

文章编号:1672-9854(2008)-01-0009-04

## 烃源岩催化酯生烃动力学研究

——以东营凹陷沙河街组三、四段烃源岩为例

刘会平,张在龙,雷宁,李波,籍志凯

(中国石油大学(华东)化学化工学院)



刘会平

**摘要** 烃源岩生烃动力学广泛应用于含油气盆地烃源岩评价与勘探中。为模拟低成熟烃源岩的实际沉积环境,实验选取了抽提有机质后的东营凹陷下第三系沙河街组三、四段烃源岩为矿物催化剂,以十八烷酸甲酯为模型化合物,在高压下做矿物低温催化脂肪酸酯脱羧生烃动力学实验。求取了化学反应的动力学参数,并分析了烃源岩层段的pH值与Eh值。结果表明,矿物对脂肪酸酯的脱羧生烃具有明显的催化作用,用连串反应模型处理脂肪酸酯的水解反应基本上为一级反应,而生烃反应则基本上为零级反应。认为对于同一类型的烃源岩,其所处的氧化还原环境对有机质的生烃有较大的影响;而对于不同的烃源岩,矿物的组成则起着非常重要的作用。

**关键词** 烃源岩;低成熟油;有机质;生烃动力学;催化剂;催化反应;沙河街组

**中图分类号**:TE125.2 **文献标识码**:A

**刘会平** 1980年出生,中国石油大学(华东)在读博士研究生。主要从事应用化学及有机地球化学方面的研究。通讯地址:266555 山东青岛中国石油大学(华东)青岛校区化学化工学院

近年来,生烃动力学的研究得到了普遍重视,并广泛应用于含油气盆地烃源岩评价与勘探中。对低熟油成因机制的研究表明,脂肪酸及脂肪酸酯是低熟油的重要生烃母质之一<sup>[1-3]</sup>。而石油的生烃母质主要分散在矿物基质中,因此矿物在有机质生烃过程中的作用不可避免,尤其对于埋藏较浅的低熟油,压力和温度可能已不是主要的控制因素,而矿物基质的催化作用将具有更重要的意义。有关矿物的催化作用,首先是由美国化学家Brooks<sup>[4-5]</sup>发现的,随后国内外石油地质界进行了一些相关的催化生烃模拟实验研究<sup>[6-9]</sup>。由于粘土矿物具有良好的吸附性能和特殊的化学结构,很早人们就注意到它对油气生成的贡献,因此对于粘土矿物催化生烃的模拟研究也较多。王行信等<sup>[10-11]</sup>对粘土矿物的催化作用进行了综述,认为在有机质脱羧基反应中,粘土矿物主要作为酸性催化剂(Lewis酸)起作用的。此外,一些学者还对碳酸盐矿物以及矿物中的某些离子(包

括过渡金属)等的催化作用进行了研究<sup>[12-15]</sup>。

东营凹陷第三系发育了多套生储盖组合,具备良好的成藏条件,特别是下第三系发育了巨厚的沙河街组四段上部和三段的烃源岩系,具有丰富的油气资源。但目前对这类烃源岩仍然缺乏低成熟阶段生烃机制的研究。本文通过动力学模拟实验,对沙河街组三、四段烃源岩催化脂肪酸酯的生烃动力学进行了研究。通过动力学参数的对比,分析了脂肪酸酯生烃过程中不同矿物的催化作用,为低熟油的催化成因机制提供了科学依据。

### 1 样品的地化参数及矿物组成

模拟样品采自胜坨地区坨73井沙河街组三下亚段( $E_{s3}^F$ )和沙河街组四上亚段( $E_{s4}^+$ )烃源岩以及民丰洼陷丰112井沙河街组三中亚段( $E_{s3}^H$ )烃源岩。样品的X射线衍射矿物组成分析和粘土矿物分析结果列于表1和表2,总有机碳(TOC)及烃源

收稿日期:2007-11-16

本文为“第十一届全国有机地球化学学术会议”(2007.10.20—28)分会宣讲论文

岩评价热解分析结果列于表3。

由表1和表2可以看出,  $Es_3^{\text{中}}$  烃源岩主要矿物成分是粘土矿物和石英, 占总组成的87%, 斜长石、钾长石为次要成分, 粘土矿物中伊蒙混层含量较

高。而  $Es_3^{\text{下}}$  及  $Es_4^{\text{上}}$  烃源岩的主要矿物成分为方解石、粘土和石英, 且粘土矿物中伊利石含量较高。随着埋深的增加, 高岭石和绿泥石逐渐减少, 以至消失, 伊蒙混层逐渐减少, 伊利石增多。

表1 沙河街组三、四段烃源岩样品的矿物组成分析结果

层位	井深 (m)	全岩矿物组成 (%)							
		石英	方解石 (I)	方解石 (II)	铁白云石	斜长石	钾长石	黄铁矿	粘土矿物
$Es_3^{\text{中}}$	2875.1	30	0	0	0	8	5	0	57
$Es_3^{\text{下}}$	3159.0	19	41	0	10	8	1	3	18
$Es_4^{\text{上}}$	3270.0	17	11	22	6	3	0	3	36

表2 沙河街组三、四段烃源岩样品的粘土矿物分析结果

层位	井深 (m)	粘土矿物组成 (%)			
		高岭石	绿泥石	伊利石	伊蒙混层 (混层比)
$Es_3^{\text{中}}$	2875.1	7	4	19	70(50)
$Es_3^{\text{下}}$	3159.0	2	1	66	31(25)
$Es_4^{\text{上}}$	3270.0	1	0	66	33(20)

表3 沙河街组三、四段烃源岩样品的生烃指标及热解分析结果

层位	井深 (m)	$R_o$ (%)	TOC	热解参数		
				$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$	$S_1(\text{mg/g})$	$S_2(\text{mg/g})$
$Es_3^{\text{中}}$	2875.1	0.35	1.86	439	0.16	7.00
$Es_3^{\text{下}}$	3159.0	0.42	3.08	441	5.53	16.70
$Es_4^{\text{上}}$	3270.0	0.44	3.34	443	3.82	18.83

由表3的数据可知, 三种烃源岩样品的成熟度较低, 且随着埋深的增加, 镜质组反射率 ( $R_o$ ) 逐渐增大, 即成熟度逐渐增加, 总有机碳 (TOC) 和热解温度 ( $T_{\text{max}}$ ) 也逐渐增大, 同时, 热解烃量 ( $S_2$ ) 与 TOC 表现出较好的相关性, 具有低熟源岩的特点<sup>[16]</sup>。

## 2 实验

将烃源岩样品粉碎至过160目筛 (0.097 mm) 的粉末, 通过三氯甲烷抽提72 h, 除去有机质, 烘干备用。

模拟实验采用封闭含水体系, 按质量比 1:15 分别称取十八烷酸甲酯和烃源岩样品放入玻璃管微型反应器中, 用少量抽提液 (体积比为 4:1 的正己烷和氯仿的混合溶液) 润湿使十八烷酸甲酯均匀充分吸附在矿物上, 烘干溶剂; 根据模拟的反应条件, 加入7 ml适当pH值和盐度的水溶液, 放在高压

釜中升温加热进行反应。反应完毕后, 产物经抽提定容, 采用毛细管气相色谱进行组分分析, 采用外标法进行定量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 烃源岩催化酯的水解及生烃动力学参数

通过加水热压模拟实验, 获得了一系列不同反应温度 ( $T$ ) 下脂肪酸酯水解率和生烃率随时间变化的数据, 并求取化学反应的反应速率常数 ( $k$ )、反应级数 ( $n$ )、活化能 ( $E_a$ )、指前因子 ( $A$ ) 等动力学参数, 结果见表4和表5。

由表4至表6所列的反应级数 ( $n$ ) 可以看出, 在矿物催化下十八烷酸甲酯的水解反应均可近似认为是一级反应, 而生烃反应均可近似地认为是零级反应, 这说明用连串反应模型处理十八烷酸甲酯的水解反应基本上为一级反应, 而生烃反应则基本上

为零级反应是合适的。且水解反应的速率常数 ( $k$ ) 远大于生烃反应的速率常数, 脂肪酸酯生烃过程中脱羧反应是慢反应。

表4 沙河街组三中亚段 ( $E_{s_3}^{\text{中}}$ ) 烃源岩催化酯水解及生烃的反应级数 ( $n$ ) 及反应速率常数 ( $k$ ) 测定结果

T(K)	n		k(h <sup>-1</sup> )	
	水解反应	生烃反应	水解反应	生烃反应
383.15	1.13	0.08	$1.87 \times 10^{-2}$	$1.35 \times 10^{-3}$
393.15	0.83	0.08	$3.16 \times 10^{-2}$	$2.26 \times 10^{-3}$
403.15	1.03	0.17	$4.70 \times 10^{-2}$	$3.41 \times 10^{-3}$
413.15	1.22	0.11	$5.87 \times 10^{-2}$	$4.71 \times 10^{-3}$
423.15	1.23	0.12	$6.79 \times 10^{-2}$	$5.55 \times 10^{-3}$

表5 沙河街组三下亚段 ( $E_{s_3}^{\text{下}}$ ) 烃源岩催化酯水解及生烃的反应级数 ( $n$ ) 及反应速率常数 ( $k$ ) 测定结果

T(K)	n		k(h <sup>-1</sup> )	
	水解反应	生烃反应	水解反应	生烃反应
383.15	1.12	$5.57 \times 10^{-3}$	$1.33 \times 10^{-2}$	$1.82 \times 10^{-4}$
393.15	1.23	$6.42 \times 10^{-3}$	$1.74 \times 10^{-2}$	$2.45 \times 10^{-4}$
403.15	0.99	$4.59 \times 10^{-3}$	$4.56 \times 10^{-2}$	$3.04 \times 10^{-4}$
413.15	1.09	$7.30 \times 10^{-3}$	$5.16 \times 10^{-2}$	$4.45 \times 10^{-4}$
423.15	1.03	$8.75 \times 10^{-3}$	$6.66 \times 10^{-2}$	$6.05 \times 10^{-4}$

表6 沙河街组四上亚段 ( $E_{s_4}^{\text{上}}$ ) 烃源岩催化酯水解及生烃的反应级数 ( $n$ ) 及反应速率常数 ( $k$ ) 测定结果

T(K)	n		k(h <sup>-1</sup> )	
	水解反应	生烃反应	水解反应	生烃反应
383.15	0.98	$3.24 \times 10^{-2}$	$1.76 \times 10^{-2}$	$4.26 \times 10^{-4}$
393.15	1.19	$4.18 \times 10^{-2}$	$3.07 \times 10^{-2}$	$7.32 \times 10^{-4}$
403.15	1.24	$4.57 \times 10^{-2}$	$4.19 \times 10^{-2}$	$10.20 \times 10^{-4}$
413.15	1.29	$6.86 \times 10^{-2}$	$6.12 \times 10^{-2}$	$14.80 \times 10^{-4}$
423.15	1.35	$7.35 \times 10^{-2}$	$6.66 \times 10^{-2}$	$20.50 \times 10^{-4}$

表7 沙河街组三、四段烃源岩催化酯水解反应及生烃反应的活化能 ( $E_a$ ) 及指前因子 ( $A$ ) 测定结果

层位	$E_a$ (kJ/mol)		$A$ (h <sup>-1</sup> )	
	水解反应	生烃反应	水解反应	生烃反应
$E_{s_3}^{\text{中}}$	43.48	48.24	$1.78 \times 10^4$	5576.96
$E_{s_3}^{\text{下}}$	58.46	40.36	$124.00 \times 10^4$	56.21
$E_{s_4}^{\text{上}}$	47.90	54.57	$4.53 \times 10^4$	8021.41
无烃源岩催化作用 (对照参数)	68.87	77.89	$8.35 \times 10^4$	0.59

同时, 从表7的动力学数据可以看出, 与相同实验条件下得到的无烃源岩作用时的活化能 ( $E_a$ ) 数据<sup>[17]</sup>相比,  $E_{s_3}^{\text{中}}$ 烃源岩催化下脂肪酸酯的水解反应及

生烃反应的活化能都有不同程度的降低, 说明矿物起到了非常明显的催化作用。三种烃源岩低温催化酯水解反应的活化能值大小顺序为 $E_{s_3}^{\text{下}} > E_{s_4}^{\text{上}} > E_{s_3}^{\text{中}}$ , 这是因为三种烃源岩的粘土矿物含量不同,  $E_{s_3}^{\text{中}}$ 烃源岩粘土矿物含量最高,  $E_{s_4}^{\text{上}}$ 烃源岩次之,  $E_{s_3}^{\text{下}}$ 烃源岩粘土矿物含量最低 (表1), 而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。而对于生烃反应,  $E_{s_3}^{\text{下}}$ 烃源岩催化下脂肪酸酯生烃反应的活化能最低, 催化活性最高, 这是由于其矿物组成以大碳酸盐矿物为主 (见表1), 而碳酸盐矿物对脂肪酸酯的生烃反应具有较高的催化活性。此外, 烃源岩低温催化酯水解及生烃反应的活化能降低程度存在一定的差异, 在三种烃源岩催化作用下, 生烃反应的活化能降低的程度都比水解反应活化能降低的程度要大, 这是由于酯的水解与生烃反应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作用, 从而影响了反应结果。

### 3.2 研究层段的pH值与Eh值

为了更深一步揭示矿物催化作用的影响, 我们对取自 $E_{s_3}^{\text{中}}$ 、 $E_{s_3}^{\text{下}}$ 、 $E_{s_4}^{\text{上}}$ 三个层段烃源岩的pH值与Eh值进行了分析。依据表示沉积环境pH值和Eh值的“地球化学墙”<sup>[18]</sup>和三个层段的矿物组成及TOC分析结果 (表1和表3) 可以判断:  $E_{s_3}^{\text{中}}$ 烃源岩, 基本不含方解石, TOC为1.86%, 表明介质为弱碱性, 弱还原环境。 $E_{s_3}^{\text{下}}$ 烃源岩, 方解石含量高达41%, TOC达3.08%, 表明介质为碱性, 强还原环境。 $E_{s_4}^{\text{上}}$ 烃源岩方解石含量33%, TOC达3.34%, 表明介质为碱性, 强还原环境, 可能其还原环境较 $E_{s_3}^{\text{下}}$ 更强一些。然而, 在对三种烃源岩催化脂肪酸酯脱羧生烃反应动力学对比时, 我们发现它们催化脂肪酸酯脱羧生烃的反应活化能值大小顺序为 $E_{s_3}^{\text{下}} < E_{s_3}^{\text{中}} < E_{s_4}^{\text{上}}$ 。这是由于 $E_{s_3}^{\text{中}}$ 和 $E_{s_4}^{\text{上}}$ 烃源岩粘土矿物含量都较高, 而其所处的还原环境的强弱差异则较大, 对反应起到了较大的影响, 而 $E_{s_3}^{\text{下}}$ 虽然处于强还原环境, 但由于其矿物组成以碳酸盐矿物为主 (表1), 碳酸盐矿物的催化活性要比粘土矿物的催化活性高<sup>[19-20]</sup>, 因此其活化能较 $E_{s_3}^{\text{中}}$ 和 $E_{s_4}^{\text{上}}$ 的活化能要低。可见矿物组成起到了非常重要的作用。

## 4 结 论

(1) 矿物对脂肪酸酯的脱羧生烃具有明显的催化作用, 主要体现在对反应活化能和指前因子的影响上。用连串反应模型处理脂肪酸酯的水解反应基本上为一级反应, 而生烃反应则基本上为零级反应。

(2) 沙河街组三中亚段烃源岩粘土矿物含量最高, 在其催化下酯水解反应的活化能最低, 催化活性最高; 而对于生烃反应, 沙河街组三下亚段烃源岩的催化活性最高, 这是由于其矿物组成以碳酸盐矿物为主。

(3) 对于同一类型的烃源岩来说, 其所处的氧化还原环境对有机质的生烃有着较大的影响, 而对于不同的烃源岩, 矿物的组成则起着非常重要的作用。

### 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.
- [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] Huang Haiping, Larter S R, Love G 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.
- [4] Brook B T. Active surface catalysts in the formation of petroleum[J]. AAPG Bull, 1948, 32(12): 2269-2286.
- [5] Brook B T. Evidence of catalytic action in petroleum formation[J]. Ind Eng Chem, 1952, 44(11): 2570-2577.
- [6] Dembicki Jr H. The effects of the mineral matrix on the determination of kinetic parameters using modified Rock Eval Pyrolysis. Organic Geochemistry, 1992, 18(4): 531-539.
- [7] Hetenyi M. Simulated thermal maturation of type I and II kerogens in the presence and absence of calcite and montmorillonite. Organic Geochemistry, 1995, 23(2): 121-127.
- [8] 刘晓艳. 粘土矿物对有机质演化的影响[J]. 天然气地球科学, 1995, 6(3): 23-26.
- [9] 妥进才, 王随继. 油气形成过程中的催化反应[J]. 天然气地球科学, 1995, 6(2): 37-40.
- [10] 王行信. 用有机粘土化学研究生油理论[J]. 海相油气地质, 1996, 1(4): 33-39.
- [11] 王行信, 蔡进功, 包于进. 粘土矿物对有机质生烃的催化作用[J]. 海相油气地质, 2006, 11(3): 27-38.
- [12] Shimoyama A, Johns W D. Formation of alkanes from fatty acids in the presence of  $\text{CaCO}_3$ . Geochim Cosmochim Acta [J], 1972, 36: 87-91.
- [13] Palacas J G. Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks[M]. Tulsa, Oklahoma: AAPG, 1984.
- [14] 曹慧缙, 张义纲, 徐翔, 等. 碳酸盐岩生烃机制的新认识[J]. 石油实验地质, 1991, 13(3): 222-237.
- [15] 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.
- [16] 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: 88-90.
- [17] 陈俊杰. 济阳坳陷Es<sub>4</sub>烃源岩低温催化酯水解生烃动力学研究[D]. 山东东营: 中国石油大学(华东), 2006.
- [18] 邓宏文, 钱凯. 沉积地球化学与环境分析[M]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1993: 95-97.
- [19] 张在龙, 叶天旭, 任永宏, 等. 未熟烃源岩低温催化脂肪酸酯生烃动力学研究[J]. 石油大学学报 自然科学版, 2005, 29(5): 104-106.
- [20] 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.

编辑: 赵国宪

## Kinetics of Hydrocarbon Generation of Fatty Acid Ester Catalyzed by Source Rock: A Case of Oligocene Sahejie Source Rocks in Dongying Depression, Bohaiwan Basin

Liu Huiping, Zhang Zailong, Lei Ning, Li Bo, Ji Zhikai

**Abstract:** Kinetics of Hydrocarbon Generation is widely applied in source rock evaluation. The samples of immature source rock that are collected from Oligocene Sahejie Formation Member-3 and Member-4 in Dongying Depression Basin are chosen for test and analysis. To simulate real sedimentary environment of source rocks and obtain kinetic parameters, the samples of source rocks that had been extracted with organic solvents were chosen as catalyst and methyl stearate was chosen as model compound. In addition, pH and Eh values of the source rocks were analyzed. The results indicate that the hydrocarbon generation of fatty acid ester can be catalyzed obviously by minerals and the reaction can be treated as consecutive kinetic model. The hydrolysis reaction is a first-order reaction and the hydrocarbon generation reaction is a zero-order reaction. Redox environment has a significant influence on the hydrocarbon generation of organic matter catalyzed by the same kind of source rocks. Component of minerals has an important effect on hydrocarbon generation catalyzed by different minerals.

**Key words:** Source rock; Immature oil; Organic matter; Fatty acid ester; Catalyst; Catalysis; Hydrocarbon generation; Kinetics; Oligocene

**Liu Huiping:** female, Doctor degree in progress at China University of Petroleum (Huadong). Add: College of Chemistry & Chemical Engineering in China University of Petroleum (Huadong), Qingdao Campus, Qingdao, Shandong, 266555 China