了非烃类气体的产率,特别是大大增加了 H_2S 的产率。原油的 H_2 , CO_2 和 H_2S 的产率均为最小;随着硫的加入量的增加,3 种非烃类气体的产率也逐渐变大。不过, H_2 和 CO_2 的产率远远小于 H_2S 的产率,且其产率增加范围也小于 H_2S 。这一方面是因为, H_2S 的生成活化能比 H_2 和 CO_2 的生成活化能大;另一方面则是因为,硫的存在促进了硫与有机物质之间的反应,夺取了其中的氢,从而大量生成 H_2S 。 H_2S 产率呈现先增加达到高点后再逐渐下降的趋势,这可能主要是因为 H_2S 与残余沥青反应并加入其中的缘故。此外,硫及自由基与残余沥青的反应同时可能造成硫对残余沥青中含氧官能团的取代,促使氧的释放,并导致 CO_2 气体产量的增加;而硫的转化率与硫的加入量成一定比例关系,且

硫的化合态对其影响显著。

2.3 烃类气体碳同位素组成

图2显示了甲烷和乙烷的碳同位素组成的变化特征。甲烷碳同位素值的变化范围为-55‰~-35‰,乙烷碳同位素值的变化范围为-50‰~-10‰,丙烷碳同位素值的变化范围为-45‰~-5‰。随着碳数的增加,各个系列的碳同位素组成的变化范围越来越宽,碳同位素组成也越来越重。总体上看,硫对原油裂解所生成烃类气体的碳同位素组成的影响具有阶段性特征。在低温阶段,硫的加入对甲烷影响较大,原油加硫组合生成的甲烷碳同位素组成与原油所生成的甲烷碳同位素差值高达6‰~7‰,无论是快速升温速率还是慢速升温速率都呈现这种关系,并且几乎一直保持着2‰的差值直至高温裂解阶段。但在高温阶段,原油加硫组合生成的甲烷碳同位素组成变轻,其差值在0~3‰,其结果与雷天柱^[25]等人的

结果一致。另外,随着温度的增加,升温速率对甲烷碳同位素组成的影响也有所增大。相比之下,硫的加入对乙烷碳同位素组成的影响要比甲烷小一些,但在低温阶段乙烷碳同位素组成的差异也是比较显著的,特别是有有机硫化物加入的乙烷碳同位素差值可高达5‰;与甲烷相同的是,随着温度的升高,慢速升温速率和快速升温速率的乙烷碳同位素差值逐渐增大。丙烷的碳同位素组成变化规律与乙烷的碳同位素组成变化规律类似。

显然,硫的加入对烃类气体的碳同位素组成具有显著的影响,但其影响机理可能比较复杂,不仅与碳同位素在不同烃类气体以及残余沥青之间的分馏有关,也可能与参与反应的有机硫化物有关,比如碳同位素差值最大的反应是有机硫化物加入的反应,即可能是由于含硫化物分解产生的部分甲烷、乙烷气体碳同位素较重的缘故^[27],但具体原因及机理还需要进行进一步细致的研究工作。

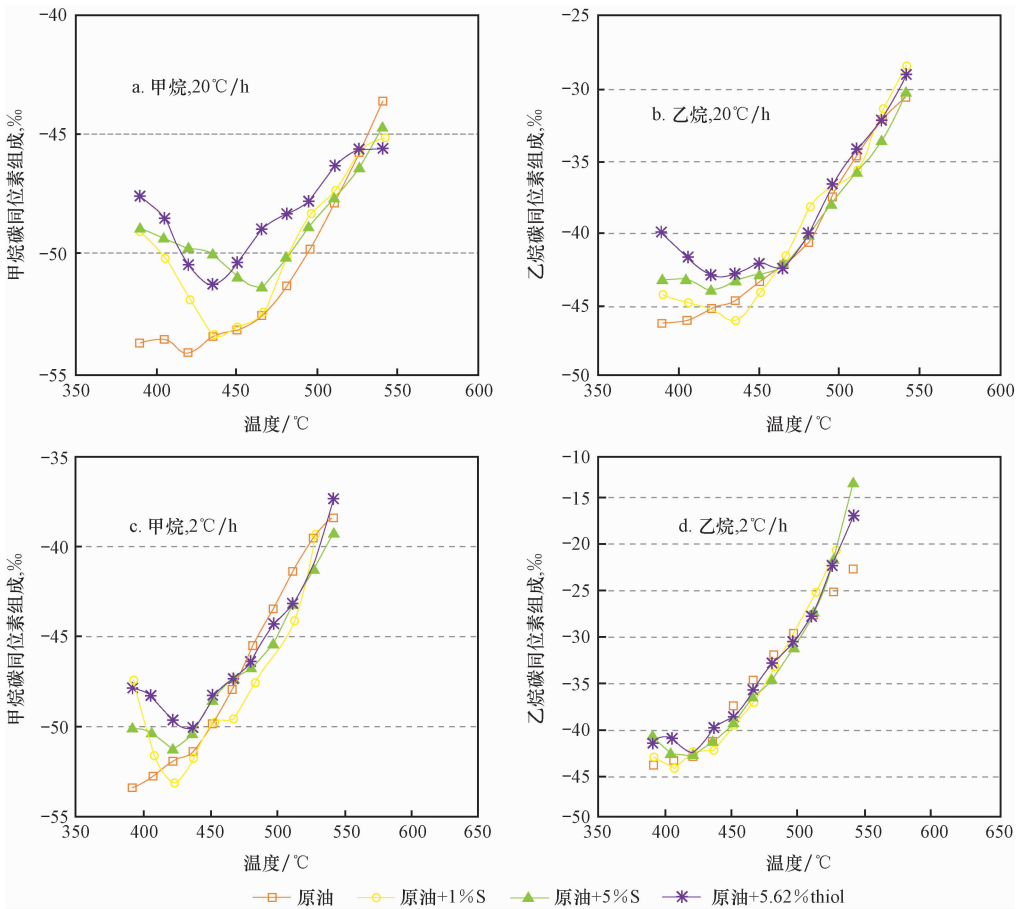


图2 不同系列原油裂解烃类气体碳同位素组成变化比较

Fig. 2 Variation of the carbon isotope composition of hydrocarbon gases generated in different oil-cracking experiments

3 结论

- 1) 硫的加入总体上轻微抑制了甲烷等烃类气体的产率,并且其抑制作用与硫的加入量成反比。
- 2) 硫的加入造成 H_2 、 CO_2 和 H_2S 等非烃类气体的产率显著增加,特别是 H_2S 的产率,且非烃类气体的产率大小随着硫的加入量的增加而增加。
- 3) 硫的转化率与硫的加入量和化学状态有关。与元素硫相比,有机硫化物正丙硫醇对烃类和非烃类气体产率的影响机理不同,这可能指示了硫的存在形式对于原油的裂解反应的影响机制有所差别。
- 4) 硫的加入对烃类气体的碳同位素组成影响较大,在低温阶段使得甲烷碳同位素组成明显变重,差值高达 7‰;硫的加入对乙烷、丙烷碳同位素组成的影响相比甲烷较小,不过其最大差值也可达 5‰。硫及含硫化合物的加入量对烃类气体的碳同位素组成也有一定的影响,这显示硫参与原油裂解反应所造成的碳同位素在不同组分间的分馏与参与反应的元素硫及硫化合物的量成正比。

参 考 文 献

1 杨天宇,王涵云. 岩石中有机质高温高压模拟实验[J]. 石油与天然气地质,1987,8(4):380~389

2 姜兰兰,潘长春,刘金钟. 矿物对原油裂解影响的实验研究[J]. 地球化学,2009,38(2):165~173

3 陈晋阳,张红,肖万生,等. 有机油气形成的影响因素——模拟实验的研究进展[J]. 石油与天然气地质,2004,25(3):247~252

4 Ungerer P, Behar F, Villalba M, et al. Kinetic modelling of oil cracking[J]. Org Geochem,1988,13(4-6):857-868

5 Tsuzuki N, Takeda N, Suzuki M, et al. The kinetic modeling of oil cracking by hydrothermal pyrolysis experiments[J]. Intl J Coal Geol,1999,39(1-3):227-250

6 Kuo L C. A multicomponent oil-cracking kinetics model for modeling preservation and composition of reservoired oils[J]. Org Geochem,1994,21(8-9):911-925

7 Huang W L, Otten G A. Cracking kinetics of crude oil and alkanes determined by diamond anvil cell-fluorescence spectroscopy pyrolysis: technique development and preliminary results[J]. Org Geochem,2001,32(6):817-830

8 Hill R J, Tang Y C, Kaplan I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments[J]. Org Geochem,2003,34(12):1 651 -

1 672

9 Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking[J]. Org Geochem,1992,19(1-3):173-189

10 Pepper A S, Dodd T A. Simple kinetic models of petroleum formation: Part II, oil-gas cracking[J]. Mar Petrol Geol,1995,12(3):321-340

11 田辉,王招明,肖中尧,等. 原油裂解成气动力学模拟及其意义[J]. 科学通报,2006,51(15):1 821~1 827

12 郭利果,田辉,靳永斌,等. 原油裂解成气反应机理、介质影响因素与判别评价[J]. 地球化学,2008,37(5):499-511

13 张水昌,帅燕华,朱光有. TSR 促进原油裂解成气:模拟实验证据[J]. 中国科学(D辑:地球科学),2008,38(3):307-311

14 杜春国,郝芳,邹华耀,等. 热化学硫酸盐还原作用对碳酸盐岩气藏的化学改造——以川东北地区长兴组-飞仙关组气藏为例[J]. 地质学报,2007,81(1):119-126

15 蔡春芳,邬光辉,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

16 Zhang T, Ellis G S, Wang K S, et al. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction [J]. Org Geochem, 2007, 38(6):897-910

17 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]. Org Geochem, 1997,27(7/8):507-521

18 Casagrande D J. Incorporation of elemental sulphur in coal as organic sulphur[J]. Nature,1979,282:598-599

19 Casagrande D J, Idowu G, Friedman A, et al. H_2S incorporation in coal precursors: origins of organic sulphur in coal[J]. Nature, 1979,282:599-600

20 宋之光,王茂春,刘祖发. 典型有机硫化物热演化的加水热解实验研究[J]. 地球化学,2007,36(3):247~252

21 Zhiguang S, Batts B D, Smith J W. Hydrous pyrolysis reactions of sulphur in three Australian brown coals[J]. Org Geochem,1998,29(5-7):1 469-1 485

22 Sassen R, Chinn E W. Effects of elemental sulfur during programmed pyrolysis of kerogen[J]. Org Geochem, 1989, 14(4):475-477

23 Lewan M D. Sulphur-radical control on petroleum formation rates [J]. Nature,1998,391:164-166

24 秦艳,彭平安,于赤灵,等. 硫在干酪根裂解生烃中的作用[J]. 科学通报,2004,49(增刊 I):9~16

25 雷天柱,张更新,邱军利,等. 硫对甲烷碳同位素分馏的影响[J]. 石油实验地质,2006,28(2):173~176

26 张更新. 单质硫对有机质演化成烃的影响[D]. 兰州:中国科学院兰州地质所,2001

27 戴金星,夏新宇,秦胜飞,等. 中国有机烷烃气碳同位素系列倒转的成因[J]. 石油与天然气地质,2003,24(1):1~6,11