

文章编号: 1000-0550(2010)06-1250-04

有机酸盐热模拟产物中芳烃馏分特征及其地质意义^①

雷天柱¹ 夏燕青¹ 靳明² 邱军利¹ 刘宗银³ 方琳浩¹

(1. 中国科学院油气资源研究重点实验室 兰州 730000;

2. 曲阜师范大学 山东曲阜 273165; 3. 甘肃有色金属地质研究所 兰州 730000)

摘 要 为了研究有机酸盐生烃演化特征,对有机酸盐进行了 270℃、320℃、360℃、400℃和 430℃一系列温度点的热模拟,实验结果表明,有机酸盐会大量转化为酮系列化合物,酮化合物最大产率阶段为 320℃到 360℃,其中 360℃时产率最高,其转化率可达有机酸盐加入量的 39%,400℃后产率急剧下降。这表明脂肪酸镁向酮系列化合物的最大转化温度段稍早或一致于有机质大量生烃阶段,但该类化合物对热较敏感,高温下不易保存,因此酮作为评价有机酸盐生烃贡献强度的指标只能适合于中—低温演化阶段的烃源岩。

关键词 有机酸盐 热模拟 酮 芳烃馏分

第一作者简介 雷天柱 男 1974 年出生 博士 地球化学 E-mail: leitianzhu@163.com

中图分类号 TE122.1 **文献标识码** A

20 世纪 60 年代地质学家将有机酸盐的概念引入石油地质学领域,指出了有机酸盐在烃源岩中的存在,并可能成为生烃母质。随后的几十年间,不断有地质学家和地球化学家在研究不同的地质问题时涉及到有机酸盐。Vandegrift 等^[1]在对绿河页岩干酪根研究时,认为它含有有机酸盐; Kawamura 等^[2]指出,在高盐度水体中有机酸可能转化为有机酸盐;我国也有不少学者从不同角度对该类物质给予了关注,中国科学院兰州地质研究所等单位在对青海湖综合考察时,认为沉积物中有一类不明有机物可能是有机酸盐^[3];傅家谟等^[4]从地层水的化学性质方面论证了烃源岩中存在有机酸盐;黄杏珍等^[5]在对柴达木盆地的油气形成研究中,指出有机酸盐有生烃贡献;孟仟祥^[6]在对低熟泥灰岩、钙质泥岩干酪根分析时得到大量脂肪酸,认为它们很大一部分是以有机酸盐的形式存在;雷天柱^[7]更是通过极性溶剂的超常抽提、水浸提和灰分实验等一系列手段证实了烃源岩中存在不少的有机酸盐,等等,这些都间接或直接证明烃源岩中存在有机酸盐。而对于有机酸盐生烃特征的研究主要见周世新^[8]对脂肪酸盐热模拟烷烃分布特征的探讨,再就是 Shimoyama^[9]和张在龙^[10,11]等人进行的矿物对脂肪酸脱羧影响的研究,可算是对脂肪酸盐生烃特征的间接研究。事实上有机酸盐这类含杂原子的有机质在热演化过程中对芳烃、非烃和沥青质的影响更为强烈。本研究将主要讨论其热解产物中

芳烃馏分的特征及规律,以便为烃源岩中有机酸盐生烃指示及评价提供依据。

1 样品及实验

1.1 实验样品

为分析纯的软脂酸镁和硬脂酸镁

1.2 实验流程

首先把定量的软脂酸镁和硬脂酸镁混合样(以下简称镁盐)加入到处理干净的玻璃试管中,然后分别用氮气和氦气置换 3 次后抽真空并封口,接着把它们同时置于马弗炉加热,设计温度点为 270℃、320℃、360℃、400℃和 430℃,每一个设计点恒温 72 h,并取出一份样品,其余继续升温加热,直至完成最后一个。加热后的样品在特制装置中定量收集气体,热解液态产物则用氯仿经索式抽提 72 h 获取。对抽提物首先用石油醚(沸点: 60~90℃)将沥青质沉淀出来,然后通过色谱柱(三氧化二铝/活性硅胶 = 1/5)依次用石油醚、二氯甲烷以及甲醇做冲洗剂冲出饱和烃、芳烃以及非烃馏分。对饱和烃和芳烃馏分进行了色质分析。

2 仪器分析

气相色谱/质谱联用仪由美国安捷伦科技有限公司生产。气相色谱仪为 6890N 型,色谱条件:进样口温度: 280℃;载气为高纯氮气,流量: 1.2 ml/min,线

^①西部博士资助项目和国家自然科学基金项目(批准号: 40643016)和国家"973"项目(编号: 2001CB209102)资助。
收稿日期: 2009-10-20; 收修改稿日期: 2010-03-20

速度: 40 cm/sec; HP—5 弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 升温: 始温 80°C (4°C/min) 至 290°C 恒温 30 min。质谱仪为 5973N 四极杆质谱, 离子源为 EI 源, 离子源温度为 230°C, 四极杆温度为 150°C, 离子源电离能为 70 eV, 接口温度 280°C, 谱库为美国 NIST02L。

3 实验结果

实验结果显示, 对于饱和烃馏分, 生成物主要为十五烷、十七烷及它们的烯烃, 少量的十四烷、十六烷及它们的烯烃, 微量的长链烷烃及烯烃 (图 1), 这进一步证实了 Shimoyama^[9] 和周世新^[8] 等人的研究结果, 有机酸盐热解不仅发生 α 断裂, 而且会发生大量 β 断裂。而对于芳烃馏分, 则体现了有机酸盐这类新型生烃母质热演化的特殊性, 一方面有机酸盐的芳烃产率很高, 另一方面生成的化合物很特别, 即出现了大量的酮化合物, 这在前人的研究中并未提及, 因此, 以下将对该馏分进行重点研究。

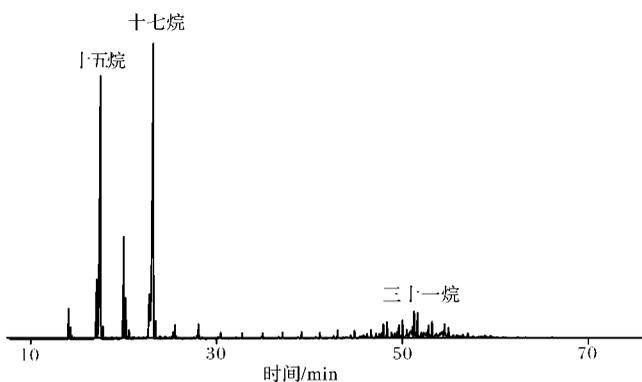


图 1 镁盐 360°C 热模拟实验中饱和烃馏分 (GC-MS) 总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of saturated hydrocarbon fraction from liquid productions of pyrolyzing magnesian salt at 360°C

从图 2 可以看出, 随着热模拟实验中加热温度从 270°C 升至 430°C, 有机酸盐向芳烃的转化率则出现了从少到多再到很少的过程。其中在 270~360°C 温度段, 随着温度的升高, 镁盐向芳烃转化率迅速提高, 即转化率从 270°C 时的 11.62% 达到 360°C 时的 39.02% (表 1), 同时 360°C 也为该次模拟实验转化率最高温度点。随后, 随着温度的升高转化率却急剧下降, 并维持在 3%~5% 的水平。

图 3a 显示, 镁盐在 270°C 热模拟时, 芳烃馏分中产物主要为 16-三十一烷基酮、16-三十三烷基酮和

表 1 镁盐在不同温度热解实验中向各馏分 (液态产物) 的转化率表

Table 1 Rates of different fractions transformed from magnesian salt at different temperature pyrolysis experiments

温度/°C	饱和烃/%	芳烃/%	非烃/%	沥青质/%
270	3.95	11.62	17.35	42.47
320	0.95	28.71	13.56	37.77
360	9.69	39.02	12.00	14.02
400	2.94	3.16	4.86	0.66
430	0.84	5.22	2.11	1.18

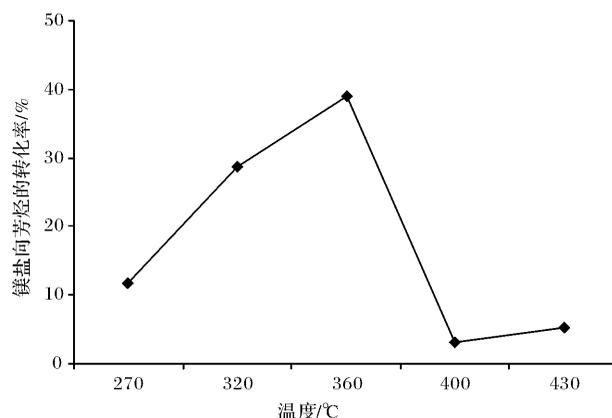


图 2 镁盐热模拟实验中芳烃馏分产率与温度关系

Fig. 2 Rates of aromatic hydrocarbon fraction transformed from magnesian salt at different temperature pyrolysis experiments

18-三十五烷基酮, 以及少量的软脂酸甲酯和硬脂酸甲酯。图 3b 显示, 镁盐在 320°C 热模拟时, 芳烃馏分中已全部为酮系列化合物, 且主要为 16-三十一烷基酮、16-三十三烷基酮和 18-三十五烷基酮。图 3c 显示, 镁盐在 360°C 热模拟时, 芳烃馏分中也全部为酮系列化合物, 且依然主要为 16-三十一烷基酮、16-三十三烷基酮和 18-三十五烷基酮, 但在低碳数区出现了以 2-十七烷基酮和 2-十九烷基酮为主的大量短链酮, 即较 320°C 时相比, 酮系列化合物的碳数分布区间明显加宽, 为 C₁₇~C₃₅, 总离子流图呈现双峰型, 前峰以 C₁₇ 和 C₁₉ 为主峰, 后峰以 C₃₁、C₃₃ 和 C₃₅ 为主峰, (C₁₇+C₁₉)/(C₃₁+C₃₃+C₃₅) 为 0.14, 在 C₁₇~C₂₀ 和 C₂₆~C₃₅ 区间, 呈现明显的奇偶优势, 而在 C₂₀~C₂₄ 区间则显示弱的偶奇优势。图 3d 表明, 镁盐在 400°C 热模拟时, 酮化合物不再是芳烃馏分中的唯一产物, 出现了许多芳构化产物, 主要是一些二个至五个芳核的稠环芳烃系列化合物, 包括茚系列、联苯系列、氧茚系列、菲系列、荧蒽和芘系列等稠环芳烃, 各系列从无

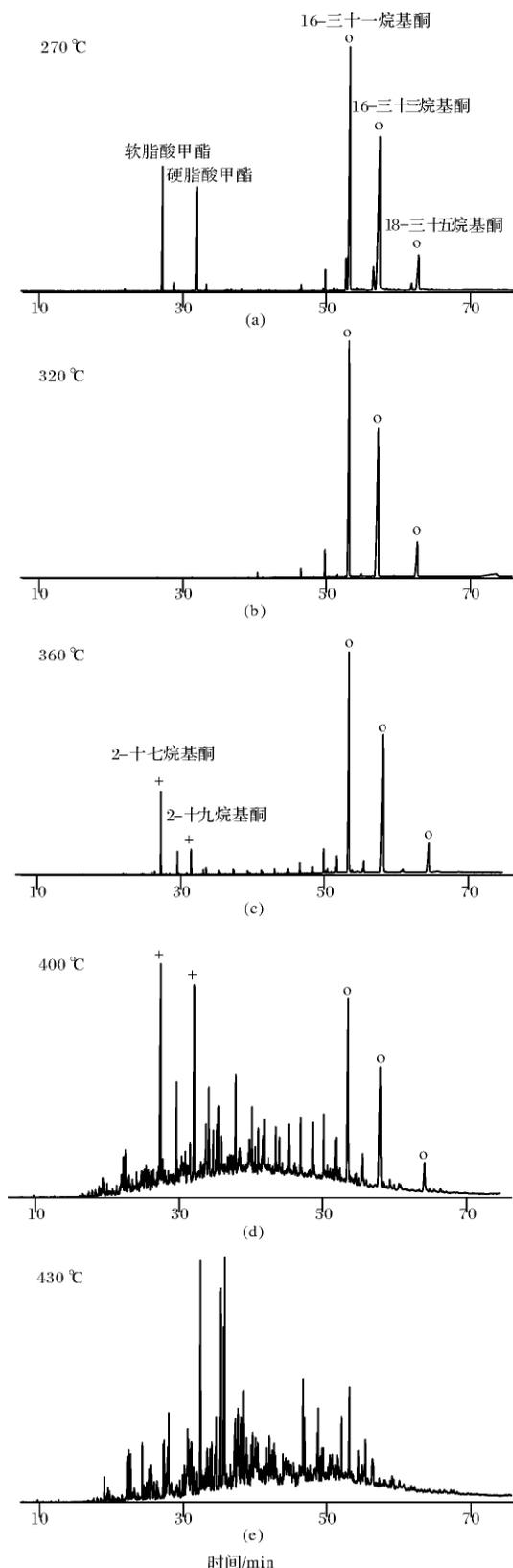


图3 镁盐热模拟实验中不同温度点芳烃馏分 (GC-MS) 总离子流图

Fig. 3 Total ion current chromatogram of aromatic hydrocarbon fraction from liquid productions of pyrolyzing magnesiumian salt at different temperature

甲基取代到三个甲基取代衍生物均可检测出。而酮系列化合物中低位酮、短链酮相对含量则较 360℃ 时明显增高, 即有 $(C_{17} + C_{19}) / (C_{31} + C_{33} + C_{35})$ 为 1.25。图 3e 表明, 当热模拟温度达到 430℃ 时, 镁盐形成酮化合物数量已经很微弱, 芳烃馏分中检出者主要为芳烃化合物, 这才达到原有概念上的芳烃馏分。

同时, 从实验可以看出, 酮化合物的热敏感性较强, 即随着模拟温度从 360℃ 升至 400℃, 酮化合物产率从 39.02% 迅速下降为 3.16%, 这说明开始形成的大量酮化合物在很窄的温度区间内会发生脱羧、断裂和环化等一系列化学作用使酮化合物转化为其它物质。模拟温度 350℃ 左右一直被石油地质界看做是有机质大量生烃阶段, 也就是说镁盐在传统有机质大量生油阶段及之前阶段主要演化为酮化合物, 随着生储层温度的进一步升高, 酮又会迅速转化为其它保存形式, 这对于白云岩地区生烃演化研究尤为重要。

4 机理探讨

有机酸盐热解可以大量生成酮系列化合物, 对其形成机理可以从多个角度解释, 下面主要从键能和自由基的角度出发去解释。

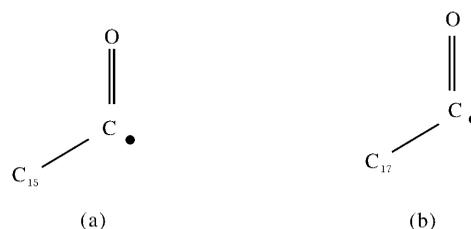


图4 羰基自由基示意图

(a) $C_{15}CO$ 自由基 (b) $C_{17}CO$ 自由基

Fig. 4 Sketch map of carbonyl-free radicals

a) $C_{15}CO$ -free radicals (b) $C_{17}CO$ -free radicals

有机酸盐中存在羧酸根集团, 一方面由于该杂原子集团整体对电子云有牵引作用, 导致 α 键位键能减弱, 因而在热解过程中, 就会发生脱羧作用, 形成烷基自由基; 另一方面由于该集团电子云的不均一性, 受热也会发生酰氧键断裂, 生成大量羰基自由基。这些烷基自由基和羰基自由基就会发生碰撞, 结合形成酮。由于实验样品为软脂酸镁和硬脂酸镁混合物, 所以形成的自由基中烷基自由基多为 $\cdot C_{15}$ 和 $\cdot C_{17}$, 羰基自由基多为 $C_{15}CO\cdot$ 和 $C_{17}CO\cdot$ (图 4), 它们的进一步演化和结合就形成了上述实验中形形色色的酮化合物。

5 结论

通过对有机酸盐的热模拟,可以得到以下认识:

(1) 有机酸盐热解可以大量生成酮化合物,最大转化率可以达到40%左右;

(2) 肪酸镁向酮系列化合物的最大转化温度段稍早或一致于有机质大量生烃阶段;

(3) 酮化合物作为评价有机酸盐生烃贡献强度的指标主要适合于中—低温演化阶段的烃源岩。

参考文献(References)

- Vandegrift G F, Winans R E, Scott R G, *et al.* Quantitative study of the carboxylic acids in Green River oil shale bitumen [J]. *Fuel*, 1980, 59 (9): 627-633
- Kawamura K, Nissenbaum A. High abundance of low molecular weight organic acids in hypersaline spring water associated with a salt diaper [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18 (4): 469-476
- 中国科学院兰州地质研究所,等. 青海湖综合考察报告[M]. 北京: 科学出版社, 1979: 260-263 [Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, *et al.* Comprehensive Survey of Qinghai Lake[M]. Beijing: Science Press, 1979: 260-263]
- 傅家谟,贾蓉芬,刘德汉,等. 碳酸盐岩有机地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 7 [Fu Jiamo, Jia Rongfen, Liu Dehan, *et al.* Carbonate Rock Organic Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1989: 7]
- 黄杏珍,邵宏舜,顾树松,等. 柴达木盆地的油气形成与寻找油气田方向[M]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1993: 218 [Huang Xingzhen, Shao Hongshun, Gu Shusong, *et al.* The Formation of Petroleum and the Future Direction of Petroleum Exploration in the Qaid-

- am Basin [M]. Gansu Lanzhou: Gansu Science and Technology Press, 1993: 218]
- 孟任祥,郑建京,房玄,等. 低熟泥灰岩、钙质泥岩干酪根脂肪酸的分布特征及赋存形式[J]. 石油与天然气地质, 2005, 26 (6): 736-741 [Meng Qianxiang, Zheng Jianjing, Fang Xuan, *et al.* Distribution and occurrence of kerogen fatty acids in low mature marl and calcareous mudstone [J]. *Oil and Gas Geology*, 2005, 26 (6): 736-741]
- 雷天柱. 第三类生烃母质——有机酸盐的研究[D]. 中国科学院兰州地质研究所博士论文, 2007 [Lei Tianzhu. Study of organic acid salts: the third hydrocarbon source material [D]. Dissertation of Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences (Ph. D.), 2007]
- 周世新,夏燕青,罗斌杰,等. 脂肪酸盐生烃热模拟研究及其意义[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 118-121 [Zhou Shixin, Xia Yanqing, Luo Binjie, *et al.* Study on laboratory simulation of the hydrocarbon formation from salts of fatty acids [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1997, 15 (2): 118-121]
- Shimoyama A. Formation of alkanes from fatty acids in the presence of CaCO₃ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972, 36 (1): 87-91
- 张在龙,孙燕华,劳永新. 生油岩矿物低温催化脂肪酸脱羧生烃的活性评价[J]. 地球化学, 1999, 28 (6): 589-595 [Zhang Zailong, Sun Yanhua, Lao Yongxin. Evaluation of the activities of minerals in source rock for fatty acid catalytic decarboxylation at low temperature [J]. *Geochimica*, 1999, 28 (6): 589-595]
- 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 Zailong, Wang Guangli, Lao Yongxin, *et al.* Kinetics simulation evaluation of the activities of minerals in source rock for fatty acid catalytic decarboxylation at low temperature [J]. *Geochimica*, 1999, 28 (6): 589-595]

The Geological Significance and Characteristics of Aromatic Fraction during Organic Acid Salt Generating Hydrocarbon

LEI Tian-zhu¹ XIA Yan-qing¹ JIN Ming² QIU Jun-li¹ LIU Zong-yin³ FANG Lin-hao¹

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000; 2. Qufu Normal University, Qufu Shandong 273165; 3. Gansu Geological Research Institute of Metals, Lanzhou 730000)

Abstract In order to study on the evolution of hydrocarbon-generation by organic acid salt, pyrolysis experiment is taken on organic acid salt at a series of temperature point-270°C, 320°C, 360°C, 400°C and 430°C. The experimental result indicates that organic acid salt can be largely produced into ketone compounds. The threshold temperature of larger-quantity yield is between 320°C and 360°C and the peak production rate at 360°C, where the conversion rate of the organic acid salt reaches 39%. But beyond the 400°C the production rate rapidly declines. This result suggests that magnesium salt converses into ketone at the lower temperature or same as that of hydrocarbon-generation. But this type of compounds is sensitive to thermal, so it is difficult to preserve at higher temperature. Therefore, as the index of estimating hydrocarbon generation by organic acid salt, the index of ketone is generally only suitable for the middle-low maturity hydrocarbon source rocks.

Key words organic acid salt; pyrolysis experiment; ketone; aromatic fraction