

文章编号: 1000-0550 (2005) 01-0183-04

压力对未熟烃源岩低温催化脂肪酸酯水解的影响

张在龙 任永宏 张铜耀 李学礼

(石油大学化学化工学院 山东东营 257061)

摘要 选择十八烷酸甲酯为模型化合物,以 7 种抽提有机质的未熟烃源岩为载体考察了压力对未熟烃源岩矿物催化脂肪酸酯水解反应的影响。结果表明,在未熟烃源岩低温催化脂肪酸酯的水解反应中,压力是重要的影响因素,压力效应不可忽视。7 种未熟烃源岩产生了不同的压力效应,并因此引起了水解率的升高或降低。文中对压力效应产生的原因进行了探讨,认为观测到的压力效应是压力对反应促进和抑制作用共同作用的结果。

关键词 压力效应 未熟烃源岩 脂肪酸酯 水解 矿物催化

第一作者简介 张在龙 男 1955 年出生 教授 物理化学及石油有机地球化学

中图分类号 P593 TE122.1 **文献标识码** A

1 前言

关于压力对有机质演化生烃的影响,研究者提出了不同的观点^[1,2]。近年来,大量的热解实验对压力在有机质生烃过程中的作用进行了研究并取得了一定的成果^[3],但对于低温,即未熟—低熟阶段的热压模拟实验进行得很少,而这种条件下模拟实验将具有更加重要的现实意义。脂肪酸及其衍生物是未熟—低熟石油的重要生油母质^[4,5],因此考察压力对未熟烃源岩催化脂肪酸酯水解反应的影响,对于深入探索未熟—低熟油的形成机理和生烃影响因素具有重要的参考价值。本文以胜利、辽河等 7 种未熟烃源岩为样品,考察了低温条件下压力对脂肪酸酯矿物催化水解反应的影响。

2 实验

2.1 样品的选择

实验用的未熟烃源岩样品来自胜利、辽河等七个油田,选择这些样品的原因是其具有低温历史,而且已经对它们开展了一些相关的研究^[6,7]。模型化合物选择十八烷酸甲酯。

2.2 实验方法

2.2.1 样品制备

将未熟烃源岩样品研磨至过 160 目筛孔的粉末,然后在索式抽提器中用氯仿作为溶剂抽提岩样中有机质达 72 小时,也可用射频低温氧化法去除岩样中

存在的有机质^[8],直至岩样恒重为止,备用。

称取 0.014g 十八烷酸甲酯放入微型玻璃反应器中并加入混合液(体积比为 1:4 的正己烷—氯仿混合液)使其充分溶解,再向反应器中加入 0.210g 如上所述的去除有机质后的岩样粉末,待其充分吸附十八烷酸甲酯后,置于烘箱中(40℃)将溶剂蒸发掉,然后在室温下向反应器中加入 7.0mL 调好 pH 值和盐度的蒸馏水,最后把反应器放入高压釜中,以氮气作为压力介质,调好反应的温度和压力进行实验。

2.2.2 实验条件的确定

根据七个油田未熟烃源岩样品的古环境分析资料(见表 1),参照《沉积地球化学与环境分析》提供的“化学墙”^[9],确定出相应未熟烃源岩所处的 pH 值和盐度环境(见表 2)。选取适当的压力梯度和温度梯度,获得 7 种未熟烃源岩的压力和温度条件。

2.2.3 样品分析

十八烷酸甲酯水解生烃反应的产物主要为十八酸、烷烃、醇以及未反应的十八烷酸甲酯。使用氯仿和正己烷混合溶剂进行反应后有机质的抽提。步骤是向反应器中加入抽提剂、摇匀,使有机质从粉末矿物上充分脱附并被溶剂抽提,然后将反应器放入离心机中离心 10min 左右,待溶液分层后,用注射器转移出反应器上层的有机溶液置于 5ml 的容量瓶中,如此反复四次,定容,以备检测。

用 SP-3420 气相色谱仪检测十八烷酸甲酯的含量,并计算出其水解率。气相色谱仪以 N₂ 作为载气,

表 1 7种未熟烃源岩岩样沉积环境分析表

Table 1 Data for depositional environment of seven different samples of the immature source rock

岩样	大庆	辽河	大港	胜利	南阳	苏北	江汉
古地度 /	30	96	79	89	67.5	60	62
地温梯度 / (/100m)	4.0	4.0	3.25~3.5	3.2~3.6	3.1	3.24	3.4
平均沉降速度 / (mm/年)	0.096	0.05	0.028	0.053~0.12	0.1	0.0231	0.27
古水体 pH值	近中性	近中性	弱碱性	弱碱性	弱碱性	近中性	弱碱性
古水体介质	淡水	微咸—半咸水	咸水	淡水	半咸水	微咸—半咸	水盐湖

表 2 沉积环境中 7种未熟烃源岩样品的 pH值和盐度

Table 2 pH and salinity of seven different samples of immature source rock in the depositional environment

样品名	大庆	辽河	大港	胜利	南阳	苏北	江汉
盐度 / ‰	0.0	10.0	35.0	0.0	10.0	10.0	100.0
pH值	7.5	7.5	8.0	8.0	8.0	7.5	8.0

采用氢火焰 (FD)检测器进行检测。

3 实验结果与讨论

3.1 实验结果

实验根据各未熟烃源岩的地质情况分别确定 0MPa、6MPa、12MPa、13MPa、16MPa、17MPa、18MPa 七个压力点来考察压力对 7种未熟烃源岩催化脂肪酸酯水解率的影响。选择实验温度 150 ,反应时间 8 小时。实验结果见图 1和图 2。

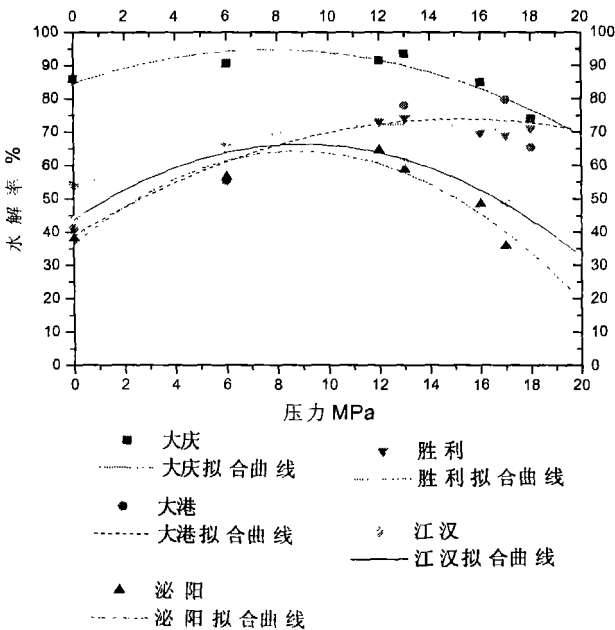


图 1 水解率随压力变化曲线

Fig 1 The curve of hydrolysis vs pressure

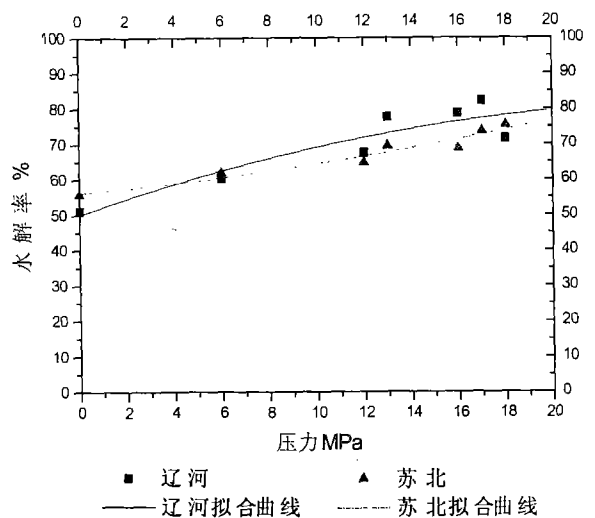


图 2 水解率随压力变化曲线

Fig 2 the curve of hydrolysis vs pressure

3.2 压力影响分析

由图 1、图 2 显示,压力的变化对未熟烃源岩低温催化脂肪酸酯的水解率产生了明显的影响。对于大庆、江汉、南阳、大港和胜利未熟烃源岩催化的反应,水解率随着压力的升高而升高,当压力升至 8MPa (大港、胜利在 13MPa)时水解率达到最大值,之后水解率随压力的升高逐渐下降;而辽河和苏北未熟烃源岩低温催化脂肪酸酯的水解率随压力的升高呈现出一种缓慢的整体上升趋势。

3.2.1 压力对酯反应的影响

酯的水解产物主要包括醇、酸和烃类,部分产物以气体状态存在。当反应在封闭的热力学体系中进行,轻烃的逸出受到阻碍,根据勒沙特列原理^[10],压

力的增大会抑制正反应的进行,所以从化学平衡的角度说,压力的增加导致水解率下降;另外,酯水解产生的烃类物质在烃源岩的催化作用下可能发生有水热解,生成一些分子量更低的饱和烃。Domine 等研究发现^[11],饱和烷烃热解的活化能在相同温度下随压力的加大而增加,也就是说压力的增加会使得烷烃的化学键更加稳定且不易断裂,对反应的进行起着抑制作用;根据 Enguehard 等^[12]和 Domine^[13]的研究成果,纯化合物有水热解属于自由基反应机理,其自由基主要由氢转移反应形成的,压力会对这种自由基反应起到抑制作用。因此,从对化学平衡、活化能、自由基反应的影响角度来说,压力对脂肪酸酯水解反应具有抑制作用。

3.2.2 压力对矿物催化作用的影响

尽管从酯水解反应本身来看,压力对脂肪酸酯水解反应具有抑制作用,但实验并不完全符合这种规律,造成这种现象的原因可能是由于压力对矿物催化作用的影响。压力的改变可能会对矿物的催化作用产生影响,从而改变反应结果,压力可能通过改变反应过程中有机质的吸附和脱附来影响矿物的催化作用。在压力较低阶段,压力的增大使酯与矿物结合得更加紧密,有更多的酯可以深入到矿物的微孔(层)中,增大了矿物与酯的接触面积,从而提高了矿物的催化效率,使酯的水解率得到提高;随着压力的继续升高,矿物对酯及其产物的吸附变得非常紧密,增大了脱附的难度,从而抑制了催化反应的进行。

3.2.3 压力的综合效应

压力对水解反应的促进和抑制作用同时存在,对于大庆、胜利、泌阳、大港和江汉未熟烃源岩催化的水解反应,当压力值较小时,压力对反应的促进作用占优势,水解率随着压力的升高而升高。压力继续增加,两种作用发生强弱交替,形成一个“压力门槛”,当压力高于这个值时水解率随压力的升高而下降,如图 1 所示。在辽河和苏北未熟烃源岩催化的水解反应中,水解率随压力的升高呈现出整体上升的趋势则说明压力对反应的促进作用可能更占优势。

由实验可得到这样的推测,压力可能是通过促进或抑制矿物的催化作用来影响反应的。在自然界中水是主要的压力介质,烃类生成和成熟过程的产物如气态烃类、CO₂等也是重要的压力贡献者,因此对酯水解反应的压力考察可以为自然环境中压力影响的探索提供一些有益的信息,当然自然界中压力对有机质成熟反应的影响更为复杂。从压力对矿物催化反

应的角度对有机质及其产物的赋存状态、分布和岩石的结构进行深入的研究,将有助于获得有关压力作用机理的进一步认识。

4 结论

(1) 对于大庆、江汉、南阳、大港和胜利未熟烃源岩催化的反应,存在一个“压力门槛”,当压力小于该值时,水解率随压力的增加而增加,当压力大于该值时,水解率随压力的升高逐渐下降;辽河和苏北未熟烃源岩低温催化脂肪酸酯的水解率随压力的升高呈现出一种缓慢的整体上升趋势,这可能与压力对反应吸附过程的促进作用有关。

(2) 压力通过改变反应本身如化学平衡、活化能和自由基的产生,对脂肪酸酯水解反应表现出抑制作用。

(3) 压力可能通过影响反应过程中有机质的吸附和脱附来促进或抑制矿物的催化作用,从而改变反应结果。压力对矿物催化作用的影响,可能是导致压力实验结果差异的一个重要原因。压力效应是压力对水解反应促进和抑制作用的综合表现。

参考文献 (References)

- 解启来,范善发,周中毅,等. 压力对烃源层演化及产烃影响的模拟实验. 矿物岩石地球化学通报, 1996, 15(2): 91~93 [Xie Qilai, Fan Shanfa, Zhou Zhongyi, *et al*. Influence of pressure on the evolution and hydrocarbon-generation of source bed by simulating experiments. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 1996, 15(2): 91~93]
- 陈晓东,王先彬. 压力对有机质成熟和油气生成的影响. 地球科学进展, 1999, 14(1): 31~36 [Chen Xiaodong, Wang Xianbin. Pressure effect on organic matter maturation and petroleum generation. Advance in Earth Science, 1999, 14(1): 31~36]
- Price L C, Wenger L M. The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis. Organic Geochemistry, 1992, 19(2): 141~159
- 史继扬,向明菊,屈定创,等. 氨基酸、脂肪酸对过渡带气、低熟原油形成的意义. 沉积学报, 1995, 13(2): 84~88 [Shi Jiyang, Xiang Mingju, Qu Dingchuan, *et al*. Significance of amino acids and fatty acids for the formation of the bio-thermocatalytic transition zone gases. Acta Sedimentologica Sinica, 1995, 13(2): 84~88]
- 王铁冠,钟宁宁. 低熟油气形成机理与分布. 北京:石油工业出版社, 1995 [Wang Tieguan, Zhongning. Mechanism and distribution of immature oil. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995]
- 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. 石油大学学报, 2000, 24(6): 57~60 [Zhang Zailong, Lao Yongxin, Wang Peijian. Effect of salty water and pH value on mineral catalyzed fatty acids decarboxylation in immature oil source rocks at

- simulated geology condition. *Journal of the University of Petroleum, China*, 2000, 24 (6): 57 ~ 60]
- 7 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. *地球化学*, 2000, 29 (4): 322 ~ 326 [Zhang Zailong, Wang Guangli, Lao Yongxin, *et al*. Kinetic simulation experiment on hydrocarbon generation from fatty acid decarboxylation catalyzed by minerals in the immature oil source rocks at low temperature. *Geochimica*, 2000, 29 (4): 322 ~ 326]
- 8 张在龙,卢国林,刘洪祥,等. 用射频低温氧化法去除未熟烃源岩中的有机质方法研究. *石油大学学报*, 2003, 27 (4): 110 ~ 112 [Zhang Zailong, Lu Guolin, Liu Hongxiang, *et al*. Removal organic matter in immature source rocks with emission frequency oxidation at low temperature. *Journal of the University of Petroleum, China*, 2003, 27 (4): 110 ~ 112]
- 9 邓宏文,钱凯. *沉积地球化学与环境分析*. 兰州:甘肃科学技术出版社, 1993. 96 ~ 97 [Deng Hongwen, Qian Kai. *Sedimentary Geochemistry and Environmental Analysis*. Lanzhou: Gansu Science and Technology Press, 1993. 96 ~ 97]
- 10 傅献彩,沈文霞,姚天扬. *物理化学*. 北京:高等教育出版社, 1990. 742 ~ 743 [Fu Xiancai, Shen Wenxia, Yao Tianyang. *Physical Chemistry*. Beijing: Higher Education Press, 1990. 742 ~ 743]
- 11 Domine F, Enguehard F. Kinetics of heane pyrolysis at very high pressure-3, Application to geochemical modeling. *Organic Geochemistry*, 1992, 18 (1): 41 ~ 49
- 12 Enguehard F, Kressmann S, Domine F. Kinetics of dibutyl ether pyrolysis at high pressure: Experimental study. *Organic Geochemistry*, 1990, 16 (1 ~ 3): 155 ~ 160
- 13 Domine F. High pressure pyrolysis of n-hexane, 2, 4-dimethylpentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter. *Organic Geochemistry*, 1991, 17 (5): 619 ~ 634

The Influence of Pressure on Hydrolysis of Fatty Acid Esters Catalysed by Immature Source Rock at Low Temperature

ZHANG Zai-long REN Yong-hong ZHANG Tong-yao LI Xue-li

(College of Chemistry & Chemical Engineering, University of Petroleum, Dongying Shandong 257061)

Abstract The evaluation of pressure effects is obtained by performing the hydrolysis of methyl octadecanolate as a model reaction catalyzed by seven different samples of immature source rock that had first been extracted with organic solvents. The results show that pressure plays an important role in the reaction and the pressure effects are not negligible. The pressure effects are different among the seven immature source rock. As a consequence, an enhanced or lowered ratios of hydrolysis takes place as a result of the pressure effects. The reasons that lead to such a result are discussed. It is suggested that the pressure effects observed is a complex of the promotion and restraint caused by pressure.

Key words pressure effects, immature source rock, esters of fatty acid, hydrolysis, mineral catalysis