

文章编号: 1000-0550(2003)04-0713-04

# 高压釜对加水模拟实验中氢产物的影响<sup>①</sup>

马素萍 贺建桥 汤渭 夏燕青

(中国科学院兰州地质研究所 气体地球化学国家重点实验室 兰州 730000)

**摘要** 在对有机质进行加水高温高压热解实验时,经常会发现气体产物中的氢气含量非常高。通过大量的实验我们发现除了通常人们所认为的有机来源之外,还有很大一部分为无机成因,即不锈钢高压釜在高温高压条件下与水反应释放的氢气。在我们的实验中,无论是含有机质的还是仅含无机物的,产物中均有较大比例的氢气,其中在只有去离子水的模拟实验中也产生了一定量的氢气。这就证明不锈钢的高压釜确实参与了反应。这一因素必然会对模拟实验结果解释地质问题的有效性产生很大的影响。

**关键词** 氢气 不锈钢高压釜 加水模拟实验

**第一作者简介** 马素萍 女 1978年出生 硕士研究生 有机地球化学

**中图分类号** P593 **文献标识码** A

## 1 引言

生油岩的热解模拟实验是建立在干酪根热解生烃机理基础上的<sup>[1]</sup>。自然界的有机质随烃源岩上覆沉积厚度的增加,温度、压力逐渐升高,在漫长的地质历史时期中生成了石油、天然气,而这个过程的全貌今天已无法看到,人们要在短时间内观察、研究油气生成的数量、干酪根热演化全过程的某个特征,模拟实验是比较好的方法之一,问题就在于如何使得实验室的模拟过程尽可能地接近地质实际<sup>[2]</sup>,只有这样才会获得有意义的参数,才能比较客观地反映实际地质情况<sup>[3]</sup>。有人应用加入盐水和粘土矿物模拟地下介质环境、压实模拟地静压力等方法,也有人利用高压釜等实验设备,加水加热创造高温高压条件,都是试图更加接近地质实际地模拟油气形成的全过程。而高压釜加水的高温高压模拟实验被认为是目前较为有效的实验方法之一<sup>[4~7]</sup>。

人们通常认为,在有机质热解中产生的相对含量较高的氢气主要来源于有机质,如原油和正构烷烃在热解过程中不断发生的芳构化作用、有机小分子的聚合作用以及链状烷烃的环化作用都产生了氢气<sup>②</sup>。M. D. Lewan 研究水在石油形成过程中的作用时提出水通过与沥青中的羰基直接反应而可以作为一种外在的氢源<sup>[8]</sup>。近年来关于反应容器壁的材质对热解产物的影响已经有一些学者在他们的实验中认识到了。

Chiaromonte 等在研究未成熟 II 型干酪根热解沥青产出量与时间的关系时分别利用不锈钢容器—加水—全岩样品和黄金管—不加水—干酪根两种实验方法,发现反应容器壁材料、水介质条件、全岩与干酪根等因素对有机质热解产物的数量及组成有一定的影响<sup>[2]</sup>。Todd O. Stevens 和 James P. McKinley 为了给玄武岩与水反应产生氢气提供直接的证据,他们在实验中采用石质和陶质的反应容器来避免钢质反应器中 Fe(0)可能会与水反应产生氢气而对实验结果产生的影响<sup>[10]</sup>。M. D. Lewan 用粉碎的岩石样品分别与不同材质的反应釜进行了一系列的高温高压加水模拟实验。他所用的反应釜包括新鲜的不锈钢—316、镍基合金(哈斯特合金)C-276、镀金 SS-316、及硼硅酸盐玻璃和对以上反应釜经过碳化处理的反应容器,结果是反应容器壁的组分对可回收产物有很大的影响。经过碳化处理的金属反应器对排出油的数量影响最小,新鲜的和经过碳化处理的不锈钢—316 和镍基合金(哈斯特合金)C-276 的反应釜使排出油的变化最大<sup>[9]</sup>。但是高压釜自身会影响实验结果这一点并没有引起广泛的重视,很多人认为不锈钢材料是可以耐酸碱的,参与反应的可能性很小,因此毫无顾忌地使用加水高温高压模拟实验结果。

在利用高压釜的加水高温高压模拟实验中,我们发现气体产物中的氢气含量总是很高,甚至是在没有任何有机质参与的前提下也是如此。因此我们推测,反应釜对实验产物产生影响的实质可能是反应釜直接

① 气体地球化学国家重点实验室课题(SJJ-01-08)资助

② 妥进才. 油气在高温条件下的稳定性实验研究(博士学位论文). 中国科学院兰州地质所, 1999. 10

收稿日期: 2002-12-04 收修改稿日期: 2003-04-14

与水反应产生大量的氢气,进而对有机质成烃反应过程产生影响。为此我们设计了一系列利用不锈钢高压釜的加水高温高压模拟实验来证实这一推测。

## 2 模拟实验

### 2.1 实验材料

抚顺油页岩(TOC 9.34%, H/C 1.33)用以研究成烃有机质在各种水介质条件下产氢情况;

粘土矿物(氯仿抽提处理的高岭土)用以研究无机矿物在氢气生成中的作用;

硅藻土用以研究无机矿物在氢气生成中的作用;

去离子水除做上述各实验的添加物外,还用来直接研究纯水在氢气生成中的作用;

盐酸在实验中用来配制不同酸性的水溶液;

氢氧化钠在实验中用来配制不同碱性的水溶液。

### 2.2 反应容器

反应釜为大连通产高压釜容器制造有限公司生产的型号为TFYX05和FYX1的高压釜。高压釜釜体、釜盖和测温管材质分别为1Cr18Ni9Ti和0Cr17Ni12Mo2的合金。

### 2.3 实验与分析

在不锈钢的高压釜中进行各种高温高压实验,温度选定在330℃以下,加水量经过计算确定,以确保有液态水存在并保证安全。大部分实验都是在TFYX05型高压釜中进行的,只有仅是去离子水的实验在TFYX05和FYX1两个高压釜(分别称为反应釜A和反应釜B)中进行。在FYX1高压釜进行这个项目的目的是最后检验不同材质高压釜中是否都存在与水反应生成氢气的过程。装样,所使用的高压釜及产

物情况见表1。

每次装样品前,都依次用氯仿、清水(自来水)和蒸馏水反复冲洗高压釜内壁、盖和测温管。装样后用氮气置换三次,抽真空后拧紧针形阀。分别在300℃和330℃下恒温72小时,温度由数字温控仪控制,误差 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。加热结束后,待高压釜自然冷却至室温,用排水法定量并收集气态产物。

气态产物用HP5890 II色谱仪进行气相色谱分析。色谱条件:MS分子筛( $\phi 3\text{mm} \times 2.4\text{m}$ )柱,GDX-502( $\phi 3\text{mm} \times 4\text{m}$ )柱;柱温:从30℃(3.7分钟)以70℃/min的速率升到160℃;载气:Ar 99.999%;柱前压:200kPa;进样口温度:120℃;检测器温度:180℃;检测器:TCD FID;进样量:1ml。

## 3 结果与讨论

### 3.1 实验结果

抚顺油页岩在330℃、不同pH值的介质中氢气产量都很大,其中在FS-1中的产量最大,达到4664.31ml(表1)。氢气的产量是随着介质pH值的增大而呈现递减的趋势,在酸性介质中氢气产量远大于碱性介质中的氢气产量(图1)。FS-1产生的氢气,肯定有一些来自有机质,还有一些可能来自酸的反应。我们假设装入的这10g油页岩有机质中的氢完全释放出来,并且20ml pH为0.55的盐酸溶液完全参与反应释放出氢气,通过简单的化学计算可以得出这些氢气产量。

抚顺油页岩TOC为9.34%,H/C为1.33,即使是有机质中所有的氢全部释放出来,氢气产量也只有1159.41ml;

盐酸参与反应释放氢气的反应方程式为 $2X + 2m\text{HCl} \rightarrow 2X\text{Cl}_m + m\text{H}_2 \uparrow$ (式中X为置换盐酸中氢的

表1 模拟实验条件与产物

Table 1 the condition and products of simulation experiments

实验编号	反应釜	实验温度/℃	底物	添加物	产气量/ml	氢气含量/%	氢气产量/ml
FS-1		330	抚顺油页岩	HCl溶液(pH 0.55)	4932.65	94.56	4664.31
FS-2		330	抚顺油页岩	HCl溶液(pH 1.94)	893.01	48.82	435.19
FW		330	抚顺油页岩	去离子水(20ml)	559.57	33.47	187.29
FJ		330	抚顺油页岩	NaOH溶液(pH 13.30)	445.75	35.79	159.53
GGS	A	330	高岭土+硅藻土	HCl溶液(pH 0.53)	3546.64	97.95	3473.93
GS		330	高岭土	HCl溶液(pH 1.52)	1839.08	97.17	1787.03
GJ		330	高岭土	NaOH溶液(pH 10.27)	426.62	96.78	412.89
S		330	无	HCl溶液(pH 0.53)	759.57	97.68	741.95
W-1		330	去离子水	无	59	78.47	46.30
W-2		330	去离子水	无	42	69.55	29.31
W-3	B	330	去离子水	无	744	49.62	367.68

表1的编号在以下描述中分别代表各自的反应及其产物;A代表反应釜A,B代表代表反应釜B;所加抚顺油页岩的数量均为10g,所加高岭土的数量均为10g,酸碱溶液的体积均为20ml;W-1、W-2、W-3所加的去离子水的数量为450ml。

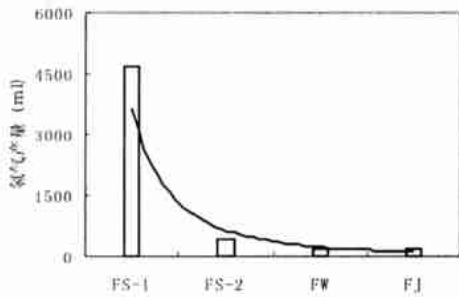


图1 抚顺油页岩参与的实验中氢气产量

Fig. 1 The yield of hydrogen in the experiments with the participation of Fushun oil shale

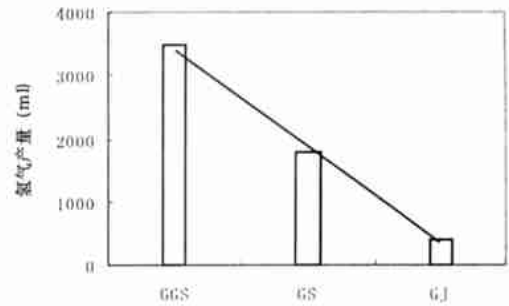


图2 无机矿物参与的实验中氢气产量

Fig. 2 The yield of hydrogen in the experiments with the participation of mineral

物质,  $m$  是它的化合价), 20 ml pH 为 0.55 的溶液全部反应释放出的氢气量为 63.132 ml;

所以, FS-1 以这两种方式产生的氢气充其量也仅有 1 222.54 ml。而事实上, 该反应的氢气产量远大于这个推算的最大量, 那么氢气肯定还有别的来源。

抽提过的高岭土或高岭土+硅藻土中加入等体积、不同浓度的酸、碱溶液, 在相同温度条件下, 气体产物中氢气的产量同样非常高, 其中高岭土+硅藻土中加入盐酸溶液 (pH 0.53) 的反应中氢气产量最高, 为 3 473.95 ml (表 1)。氢气产量同反应环境的 pH 值呈现非常好的负相关关系 (图 2)。此反应系列无任何有机质参与, 通过计算 (方法同上) 可知, 数量如此之大的氢气不可能全部来源于加入的盐酸。这个系列的实验结果进一步揭示了有一个更大的氢源存在。

不同材质的高压釜 (1Cr18Ni9Ti 合金材料的高压釜 (反应釜 A) 和 0Cr17Ni12Mo2 合金材料的高压釜 (反应釜 B)) 进行的仅有去离子水的高温高压实验 (温度为 300 °C 和 330 °C), 也有数量可观的气体产生, 其中氢气含量都很高, 分别为 78.47%、69.55% 和 49.62% (表 1)。这个系列实验充分表明, 水与不锈钢高压釜在高温高压条件下发生反应是一个重要的氢源, 而高压釜材质、加入水的量及水中含有的离子可能影响着氢气的生成。通常在常温氧化环境中不锈钢易钝化, 表面产生一层氧化铬 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 为主的保护膜使其较为稳定, 不易参与任何形式的反应。但当温度增高或环境的氧化能力减小时, 将由钝态变为活态, 从而使腐蚀程度显著增大, 压力对这一过程也有一定的促进作用。另外, 反应所加入的水中可能会含有氧, 由于氧的离子化使介质中产生一定量的氢, 活化了的反应釜壁可能持续参与反应生成氢气。当反应介质为还原酸 (如 HCl) 时对不锈钢反应釜壁也可造成很大程度的腐蚀。所有对不锈钢高压釜壁的腐蚀都有可能引起实验结果中外源氢的增加。

### 3.2 结论

在加水高温高压模拟实验中, 不锈钢高压釜可作为反应物与水反应产生大量的氢气, 进而对有机质成烃反应过程产生影响。如果不考虑这个因素, 将会使实验结果解释产生偏差。由于高温高压模拟实验对高压釜材质强度和化学性质的特殊要求, 现在大都使用不锈钢高压釜。那么, 在进行此类实验时, 就需要考虑其对实验结果造成的影响, 或者寻找对不锈钢高压釜进行改进的方法。

致谢 在实验过程中得到了中国科学院兰州地质研究所 万仁实验师的帮助, 在此表示感谢。

### 参考文献 (References)

- 1 曾国寿, 徐梦虹. 石油地球化学 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1990 [Zeng Guoshou, Xu Menghong. Petroleum Geochemistry [M]. Beijing: Petroleum Industry Press 1990]
- 2 傅家谟, 秦匡宗. 干酪根地球化学 [M]. 广州: 广东科技出版社, 1995 [Fu Jiamo, Qin Kuangzong. Kerogen Geochemistry [M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press 1995]
- 3 姜峰, 张友联, 杜建国. 油气生成模拟实验研究进展 [J]. 地球科学进展, 1996, 11(5): 453~458 [Jiang Feng, Zhang Youlian, Du Jianguo. Advance of pyrolysis experimentation on hydrocarbon genesis [J]. Advance in Earth Science, 1996, 11(5): 453~458]
- 4 Oleh Weres, Amos S Newton, Leon Tsao. Hydrous pyrolysis of alkanes, alkenes, alcohols and ethers [J]. Organic Geochemistry, 1988, 12(5): 433~444
- 5 Linda Stalker, Stephen R Larter, Paul Farrimond. Biomarker binding into kerogens: evidence from hydrous pyrolysis using heavy water ( $\text{D}_2\text{O}$ ) [J]. Organic Geochemistry, 1998, 28(3/4): 239~253
- 6 Aanja Barth, Anne Eva Borgund, Anne Lise Hopland. Generation of compounds by hydrous pyrolysis of Kimmeridge oil shale—Bulk results and activation energy calculation [J]. Organic Geochemistry, 1989, 14(1): 69~76
- 7 Zvi Sofer. Hydrous pyrolysis of monterey, asphaltenes [J]. Organic Geochemistry, 1987, 13(4-6): 939~945
- 8 Lewan M D. Experiments on the role of water in petroleum formation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(17): 3 691~3 723

- 9 Lewan M D. Laboratory simulation of petroleum formation in hydrous pyrolysis [A]. In: Michael H E, Stephen A M, eds. Organic Geochemistry [C]. New York: Plenum Press, 1993
- 10 Todd O Stevens, James P McKinley. Lithoautotrophic microbial ecosystems in deep basalt aquifers [J]. Science, 1995, 270: 450~454

## The Influence of High-pressure Autoclave on Hydrogen Product during Hydrous Simulation Experiment

MA Su-ping HE Jian-qiao TANG Wei XIA Yan-qing

(State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

**Abstract** Hydrous pyrolysis using high-pressure autoclave, nowadays, is a relatively effective way to study petroleum geochemistry, which can simulate the process of oil and gas formation. In general, high percentage hydrogen is often found in the gas pyrolysate produced from organic in hydrous simulation experiments, which employ high-pressure autoclave. Most people believe the hydrogen mainly comes from organic reactions. In order to prove this problem, the authors have done a series of simulation experiments. In the experiment, the material of high-pressure autoclave is an alloy made from 1Cr18Ni9Ti and 0Cr17Ni12Mo2. The temperature of the experiments are under 330 °C and 330 °C for 72 hours. The quantity of water is accurately calculated. The experiment items include organic and inorganic matters such as Fushun oil shale, Kaolinite and the deionized water, etc. The results several experiments show that the sources of hydrogen are not only organic reactions but also inorganic reactions. Particularly, the reactions in which only the deionized water is added into the high-pressure autoclave, also release hydrogen. This result proves the reaction between the high-pressure autoclaves and the deionized water at high thermal stress effectively. So the series of simulation experiment using high-pressure autoclave should be thought over and be modified, or the validity of the analysis and explanation of such experiments will be not reliable.

**Key words** hydrogen, stainless steel autoclave, hydrous simulation experiment