

文章编号: 1000-0550(2008) 05-0886-05

# 无机盐类对天然矿物低温催化混合酯 生烃反应的影响

刘会平 张在龙 籍志凯 李 波

(中国石油大学 化学化工学院 山东青岛 266555)

**摘 要** 脂肪酸酯是一类重要的生烃母质。选择了十四烷酸甲酯、十六烷酸甲酯和十八烷酸甲酯的混合酯为模型反应物,以方解石、白云石、伊利石、钙蒙脱石和黄铁矿为催化剂,分别考察了氯化钾、氯化镁、氯化钠、硫酸钠以及混合盐对天然矿物低温催化混合酯生烃反应的影响。结果表明,无机盐类对矿物催化下混合酯的生烃反应均有不同程度的影响,硫酸钠具有反催化作用,其它盐类具有正催化作用。且在各无机盐存在下,不同的矿物表现出不同的催化活性。

**关键词** 无机盐 天然矿物 混合酯 生烃反应 催化作用

**第一作者简介** 刘会平 女 1980 年出生 博士研究生 有机地球化学 E-mail liuhuiping1980@yahoo.com.cn

**中图分类号** TE122.1 **文献标识码** A

地质条件下,地层水中富含盐离子,特别是未熟—低熟油一般形成于微咸或半咸水的沉积环境中,有的甚至形成于咸水和盐湖相中,因此,地层水中无机盐类的影响是不可避免的。根据沉积环境的不同,一般含有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等离子。它们的存在,对有机质的保存和转化生烃起着重要的作用。近年来,李术元等<sup>[1~3]</sup>从生烃动力学角度,开展了无机盐类对有机质生烃影响方面的研究,并对无机盐类的催化机制进行了初步的解释。张国防等<sup>[4]</sup>模拟了氯化盐和碳酸盐沉积烃源岩的生烃过程,结果发现,在氯化盐和碳酸盐的存在下,有机质热敏性增强,生油温度提前约 50℃,生油高峰持续时间短,在有限的温度范围内完成了生油过程,且最终的生油气产量也明显增加。张在龙等<sup>[5]</sup>以辽河、江汉两种未熟生油岩为样品考察了盐水对十八烷酸脱羧生烃的影响,认为不同未熟生油岩矿物催化下,盐水对脂肪酸催化脱羧的影响不同。本文选择了几种典型的天然矿物为催化剂,考察了不同盐类对天然矿物低温催化混合脂肪酸酯生烃反应的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验样品及条件

选取正构十四、十六和十八烷酸甲酯的混合脂肪酸酯(按物质的量之比为 1:1:1 称量)为模型反应化合物,以伊利石、钙蒙脱石、方解石、白云石、黄铁矿等

五种典型的天然矿物为催化剂,根据未熟—低熟油的沉积环境,以氯化钾、氯化镁、氯化钠、硫酸钠以及混合盐(按等质量比配制)为考察对象,探讨无机盐类对天然矿物低温催化混合脂肪酸酯生烃反应的影响规律。

实验反应温度为 150℃,反应时间为 15 h, pH 值为 8, 盐度为 7‰(同时考察盐度为 0 时的情况)。

### 1.2 实验流程

按剂料比 6:1 分别称取矿物粉末 (< 0.097 mm) 和混合脂肪酸甲酯放入微型玻璃反应器中,加入少量抽提液(体积比为 4:1 的正己烷和氯仿的混合溶液)润湿,使混合酯均匀充分吸附在矿物上,蒸干溶剂。根据所确定的反应条件,在室温下向反应器中加入 8 mL 调好 pH 值和盐度的水溶液,放入高压釜中升温加热进行模拟实验,到达反应温度后开始计时。反应完毕后,降温将玻璃管反应器取出。反应产物经抽提、定容后送毛细管气相色谱进行检测。

### 1.3 生烃率的确定方法

由气相色谱可以得到反应前混合脂肪酸酯中各脂肪酸甲酯的峰面积(标样峰面积)和反应产物中各烷烃的峰面积,结合它们各自对应的重量校正因子,就可以计算出混合脂肪酸酯的生烃率,其计算公式见式(1)。

$$\text{生烃率} = \frac{\sum A_i f_i}{\sum A_m f_m} \quad (1)$$

式中:  $A_k, A_m$  ——各烷烃和脂肪酸甲酯标样的峰面积;  $f_k, f_m$  ——各烷烃和脂肪酸甲酯的重量校正因子。

各物质的重量校正因子可以通过下面的公式(式 2)<sup>[6]</sup> 求取。

$$f_{i/s} = \frac{\sum C_{\text{有效 } s}}{\sum C_{\text{有效 } i}} \times \frac{M_i}{M_s} \quad (2)$$

式中:  $\sum C_{\text{有效 } i}$  和  $\sum C_{\text{有效 } s}$  ——待测组分  $i$  和基准物分子中有效碳数总和;

$M_i$  和  $M_s$  ——组分  $i$  和基准物的分子量。

经计算, 十三烷的重量校正因子为 0.990 8 十五烷的重量校正因子为 0.989 3 十七烷的重量校正因子为 0.988 2 十四烷酸甲酯的重量校正因子为 1.232 十六烷酸甲酯的重量校正因子为 1.200 十八烷酸甲酯的重量校正因子为: 1.175。

## 2 结果与讨论

### 2.1 天然矿物的矿物组成分析及无机元素分析

为了更好地说明实验结果, 分别对五种天然矿物的矿物组成和无机元素含量进行了分析。用 X 射线衍射法 (XRD) 测定了各天然矿物岩样的矿物组成, 结果见表 1。用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 测定了各天然矿物岩样中过渡金属元素含量, 结果见表 2。

表 1 天然矿物 X 射线衍射分析结果

Table 1 Analytical result of natural minerals by X-ray diffraction

矿物	分析结果	含量 /%
伊利石	$\text{KA l(Si A l)}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (伊利石)	100
	$\text{Ca(A l M g)}_4(\text{Si A l})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (钙蒙脱石)	88
钙蒙脱石	$(\text{K, Na})\text{A lF}_3\text{O}_8$ (钾长石)	4
	$\alpha\text{-SiO}_2$ (石英)	2
方解石	$\text{A l}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (高岭石)	6
	$\text{CaCO}_3$ (方解石)	100
白云石	$\text{CaM g}(\text{CO}_3)_2$ (白云石)	100
	$\text{FeS}_2$ (黄铁矿)	87
黄铁矿	$\alpha\text{-SiO}_2$ (石英)	8
	$(\text{Na Ca})(\text{Si A l})_4\text{O}_8$ (斜长石)	3
	$\text{CaCO}_3$ (方解石)	2

### 2.2 不同无机盐对天然矿物低温催化混合酯生烃反应的影响

实验分别测定了盐度为 0 硫酸钠、氯化镁、氯化钠、氯化钾以及它们的混合盐存在下, 五种天然矿物低温催化混合酯生烃反应的生烃率。根据实验数据做

生烃率与无机盐类的关系图, 见图 1-5。

表 2 天然矿物中无机元素 ICP-AES 分析结果

Table 2 Analytical result for inorganic elements in natural minerals by ICP-AES

矿物	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	Ni	Co	$\text{K}_2\text{O}$	B
	%	%	$/( \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} )$	$/( \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} )$	%	$/( \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} )$
伊利石	0.36	0.001	1.3	未检出	11.10	22.0
钙蒙脱石	4.40	0.03	3.0	3.1	0.49	24.1
方解石	0.10	0.01	0.2	0.1	0.007	1.0
白云石	0.07	0.01	0.9	未检出	0.02	0.6
黄铁矿	62.20	0.03	17.8	未检出	0.04	8.0

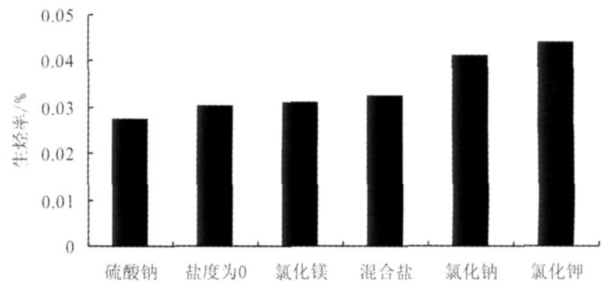


图 1 不同无机盐对方解石低温催化混合酯生烃反应的影响  
Fig. 1 Effects of different inorganic salts on hydrocarbon generation of mixed ester catalyzed by calcite at low temperature

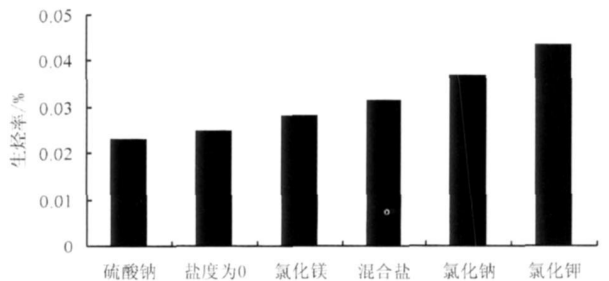


图 2 不同无机盐对白云石低温催化混合酯生烃反应的影响  
Fig. 2 Effects of different inorganic salts on hydrocarbon generation of mixed ester catalyzed by dolomite at low temperature

由图 1-5 可以看出, 无机盐类对矿物低温催化下混合酯的生烃反应都有一定的影响, 硫酸钠具有反催化作用, 这可能同硫酸盐的氧化性有关。其它无机盐类均具有正催化作用。关于无机盐类对有机质生烃的影响, 许多学者认为<sup>[2, 3]</sup> 可以通过电子诱导效应来解释, 各无机盐类溶液属于强电解质溶液, 在水中以离子状态存在, 这些离子通过水介质在有机质分子的周围产生静电, 从而对有机质大分子产生电子诱导效应, 使得原来就带有极性的有机质分子中的极性键发生动态极化, 由动态极化而产生动态诱导效应, 增加了 C-C 键的极性, 降低了 C-C 键的键能, 从而有利

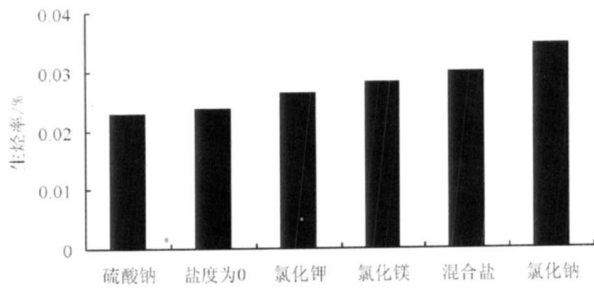


图 3 不同无机盐对伊利石低温催化混合酯生烃反应的影响  
Fig. 3 Effects of different inorganic salts on hydrocarbon generation of mixed ester catalyzed by illite at low temperature

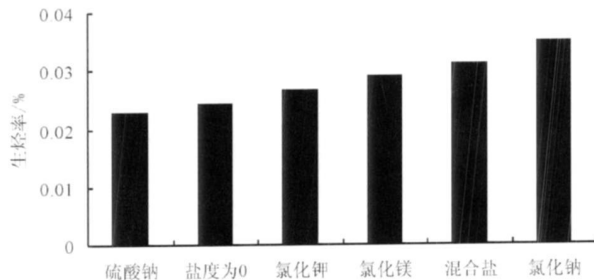


图 4 不同无机盐对钙蒙脱石低温催化混合酯生烃反应的影响  
Fig. 4 Effects of different inorganic salts on hydrocarbon generation of mixed ester catalyzed by Ca-montmorillonite at low temperature

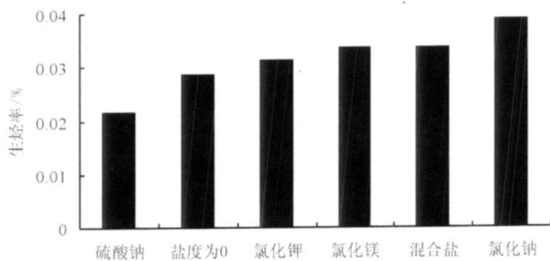


图 5 不同无机盐对黄铁矿低温催化混合酯生烃反应的影响  
Fig. 5 Effects of different inorganic salts on the hydrocarbon generation of mixed ester catalyzed by pyrite at low temperature

于有机质的脱羧生烃。下面根据实验结果,按不同的矿物类型分别进行讨论。

由图 1和图 2可以看出,对于方解石和白云石两种碳酸盐矿物低温催化下的混合酯生烃反应,硫酸钠具有反催化作用,其他盐类均具有正催化作用,大小顺序为:硫酸钠 < 盐度为 0 < 氯化镁 < 混盐 < 氯化钠 < 氯化钾。对于起正催化作用的钾盐、钠盐和镁盐,其差异性可能是因为这几种金属离子的第一电离能大小顺序为: K ( 415. 0) < Na ( 492. 2) < Mg ( 733. 4)<sup>[11]</sup>,它们的催化活性顺序应为: Mg < Na < K,即钾盐活性高于钠盐,钠盐高于镁盐。此外,氯化

镁是弱碱盐,降低了溶液中氢氧根离子的浓度,使得混合酯的水解率最低,得到的羧酸最少,因此,氯化镁的生烃率也是最低。

由图 3和图 4可以看出,对于伊利石和钙蒙脱石两种粘土矿物低温催化下混合酯的生烃反应,其顺序表现为:硫酸钠 < 盐度为 0 < 氯化钾 < 氯化镁 < 混盐 < 氯化钠。与碳酸盐矿物不同的是其氯化钾的活性较低些,这可能是在同一盐度下,不同的盐类具有不同离子强度,从而影响到反应离子的活度,进而对生烃反应产生影响。此外,不同的离子被吸附的难易程度不同,吸附能力强的阳离子可以被吸附能力更强的阳离子所置换,因此盐离子可以与粘土矿物进行大量的离子交换而改变粘土矿物的结构,对粘土矿物的酸中心强度产生影响,从而影响到生烃反应。图 5表明各盐类对黄铁矿低温催化混合酯生烃率催化作用大小顺序同粘土类基本一致,但盐类的催化效果并不太明显,这可能是因为生烃反应中起主要催化作用的是金属铁离子。

### 2.3 各无机盐存在下不同矿物对混合酯生烃反应的影响

将各无机盐存在下不同矿物低温催化混合酯的生烃率与矿物类型作图,见图 6。由图 6可以看出,在这几种无机盐存在下(除硫酸钠外),碳酸盐矿物和黄铁矿的催化生烃活性较高,且都高于粘土矿物。这与张在龙等<sup>[7]</sup>的结论一致。碳酸盐矿物较高的催化活性是由于羧基阴离子与碳酸根离子在几何构架和离子电荷方面十分相似,使得羧基基团能嵌入碳酸盐晶格中<sup>[8]</sup>,与碳酸盐矿物的活性中心紧密接触,而

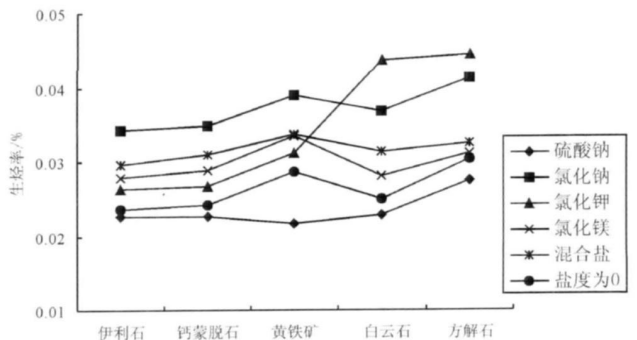


图 6 无机盐存在下矿物催化混合酯生烃的活性对比  
Fig 6 Comparison of the activities of minerals for hydrocarbon generation of mixed ester in the presence of inorganic salts

更有利于催化反应的进行。

在氯化钠、氯化钾存在下,其顺序为方解石 > 白

云石 > 黄铁矿 > 钙蒙脱石 > 伊利石。对于碳酸盐类矿物,方解石的催化活性高于白云石,这可能是由于白云石中除了含有  $\text{Ca}^{2+}$  外还含有  $\text{Mg}^{2+}$ ,而方解石中都是  $\text{Ca}^{2+}$ ,根据电子转移学说<sup>[9]</sup>,可以知道金属的第一电离能越大,其催化活性越小,而  $\text{Mg}$  的金属第一电离能大于  $\text{Ca}$  的,所以  $\text{Mg}$  的催化活性小于  $\text{Ca}$  这也就解释了含有  $\text{Mg}$  的白云石的催化性要小于全部含有  $\text{Ca}$  的方解石的催化活性。对于非碳酸盐矿物,其活性顺序为黄铁矿 > 钙蒙脱石 > 伊利石。这可能与过渡金属元素含量有关,许多学者<sup>[10-14]</sup> 研究表明过渡金属元素(尤其是铁离子)对有机质的生烃反应具有很好的催化作用,由表 2 可知,三种矿物铁元素的含量顺序为:黄铁矿 > 蒙脱石 > 伊利石,生烃率顺序与此相符。此外,对比钙蒙脱石和伊利石,虽然它们都属于 2:1 型粘土矿物,但钙蒙脱石具有较大的比表面积,对有机质的吸附能力大于伊利石,且大多以层间吸附为主,因而其催化活性要高于伊利石。

在盐度为 0 时,方解石 > 黄铁矿 > 白云石 > 钙蒙脱石 > 伊利石,对比氯化钠和氯化钾存在时的情况,黄铁矿的催化活性超过了白云石的催化活性。这可能是由于,矿物的催化作用除了与矿物的结构和组成密切相关外,还可能与矿物在水溶液中的反应所引起的反应体系的改变有关。在反应的水溶液中,黄铁矿经氧化水化作用生成硫酸亚铁,硫酸亚铁进一步氧化成硫酸铁,致使反应体系盐度有所增加,促进了混合酯的生烃。

在氯化镁存在下,黄铁矿的催化活性最高,超过了碳酸盐矿物的催化活性,这可能是由于氯化镁是弱碱盐,它对 pH 影响很大,并且易于与溶液中的  $\text{CO}_3^{2-}$  离子(部分为碳酸盐矿物的溶解产生)结合生成沉淀,覆盖在碳酸盐矿物的表面,从而不利于催化反应的进行,致使碳酸盐矿物的催化活性低于黄铁矿的催化活性。

在硫酸钠存在下,黄铁矿的催化活性最低,这可能同硫酸根离子的氧化性有关,反应体系中黄铁矿经氧化水化作用而使溶液显强酸性(测得反应体系的 pH 值约在 1~2),使得硫酸根离子的氧化性更强,甚至于把生成的烃氧化成二氧化碳<sup>[15]</sup>,不利于有机质生烃,从而使得黄铁矿催化下混合酯的生烃率最低。

### 3 结论

通过考察这几种无机盐类对天然矿物低温催化混合酯生烃反应的影响,可以得出以下结论:

(1) 对于天然矿物低温催化混合酯的生烃反应,除了硫酸钠盐起反催化作用外,其他盐类均起正催化作用。对于碳酸盐矿物其催化顺序表现为氯化镁 < 氯化钠 < 氯化钾,而对于粘土矿物和黄铁矿则表现为氯化钾 < 氯化镁 < 氯化钠,且对于黄铁矿催化下的生烃反应盐类的催化效果不明显。

(2) 除了在硫酸钠的存在下,黄铁矿的催化生烃率最低外,其他几种无机盐存在下,碳酸盐矿物和黄铁矿的催化生烃活性较高,且都高于粘土矿物。

(3) 在盐度为 0 时,黄铁矿的催化活性要高于白云石的催化活性,这可能与黄铁矿的反应所引起的反应体系盐度的改变有关;在氯化镁存在下,黄铁矿的催化活性最高。

### 参考文献 (References)

- 李术元,郭绍辉,郑红霞.褐煤催化降解生烃过程的动力学研究[J].石油勘探与开发,1997,24(3):21-23 [Li Shuyuan Guo Shaohui Zheng Hongxia A study of catalytic degradation kinetics of Fanshi lignite[J]. Petroleum Exploration and Development 1997, 24(3): 21-23]
- 李术元,郭绍辉,刘宗玉.盐水中煤的早期热解生烃和动力学[J].石油大学学报(自然科学版),1999,23(2):71-74 [Li Shuyuan, Guo Shaohui Liu Zongyu. Characteristics of hydrocarbon generation from hydrous pyrolysis of Fanshi lignite[J]. Journal of the University of Petroleum (Edition of Natural Science), 1999, 23(2): 71-74]
- 李术元,林世静,郭绍辉,等.无机盐类对干酪根生烃过程的影响[J].地球化学,2002,31(1):15-20 [Li Shuyuan Lin Shijing Guo Shaohui et al. Effects of inorganic salts on the hydrocarbon generation from kerogens Geochimica 2002 31(1): 15-20]
- 张国防,吴德云,马金钰.盐湖相石油的早期生成[J].石油勘探与开发,1993,20(5):42-48 [Zhang Guofang Wu Deyun Ma Jinyu. Early hydrocarbon generation in salt lake facies formation[J]. Petroleum Exploration and Development 1993 20(5): 42-48]
- 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 Zailong Lao Yongxin Wang Peijian Effect of salty water and pH value on mineral catalyzed fatty acid decarboxylation in immature source rocks at simulated geology condition[J]. Journal of the University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2000 24(6): 57-60]
- 吉林化学工业公司研究院.气象色谱实用手册[M].北京:化学工业出版社,1983:437-440 [Institute of Jilin chemical industry company. The Applied Handbook of Gas Chromatography[M]. Beijing Chemical Industry Press 1983 437-440]
- 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 Zailong Ren Yonghong Yan Zhongliang et al. Kinetics on hydrocarbon generation from fatty acid ester in the presence of natural minerals at low

- temperature[ J]. *Geochimica* 2005, 34(3): 263-268]
- 8 秦建中, 刘宝泉, 郑伦举, 等. 海相碳酸盐岩烃源岩生排烃能力研究 [ J]. *石油与天然气地质*, 2006 27(3): 348-355[ Qin Jianzhong, Liu Baoquan, Zheng Lunju, *et al.* Study on capability of hydrocarbon generation and expulsion from marine carbonate source rocks [ J]. *Oil & Gas Geology*, 2006 27(3): 348-355]
  - 9 陈海峰, 沙兴中, 徐依青, 等. 催化剂对煤着火特性的影响 [ J]. *燃料化学学报*, 1993, 21(2): 172-184[ Chen Haifeng, Sha Xingzhong, Xu Yiqing, *et al.* Catalytic ignition property of coal [ J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1993, 21(2): 172-184]
  - 10 张敏, 林壬子. 试论轻烃形成过程中过渡金属的催化作用 [ J]. *地质科技情报*, 1994 13(3): 75-80[ Zhang Min, Lin Renzi. On the catalysis of transition metals in the process of light hydrocarbon generation [ J]. *Geological Science and Technology Information* 1994 13(3): 75-80]
  - 11 张景廉, 张平中. 黄铁矿对有机质成烃的催化作用讨论 [ J]. *地球科学进展*, 1996 11(3): 282-287[ Zhang Jinglian, Zhang Pingzhong. A discussion of pyrite catalysis on the hydrocarbon generation process [ J]. *Advance in Earth Sciences* 1996 11(3): 282-287]
  - 12 Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas [ J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1992 56: 553-555
  - 13 Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of natural gas [ J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1996 24(10/11): 977-984
  - 14 魏龄钧. 亚铁离子对碳酸盐岩有机质成烃演化的催化作用模拟实验研究 [ J]. *天然气地球科学*, 2005 16(3): 306-309[ Wei Lingjun. Simulation experiment research of catalysis of ferrous ion in hydrocarbon generation from organic matter in carbonate rocks [ J]. *Natural Gas Geoscience* 2005, 16(3): 306-309]
  - 15 梁文杰. 石油化学 [ M ]. 山东东营: 石油大学出版社, 1995 86 [ Liang Wenjie. *Petroleum Chemistry* [ M ]. Dongying Shandong University of Petroleum Press, 1995: 86]

## Effects of Inorganic Salts on the Hydrocarbon Generation of Mixed Ester Catalyzed by Natural Minerals at Low Temperature

LIU Huiping ZHANG Zailong JI Zhikai LI Bo

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

**Abstract** Fatty acid ester is a kind of important hydrocarbon source matter. In this paper, the mixture of tetradecanoic acid methyl ester, palmitic acid methyl ester and methyl stearate were chosen as the model reactant. Calcite, dolomite, illite, Ca-montmorillonite and pyrite were chosen as catalyst. The effects of potassium chloride, magnesium chloride, sodium chloride, sodium sulfate and mixed salt on the hydrocarbon generation of mixed ester were investigated. The results show that the effects of inorganic salts on the hydrocarbon generation from mixed ester catalyzed by minerals are different. Sodium sulfate exhibit inhibition effects and the other salts promote the hydrocarbon generation. And it has the different catalytic activities with the different minerals in the presence of inorganic salts.

**Key words** inorganic salt, natural mineral, mixed ester, hydrocarbon generation, catalytic effects