

文章编号 :1000-0550(2001)01-0136-05

沥青质催化降解特征及动力学研究^①

李术元 郭绍辉 沈润梅

(石油大学化工学部 北京 102200)

摘要 采用热解气相色谱仪(Py-GC)对东营凹陷烃源岩可溶有机质中的沥青质进行了热解模拟实验。考察了蒙脱石和 K_2CO_3 介质对沥青质催化降解过程的影响,求得了沥青质的催化降解动力学参数。结果表明,在 K_2CO_3 介质存在下,沥青质热解生成气态烃、轻烃和重烃的收率均有明显的提高,模拟温度下总检测烃收率提高了约 20%,在蒙脱石介质存在下,除重烃收率下降外,气态烃和轻烃收率均有所提高,模拟温度下总检测烃收率提高了约 10%。与之相对应,除蒙脱石存在下重烃的生成活化能有所增加外,介质的存在均不同程度地降低了其它各热解产物的生成活化能。最后,对沥青质的催化降解机理进行了初步的探讨。

关键词 东营凹陷 沥青质 模拟实验 催化降解 动力学

第一作者简介 李术元 男 1959 年出生 教授 应用化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

在油气的生成过程中,各种矿物基质和无机盐类对油气的生成具有不同程度的影响,关于这方面的研究,国内外已经做了许多研究工作。例如,张国防等人^[1]考察了盐湖相低熟油的生成过程,发现氯化盐和碳酸盐的存在,使生油温度提前了约 50 °C,并使最终的油气产量得到明显的增加。张枝焕等人^[2]将干酪根与伊利石、蒙脱石和高岭石三种粘土矿物混合,然后进行热模拟实验,结果表明,粘土矿物对热解烃的化学组成和产率具有较大的影响。Brooks 等人^[3]最早提出了烃源岩催化降解生成油气的观点,Horsfield 等人^[4]也得出矿物对烃类的生成具有较大影响的结论。

近年来,在我国许多油田,特别是东部地区发现了工业规模的低熟油气田,使人们对低熟油气的成因十分关注^[5]。低熟油气是指成岩作用时期,干酪根晚期降解理论认为不能生油的门限深度附近生成的石油。研究结果认为,特殊的显微组分、富含 O、N、S 等杂原子化合物、低熟烃源岩可溶有机质中的非烃和沥青质等,是生成低熟油气的重要母质^[6];矿物、盐类及各种微量元素的催化作用,是促进低熟油气生成的重要因素^[7]。

此外,石油在运移成藏过程中,石油,特别是石油中的非烃和沥青质,由于其特殊的化学结构,不可避免地要与生油岩中的矿物基质和地层水中的盐类介质发生相互作用,这种作用是否促进了石油的热蚀变过程,

其作用机制如何,也需要从理论上加以研究。

针对以上两个问题,本文选取低成熟烃源岩中的沥青质,利用热解气相色谱仪,分别在蒙脱石和 K_2CO_3 介质存在下进行催化降解模拟实验,研究催化介质存在下沥青质进一步转化生烃的特征和动力学,探讨其催化生烃机制。

2 实验部分

2.1 样品及催化剂

本文所选用的样品是东营凹陷沙四段烃源岩可溶有机质中的沥青质,是用正己烷从可溶有机质中沉淀出来的。东营凹陷烃源岩样品成熟度较低,镜质体反射率 R_o 仅为 0.38%,沥青质样品的基本性质分析见表 1。

表 1 东营凹陷沥青质基本性质分析数据

Table 1 Analysis data of properties of Dongying asphaltene

元素分析					核磁共振分析			
C%	H%	O%	N%	H/C	O/C	C_o %	C_g %	C_a %
71.79	9.26	10.01	1.23	1.55	0.10	36.20	43.50	20.30

表 1 中 C_o 、 C_g 、 C_a 是 ^{13}C 核磁共振的分析结果,分别代表油潜力碳、气潜力碳和芳碳, C_o 、 C_g 值表示生油气潜力的大小, C_a 表示残碳值。

考虑到生油岩中常见的粘土矿物是蒙脱石,无机盐中催化活性较大的是 K_2CO_3 ,所以本文选择粘土矿物蒙脱石和无机盐 K_2CO_3 作为热模拟实验用的催化

① 石油天然气集团公司和石油大学总校基金资助项目

剂。蒙脱石与沥青质混合的重量比为 5:1,混合方法采用溶剂溶解和混合法,即先用有机溶剂将沥青质溶解,然后倒入活化后的蒙脱石,并进行充分的混合,最后将有机溶剂蒸干,即得模拟实验样品。无机盐 K_2CO_3 与沥青质混合的比例是 1:10,混合方法采用乳状液混合法,即将 K_2CO_3 水溶液与沥青质有机溶液配成乳状液,进行充分搅拌,蒸去水和有机溶剂后即得模拟实验样品。

2.2 模拟实验及分析方法

热解气相色谱仪将热解反应器和气相色谱仪结合为一体,早期主要用于大分子聚合物的热降解过程,近年来被用来分析煤、油页岩及烃源岩干酪根的热解性质和结构特征,是一种重要的模拟实验方法。该方法是在较高的温度下,使置于氮气流保护中的样品快速升温热解,生成的热解产物经分流进入毛细色谱柱,各组分分离后进入氢火焰离子检测器进行鉴定。热解过程中,一般采用多次短时间快速热解,把每次热解得到的谱图依照峰面积的大小进行定量的分析、比较,根据内标法进行定量,最后得到某一温度下各个热解产物的收率随时间的变化关系数据,有了这些数据就可以进一步进行数学处理,得到生成各个产物的动力学参数,考察各种催化剂介质的作用和影响,包括对产物生成动力学参数的影响和对产物收率的影响。

裂解器采用美国 CDS120 型热解仪,色谱为 Varian3700 型气相色谱仪,气氛为高纯度的氮气。热解条件为:升温速率为 $500\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$,中间联结器温度为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。色谱条件为:色谱柱为 SE-52 型,50 m 长的弹性不锈钢毛细管柱,柱前压为 10 psi,分流比为 20:1。柱箱初始温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$ (恒温 10 min),终温为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ (恒温 70 min),程序升温速率为 $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。进样器温度为 $280\text{ }^\circ\text{C}$,检测器温度为 $320\text{ }^\circ\text{C}$,空气流速为 $300\text{ ml}/\text{min}$,氢气流速为 $30\text{ ml}/\text{min}$,尾吹为 $30\text{ ml}/\text{min}$ 。选用的最终热解温度为: $450\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $490\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $570\text{ }^\circ\text{C}$,每个温度下相继等温热解 4 次。

3 结果与讨论

3.1 催化介质对沥青质热解生烃的影响

图 1 至图 5 是东营凹陷沥青质在蒙脱石和 K_2CO_3 条件下,分别热裂解生成气态烃、轻烃、重烃、液态烃和总检测烃收率与时间的关系曲线。气态烃是指 C_1-C_4 的烃类,轻烃是指 C_5-C_{14} 的烃类,重烃是指 C_{15+} 以上的烃类,液态烃是指 C_5+ 以上的烃类,总检测烃是指色谱能够检测到的烃类,一般最高碳数可达 C_{30} 以上。应该指出,沥青质热解生成的产物很复杂,既有正、异构烯烃和饱和烃,也有非烃气体、苯类产物及各种杂原

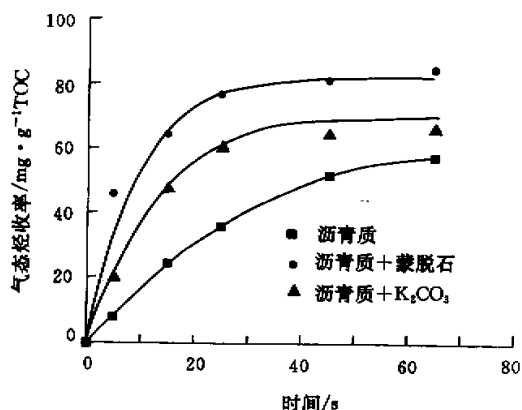


图 1 东营凹陷沥青质 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 下不同介质时生成气态烃 (C_1-C_4) 的收率

Fig.1 The yield of gas hydrocarbon vs time in the catalytic degradation of Dongying asphaltene at the temperature of $530\text{ }^\circ\text{C}$

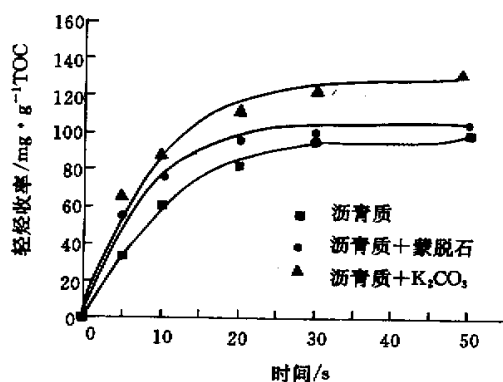


图 2 东营凹陷沥青质 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 下不同介质时生成轻烃 (C_5-C_{14}) 的收率

Fig.2 The yield of light hydrocarbon vs time in the catalytic degradation of Dongying asphaltene at the temperature of $570\text{ }^\circ\text{C}$

子化合物,所以,色谱总检测烃并不代表全部热解产物。

由图 1 至图 5 可以看出,对于气态烃 (C_1-C_4) 的生成,蒙脱石和 K_2CO_3 的存在均促进了沥青质转化成气态烃,其中蒙脱石的催化作用比 K_2CO_3 更为明显,它们使气态烃和重烃分别提高了约 40% 和 20%;对于轻烃 (C_5-C_{14}) 的生成, K_2CO_3 的催化作用最为明显,使轻烃的收率提高了约 30%,而蒙脱石的催化作用较小;对于重烃 (C_{15+}) 的生成, K_2CO_3 具有促进作用,而蒙脱石却抑制了重烃的生成,使重烃收率有所降低,这可能是重烃在蒙脱石表面的强吸附作用造成的,事实上,被吸附的重质烃类物质在蒙脱石作用下,

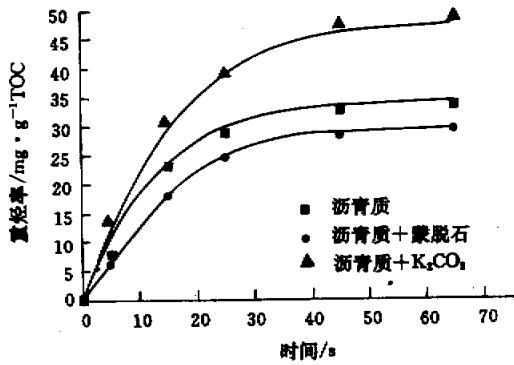


图 3 东营凹陷沥青质 530 °C 下不同介质时生成重烃 (C₁₅₊) 的收率

Fig.3 The yield of heavy hydrocarbon vs time in the catalytic degradation of Dongying asphaltene at the temperature of 530 °C

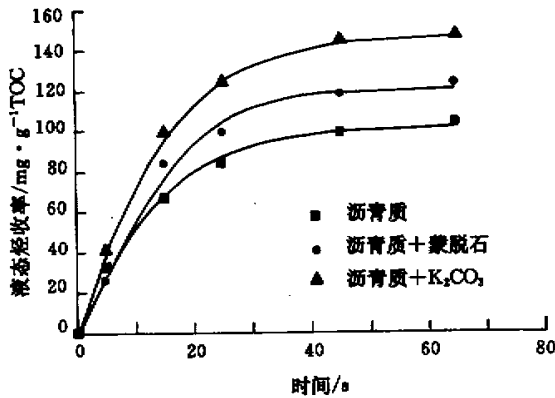


图 4 东营凹陷沥青质 530 °C 下不同介质时生成液态烃 (C₅₊) 的收率

Fig.4 The yield of liquid hydrocarbon vs time in the catalytic degradation of Dongying asphaltene at the temperature of 530 °C

又被进一步催化裂解成小分子量的烃类;对于总检测烃 (C₁₊) 的生成, K₂CO₃ 和蒙脱石使总检测烃的收率分别提高了约 20% 和 10%, 对于液态烃 (C₅₊) 的生成具有类似的影响规律。可见, 蒙脱石和 K₂CO₃ 对各种热解产物的生成均有不同程度的影响。事实上, 在煤化工领域, 如煤的气化、热解和燃烧工艺中, K₂CO₃ 被用作工业催化剂。

3.2 沥青质催化生烃机理初探

纯沥青质的热解同纯干酪根和纯烃类化合物相类似, 其热解过程基本上按“自由基”机理进行。关于矿物基质的催化生烃机制, 大多认为符合“正碳离子”反应机理^[8]。即矿物基质表面的酸性中心促进干酪根形成正碳离子, 通过正碳离子的分解、转化等过程产生催

化作用。关于无机盐类对沥青质转化生烃的催化机制, 目前鲜见报导。我们认为, 无机盐类的作用是通过“电子诱导效应”, 来影响和改变沥青质分子表面的电荷分布, 从而加速某些反应步骤^[9]。

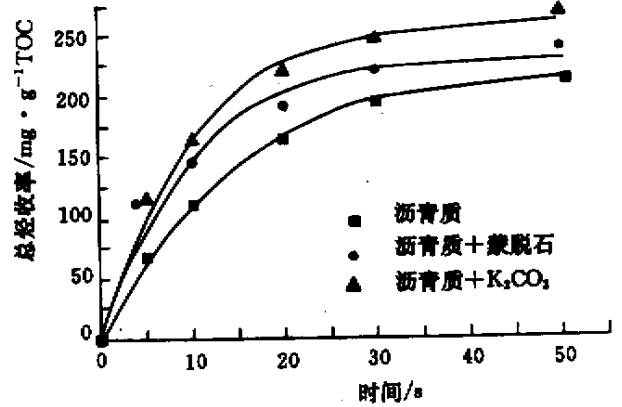


图 5 东营凹陷沥青质 570 °C 下不同介质时生成总检测烃的收率

Fig.5 The yield of total hydrocarbons vs time in the catalytic degradation of Dongying asphaltene at the temperature of 570 °C

当某一外来的极性核心接近反应分子时, 能改变分子的共价键电子云分布的正常状态, 这种由于外来因素而引起的电子云分布状态的改变称为动态诱导效应, 又称可极化性。无机盐类离子基本是附载在沥青质分子表面和空隙中, 当沥青质的某一结构单元附近存在阳离子和阴离子时, 由于阳离子和阴离子的周围所产生的静电场作用, 沥青质分子中的极性键 (C—H, C—O, C—S, C—N 等) 发生动态极化, 由动态极化而产生动态诱导效应。这种动态诱导效应通过键的连接, 逐步向极性键相邻的 C—C 键传递, 进而引起 C—C 键的电子云发生变化, 增加了 C—C 键的极性, 降低了 C—C 键的键能, 从而使 C—C 键的断裂容易进行。

3.3 沥青质催化生烃动力学特征

本文利用一级反应动力学模型, 对东营凹陷沥青质催化生成各种产物的收率数据进行了处理, 求得了各种产物生成的活化能和频率因子, 其计算结果见表 2。为了考察各种催化剂介质对热解生烃过程的影响, 把某些有关的特征参数也一并列于表中。其中 k_{120} 代表温度为 120 °C 时的产物生成速率常数, 其值反映了实际地质条件下的生烃速度, 虽然其绝对值无太大意义, 但相对值比较却反映出了地质条件下介质的催化作用大小。表中 A 、 E 、 R 分别代表频率因子、活化能和相关系数, R 值反映了实验数据对数学模型的适合程度, 其值越接近 1, 说明动力学计算结果越准确。

从表 2 中的结果可以看出, 蒙脱石和 K₂CO₃ 对沥

青质的热解动力学参数具有不同的影响,它们改变了活化能和反应速率常数的大小。与纯沥青质热解过程相比,蒙脱石和 K_2CO_3 的加入,均不同程度地降低了气态烃、轻烃和总检测烃的生成活化能。与 K_2CO_3 相比,蒙脱石更加明显地降低了气态烃的生成活化能,使活化能下降了约 10 kJ/mol。 K_2CO_3 对轻烃及总检测烃的

生成活化能具有较明显的影响,例如, K_2CO_3 使总检测烃的生成活化能下降了约 13 kJ/mol。对于重烃, K_2CO_3 的存在使其生成活化能有所降低,而蒙脱石的存在却使其生成活化能升高,这与蒙脱石使重烃收率下降的结论相对应。活化能的降低是由于催化作

表 2 东营凹陷沥青质催化降解动力学参数

Table 2 The kinetic parameters of catalytic degradation of Dongying asphaltene

模 拟 样 品	动 力 学 参 数	气 态 烃 (C_1-C_4)	轻 烃 (C_5-C_{14})	重 烃 (C_{15+})	总 检 测 烃 (C_{1+})
沥 青 质	$E/kJ \cdot mol^{-1}$	51.93	51.17	48.92	56.77
	$A/1 \cdot s^{-1}$	68.74	63.23	25.92	151.5
	R	0.998	0.993	0.989	0.990
	$k_{120}/1 \cdot s^{-1}$	8.62×10^{-6}	1.00×10^{-5}	8.16×10^{-6}	4.32×10^{-6}
沥 青 质 + 蒙 脱 石	$E/kJ \cdot mol^{-1}$	40.13	38.02	67.96	53.20
	$A/1 \cdot s^{-1}$	21.71	7.75	421.0	119.3
	R	0.999	0.987	0.992	0.992
	$k_{120}/1 \cdot s^{-1}$	1.01×10^{-4}	6.88×10^{-5}	3.90×10^{-7}	1.01×10^{-5}
沥 青 质 + K_2CO_3	$E/kJ \cdot mol^{-1}$	51.13	36.95	43.38	43.43
	$A/1 \cdot s^{-1}$	71.15	10.1	52.27	45.58
	R	0.985	0.991	0.981	0.990
	$k_{120}/1 \cdot s^{-1}$	1.14×10^{-5}	1.23×10^{-4}	8.95×10^{-5}	7.70×10^{-5}

用的结果,而活化能的升高是由于表面吸附的缘故。

从地质温度 120 °C 下的反应速率常数来看,蒙脱石和 K_2CO_3 的存在均加速了气态烃、轻烃和总检测烃的生成过程。例如,对于气态烃, K_2CO_3 存在时的速率常数约为空白样的 1.3 倍,而蒙脱石存在时约为 12 倍;对于总检测烃,蒙脱石存在下其速率常数约为空白样的 2.4 倍,而 K_2CO_3 存在下约为 19 倍。由速率常数看出, K_2CO_3 对重烃的生成有促进作用,而蒙脱石却起抑制作用。表 2 中的 k_{120} 值间接地代表了地质温度下生成各种产物的反应速率,可以用来衡量和比较地质条件下介质的催化作用。从表中给出的结果看出,在地质条件下,蒙脱石和 K_2CO_3 仍然表现出较为明显的催化作用。

活化能值的大小反映了化学键断裂的难易程度,活化能越小,化学键断裂越容易,产物的生成也就越容易。反应速率常数说明了反应的快慢程度,速率常数越大,反应越快。根据蒙脱石和 K_2CO_3 对活化能和反应速率常数的影响,可以认为,在地质条件下,这两种催化介质的存在,改变了生烃反应的历程,使热转化反应变得容易进行,从而加快了反应的速率,提高了反应产物的收率。由此可以推断:1)在可溶有机质向低熟

油气转化的过程中,矿物及盐类介质作为催化剂可能会起到一定的催化作用,使其能够早期降解生烃,对低熟油气的生成作出贡献;2)在油气运移成藏过程中,矿物及盐类介质会促进油的进一步转化生成气态烃和轻烃,从而加速油的热蚀变过程。

4 结 论

(1) 在 K_2CO_3 介质存在下,沥青质热解生成气态烃、轻烃和重烃的收率均有明显的提高,模拟温度下总检测烃收率提高了约 20%。

(2) 在蒙脱石介质存在下,除重烃收率下降外,气态烃和轻烃收率均有所提高,模拟温度下总检测烃收率提高了约 10%。

(3) 除蒙脱石存在下重烃的生成活化能有所增加外,介质的存在均不同程度地降低了其它各热解产物的生成活化能。

(4) 根据模型计算结果,在地质温度下,蒙脱石和 K_2CO_3 仍表现出较为明显的催化作用。

(5) 蒙脱石存在时沥青质的催化降解符合正碳离子机理,盐类存在时的催化降解过程可借助于“电子诱导效应”理论进行初步的解释。

参 考 文 献

- 1 张国防. 盐湖相石油的早期生成[J]. 石油勘探与开发, 1993, 20(5): 43~48
- 2 张枝焕等. 粘土矿物对干酪根热解生烃过程的影响[J]. 石油勘探与开发, 1994, 21(5): 29~37
- 3 Brooks B T. Evidence of catalytic action in petroleum[J]. Ind. Eng. Chem., 1952, 44(11): 2570~2577
- 4 Horsfield B and Douglas A G. The influence of minerals on the pyrolysis of kerogens[J]. Geochim. Cosmochim. Acta., 1980, 44: 119~1131
- 5 秦匡宗. 干酪根的热解聚与未熟石油的形成. 有机地球化学论文集[C]. 北京: 地质出版社, 1987. 159~168
- 6 王铁冠, 钟宁宁, 侯读杰等. 低熟油气形成机理与分布[M]. 北京: 石油工业出版社, 1995
- 7 张在龙, 孙燕华, 劳永新. 未熟生油岩中含铁矿物对脂肪酸低温催化脱羧生烃的作用[J]. 科学通报, 1998, 43(24): 2649~2652
- 8 李忠. 试论油气形成过程中粘土矿物的催化作用[J]. 石油实验地质, 1992, 14(1): 59~63
- 9 林世静. 干酪根催化降解生烃特征和动力学的研究. 硕士学位论文[D]. 北京: 石油大学, 1998

Study of Characteristics and Kinetics of Catalytic Degradation of Asphaltene

LI Shu-yuan GUO Shao-hui SHEN Run-mei

(University of Petroleum, Changping Beijing 102200)

Abstract

The thermal simulation experiments on the catalytic degradation of Dongying asphaltene have been carried out by using pyrolysis gas chromatography at the presence of mineral and salt. The isothermal experimental data are used to develop a kinetic model of the generation of the pyrolysates including gas hydrocarbon, light hydrocarbon and heavy hydrocarbon. It is found that K_2CO_3 acts as a catalyst to promote the generation of all pyrolysates. At the temperature of 570 °C, the yield of total hydrocarbons is increased by about 20% in the presence of K_2CO_3 . Montmorillonite increases the yield of gas and light hydrocarbon but decreases the yield of heavy hydrocarbon. At the temperature of 570 °C, the yield of total hydrocarbons is increased by about 10% in the presence of montmorillonite. The higher activation energy is obtained for the generation of heavy hydrocarbon in the presence of montmorillonite while the lower activation energies are calculated for other pyrolysates. Finally, the mechanism of catalytic degradation of asphaltene is tentatively investigated.

Key words Dongying depression asphaltene simulation experiment catalytic degradation kinetics