

高岭土催化下 β -胡萝卜素生烃 反应产物的 GC/MS 分析

杜 榕 史 权 杨九金
(石油大学 北京 102260)

[摘要]采用 GC/MS 研究了 β -胡萝卜素在高岭土催化作用下反应产物的化学组成,发现 β -胡萝卜素在接近地质温度的条件下经催化反应生成系列正构烷烃,其碳数在一定范围内呈正态分布,反应时间、反应温度等对产物的结构有显著影响。

关键词: β -胡萝卜素 高岭土 催化反应 色质分析

1 引言

包括 β -胡萝卜素及其异构体在内的类胡萝卜素广泛存在于植物和细菌体内。人们在海相和湖泊的近代沉积岩中已鉴定有类胡萝卜素存在^[1]。类胡萝卜素是一类很有意义的生物标志物,在我国一些地区的原油或生油岩中都发现了类胡萝卜素,某些原油中 β -胡萝卜素烷的含量较高,占支链环烷烃的 30% 以上。盛国英等^[2]认为胡萝卜素烷的前身物是胡萝卜素。

胡萝卜素烷的沉积岩或生油岩的矿物质常以粘土为主, Brooks 和 Goldstein 曾提出在石油生成过程中粘土等矿物质有催化作用^[3,4]。劳永新等研究了在模拟地层温度(25~150℃)下粘土矿物催化姥鲛烯经还原加氢生成姥鲛烷的反应历程^[5]。但对于类胡萝卜素在低温粘土催化下的模拟生油试验至今尚未见报导。

本文以 β -胡萝卜素为原料,选取不同的反应条件,利用 GC/MS 研究其在高岭土催化剂的催化作用下的产物特征。

2 实验

2.1 原料

将 β -胡萝卜素溶于适量二氯甲烷,在充入氮气的棕色瓶中于 0℃ 以下密封保存。

2.2 催化剂的预处理

1995 年 11 月 29 日收

通讯联系人

高岭土经二氯甲烷、苯洗涤,过滤,在真空干燥箱中于110℃下干燥后,500℃下活化3小时,密封保存。

2.3 催化反应

取适量 β -胡萝卜素-二氯甲烷溶液注入加有高岭土的棕色瓶中,使其充分混合后用氮气吹干溶剂,加盖密封。在设定温度的恒温箱中反应。反应产物依次用二氯甲烷、正己烷抽提,离心分离,提取澄清液,并用氮气吹干。定量加入0.1mL正己烷,作色谱-质谱分析。

2.4 色谱-质谱操作条件

采用Finnigan MAT公司SSQ710型色谱-质谱分析仪。

色谱柱为DB5 MS 25m $\times$ 0.25mm石英毛细管柱,载气为氮气,柱前压0.56kg/cm²分流比30:1,进样量1 μ L,气化温度300℃,传输线温度230℃,柱温50~300℃(以5℃/min速率程序升温至300℃后恒温)。质谱电离方式EI,离子源温度150℃,电子能量70eV,发射电流400 μ A,电子倍增器电压1200V,质量范围40~600amu,扫描时间2sec。

3 结果与讨论

3.1 烷烃的生成

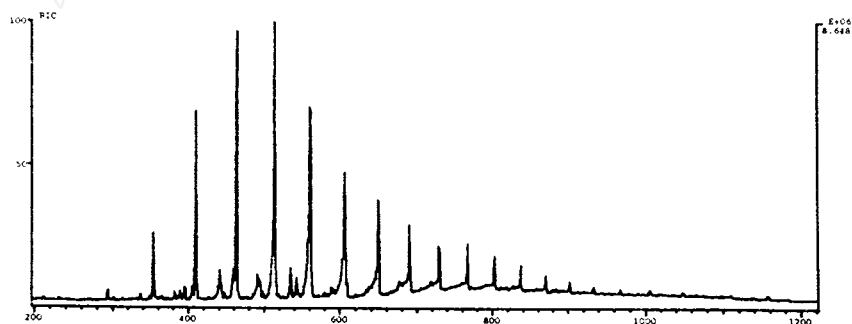


图1 反应产物总离子流图

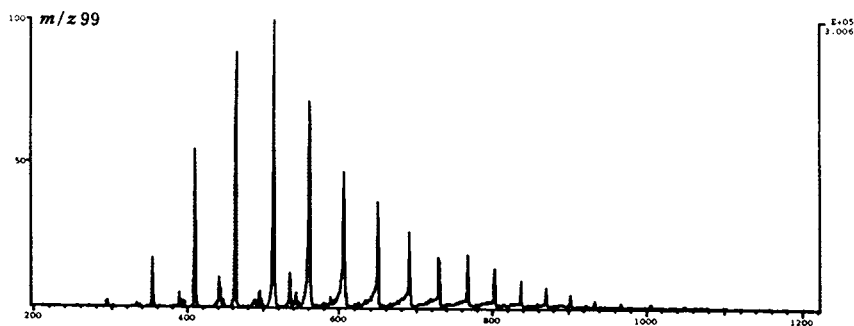


图2 反应产物 m/z 99质量色谱图

表 1 催化反应产物组份

序号	分子式	化合物名称	序号	分子式	化合物名称
1	$C_{12}H_{26}$	十二烷	14	$C_{19}H_{40}$	十九烷
2	$C_{13}H_{28}$	十三烷	15	$C_{20}H_{42}$	二十烷
3	$C_{14}H_{30}$	2-甲基十四烷	16	$C_{21}H_{44}$	二十一烷
4	$C_{14}H_{28}$	异十四烷	17	$C_{22}H_{46}$	二十二烷
5	$C_{14}H_{30}$	十四烷	18	$C_{23}H_{48}$	二十三烷
6	$C_{15}H_{32}$	3-甲基十五烷	19	$C_{24}H_{50}$	二十四烷
7	$C_{15}H_{32}$	十五烷	20	$C_{25}H_{52}$	二十五烷
8	$C_{16}H_{34}$	4-甲基十六烷	21	$C_{26}H_{54}$	二十六烷
9	$C_{16}H_{34}$	十六烷	22	$C_{27}H_{56}$	二十七烷
10	$C_{17}H_{36}$	4-甲基十七烷	23	$C_{28}H_{58}$	二十八烷
11	$C_{17}H_{34}$	异十七烷	24	$C_{29}H_{60}$	二十九烷
12	$C_{17}H_{36}$	十七烷	25	$C_{30}H_{62}$	三十烷
13	$C_{18}H_{38}$	十八烷			

对 100℃ 下 β -胡萝卜素经高岭土催化 12hr 的反应产物进行色谱-质谱分析, 结果如图 1、图 2 及表 1 所示。实验结果表明, β -胡萝卜素经高岭土催化反应有大量的正构烷烃 ($nC_{12} \sim nC_{30}$) 及少量的异构烷烃和异构烯烃生成, 且正构烷烃以 $n-C_{16}$ 为中心呈正态分布。同一条件下进行空白试验, 无烷烃生成。

3.2 反应时间对反应结果的影响

反应时间对催化反应结果的影响显著。图 3 为不同时间 $m/z99$ 质量色谱图中最强峰 $n-C_{16}$ 的峰面积曲线, 产物中碳数分布情况见图 4。结果表明, 在一定的时间范围内生烃量随时间延长而增加, 达到一定时间 (7.5hr) 后趋于平衡, 而产物中正构烷烃的碳数分布规律基本不随时间发生改变。

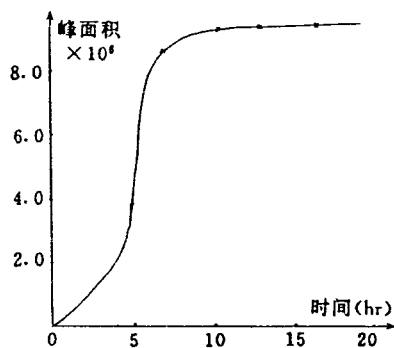
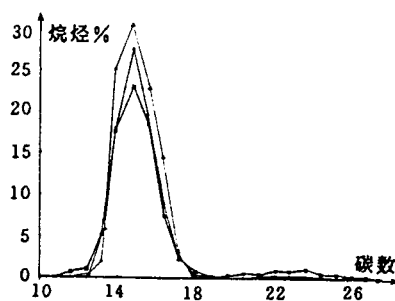
图 3 $n-C_{16}$ 峰面积-反应时间

图 4 正构烷烃%-碳数图

3.3 温度对反应结果的影响

反应温度影响反应速率和产物的碳数分布。图 5 中 (a)、(b) 分别为 85℃ 和 150℃ 下产物的 $m/z99$ 质量色谱图。由图 5 可见随温度升高, 产物中正构烷烃分布偏向高碳数部分。

3.4 催化剂活性的影响

实验发现, 高岭土催化剂的活性严重影响反应效果。图 6 为同条件下用失活高岭土催化结果的 $m/z99$ 质量色谱图, 结果表明低活性高岭土催化反应生烃量较低, 产物碳数分

布偏于高碳数部分,最高峰为 $n\text{-C}_{22}$,且异构产物及烯烃量多。

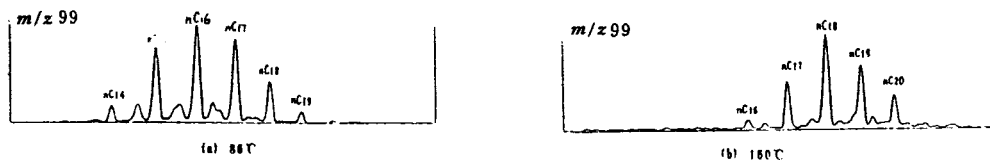


图5 不同温度下产物的 m/z 99 质量色谱图

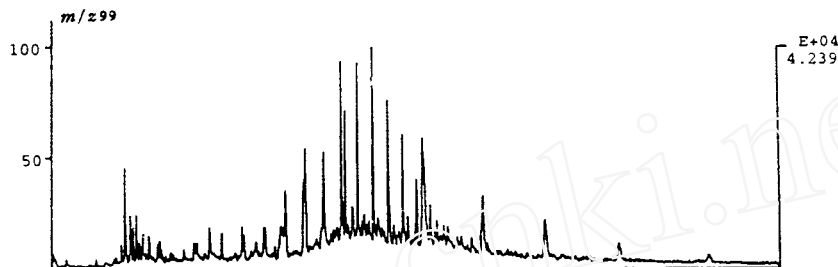


图6 失活催化剂催化结果

参 考 文 献

- 1 Tissot B P. 石油形成和分布, 1989 年. 84
- 2 盛国英, 周中毅, 蒋助生. 有机地球化学和陆相生油, 石油工业出版社, 1986. 83—93
- 3 Broods B T. Ind Eng Chem, 1952; 44(11): 2570—2577
- 4 Goldstein T P. AAPG Bull, 1983; 67(1): 152—159
- 5 劳永新等. Organic Geochemistry, 1989; 14(4): 375—379

GC/MS Study on the Reactions of β -Carotane Catalysed by Kaolinite

Du Rong, Shi Quan, Yang Jiujin

(University of Petroleum, Beijing 102200, China)

Received 1995-11-29

Abstract

Analysis of gas chromatography/mass spectrometry shows that β -carotane can be transformed into series of normal alkanes and few isomeric alkenes by the catalysis of kaolinite under simulated geological temperatures. The carbon number of the reaction products conforms to normal distribution. In addition, the product distribution depends on the reaction time, the temperature and the activity of kaolinite.

Key Words: β -carotane, kaolinite catalysis, GC/MS analysis