

文章编号:1673-5005(2006)06-0112-05

东营凹陷烃源岩低温催化酯水解生烃动力学研究

刘会平, 张在龙, 陈俊杰, 雷 宁

(中国石油大学 化学化工学院, 山东 东营 257061)

摘要: 选用十八烷酸甲酯为模型化合物, 以东营凹陷沙三和沙四烃源岩为载体, 采用动力学方法考察了盐度、pH值、温度和压力对脂肪酸酯水解生烃反应的影响, 求得了反应动力学参数。结果表明, 烃源岩对脂肪酸酯水解生烃反应具有催化作用, 与沙四烃源岩相比, 沙三烃源岩作用下水解反应活化能要大, 这与烃源岩中的粘土含量有关。

关键词: 脂肪酸酯; 矿物催化; 水解; 生烃; 动力学

中图分类号: P 593; TE 624.91 **文献标识码:** A

Hydrolysis and hydrocarbon generation kinetics of fatty acid ester catalyzed by source rocks of Dongying depression at low temperature

LIU Hui-ping, ZHANG Zai-long, CHEN Jun-jie, LEI Ning

(College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum,
Dongying 257061, Shandong Province, China)

Abstract: Methyl stearate was chosen as model compound absorbed by S₃ and S₄ source rocks of Dongying depression. The effects of salinity, pH value, temperature and pressure on the hydrolysis and hydrocarbon generation of fatty acid ester were investigated by kinetics method, and the kinetic parameters were obtained. The results show hydrolysis and hydrocarbon generation of fatty acid ester can be catalyzed by source rocks. The activation energy of hydrolysis catalyzed by S₃ is bigger than that by S₄, which is correlative to contents of clay.

Key words: fatty acid ester; mineral catalysis; hydrolysis; hydrocarbon generation; kinetics

矿物在石油生成过程中的催化作用日益受到重视。研究发现, 脂肪酸是重要的生烃母质, 脂肪酸酯是脂肪酸主要的赋存形式^[1-4]。不少学者对矿物在有机质生烃过程中的催化作用进行了研究^[5-7], 但大多直接以干酪根、现代生物有机质或烃源岩进行热模拟反应, 由于这些物质本身组成、结构及产物的复杂性, 没有建立比较通用的动力学模型。笔者通过模拟东营凹陷沙三和沙四烃源岩的地质沉积环境, 对脂肪酸酯低温矿物催化水解及生烃的影响因素及其动力学进行研究。

1 实验

1.1 样品

实验采用的样品来自胜利油田坨73井沙三下亚段和沙四上亚段, 采样深度分别为3159 m和

3270 m, 平行层面取心, 氯仿抽提72 h。按照东营凹陷平均地温梯度 $3.6\text{ }^{\circ}\text{C}/(100\text{ m})$ ^[8]计算, 两处温度约为130 $^{\circ}\text{C}$ 和140 $^{\circ}\text{C}$, 这两处岩心的pH值为弱碱性。胜坨原油基本来自沙三段下部或沙四段上部的咸水-半咸水、有机质丰富的有效烃源岩^[9], 由此可以推断样品所处地质条件下的盐度范围应该为中等盐度。样品的矿物组成分析和有机碳含量(TOC)及生油岩评价分析结果见表1和表2。所用仪器为D/max-III AX射线衍射仪, Cu靶K α 辐射, 35 kV, 40 mA, SS = 10 $^{\circ}$; RS = 0.3 mm。

1.2 实验步骤

将生油岩样研磨成约0.093 mm的粉末, 称取岩样0.300 g和十八烷酸甲酯0.020 g放入微型玻璃反应器中并加入抽提液使其溶解, 待其充分吸附十八烷酸甲酯后, 蒸干溶剂。根据模拟的反应条件,

收稿日期: 2006-04-24

基金项目: 中石化胜利石油管理局勘探项目经营部(C030402)

作者简介: 刘会平(1980-), 女(汉族), 河南驻马店人, 博士研究生, 从事应用化学及有机地球化学方面的研究。

加入 7 mL 适当 pH 值和盐度的水溶液,放入高压釜中进行反应。反应最终产物用配比为 1:4(体积比)的氯仿和正己烷的混合溶液进行有机质抽提。充分震荡后进行离心分离,用注射器转移上层溶液至 5

mL 容量瓶中,如此反复 4 次,定容。以气相色谱作为定量分析手段,采用氢火焰离子化检测器(FID)进行检测,根据实验数据计算反应的动力学参数。

表 1 坨 73[#]生油岩 X 射线矿物组成分析

层位	井深 H/m	矿物质量分数 $w/\%$								粘土矿物含量 $w_1/\%$				混层 比	
		石英	方解石 (I)	方解石 (II)	铁白云石	斜长石	钾长石	黄铁矿	菱铁矿	粘土矿物	高岭石	绿泥石	伊利石		伊/蒙混层
Es ₃ ^F	3159	19	41	0	10	8	1	3	0	18	2	1	66	31	0.25
Es ₄ ^F	3270	17	11	22	6	3	0	3	2	36	1	0	66	33	0.20

表 2 坨 73[#]烃源岩样品 TOC 及生油岩评价分析

层位	井深 H/m	镜质组反射率 $R_o/\%$	有机碳含量 $C_{TOC}/\%$	生油岩评价仪热解分析		
				烃源岩热解峰温	可溶烃含量	热解烃含量
				$T_{max}/\text{℃}$	$S_1/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$S_2/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
Es ₃ ^F	3159	0.42	3.08	441	5.53	16.70
Es ₃ ^F	3270	0.44	3.34	443	3.82	18.83

1.3 色谱检测条件

前一部分采用 OV-17 石英毛细管色谱柱,柱长 30 m;空气表压 0.35 MPa;氢气表压 0.95 MPa;载气表压 0.30 MPa;毛细管柱前压 0.14 MPa;柱初温 100 ℃(保留 3 min);第一段程序升温 10 ℃/min,终温 200 ℃(保留 100 min);第二段程序升温 10 ℃/min,终温 260 ℃(保留 50 min);注射室温度 250 ℃,辅助箱温度 280 ℃,检测器温度 280 ℃。

后一部分采用 SE-54 交联柱,气表压力不变;柱初温 60 ℃(保留 2 min);第一段程序升温 30 ℃/min,终温 250 ℃(保留 100 min);第二段程序升温 10 ℃/min,终温 260 ℃(保留 50 min)。

1.4 数据处理

对于十八烷酸甲酯水解生烃反应来说,未转化的十八烷酸甲酯较易从色谱仪中检出。因而通过色谱检测十八烷酸甲酯未转化的部分简单可行,且准确可靠。这需要确定相同容量溶剂条件下 0.020 g 十八烷酸甲酯标样的峰面积,并通过试样峰面积与标样峰面积的比值确定出未水解的十八烷酸甲酯百分含量,进而确定出十八烷酸甲酯水解率。生烃率与水解率类似,只要测定出样品的烷烃峰面积和标样酯峰面积,以及它们各自对应的质量校正因子,就可以计算出相应的生烃率。其公式如下:

$$\text{水解率} = \frac{\text{标样酯峰面积} - \text{样品酯峰面积}}{\text{标样酯峰面积}}, \quad (1)$$

$$\text{生烃率} = \frac{\text{样品烷烃峰面积} \times \text{烷烃质量校正因子}}{\text{标样酯峰面积} \times \text{酯质量校正因子}} \quad (2)$$

各物质的质量校正因子 $f_{i/s}$ 由下式^[10]计算:

$$f_{i/s} = \frac{\sum C_{\text{有效}i} \times \frac{M_s}{M_i}}{\sum C_{\text{有效}s}} \quad (3)$$

式中, $\sum C_{\text{有效}i}$ 和 $\sum C_{\text{有效}s}$ 分别为待测组分 i 分子和基准物分子中有效碳数总和; M_i 和 M_s 分别为组分 i 和基准物的相对分子质量。

经计算,十七烷的质量校正因子为 1.1447,十八烷酸甲酯的质量校正因子为 1.4463。

求得一定温度下各时间(t)与十八烷酸甲酯的水解率和生烃率(x),可根据 x 随 t 的变化规律,确定出反应级数 n ,并得到该温度下的反应速率常数 k 。然后根据 Arrhenius 方程,由不同温度下的反应速率常数计算出反应活化能 E_a 和指前因子 A 。

2 结果及其讨论

2.1 影响因素考察

2.1.1 盐度

实验证明,盐度为 3.5% 的混合盐水(NaCl, KCl, MgCl₂ 和 Na₂SO₄)对烃源岩催化酯水解及生烃的影响与单纯 NaCl 盐水对烃源岩催化酯水解及生烃的影响差距不大,因此,本实验单纯使用 NaCl 盐水来模拟地层盐水条件。在固定其他条件不变的情况下,在 9 MPa 压力下,改变盐水浓度,研究盐度对酯水解及生烃的影响,结果见图 1 和图 2。

由图 1 和图 2 可以看出,两次实验的曲线变化趋势是一致的。总体来说,随着盐度的增大,水解率和生烃率都是先增大后减小,在盐度为 3.5% 时达到最大。这说明盐的存在可以加速催化反应的进行,但并非盐度越高酯的水解及生烃反应越快。一方面,NaCl 是中性盐、强电解质,它在水中完全电

离,改变了反应体系的环境,从而使反应中间体的活度有所变化,并影响到反应速度;另一方面,过高的盐度下,盐离子影响到水的电离平衡,抑制了水的电离,从而降低了OH⁻的浓度,这就不利于酯的水解反应;另外,过高的盐离子浓度使盐离子与粘土矿物中的Ca²⁺,Mg²⁺等离子发生大量交换,这些离子不利于水介质中OH⁻的存在,它们也易于与CO₃²⁻结合生成沉淀覆盖粘土矿物的表面活性位,从而不利于催化反应的进行。

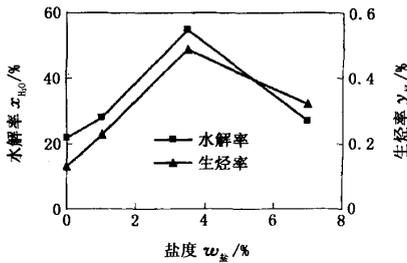


图1 盐度对沙三烃源岩催化酯水解及生烃的影响

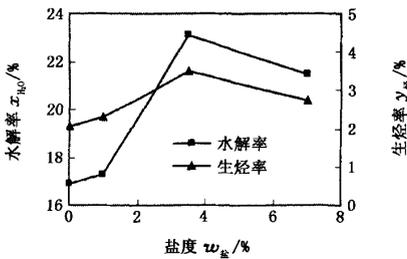


图2 盐度对沙四烃源岩催化酯水解及生烃的影响

2.1.2 pH值

选择pH值6.0,7.0,8.0,9.0为考察点,在一定的条件下(沙三烃源岩压力为6 MPa,沙四烃源岩压力为9 MPa)分别测定了酯的水解率和生烃率,结果如图3和图4所示。由图可见,在沙三烃源岩和沙四烃源岩作用下,酯的水解率和生烃率在pH值为7.0时都达到最小,且碱性条件下酯的水解率和生烃率比酸性条件下要大,有利于有机质生烃。表明在酸性介质中,H⁺和矿物酸中心共同作用,水解反应可逆进行,水解生成的酸又可在矿物催化下发生脱羧反应,因而其水解率和生烃率都比中性溶液中要大;在碱性介质中,矿物表面吸附的酯既可以被溶液中的OH⁻催化进行不可逆水解,又能被矿物催化进行水解反应,同时水解生成的酸又可发生脱羧生烃反应,因而其水解率和生烃率都比在酸性介质中还要大。

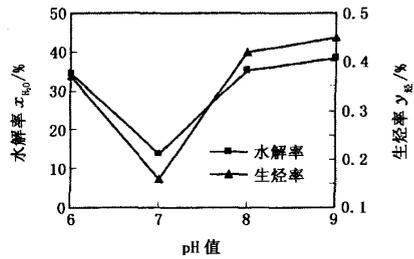


图3 pH值对沙三烃源岩催化酯水解及生烃的影响

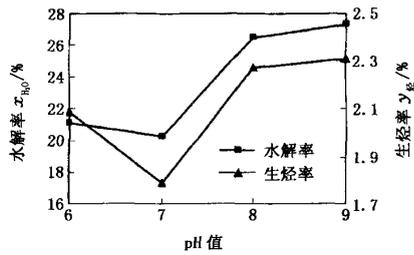


图4 pH值对沙四烃源岩催化酯水解及生烃的影响

2.1.3 温度

pH值为8.0,压力为9 MPa,盐度为3.5%条件下,酯的水解率和生烃率随温度的变化见图5和图6。

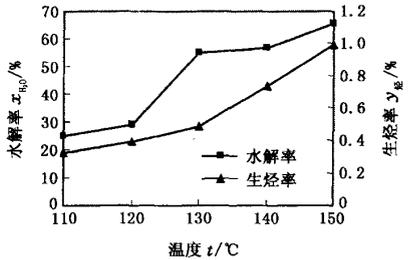


图5 温度对沙三烃源岩催化酯水解及生烃的影响

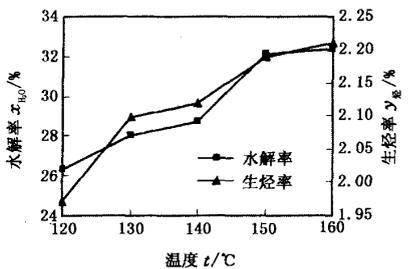


图6 温度对沙四烃源岩催化酯水解及生烃的影响

温度对烃源岩催化脂肪酸酯水解生烃的影响非

常明显,能充分体现动力学规律。随着温度的升高,酯的水解率和生烃率都呈明显上升趋势。其中,水解率在120~130℃变化都比较迅速,而在其他温度区间内相对平缓;生烃率的变化相对来说则比较平缓,且沙三烃源岩下酯的水解率受温度的影响要比沙四的大,这是因为沙三烃源岩作用下酯的水解反应活化能比沙四大,由Arrhenius方程知,反应活化能越大,反应速率常数对温度的敏感程度越大。同时也说明了温度对矿物活性有重要的影响,在不同的温度区间内,同一矿物表现出不同的催化活性,这是催化剂的普遍规律,是由催化剂的本质所决定的。Arrhenius定理唯象地认为指前因子和活化能是与温度无关的常数,但从理论上,它们是与温度有关的,然而在较小的实验温度区间内,这种偏离影响不大,因此,本实验是在尽量接近地质低温的条件下模拟生烃的整个过程,以便真实地反应实际过程。

2.1.4 压力

由图7和图8可知,在压力为3 MPa时,水解率和生烃率相对较大。随着压力的增加,沙三和沙四烃源岩表现出不同的压力效应。从化学平衡的角度来说,酯的水解产物有一部分以气态存在,压力的增大会抑制正反应的进行,导致水解率和生烃率下降。但是,压力的存在可能会对矿物的催化作用产生影响,压力的增加使酯与矿物结合得更加紧密,提高了矿物的催化效率,但随着反应的进行,产物不断的积累,压力的存在又增大了产物在矿物上的脱附难度,从而影响了催化反应的进行。因此,在整个反应过程中,由于各种效应的共同作用,压力的促进效应和抑制效应优势对比而表现出了不同的结果。

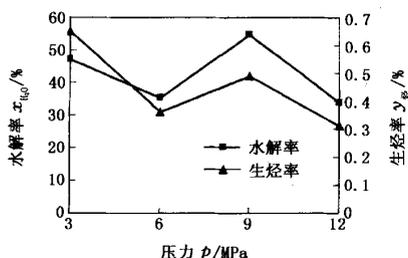


图7 压力对沙三烃源岩催化酯水解及生烃的影响

但总体比较可以看出,沙三烃源岩作用下酯的水解率明显大于沙四作用下酯的水解率,而生烃率却比沙四作用下低很多,这说明沙三烃源岩更有利于酯的水解反应,而沙四烃源岩更有利于酯的生烃反应,同时也说明了水解率大,生烃率则不一定大。

另一方面,沙四烃源岩具有较大的生烃潜力,其埋深比沙三烃源岩深,生成的烃易于向压力小的地方转移,沙三烃源岩的生烃潜力较小,对储烃有利。

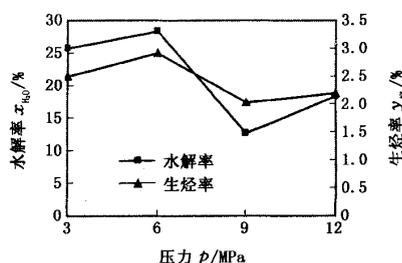


图8 压力对沙四烃源岩催化酯水解及生烃的影响

2.2 活化能和指前因子

实验考察的烃源岩催化脂肪酸酯水解生烃反应的活化能及指前因子数据如表3所示。与无矿物条件下得到的活化能数据相比,水解及生烃的活化能都有不同程度的降低,说明了矿物在反应过程中起到了催化作用。其中,沙三烃源岩作用下酯的水解反应活化能要比沙四的大,这是因为,沙三烃源岩的粘土矿物含量比沙四低,粘土矿物具有良好的吸附性能和特殊的化学结构,在很多情况下具有催化有机质使其发生分解、转化、聚合等多种反应的能力,粘土矿物表面还具有 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 构成的L酸中心,这些酸中心又可以催化水解反应的进行。此外,烃源岩作用下水解及生烃反应的活化能降低程度存在一定的差异,沙三烃源岩作用下,酯生烃反应的活化能降低的程度比水解反应活化能要大,而沙四烃源岩对于水解活化能的影响要大于生烃活化能,这是由于水解与生烃经历了两种不同的反应机制,不同的矿物组成对其产生了不同程度的影响,从而影响了反应结果。

表3 十八烷酸甲酯在烃源岩作用下的反应动力学参数

生油岩	活化能 $E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		指前因子 A/h^{-1}	
	水解反应	生烃反应	水解反应	生烃反应
无	68.87	77.89	83548	0.5891
沙三	58.46	41.46	1244868	78.92
沙四	44.17	52.23	37765	11127

从表3还可以看出,沙三烃源岩的加入增大了反应的指前因子,且水解反应的指前因子要比生烃反应的大4个数量级,这样大的差别使水解成为主要反应,生烃反应不易察觉。其中,沙三烃源岩作用下酯水解反应的指前因子比沙四的大,而生烃反应的指前因子比沙四小,这从另一个角度表征了反应的难易程度。在Arrhenius方程中,反应速率常数是

由活化能、指前因子和温度共同决定的,在温度条件相同、活化能相差不大时,指前因子的影响便不可忽视,这一点可以从影响因素考察中得到证明,即沙三烃源岩作用下酯的水解率大于沙四的,而生烃率小于沙四的。同时说明了催化剂的催化作用不但可以表现在降低反应的活化能上,还可以表现在改变反应的指前因子上。催化剂可以通过自身的结构特点和电子结构,使反应物之间或反应物与催化活性位之间的有效碰撞频率增加,或使反应中间体更容易形成,从而大大加快化学反应速率。

3 结 论

(1)盐度的增加有利于反应的进行,但盐度过高影响了矿物的结构和水的电离平衡,反而抑制了反应。

(2)在中性介质中,酯的水解和生烃反应程度最小,在酸性和碱性中反应程度要大得多,但在碱性条件下更有利于酯的水解生烃。

(3)温度的升高使酯的水解率和生烃率都有明显的提高,这体现了化学动力学规律。沙三烃源岩作用下酯的水解率受温度的影响要比沙四的大。

(4)压力的影响未能体现出规律性,且沙三烃源岩和沙四烃源岩表现出不同的压力效应,这与压力的综合效应有关。

(5)两种烃源岩对酯的水解生烃反应具有催化作用,沙三烃源岩作用下酯的水解反应活化能要比沙四大。此外,指前因子对化学反应速率常数的影响也不可忽视。

参考文献:

- [1] 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[J]. 沉积学报,1995,13(2):33-42.
SHI Ji-yang, XIANG Ming-ju, QU Ding-chuang, et al. Meaning of formatting transition zone gas and immature oil from amino acid and fatty acid[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1995,13(2):33-42.
- [2] BARAKAT A O, El-GAYAR M Sh, MOSTAFA A R. Geochemical significance of fatty acids in crude oils and related source rocks from Egypt[J]. Petroleum Science and Technology, 2000,18(5/6):635-655.
- [3] 张在龙,许国梁,叶天旭,等. 天然矿物存在下脂肪酸酯水解生烃的影响因素研究[J]. 沉积学报,2003,21(4):717-721.
ZHANG Zai-long, XU Guo-liang, YE Tian-xu, et al. Study on factors influencing hydrocarbon generation from fatty acid ester by hydrolysis with natural minerals[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2003,21(4):717-721.
- [4] HUANG Hai-ping, LARTER Steve R, LOVE Gordon D. Analysis of wax hydrocarbons in petroleum source rocks from the Damintun depression, eastern China, using high temperature gas chromatography[J]. Organic Geochemistry, 2003,34:1673-1687.
- [5] JOHNS W D. The role of the clay minerals matrix in petroleum generation during burial diagenesis[J]. Dev Sedimental, 1982,35:655-664.
- [6] GOLDSTEIN T P. Geocatalytic reaction in formation and maturation of petroleum[J]. AAPG Bull,1983,67(1):152-159.
- [7] LEWAN M D. Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experiment[J]. Phil Trans R Soc Lond A,1985,315:123-134.
- [8] 张枝焕,胡文瑄,曾澍辉,等. 东营凹陷下第三系流体-岩石相互作用研究[J]. 沉积学报,2000,18(4):560-565.
ZHANG Zhi-huan, HU Wen-xuan, ZENG Jian-hui, et al. Study of fluid-rock interactions in eogene formation in Dongying depression[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2000,18(4):560-565.
- [9] 王永诗,金强,朱光有,等. 济阳坳陷沙河街组有效烃源岩特征与评价[J]. 石油勘探与开发,2003,30(3):53-55.
WANG Yong-shi, JIN Qiang, ZHU Guang-you, et al. Characterization of the effective source rocks in the Shahejie formation of the Jiyang depression[J]. Petroleum Exploration and Development, 2003,30(3):53-55.
- [10] 吉林化学工业公司研究院编. 气象色谱实用手册[M]. 北京:化学工业出版社,1983:437-440.

(编辑 刘为清)