

12-氨基十二酸与蒙脱石的结合方式对其常压/高压热解行为的影响机理

刘红梅^{1,2}, 袁鹏^{1*}, 刘冬¹, 谭道永^{1,2}, 何宏平¹, 朱建喜¹

(1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

油气生成过程中粘土矿物的催化作用及其机理是油气成因理论中的一个重要问题。尽管已有大量模拟生烃实验证实了粘土矿物对生烃母质的热解具有催化作用, 但对粘土矿物的催化活性位及相关的催化特征等问题尚不清楚。在生烃实验中, 通常将粘土矿物与干酪根或沥青质等生烃母质简单地进行混合后置于热解实验体系, 通过其热解产物推测生烃机理。该研究方法存在两个缺点: ①由于天然生烃母质成分非常复杂, 难以深入到有机基团层次获知反应机理; ②催化生烃过程中所涉粘土矿物均属层状硅酸盐(如蒙脱石、伊利石、伊/蒙混层矿物及绿泥石等)。众多研究者曾指出, 这些矿物的层间域可能是烃源有机质的重要赋存场所, 并已在天然沉积物中发现了层状硅酸盐矿物和有机质的层间复合物。如 Theng 等(1986)发现土壤中的部分腐殖质存在于粘土矿物层间, 而陆现彩等(1999)发现烃源岩中粘土矿物层间可溶有机质含量可达与之结合的总可溶有机质的 50%。尽管如此, 迄今尚未开展关于有机-粘土层间复合体的热解生烃实验研究。

为探明有机质在粘土矿物层间赋存对其热解行为的影响与机理, 本研究选用 12-氨基十二酸(ALA)为模型有机质, 选用蒙脱石(Mt)为模型矿物, 制备 ALA-Mt 层间复合物[记作

ALA_{inter}-Mt(Na)], 以及 ALA 与不同阳离子交换的蒙脱石的机械混合物[根据层间阳离子的不同, 分别记作 ALA-Mt(Na)、ALA-Mt(Al)和 ALA-Mt(K)]。ALA 的选择主要基于两点考虑: 一是其成分对生烃母质具有一定代表性(如具有羧基、长碳链和氨基), 二是其在质子化后呈阳离子态, 可通过交换反应进入蒙脱石层间。

常压热解在 Netzsch 449C 热分析仪上完成, 升温速率为 10 °C/min, 30~1000 °C, 氮气气氛。热解产物通过热重与红外光谱联用技术(TG-FTIR)进行检测, 升温速率为 20 °C/min。高压生烃实验在金管-高压釜封闭体系中进行, 实验采用恒温热解 48 h, 热解温度为 350 °C, 压力 36 MPa。气态产物使用 Wasson-ECE Agilent 6890 型全组分气相色谱仪进行定性、定量分析。

ALA-Mt 复合物的常压热分解分析显示: 复合物中 ALA 的热分解温度较纯 ALA (464 °C) 有显著下降, 其中: ①ALA 与不同阳离子交换蒙脱石的机械混合物中 ALA 热分解温度与阳离子交换蒙脱石的酸量(由正丁胺滴定法测得)呈负相关, ALA-Mt(Al)的固体酸量高达 1.2 mmol/g, 其 ALA 分解温度最低(约 359 °C), 说明 ALA 的热分解受蒙脱石的固体酸的催化; ②层间有机复合物 ALA_{inter}-Mt(Na) 中, ALA 的分解温度更低至

基金项目: 国家油气专项(2008ZX05008-002-002)之子课题

作者简介: 刘红梅, 女, 1985 年生, 博士研究生, 矿物学专业. E-mail: hmliu@gig.ac.cn

* 通讯作者, E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn

339 °C, 比 ALA-Mt(Na)中 ALA 的分解温度低 59 °C, 这说明层间域是催化反应的重要反应区域, 比层外催化效果更为明显。ALA、ALA_{inter}-Mt(Na)、ALA-Mt(Na)的 TG-FTIR 结果显示, 蒙脱石的存在不仅降低 ALA 的热分解温度, 亦改变了产物的组成。纯 ALA 热解产物主要含 NH₃⁺ (3254、1503 cm⁻¹)、羧基 (1703 cm⁻¹)、烷基、少量烯烃和 CO₂ (2356、2315 cm⁻¹)。与之不同, ALA-Mt(Na)在较低温度下产出大量 CO₂, 随温度升高则生成烯烃和微量 CO (2183、2104 cm⁻¹), 高温下产生较多的 CH₄ (3009 cm⁻¹), 且整个过程均伴有 H₂O 的产生。大量含氧产物的出现, 说明蒙脱石促进了与之混合的 ALA 中羧基的脱失及羧基与其它基团的缩合。ALA_{inter}-Mt(Na)中 ALA 产物较 ALA-Mt(Na)简单, 主要含烷基和 NH₃ (3216、964 和 929 cm⁻¹)。该现象说明, 蒙脱石层间 ALA 的热解中主要发生了脱氨基和 C-C 键的断裂。

高压生烃实验结果表明: 纯 ALA 的气态烃产量(C₁₋₅)为 0.3 mL/g, 而 ALA_{inter}-Mt(Na)的产量为纯 ALA 的近 30 倍(10.0 mL/g)。ALA 与不同阳离子交换蒙脱石混合物的气态烃产量亦远高于纯

ALA, 且产量与阳离子交换蒙脱石的固体酸量呈正相关。其中, ALA-Mt(Al)的产量(9.0 mL/g)略低于 ALA_{inter}-Mt(Na), 但远高于 ALA-Mt(Na)(1.6 mL/g)。与纯 ALA 相比, 蒙脱石的存在促进了烃类的异构化, ALA_{inter}-Mt(Na)的异构烃与正构烃的含量比远大于机械混合物。所有样品气态烃产物以饱和烃为主, 加入蒙脱石样品产物中的烯烃与烷烃的比值低于纯 ALA, 层间复合体最低。此外, 加入蒙脱石后 H₂ 的产量仅为纯 ALA 的 1/5, 该现象可能与蒙脱石的 B 酸位促使初始产物中的烯烃发生加氢裂解生成小分子烷烃而消耗了大量 H₂ 有关。ALA-Mt 复合物的 CO₂ 产量是纯 ALA 的 16~20 倍。这应与蒙脱石 L 酸位促使 ALA 脱羧基有关, 由于 Al³⁺ 的 L 酸性强于 Na⁺, 导致 ALA-Mt(Al)中 CO₂ 产量高于 ALA_{inter}-Mt(Na)和 ALA-Mt(Na)。

综上所述, 常压和高压下蒙脱石对与之结合的 ALA 的热解均具有显著催化作用, 既降低了 ALA 的热解温度, 改变了热解产物组成, 亦增加了气态烃产量。蒙脱石的层间域是重要的催化反应场所。蒙脱石对 ALA 的催化活性及催化反应特征均与其固体酸性密切相关。

参 考 文 献:

- 陆现彩, 苗德玉. 烃源岩中可溶有机质与粘土矿物结合关系——以东营凹陷沙四段低熟烃源为例. 地质科学, 1999, 34 (001): 69-77.
- Theng B K G, Churchman G J, Newman R H. The occurrence of interlayer clay-organic complexes in two New Zealand soils. Soil Science, 1986, 142 (5): 262-266.