

doi:10.3799/dqkx.2012.S1.017

甲烷热化学硫酸盐还原反应动力学分析 及其应用:以普光气藏为例

王 强¹, 徐立恒², 赵文光³, 杨 博⁴

1. 中国地质大学资源学院, 湖北武汉 430074
2. 大庆油田有限责任公司勘探开发研究院, 黑龙江大庆 163712
3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083
4. 甘肃省国土资源厅规划研究院, 甘肃兰州 730000

摘要: 热化学硫酸盐还原反应(TSR)对气藏有改造作用。以高压釜模拟实验为基础,选取甲烷与硫酸钙反应的动力学模型求取动力学参数,并结合普光地区的热史和埋藏史再现地质条件下甲烷与硫酸盐岩的反应过程,得出在距今130 Ma(早白垩世)的飞仙关组甲烷发生了硫酸盐还原反应,反应起始温度210 ℃,持续至30 Ma前反应终止;TSR的累积消耗甲烷量仅2.4%,说明在飞仙关组TSR对甲烷的后期损耗较少,因此并不影响甲烷的后期保存,这对于较深的碳酸盐岩储层依然具有勘探意义。

关键词: 甲烷; 化学反应动力学; 普光气藏; 石油地质。

中图分类号: TE122

文章编号: 1000-2383(2012)S1-0174-05

收稿日期: 2011-10-28

Kinetic Analysis and Applications to Thermochemical Sulfate Reduction of Methane: Taking Puguang Gas Reservoirs as an Example

WANG Qiang¹, XU Li-heng², ZHAO Wen-guang³, YANG Bo⁴

1. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2. Research Institute of Exploration and Development, Daqing Oilfield Company PetroChina, Daqing 163712, China
3. Research Institute of Petroleum Exploration and Development PetroChina, Beijing 100083, China
4. Gansu Institute of Land Resources Planning and Research, Lanzhou 730000, China

Abstract: Thermochemical sulfate reduction (TSR) has modified the role of the gas reservoir. Selecting kinetics model on the basis of the high pressure thermal simulation experiment, we have obtained the dynamic parameters and reproduced rock reaction of methane with sulfate in the geological conditions by considering the burial and thermal evolution history of the Puguang area. It is concluded in this study that TSR of CH₄ of Feixianguan Formations began from 130 Ma, at paleo 210 ℃, and terminated 30 Ma ago; The cumulative amount of methane consumed by the TSR only amounted to 2.4%, which indicates that Feixianguan TSR in the late lost less methane without affecting the later storage of methane. So, it is of exploration significance for deep carbonate reservoirs.

Key words: CH₄; kinetics of chemical reactions; puguang gas reservoirs; petroleum geology.

0 引言

热化学硫酸盐还原反应(thermochemical sulfate reduction, TSR)是硫酸盐矿物在热动力驱动下被烃类还原成硫化物的化学反应,被认为是储层

H₂S气体的主要成因(Burnham and Happe, 1984; Worden *et al.*, 1996; Machel, 2001; 张水昌等, 2006, 2008),其通式为:CaSO₄ + 烃类 → CaCO₃ + H₂S + H₂O ± S ± C.

世界上已发现了数百个具有工业价值的含硫化

氢气田,且多数分布在碳酸盐岩层系,普遍经历了 TSR 过程;中国也在四川盆地、渤海湾盆地、鄂尔多斯盆地和塔里木盆地发现了含硫化氢天然气,其中富含硫化氢的天然气主要分布在四川盆地的众多气藏,如普光、罗家寨、渡口河、铁山坡等气藏 (Bildstein and Worden, 2001; 朱光有等, 2006). 普光气藏属于典型的干气气藏,乙烷含量甚微,几乎不含丙烷,是中国最干的天然气,主要以下三叠统飞仙关组硫化氢含量最高,平均在 14%~17% 左右 (马永生等, 2007),也是中国天然气中硫化氢含量最高的气藏. 硫化氢的存在不仅会降低天然气中烃类气体的比例、强烈腐蚀生产设备、降低天然气的价值,而且对人体具致命的毒性 (陈腾水等, 2009). 因此,研究 TSR 的反应机理及其对油气藏的调整改造作用,对探讨 H₂S 的成因和分布规律、提高勘探开发成功率和勘探效益有重要的理论和实际意义.

由于硫化氢的形成是热动力驱动下烃类和硫酸盐之间的反应,中间涉及到各种烃类参与反应. 对于发生 TSR 的初始温度,不同研究者的认识存在差异,如 Orr (1977) 认为在 80 °C 左右, Trudinger *et al.* (1985) 认为 200 °C 以上. 20 世纪 90 年代以来,大多数学者认为温度在 140 °C 左右即可发生 TSR,并且甲烷与硫酸盐发生 TSR 比 C₂₊ 烃类气体需要更高的温度 (Worden *et al.*, 1995; Yang and Krouse, 2001). 有关含硫化氢天然气 TSR 成因的研究主要以热模拟实验的研究及从地质实例角度进行推测和定性描述为主,还未见到地质条件下的定量研究,且对地质条件下甲烷是否参加反应认识不清.

本文利用甲烷与固态硫酸钙反应模拟实验,探讨了反应的热力学特征,建立了甲烷与硫酸盐还原反应模型,求取其反应动力学参数;并结合川东北地区普光气藏的热史和埋藏史,研究地质条件下甲烷与硫酸盐岩是否反应、反应程度和反应温度. 这对研究天然气(甲烷)“死亡线”的确定有一定的意义.

1 方法及分析结果

实验在密闭体系下的高压釜反应装置中进行,硫酸钙液体放置在石英管中,甲烷从高压分瓶进入高压釜,与硫酸钙进行反应. 实验样品分成 5 等分,采用恒速升温法,从 450 °C 起以 0.5 °C/h 的升温速率,分 5 次分别升温至 500、550、600、650 和 700 °C,并记录各产物量与加热温度(时间)的关系. 用气相色谱法分析 CH₄-CaSO₄ 反应体系的气相产物,实验

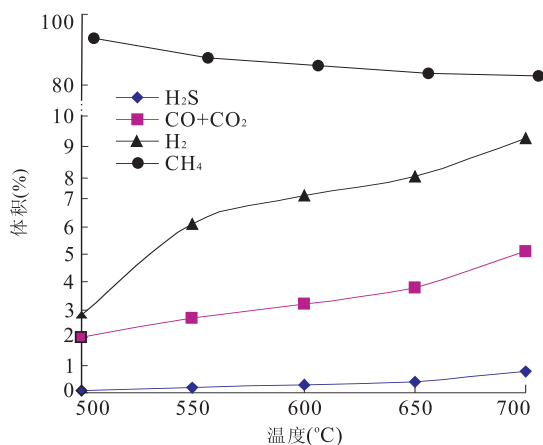


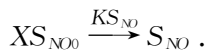
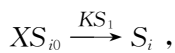
图1 不同温度时 CH₄-CaSO₄ 反应体系气体产物
Fig. 1 Different temperatures for CH₄-CaSO₄ reaction gas product composition

分析结果如图 1 所示. 可见随着温度的增加, H₂S、CO、CO₂ 和 H₂ 的产量逐渐增高, CH₄ 的产量逐渐减少, 因此其温度是制约甲烷硫酸盐还原反应的关键因素.

2 动力学模型

从表面上看, CH₄ 与硫酸钙的反应属于相对简单的反应,但在实际自然界条件下,硫酸钙不是以简单的单体形式存在的,它是以复合体形式存在于含石膏的地层中;而在与 CH₄ 的相互接触反应中,必然存在着不同的反应速度,因此用简单的反应不足以描述硫酸盐还原反应过程;而多个平行一级反应的优势在于既可以描述简单的反应,又可以描述类似于生烃这样一个相对复杂的反应过程. 为了使实验室中的反应过程与实际一致,本次采用不同指前因子的有限个平行一级反应模型 (Cooles *et al.*, 1986; Tang *et al.*, 2000).

设硫酸盐还原反应过程 (TSR) 由一系列 (NO 个) 平行一级反应构成, 每个反应对应的活化能为 EX_i , 指前因子 AX_i , 并设对应每一个反应的甲烷的原始潜量为 XS_{i0} , $i=1, 2, \dots, NO$, 即:



至时间 t 时, 第 i 个反应的甲烷消耗量为 XS_i , 则有:

$$\frac{dXS_i}{dt} = KS_i(XS_{i0} - XS_i), \quad (1)$$

$$KS_i = AS_i \exp\left(\frac{-ES_i}{RT}\right), \quad (2)$$

其中, $i=1, 2, \dots, NO$; KS_i 为第 i 个 TSR 的反应速率常数; R 为气体常数 ($8.31441 \text{ kJ/mol} \cdot \text{k}$); T 为绝对温度 (K), 当实验采用恒速升温 (升温速率 D 时):

$$\frac{dT}{dt} = D, \text{ 即 } dt = \frac{dT}{D}. \quad (3)$$

由式(1)、(2)和(3)可得:

$$\frac{dXS_i}{XS_{i0} - XS_i} = \frac{AS_i}{D} \cdot \exp\left(-\frac{ES_i}{RT}\right) dT,$$

将上式从 $T_0 \sim T$ 积分, 并注意 $XS_i(T_0) = 0, XS_i(T) = XS_i$ 得:

$$XS_i = XS_{i0} \left(1 - \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{AS_i}{D} \cdot \exp\left(-\frac{ES_i}{RT}\right) dT\right)\right), \quad (4)$$

NO 个平行反应的甲烷总消耗量则为:

$$XS = \sum_{i=1}^{NO} XS_i = \sum_{i=1}^{NO} \left(XS_{i0} \left(1 - \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{AS_i}{D} \cdot \exp\left(-\frac{ES_i}{RT}\right) dT\right)\right) \right). \quad (5)$$

由实验值和模型计算值之差的平方和构造目标函数, 由化学动力学参数的物理意义构造惩罚函数, 之后由变尺度优化算法来求解目标函数的极小值 (卢双舫, 1996). 表 1 列出了求解所得研究样品中 TSR 的化学动力学参数. 图 2 在绘出了实验条件下的甲烷消耗量与温度关系的同时, 还绘出了由上述化学动力学模型计算的相应条件下甲烷消耗量理论与温度的关系, 二者之间良好的吻合显示了本项研究中选用的化学动力学模型的精度. 图 3 绘出了相应的活化能分布, 其平均活化能为 331.28 kJ/mol . 岳长涛等 (2005) 讨论了 TSR 化学动力学的问题, 得到的平均活化能为 152.919 kJ/mol , 与本次研究结果相差 179 kJ/mol , 表明其反应的条件相对容易、反应时间更早. 但是根据目前取得的成果和认识, 认为硫酸盐还原反应与油裂解生气的时期是一致的, 而甲烷与硫酸盐间的反应更加滞后. 油裂解生气反应的平均活化能是 $238 \sim 250 \text{ kJ/mol}$ (卢双舫等, 2006; 徐立恒等, 2010), 因此岳长涛等 (2005) 得出的结果明显早于油裂解生气期, 与事实不符. 由于其研究的依据和结论是以“0”级反应为基本, 因此对于描述实际地下的复杂反应是否适当还需深入探讨; 这也从另外一个角度验证了本次所选平行

表 1 TSR 的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of TSR

活化能 (kJ/mol)	指前因子 (min^{-1})	反应分数 (%)
300	4.74×10^{16}	0.053 046
310	1.84×10^{17}	0.022 600
320	5.95×10^{10}	0.155 865
330	1.49×10^9	0.315 458
340	8.42×10^9	0.403 557
350	1.03×10^{17}	0.049 100

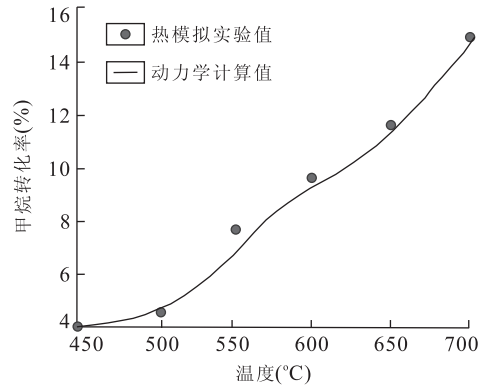


图 2 甲烷消耗量与温度的关系曲线

Fig. 2 Methane consumption and temperature curve

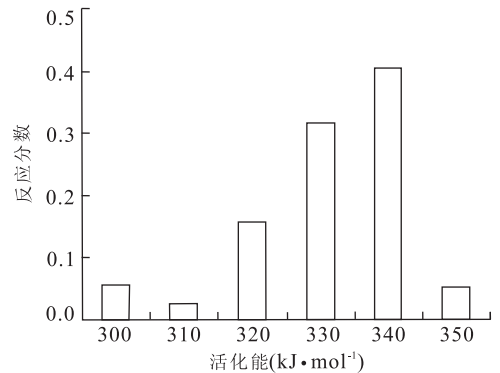


图 3 TSR 的活化能分布

Fig. 3 TSR activation energy distribution

一级反应模型的合理性.

3 应用结果

上面实验得出的动力学参数可外推到地质的时间尺度, 用四川盆地东北部普光地区古地温代替实验温度 T , 利用公式(1)~(5)计算出任一地质时间 TSR 的甲烷累积消耗量. 图 4 为普光 2 井下三叠统飞仙关组储层中 TSR 的甲烷转化率与地质时代的关系曲线. 从中可以看出, 距今 130 Ma (早白垩世) 的 TSR 反应速度很低, 反应持续至 30 Ma 前终止,

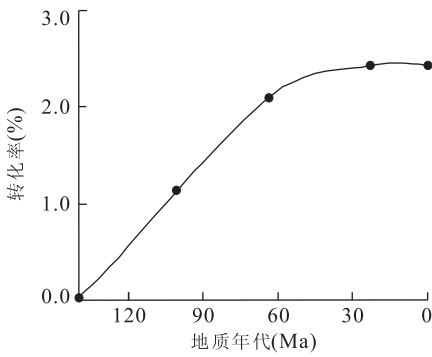


图4 普光气藏飞仙关组甲烷转化率—地质年代关系曲线
Fig. 4 Methane conversion rate-geological age curve of Feixianguan Formation in Puguang

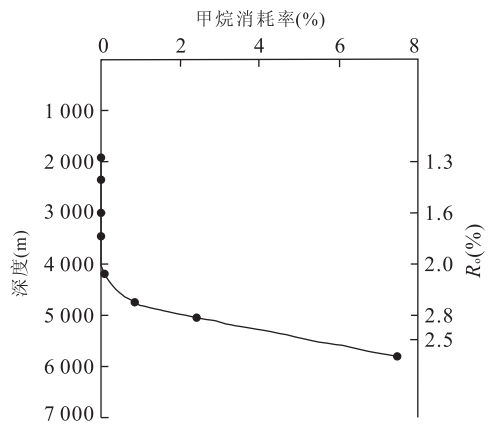


图6 甲烷消耗率与埋深和镜质体反射率的关系
Fig. 6 Relation of CH₄ ratio with embedded depth and vitrinite reflectance of source

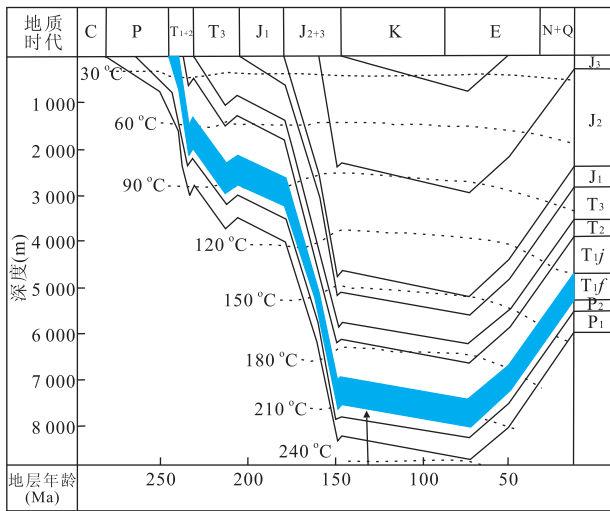


图5 普光地区埋藏史、热史曲线

Fig. 5 Curves of the burial and thermal evolution history of the Puguang area

而 TSR 的累积消耗的甲烷量仅 2.4%。说明在川东北地区飞仙关组 TSR 对甲烷的后期损耗量较小,因此并不影响甲烷的后期保存。130 Ma 前的 TSR 在飞仙关组层系对应的古温度为 210 °C,说明此地质温度为甲烷发生 TSR 硫酸盐还原反应的起始温度(图 5)。

图 6 为甲烷转化率与现今地层深度和镜质体反射率关系曲线,随着深度及成熟度的增加,反应程度逐渐加大。4 000 m 处对应着成熟度指数 R_o 为 2.0%,TSR 开始;至 5 500 m, R_o 为 3.5%,甲烷损耗率达到 6%。因此,深度较大、成熟度高的碳酸盐岩储层有利于甲烷发生 TSR。但这么高成熟度的气藏现今还很少见,因此甲烷的硫酸盐还原反应在实际地质条件下,相对较难发生。甲烷(天然气)的“死亡线”有可能更深,深层勘探就可能有更多的理论支持。

4 结论

通过对甲烷与硫酸盐热还原反应模拟实验,建立了 TSR 的动力学模型,求取了动力学参数,同时对川东北普光 2 井气藏实际应用得出:(1)在距今 130 Ma(早白垩世)飞仙关组甲烷 TSR 开始,古温度为 210 °C,说明此地质温度为甲烷发生 TSR 硫酸盐还原反应的起始温度;但反应速度很低,反应持续至 30 Ma 前终止,TSR 的累积消耗甲烷量仅 2.4%,说明在川东北地区飞仙关组 TSR 对甲烷的后期损耗较少,因此并不影响甲烷的后期保存;(2)随着深度及成熟度的增加,反应程度逐渐加大,至 5 500 m 甲烷损耗率达到 6%,因此对于深度较大、成熟度高的碳酸盐岩储层,有利于甲烷发生 TSR。但这么高成熟度的气藏现今还很少见,因此甲烷的硫酸盐还原反应在实际地质条件下,相对较难发生。甲烷(天然气)的“死亡线”有可能更深,深层勘探就可能有更多的理论支持。

References

Bildstein, R. H., Worden, E. B., 2001. Assessment of anhydrite dissolution as the rate-limiting step during thermochemical sulfate reducing. *Chemical geology*, 176 (1-4): 173-189. doi:10.1016/S0009-2541(00)00398-3

Burnham, A. K., Happe, J. A., 1984. On the mechanism of kerogen pyrolysis. *Fuel*, 63 (10): 1353-1356. doi:10.1016/0016-2361(84)90336-3

Chen, T. S., He, Q., Lu, H., et al., 2009. Thermal simulation experiments of saturated hydrocarbons with calcium sulfate and element sulfate: implications on origin of H₂S. *Science in China (Ser. D)*, 39 (12): 1701-1708

(in Chinese).

- Cooles, G. P., Mackenzie, A. S., Quigley, T. M., 1986. Calculation of petroleum masses generated and expelled from source rocks. *Organic Geochemistry*, 10(1-3): 235-245. doi:10.1016/0146-6380(86)90026-4
- Lu, S. F., 1996. Applications and theories of chemical kinetics. Petroleum Industry Press, Beijing, 54-121 (in Chinese).
- Lu, S. F., Li, J. J., Xue, H. T., et al., 2006. Chemical kinetics of carbon isotope fractionation of oil-cracking methane and its initial application. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 36(5): 825-819 (in Chinese with English abstract).
- Ma, Y. S., Guo, T. L., Zhao, X. F., et al., 2007. Formation mechanism of deep quality dolomite reservoir in the Pu-guang gas field. *Science in China (Ser. D)*, 37(Suppl. II): 43-52 (in Chinese).
- Machel, H. G., 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings-old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140(1-2): 143-175. doi:10.1016/S0037-0738(00)00176-7
- Orr, W. L., 1977. Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas. In: Campos, R., Goni, J., eds., *Advances in organic geochemistry. Proceeding of the 7th International Meeting on Organic Geochemistry*, Madrid, Spain, 571-597.
- Tang, Y., Perry, J. K., Jenden, P. D., et al., 2000. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15): 2673-2687. doi:10.1016/S0016-7037(00)00377-X
- Trudinger, P. A., Chambers, L. A., Smith, J. W., 1985. Low temperature sulphate reduction: biological versus abiological. *Can. J. Earth Sci.*, 22(12): 1910-1918. doi:10.1139/e85-207
- Worden, R. H., Smalley, P. C., Oxtoby, N. H., 1995. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 degrees C. *AAPG Bulletin*, 79(6): 854-863.
- Worden, R. H., Smalley, P. C., Oxtoby, N. H., 1996. The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate gas reservoir. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(20): 3925-3931. doi:10.1016/0016-7037(96)00216-5
- Xu, L. H., Lu, S. F., Chen, J. F., 2010. Evolution history from ancient oil reservoir to ancient gas reservoir in carboniferous, east Sichuan. *Petroleum Geology & Experiment*, 32(5): 484-486 (in Chinese with English abstract).
- Yang, C., Krouse, H. R., 2001. Fluid inclusion and stable isotopic studies of thermochemical sulphate reduction from burnt timber and crossfield east gas fields in Alberta, Canada. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 49(1): 149-164. doi:10.2113/49.1.149
- Yue, C. T., Li, S. Y., Ding, K. L., et al., 2005. Influence of natural gas preservation TSR reaction system simulation experimental study. *Science in China (Ser. D)*, 35(1): 48-53 (in Chinese).
- Zhang, S. C., Shuai, Y. H., Zhu, G. Y., 2008. TSR promotes the formation of oil-cracking gases: evidence from simulation experiments. *Science in China (Ser. D)*, 38(3): 307-311 (in Chinese).
- Zhang, S. C., Zhu, G. Y., Liang, Y. B., 2006. Probe into formation mechanism of H₂S and high-quality reservoirs of Pu-guang large gas field in Sichuan basin. *Geological Review*, 52(2): 230-235 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, G. Y., Zhang, S. C., Liang, Y. B., et al., 2006. Stable sulfur isotopic composition of hydrogen sulfide and its genesis in Sichuan basin. *Geochimica*, 35(4): 333-345 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈腾水, 何琴, 卢鸿, 等, 2009. 饱和烃与硫酸钙和元素硫的热模拟实验对比研究: H₂S 成因探讨. *中国科学(D辑)*, 39(12): 1701-1708.
- 卢双舫, 1996. 有机质成烃动力学理论及其应用. 北京: 石油工业出版社, 54-121.
- 卢双舫, 李吉君, 薛海涛, 等, 2006. 油成甲烷碳同位素分馏的化学动力学及其初步应用. *吉林大学学报(地球科学版)*, 36(5): 825-819.
- 马永生, 郭彤楼, 赵雪凤, 等, 2007. 普光气田深部优质白云岩储层形成机制. *中国科学(D辑)*, 37(增刊II): 43-52.
- 徐立恒, 卢双舫, 陈践发, 2010. 川东石炭系古油藏-古气藏演化史研究. *石油实验地质*, 32(5): 484-486.
- 岳长涛, 李术元, 丁康乐, 等, 2005. 影响天然气保存的 TSR 反应体系模拟实验研究. *中国科学(D辑)*, 35(1): 48-53.
- 张水昌, 帅燕华, 朱光有, 2008. TSR 促进原油裂解成气: 模拟实验证据. *中国科学(D辑)*, 38(3): 307-311.
- 张水昌, 朱光有, 梁英波, 2006. 四川盆地普光大型气田 H₂S 及优质储层形成机理探讨. *地质论评*, 52(2): 230-235.
- 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等, 2006. 四川盆地 H₂S 的硫同位素组成及其成因探讨. *地球化学*, 35(4): 333-345.