

文章编号:1673-5005(2010)02-0136-04

矿物组分对混合酯水解及生烃的催化作用

张在龙, 张 毅, 张 卉, 马淑杰, 李晓霞

(中国石油大学 化学化工学院, 山东 青岛 266555)

摘要:选择十六烷酸甲酯和十八烷酸甲酯组成的混合酯为模型反应物,考察低压下矿物低温催化混合酯水解及生烃的影响因素,并进行活性评价。先考察 6 种天然矿物和 7 种未熟烃源岩低温催化酯水解及生烃的作用,然后对天然矿物组分与未熟烃源岩就低温催化混合酯水解及生烃的作用进行关联,再考察不同比例复配的黏土和碳酸盐矿物的低温催化酯水解及生烃的作用。实验结果表明:未熟烃源岩低温催化混合酯水解及生烃率的趋势与 6 种天然矿物含量加权处理关系较好;不同比例复配的黏土矿物和碳酸盐矿物体现了不同的催化作用,在确定的实验条件下黏土矿物与碳酸盐矿物质量比为 1:1 时生烃效率最高。

关键词:混合酯; 矿物低温催化; 水解和生烃; 关联; 矿物复配

中图分类号:P 593; TE 624. 91 **文献标志码:**A doi:10. 3969/j. issn. 1673-5005. 2010. 02. 027

Hydrolysis and hydrocarbon generation of mixed fatty acid esters catalyzed by natural minerals

ZHANG Zai-long, ZHANG Yi, ZHANG Hui, MA Shu-jie, LI Xiao-xia

(College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

Abstract: The mixed ester consisting of palmitic acid methyl ester and tetradecanoic acid methyl ester was chosen as the model reaction compound. The influencing factors of its hydrolysis and hydrocarbon-generating reaction catalyzed by minerals at low temperature and low pressure were studied. The hydrolysis and hydrocarbon generation of mixed ester catalyzed by six kinds of natural minerals and seven kinds of immature source rocks at low temperature were investigated. The natural minerals were associated with immature source rocks in this reaction. Furthermore, the effect of different ratios of clay minerals and carbonate minerals on hydrolysis and hydrocarbon generation of mixed ester catalyzed by minerals was investigated. The results show that the tendency of hydrolysis and hydrocarbon generation rate of mixed ester catalyzed by immature oil source rocks is similar to the weighted contents of six kinds of natural minerals. Different ratios of carbonate minerals and clay minerals show the different catalytic efficiency. When the mass ratio is 1:1, the composite minerals reach the highest hydrocarbon-generating efficiency.

Key words: mixed fatty acid esters; minerals catalysis at low temperature; hydrolysis and hydrocarbon generation; natural minerals association; natural minerals in different ratios

未熟烃源岩中的脂肪酸是重要的生油母质^[1-3],在自然界中主要以脂肪酸酯的形式存在。在同一实验条件下,进行不同矿物组分低温催化混合酯水解及生烃实验,可获得相关混合脂肪酸酯水解及生烃反应的信息,从而比较不同矿物组分低温催化混合酯水解及生烃的效率。未熟烃源岩中的矿物主要为黏土矿物和碳酸盐矿物,笔者对不同比例的黏土矿物和碳酸

盐矿物进行复配,考察其低温催化混合酯水解及生烃反应,优化混合酯水解及生烃的矿物复配。

1 实验

1.1 样品的选择

实验用未熟烃源岩样品来自胜利、辽河等 7 个油田,选择这些样品是因为其具有低温历史,且前

收稿日期:2009-12-03

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2009EM011)

作者简介:张在龙(1955-),男(汉族),福建福清人,教授,博士生导师,主要从事物理化学、有机地球化学研究。

人已对它们开展了一些相关的研究^[4];选择方解石、白云石等 6 种天然矿物作为研究对象,主要是因为它们在未熟烃源岩中的组分含量相对较多;模型化合物选择十八烷酸甲酯和十六烷酸甲酯的混合物。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

称取等物质的量的正构十六烷酸甲酯、正构十八烷酸甲酯,以及合适质量的矿物粉末(粒径小于 0.158 8 mm),将其放入玻璃微型反应器中,摇匀,用少量抽提液(体积比为 4: 1 的正己烷-氯仿混合液)浸润,在 50 ℃ 的烘箱中烘干。根据确定的反应模拟条件,在玻璃微型反应器中加入 8 mL 一定 pH 值、一定盐度(NaCl)的 NaCO₃ 水溶液,将玻璃微型反应器放入高压釜中,充入氮气至 1 MPa,升温进行反应,待达到反应温度 200 ℃ 后开始计时。反应完毕后,降至室温将玻璃微型反应器从高压釜中取出,以备产物的抽提与检测^[5]。

1.2.2 产物的抽提与分析

矿物低温催化混合酯水解及生烃反应的最终产物主要为相应的羧酸、烷烃、醇以及未反应完的反应物脂肪酸酯。因此,为了矿物低温催化混合酯水解及生烃的产率,需要将未反应完的酯、产物烷烃分别从溶液中抽提出来。其方法是将 5 mL 抽提液分 4 次(2.0, 1.5, 1.0, 0.5 mL)加入反应后的微型玻璃反应器中,每次充分震荡 25 min 后再离心分离 25 min,待溶液分层后,把上层溶液(有机质层)小心地转移到 5 mL 容量瓶中,定容,以备检测^[6]。

正构十六烷酸甲酯、正构十八烷酸甲酯、烷烃以

及未反应完的脂肪酸酯的量主要采用 3420 气相色谱仪检测,色谱的检测条件是:采用 SE-54 交联柱(30 m×0.25 mm);空气表压 0.35 MPa;氢气表压 0.45 MPa;载气 N₂ 表压 0.30 MPa;毛细管柱前压 0.14 MPa;柱初温 80 ℃(保留 2 min),程序升温为 20 ℃/min,终温 250 ℃(保留 100 min);注射室温度 260 ℃,辅助箱温度 280 ℃,检测器温度 280 ℃。

整个实验流程如图 1 所示。

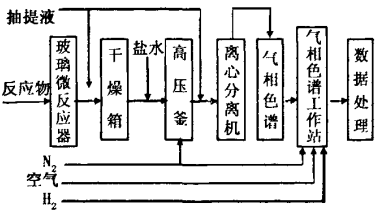


图 1 实验流程图

Fig.1 Experimental flowchart

2 实验结果分析

2.1 天然矿物低温催化混合酯水解及生烃的活性

6 种天然矿物低温催化混合酯水解及生烃实验中,反应时间分别选取 12, 18, 24 h。6 种天然矿物低温催化混合酯的水解数据及生烃数据见表 1。由表 1 可以看出:黏土矿物低温催化混合酯的效率最高,碳酸盐矿物(方解石和白云石)与含过渡金属元素较多的矿物(黄铁矿和菱铁矿)低温催化混合酯的效率大致相同,而作为硅酸盐矿物的石英则有明显较低的催化效率;过渡金属元素含量大的矿物其低温催化混合酯的效率最大,碳酸盐矿物低温催化混合酯的平均催化效率略大于黏土矿物。

表 1 不同反应时间天然矿物低温催化混合酯的水解率和生烃率

Table 1 Hydrolysis rate and hydrocarbon generation rate of mixed esters catalyzed by natural minerals at low temperature and different activation time

反应 时间	黏土		方解石		白云石		石英		黄铁矿		菱铁矿	
	水解率	生烃率	水解率	生烃率	水解率	生烃率	水解率	生烃率	水解率	生烃率	水解率	生烃率
12 h	11.38	0.18	7.55	0.21	6.35	0.17	3.59	0.04	6.10	0.20	7.01	0.27
18 h	23.15	0.35	9.20	0.40	11.81	0.34	5.35	0.14	9.64	0.38	10.92	0.52
24 h	39.53	0.70	13.49	0.77	18.98	0.73	6.66	0.30	12.14	0.84	12.33	0.95

2.2 未熟烃源岩低温催化混合酯水解和生烃活性及其与天然矿物组分的关联

7 种经处理后的未熟烃源岩低温催化混合酯水解及生烃实验的反应时间均为 15 h。在进行天然矿物组分低温催化混合酯水解及生烃效率与未熟烃源岩低温催化效率进行关联时,可以先将各种天然矿

物低温催化混合酯水解及生烃作用的相对催化活性(即以黏土的催化效率为 1.00 的相对活性)看成为各种天然矿物的加权系数,分别乘以各种矿物在各个未熟烃源岩中所占的分数,然后再进行累加,从而得出由各天然矿物组分计算出的低温催化混合酯水解及生烃的催化效率,结果如表 2 所示。

表 2 未熟烃源岩低温催化混合酯的水解率、生烃率与有关的矿物含量
Table 2 Mineral compositions with hydrolysis rate and hydrocarbon generation rate of mixed esters catalyzed by immature source rocks at low temperature %

未熟烃源岩	水解率	生烃率	矿物含量 w							加权水解率	加权生烃率
			黏土	石英	方解石	白云石	菱铁矿	黄铁矿	总量		
大港岩样	16.40	0.12	45	13	32	4	0	0	94	65.24	89.82
辽河岩样	15.00	0.10	52	9	10	0	7	0	90	62.15	76.54
泌阳岩样	10.51	0.08	11	8	7	31	0	0	57	32.33	52.08
苏北岩样	15.34	0.09	44	17	5	6	0	0	72	53.55	61.36
江汉岩样	10.76	0.10	7	8	19	36	0	4	74	38.25	71.18
大庆岩样	22.33	0.06	59	20	0	0	0	0	79	63.8	65.8
胜利岩样	15.72	0.13	38	11	30	0	1	0	80	55.21	77.38

将表 2 所列的矿物组分加权得出的数据与未熟烃源岩低温催化混合酯的水解率及生烃率进行比较,结果分别如图 2,3 所示。

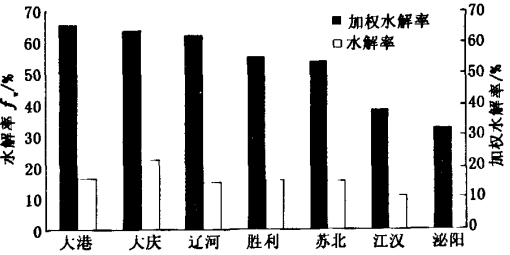


图 2 未熟烃源岩与天然矿物组分的低温催化混合酯水解率关联图

Fig. 2 Association graph about hydrolysis rate of mixed esters catalyzed by natural minerals compositions and immature source rocks

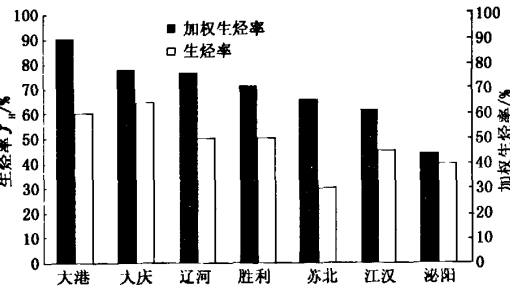


图 3 未熟烃源岩与天然矿物组分的低温催化混合酯生烃率关联图

Fig. 3 Association graph about hydrocarbon generation rate of mixed esters catalyzed by natural minerals and mineral compositions

从图 2 中可看出,水解率与加权水解率有比较好的正相关性,辽河与大港未熟烃源岩的关联性较差。从图 3 中可看出,由天然矿物组分加权计算得出的混合酯的生烃率与未熟烃源岩的生烃率也有比较好的正相关性,但大庆和胜利未熟烃源岩的关联性相对差些。

2.3 不同黏土与碳酸盐矿物质量比的低温催化混合酯水解率和生烃率活性

选取以钙蒙脱石代表黏土矿物和以方解石代表碳酸盐矿物进行实验。在 1 MPa 压力下分别考察了 5 个不同比例的黏土/碳酸盐矿物低温催化混合酯水解及生烃的情况。根据实验所得的水解率及生烃率的数据,分别作出水解率及生烃率与不同比例的黏土/碳酸盐的关系图,见图 4,5。

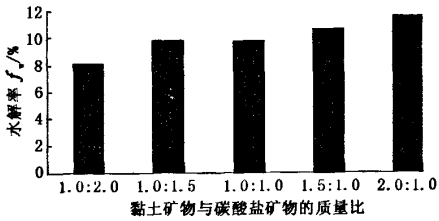


图 4 黏土矿物与碳酸盐矿物质量比对混合酯水解的影响

Fig. 4 Effect of clay minerals and carbonate minerals in different ratio on mixed esters hydrolysis

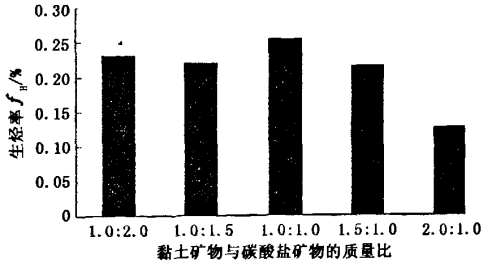


图 5 黏土矿物与碳酸盐矿物质量比对混合酯生烃的影响

Fig. 5 Effect of clay minerals and carbonate minerals in different ratio on mixed esters hydrocarbon generation

由图 4 可以看出,随着黏土含量的减少,所配复合的矿物低温催化混合酯的水解率呈下降趋势。这说明钙蒙脱石较之于方解石而言,其低温催化混合酯的水解效率更高。这与黏土矿物相对于碳酸盐矿物

低温催化混合酯水解反应有更高的催化效率相符。

从图5可以看出,随着碳酸盐矿物含量的增加,所配复合的矿物低温催化混合酯的生烃率增加,这说明碳酸盐矿物低温催化混合酯的生烃有利^[7-9]。特别地,当钙蒙脱石与方解石的比例达到1:1时,其低温催化混合酯的生烃率在所配的不同比例的复合矿物中是最高的。

2.4 未熟烃源岩中碳酸盐与黏土矿物质量比对水解率及生烃率的影响

根据未熟烃源岩X射线衍射(XRD)全矿物分析结果,及所需要的矿物含量、碳酸盐与黏土矿物的质量比、混合酯水解率及生烃率,得到未熟烃源岩中碳酸盐与黏土矿物质量比对水解率及生烃率的影响见图6,7。

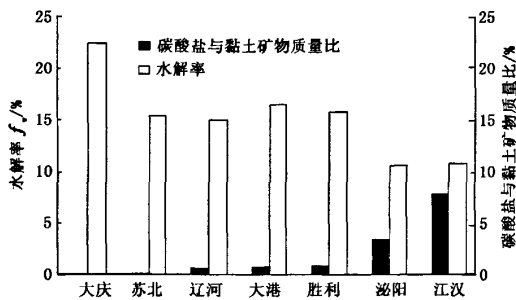


图6 混合酯水解率与碳酸盐/黏土矿物的关系

Fig. 6 Relations of mixed esters hydrolysis rate and clay minerals and carbonate minerals in different ratio

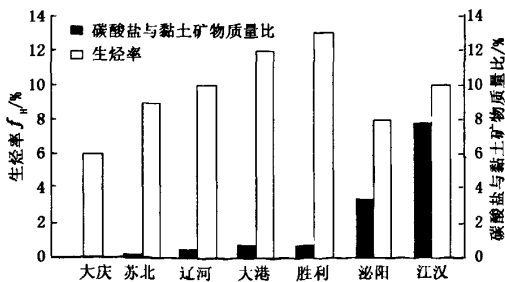


图7 混合酯生烃率与碳酸盐/黏土矿物的关系(生烃率为实际生烃率×100)

Fig. 7 Relations of mixed esters hydrocarbon generation rate and clay minerals and carbonate minerals in different ratio

图6表明,随着碳酸盐矿物与黏土矿物质量比的不断上升,未熟烃源岩低温催化混合酯水解的活性呈下降趋势,说明未熟烃源岩低温催化混合酯水解活性与碳酸盐矿物、黏土矿物的质量比呈负相关关系。这也验证了未熟烃源岩中黏土矿物是低温催化混合酯水解的主要成分^[10]。

图7表明,未熟烃源岩低温催化混合酯的生烃率具有随着碳酸盐矿物与黏土矿物质量比的增大而上升的趋势,这同样地说明了未熟烃源岩中碳酸盐矿物有利于低温催化混合酯的脱羧生烃。尤其碳酸盐矿物与黏土矿物质量比在1.00时(图中最大值为胜利未熟烃源岩,其碳酸盐与黏土矿物质量比为0.82),其低温催化混合酯的生烃率最大。

3 结 论

(1)由天然矿物组分加权计算出的未熟烃源岩低温催化混合酯水解及生烃效率基本上符合未熟烃源岩的低温催化混合酯水解及生烃效率,说明未熟烃源岩对于混合酯的催化作用是由其中各种矿物组分共同作用的结果。

(2)在7种未熟烃源岩中,由于黏土矿物和碳酸盐矿物是岩样的主要组分,所以黏土矿物和碳酸盐矿物对混合酯在低温条件下的水解及生烃起到主要的催化作用,并且低温催化混合酯的水解效率与其黏土矿物含量有较好的正相关性,而生烃效率则与碳酸盐矿物含量有一定的正相关性。

(3)钙蒙脱石与方解石在1:1复配,其低温催化混合酯有最高的生烃率,而在未熟烃源岩中,黏土矿物与碳酸盐矿物的比例越接近1:1时,其低温催化混合酯的生烃率也越大。

参考文献:

- [1] 黄第藩, 张大江, 王培荣, 等. 中国未成熟石油成因机制和成藏条件[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003: 3-203.
- [2] 王铁冠, 钟宁宁, 侯读杰, 等. 中国低熟油的几种成因机制[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 75-83.
WANG Tie-guan, ZHONG Ning-ning, HOU Du-jie, et al. Several genetic mechanisms of immature crude oils in China [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(2): 75-83.
- [3] 王铁冠, 钟宁宁, 侯读杰, 等. 低熟油气的形成机理与分布[M]. 北京: 石油工业出版社, 1995: 1-76.
- [4] 张在龙, 劳永新, 王培建. 盐水对未熟生油岩中脂肪酸催化脱羧生烃的影响[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2000, 24(6): 57-60.
ZHANG Zai-long, LAO Yong-xin, WANG Pei-jian. Effect of salty water and on mineral catalyzed fatty acid decarboxylation in immature source rocks at simulated geology condition [J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2000, 24(6): 57-60.

(下转第144页)

- et al. Technique analyses and research progress of CO₂ separation from flue gas by chemical absorption [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25 (9):1018-1024.
- [4] GERALD O. Carbon dioxide gets grounded[J]. Chemical Engineering, 2000, 107(3):41-45.
- [5] 费维扬, 艾宁, 陈健. 温室气体 CO₂ 的捕集和分离 [J]. 化工进展, 2005, 24(1):14.
FEI Wei-yang, AI Ning, CHEN Jian. Capture and separation of greenhouse gases CO₂ [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2005, 24(1):1-4.
- [6] 肖九高. 烟道气中二氧化碳回收技术的研究[J]. 现代化工, 2004, 24(5):47-49.
XIAO Jiu-gao. Recovery of carbon dioxide from flue gas [J]. Modern Chemical Industry, 2004, 24(5):47-49.
- [7] CHAKRABORTY A K, ASTARITA G, BISCHOFF K B. CO₂ asorption in aqueous of hindered amines[J]. Chemical Engineering Seienty, 1986, 41(4):997-1003.
- [8] 雷怀彦, 龚承林, 官宝聪. 注 CO₂ 混相驱油藏筛选新方法[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2008, 32(1):16-17.
LEI Huai-yan, GONG Cheng-lin, GUAN Bao-cong. New screening method for reservoir by CO₂ injection miscible flooding[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2008, 32(1):16-17.
- [9] AKANKSHA, PANT K K, SRIVASTAVA V K. Mass transport correlation for CO₂ absorption in aqueous monoethanolamine in a continuous film contactor [J]. Chemical Engineering and Processing, 2007, 133(1):229-237.
- [10] XU G W, ZHANG C F. Kinetics study on absorption of carbon dioxide into solutions of activated methyl-diethanolamine[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1992, 31:921-927.

(编辑 刘为清)

(上接第139页)

- [5] 张在龙, 任永宏, 闫忠良, 等. 天然矿物低温催化脂肪酸酯生烃反应动力学研究[J]. 地球化学, 2005, 34(3):263-268.
ZHANG Zai-long, REN Yong-hong, YAN Zhong-liang. Kinetics on hydrocarbon generation from fatty acid ester in the presence of natural minerals at low temperature[J]. Geochemistry, 2005, 34(3):263-268.
- [6] 张在龙, 王广利, 劳永新, 等. 未熟烃源岩中矿物低温催化脂肪酸脱羧生烃动力学模拟实验研究[J]. 地球化学, 2000, 29(4):322-326.
ZHANG Zai-long, WANG Guang-li, LAO Yong-xin. Kinetics simulation experiment on hydrocarbon generation from fatty acid decarboxylation low temperature[J]. Geochemistry, 2000, 29(4):322-326.
- [7] 妥进才, 黄杏珍, 马万怡, 等. 碳酸盐岩中石油形成的滞后现象[J]. 石油勘探与开发, 1994, 21(6):1-5.
TUO Jin-cai, HUANG Xing-zhen, MA Wan-yi, et al. The delaying phenomenon of oil generation in carbonate source rocks [J]. Petroleum Expolration and Decelopment, 1994, 21(6):1-5.
- [8] 解启来, 周中毅, 陆明勇. 碳酸盐矿物结合有机质: 一种重要的成烃物质[J]. 矿物学报, 2000, 20(1):59-62.
XIE Qi-lai, ZHOU Zhong-yi, LU Ming-yong. Organic matter enclosed in carbonate minerals: a kind of important hydrocarbon producing matter [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2000, 20(1):59-62.
- [9] 曹慧缙, 张义纲, 徐翔, 等. 碳酸盐岩生烃机制的新认识[J]. 石油实验地质, 1991, 13(1):223-237.
CAO Hui-ti, ZHANG Yi-gang, XU Xiang, et al. A new understanding of hydrocarbon generation mechanism of carbonate rocks [J]. Petroleum Geology & Expeximent. 1991, 13(1):223-237.
- [10] 张枝焕, 高先志, 方朝亮. 粘土矿物对干酪根热解产物的影响及其作用机理[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 1995, 19(5):11-17.
ZHANG Zhi-huan, GAO Xian-zhi, FANG Zhao-liang. Effect of clay minerals on kerogen pyrolysis and the reaction mechanism [J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 1995, 19(5):11-17.

(编辑 刘为清)