第 15 卷 第 3 期 高 压 物 理 学 报 Vol.15,No.3
2001 年 9 月 CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS Sept.,2001

文章编号：1000-5773(2001)03-0169-09

聚乙烯与水反应的高温高压实验及热力学探讨

肖万生，翁克难，律广才，汪本善

（中国科学院广州地球化学研究所，广东广州 510640）

摘要：在金刚石压腔设备中进行聚乙烯的高温高压裂解实验研究。实验分含水和不含水两种情况。在显微镜下观察反应过程中的变化并显微照相记录有关现象，在高压下就位测定反应过程中荧光的变化。用气相色谱方法测定气相产物组成。含水实验中 CH_4 占烃类气体产物的 92% 并有 CO_2 生成，固体残余物非常少，表明水直接参与了化学反应，为烃类气体的形成提供氢源，为 CO_2 的形成提供氧源。不含水实验中烃类气体的产率相对较低并有较多的固相残余物存在。用热力学理论探讨了实验中有关反应的机制。根据聚乙烯与干酪根结构的可比性，推测在水参与条件下有利于提高有机质裂解成烃的产率。

关键词：聚乙烯；水；高压荧光；气相色谱；热力学

中图分类号：O621.25⁺9.1 **文献标识码**：A

1 引 言

干酪根降解成油成气在石油天然气诸多形成方式中占主导位置，其影响因素主要有时间、温度、压力、环境条件等；而水作为油气形成过程中广泛存在的物质，除在油气运移富集过程中作为载体外，还影响碳氢化合物形成时的化学反应机制，甚至直接参与反应，为油气形成提供物质来源[1~3]。上述观点的意义在于，水参与反应导致干酪根生烃能力提高，油气田的储量将比按传统方法所预测的要高。由于干酪根结构复杂[4]，对水影响干酪根生烃能力的实验和理论研究难度都较大，还不能明确水对干酪根生烃能力影响的程度。

金刚石压腔高温高压设备（DAC）以金刚石压砧作光学窗口，实验中可以对反应过程进行就位观察和测试；但实验样品量较小，不能满足定量分析的要求，本工作拟利用 DAC 设备可就位观察和测试的优点，对复杂的干酪根样品进行适当的简化，以结构简单的聚乙烯代替干酪根，一方面研究高温高压含水条件下聚乙烯所发生的变化，取得水直接参与化学反应的直观资料，验证油气形成过程中水可以提供物质来源这一观点；另一方面，聚乙烯与水的反应体系实际上也是一个 C-O-H 体系，对实验观察及测试结果进行理论分析，探讨反应过程中的一些物理化学机理，可以为地球深部流体研究中一些现象的解释提供素材。另外，聚乙烯可以作为常用塑料制品的代表，本研究结果也可以为超临界水处理有机废弃物的研究提供有价值的资料。

收稿日期：2000-11-20

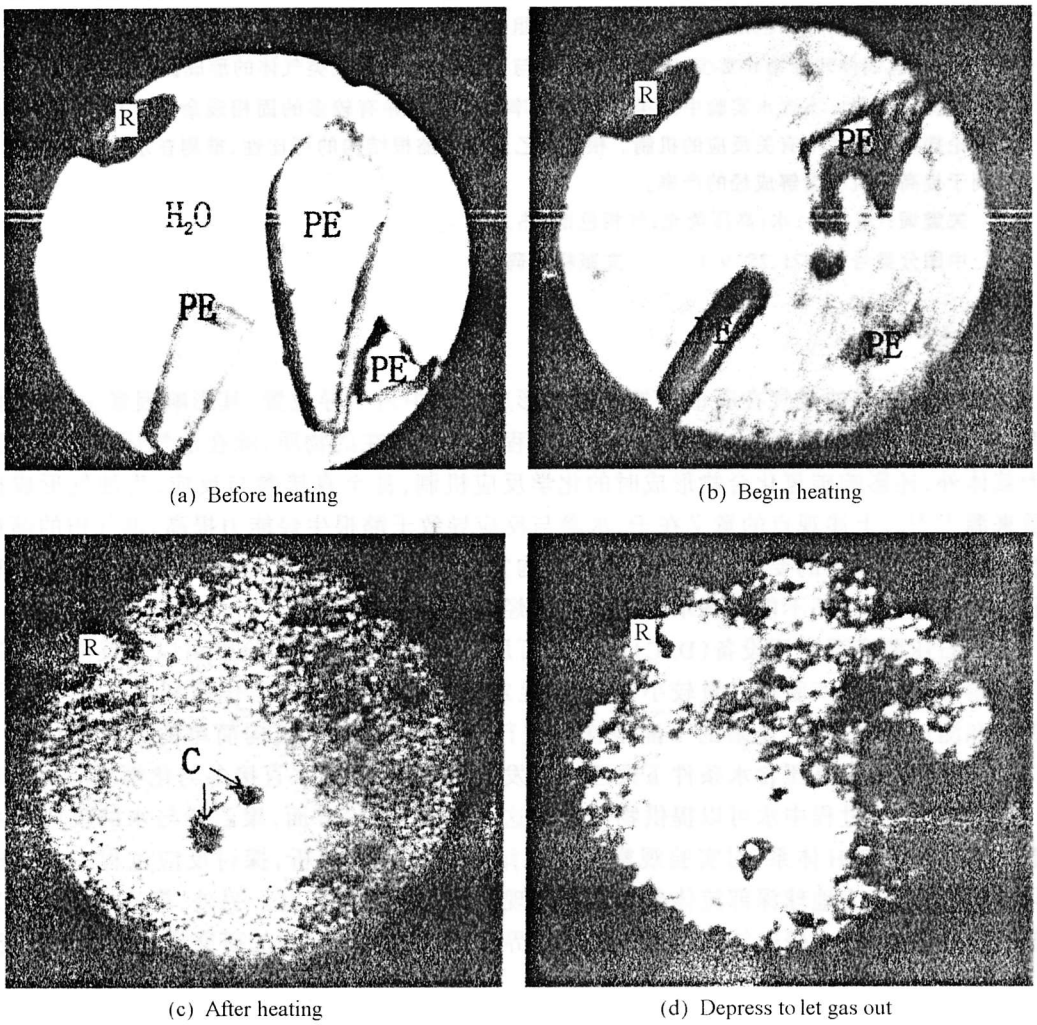
基金项目：国家自然科学基金(49673199)；广州市科学基金(98-J-007-01)资助

作者简介：肖万生(1968—)，男，博士，副研究员.

2 实验及测试方法

2.1 高温高压实验过程及观察

样品为颗粒状高密度聚乙烯(HDPE)。高压设备为 Mao-Bell 型金刚石压腔。本研究包括两个实验。(1) HDPE + H_2O(体积比约 1:5),金刚石压砧面直径 1.4mm,用厚度为 1mm 的不锈钢片作封垫,样品孔径为 1.0mm。先往样品孔中装入三小块 HDPE 样品,再在样品孔边部放一颗红宝石颗粒,最后往样品孔中注满蒸馏水,合上压砧加压。用红宝石荧光漂移法测压。加热前样品室压力 $p = 0.5$GPa(如图 1(a)所示)。(2) 样品纯粹为 HDPE。实验所用金刚石压砧顶面直径 0.6mm,不锈钢封垫厚 0.5mm,样品孔径约 0.35mm。在加入 HDPE 样品后,放入一红宝



(a) Before heating (b) Begin heating

(c) After heating (d) Depress to let gas out

(PE: Polythene; R: Ruby; C: Solid residue)

图 1 聚乙烯与水反应实验过程的显微照相记录

Fig. 1 Micrography records of hydrous pyrolysis process of polythene

石颗粒(粒径约 20μm)，合上压砧加压。加热前测定压力 $p = 0.9$GPa。

加压后，用 YAG 连续激光器加热聚乙烯样品。波长为 1.06μm 的激光束显微聚焦到聚乙烯样品上，光斑直径大约 30 ~ 80μm(调节目镜离焦改变光斑大小，从而调整加热温度)。含水实验中，加热聚乙烯的光斑变得微红时(估计斑点处温度低于 700℃，其余区域温度递减到低于 100℃)，加热区域及其周围的聚乙烯变成流体并向更远处扩散形成晕圈；透射光下无色透明的水变成麻点状，并随加热区域的扩大而扩展到整个样品室(图 1(b)、(c)所示)。靠近加热斑点周围的流体变成较深色调而易于加热，并有更多的与水呈不混溶相的产物扩散到远处。加热到聚乙烯样品完全消耗后，深色调流体也消失，只有极少量的黑色固体残余物存在，而透射光下麻点状更加明显(图 1(c)所示)。不含水的实验中形成的晕圈扩散不远，加热温度比含水的实验稍高(加热斑点温度估计低于 800℃)，也有深色调流体物质生成，但黑色残余物的量明显比含水实验多；随着加热时间增长，流体状产物减少，黑色物质越来越多，实验完成时仍有少量流体状物质存在，但较初期大大减少(仍比含水的实验要多)。加热完成后测压，含水的实验压力 $p = 1.5$GPa，压力增加到原来的 3 倍；不含水的实验压力 $p = 1.8$GPa，为加热前的 2 倍。

2.2　高压就位显微荧光光谱测试

高压就位显微荧光测试是在红宝石荧光漂移法测压的设备中进行的。用 He-Cd 激光器 441.6nm 波长的激光束作荧光激发光源，激光束经显微镜目镜聚焦后照射到样品上(光斑直径约 30μm)，所激发产生的荧光进入 WDP-500 型自动扫描单色仪，分光后由 R456 型光电倍增管接收信号并放大，并由计算机记录荧光光谱数据。由于 R456 型光电倍增管在小于 500nm 波长区域信号衰减非常严重，因此本研究记录的荧光光谱波长区域定为 520 ~ 750nm。与有机地球化学研究中测定干酪根等有机质荧光光谱的常规方法[3]相比较，虽然本方法所得到的荧光光谱波长范围较窄，但利用了激光光源强度大的特长，且显微方法有利于对反应的局部区域进行荧光光谱测试，有助于观察不同区域间荧光的差别。实验前先测定金刚石压腔体系本身的荧光，在所测荧光波段范围内的背景值基本为一强度很低的直线，表明实验条件下金刚石本身对荧光没有贡献。另外聚乙烯本身没有荧光。实验时在加热过程中同时观察荧光的变化。含水实验中，在加热初期聚乙烯变流体时，加热点周围的荧光最强，荧光为黄绿色，较远部位荧光则变弱；实验快结束时，荧光基本消失。而不含水的实验中，可流动部位的荧光较强，为黄绿色荧光，固体残余物则为褐黄色荧光且强度弱；直到聚乙烯消失，实验结束时，样品室内仍有褐黄色荧光，发黄绿色荧光的区域变小且强度变弱。图 2(a)为 HDPE + H_2O 实验，在开始加热不久加热斑点周围浅绿色流体部位的荧光光谱；图 2(b)为纯 HDPE 样品加热后的显微荧光光谱。图中均把荧光谱图最高点强度定为 1。

2.3　气相色谱测试

加热及荧光测试完成后，在金刚石压腔的活塞外套上橡皮封套，以免卸压时所释放出来的气体成份大量逃逸(实际上仍与空气相通，只是尽量减小卸压时由于气体产物的逸出所带来的损失)。卸压放气前，先测量空气中 CH_4、H_2、CO_2 等的背景值。逐渐卸压，在光学显微镜下观察，可见放出的气体产物呈气泡状逸出(如图 1(d)所示)。用注射器抽取橡皮封套内 0.4mL 气体注入 SC-4 型气相色谱仪测定 CO_2、H_2 含量；然后再抽取 1mL 气体注入 HP-5890 Ⅱ 型气相色谱仪检测 CH_4 等烃类气体。完全放出气体后观察样品室中剩余物的情况。具体方法与文献[5]类似。

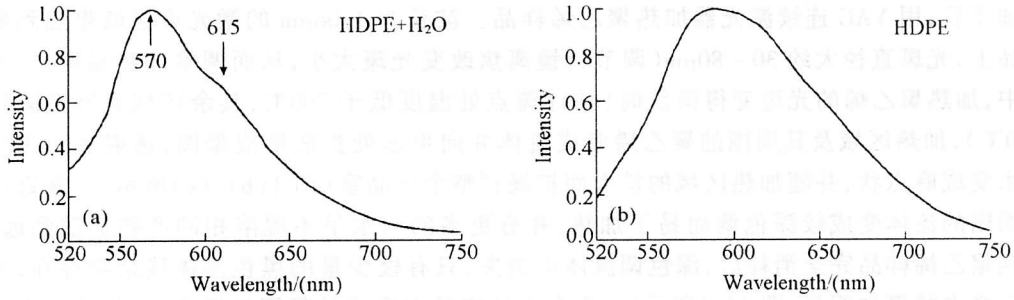


图 2 高压就位显微荧光光谱图

Fig.2 High pressure in situ micro-fluorescence spectrum

3 结果及讨论

HDPE + H_2O 实验的烃类物质气相色谱分析结果如图 3 所示。从图中可看出，烃类气体产物主要有 CH_4、C_2H_6、C_2H_4、C_3H_8、C_3H_6、i-C_4H_{10}、n-C_4H_{10}、C_4H_8；其中 CH_4 的浓度达到空气本底值的 10000 倍以上，占烃类气体产物的 92%；CH_4、C_2H_6、C_3H_8 三种饱和烷烃组分占总量的 99.6%；烯烃含量小于 0.3%。非烃气体气相色谱测试结果，气体产物中出现 CO_2、H_2 的色谱峰，CO_2 浓度为空气中含量的 3 倍以上。由于 H_2 的空气本底值测不出，不能从比值上得到气体产物中 H_2 的浓度值。高压下 CH_4 与水形成水合物，因此推测显微镜下所见的麻点状现象是 CH_4 水合物所引起的光学现象。

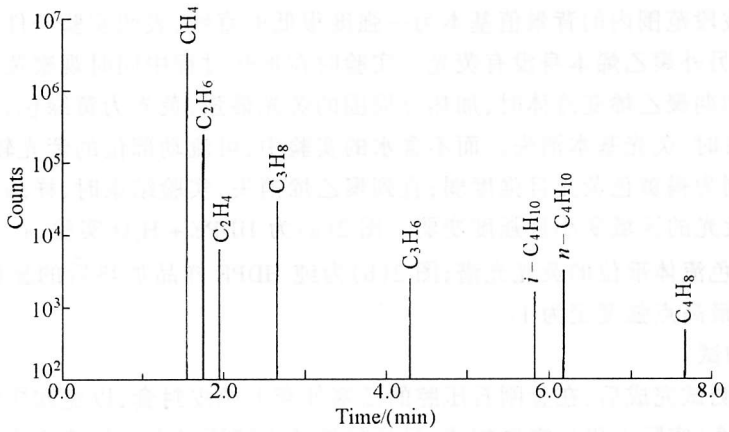


图 3 HDPE + H_2O 高温高压实验烃类气体气相色谱分析结果

Fig.3 Hydrocarbons gas chromatographic result of reaction HDPE + H_2O

纯 HDPE 实验的烃类产物的气相色谱分析结果如图 4 所示。从图中可看出，烃类气体产物主要有 CH_4、C_2H_6、C_3H_8、i-C_4H_{10}、n-C_4H_{10}，未测出 C_2H_4、C_3H_6、C_4H_8 等短链烯烃；其中 CH_4 浓

度大约是空气本底值的 800 倍，$CH_4:C_2H_6:C_3H_8:C_4H_{10}=80.6:16.2:2.6:0.6$。

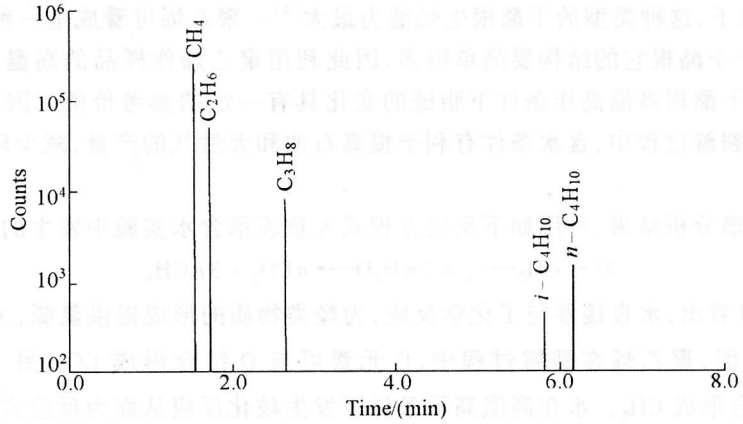


图 4　HDPE 高温高压实验烃类气体气相色谱分析结果

Fig.4　Hydrocarbons gas chromatographic result of HDPE high pressure and high temperature pyrolysis

结合加热过程中显微镜下观察、高压显微荧光光谱测试及气相色谱分析结果，聚乙烯受热首先裂解，有气态烃和液态烃形成，液态烃受激发出黄绿色荧光，反映裂解初期有环烷烃和芳烃形成。实验中压力的增加是由于气体成份的形成引起的。HDPE + H_2O 实验中水是过量的，随着反应的进行，荧光消失，表明液态烃进一步裂解成短链气态烃。该反应产物中 CH_4 占总气体产量的 92%，达到天然气干气的指标；另外烃类气体产物中有少量的短链烯烃存在，尽管量很少，但它与 H_2 共存，没有形成饱和烷烃而完全消耗掉，推测是由于反应的活化能较高造成的。含水实验中有 CO_2 生成，这是水直接参与化学反应的有力证据。另外，反应产物中固体残余很少（如图 1(c)所示），为黑色不透明物质且不发荧光，初步推测应是石墨或无定形碳，表明在实验温压条件下水的存在使聚乙烯与水较少发生聚合环化的反应。与含水实验相对照，不含水实验的烃类产物中 CH_4 含量相对较低，不含短链烯烃，固体残余物较多；反应结束时仍有荧光存在，表明液态烃还没有消耗完全。两个实验的显微荧光测试结果也有差别。图 2(a)为含水实验开始加热时深色流体状物质的显微荧光光谱，具有双峰特点，570nm 峰强度大，615nm 峰为一强度较低的肩状峰，在显微镜下观察为浅黄绿色调；图 2(b)为不含水实验的荧光光谱，为一较宽的包络，可以看作是 570nm 和 615nm 两个强度相当的峰叠加的结果，在显微镜下观察为浅褐黄色调，据此判断透射光下不透明的物质除石墨或无定形碳外，还应含有一定量的芳烃。上述证据表明，在不含水的实验中，聚乙烯裂解形成短链气态烃和液态烃的同时，也发生聚合反应，形成芳烃和无定形碳等环状化合物。根据两个实验中样品室的大小及装样状态，估计含水实验中反应物聚乙烯的量不超过不含水实验中聚乙烯量的 6 倍，但含水实验的 CH_4 产量比不含水实验 CH_4 产量多 12 倍以上，短链烃总量多 8 倍以上；另外含水实验压力增加也比不含水实验要多，剩余固体残余物的比例不含水实验比含水实验高得多。这些都表明含水条件有利于短链烃的形成。

干酪根是一种结构复杂、包含多种有机分子化合物的固体非晶态混合物，主要元素组成为

C、H、O、N、S,包含脂链、脂环、芳环、杂原子环等不同的官能团。干酪根可分为Ⅰ型、Ⅱ型、Ⅲ型三种类型,其中Ⅰ型干酪根元素 C 主要分布在脂链上(可达 70%以上),脂链的平均长度达到 16~20 个碳原子,这种类型的干酪根生烃能力最大[4]。聚乙烯可看成是一种碳原子数非常大的脂链,相对于干酪根它的结构要简单得多,因此利用聚乙烯作样品的高温高压实验结果,至少对研究Ⅰ型干酪根高温高压条件下脂链的变化具有一定的参考价值。因此我们推测,干酪根等有机质在裂解过程中,含水条件有利于提高石油和天然气的产量,减少环状化合物的形成。

根据气相色谱分析结果,可用如下反应方程式大致表示含水实验中发生的反应

$$4(-CH_2-)_n + 2nH_2O \longrightarrow nCO_2 + 3nCH_4 \tag{1}$$

从反应式(1)可以看出,水直接参与了化学反应,为烃类物质的形成提供氢源,为 CO_2 的形成提供氧元素。一方面,聚乙烯在裂解过程中,C 元素可与 O 结合形成 CO_2;另一方面,亚甲基—CH_2—与 H 结合形成 CH_4。水在高温高压条件下发生歧化反应从而为反应式(1)提供物质来源

$$2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2 \tag{2}$$

在含水实验产物中,CO_2 与 CH_4 共存且含量都较高。高温高压下 CO_2 与 CH_4 共存于含水体系中是一个值得探讨的、有重要地球科学意义的问题。C-O-H 体系中,一般认为氧化条件下 CO_2 与 H_2O 占主体,还原条件下 CH_4 和 H_2O 占主体,而 CO_2 和 CH_4 不会同时为体系的主要成份[6,7]。但是,在测定地幔来源岩石中流体包裹体成份时,常常发现 CO_2 与 CH_4 共存的现象[8,9],只能通过诸如"氢扩散"等模式来解释[10]。用热力学理论考察如下化学反应方程式

$$2C + H_2O \longrightarrow CO_2 + CH_4 \tag{3}$$

高温高压下计算流体成份的自由能公式[11]:$\Delta G_f^0(p,T) = \Delta G_f^0(1,T) + RT\ln f$,其中 f 为相应温压条件下该流体组分的逸度。H_2O、CO_2、CH_4 三种成份的高温高压下的逸度值 f 从文献[12]中查得,常温常压、常压高温条件下的 $\Delta G_f^0(1,298K)$、$\Delta G_f^0(1,T)$ 值从文献[13]中查得,分别用 900K 代替 873K,1300K 代替 1273K,如表 1 所示。据此可以计算反应方程式的自由能变化。反应的平衡常数可按下式计算得到:$\ln K_p = -\Delta G^0/(RT)$。计算时所用压力 $p = 1GPa$,温度分别为 873K 和 1273K。计算结果如表 2 所示。从表 2 看出,高温条件下反应方程式(3)的平衡常数比常温常压下要大,表明高温有利于反应向右进行;同样温度条件下,压力高则有利于反应向

表 1 不同温压条件下 H_2O、CO_2、CH_4、H_2 的自由能及逸度值

Table 1 Free energy and fugacity parameters of H_2O、CO_2、CH_4、H_2 under different pressures and temperatures

	$\Delta G_f^0(0.1MPa,T)$/(kJ/mol)			f[12]		$\Delta G_f^0(1GPa,T)$*/(kJ/mol)	
	298K	873K	1273K	873K	1273K	873K	1273K
H_2O	-228.587	-198.131	-175.839	68.10	103.90	-167.495	-126.694
CO_2	-394.375	-395.771	-396.211	93.52	126.65	-362.832	-344.970
CH_4	-50.739	8.499	52.434	94.96	126.81	41.549	103.688
H_2	0	0	0	65.38	111.25	30.341	49.868

* Calculation results.

左进行。另外从平衡常数绝对值来看，在水大大过量的前提下，高温高压条件下 CO_2 与 CH_4 共存是可能的，这与翁克难等[5]石墨与水反应生成 CH_4 的实验结果相一致。

表 2　反应方程式(3)的自由能变化及平衡常数计算结果

Table 2　Calculation results of free energy change and equilibrium constants of reaction(3)

p, T	0.1MPa			1GPa	
	298K	873K	1273K	873K	1273K
ΔG_f^0/(kJ/mol)	12.060	8.990	7.902	13.707	12.098
K_p	0.005	0.290	0.474	0.151	0.319

另一个在地球深部和行星理论研究中有趣的化学反应方程式是

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2 \tag{4}$$

F. Ancilotto 等[14]的理论计算结果表明，CH_4 在高达 100GPa 的压力下 C—H 键断裂形成较长的烃类物质，而形成金刚石和氢气则要高达 300GPa 的压力。L. B. Benedetti 等[15]的静压实验表明，CH_4 在 10 ~ 50GPa、2000 ~ 3000K 条件下即生成了金刚石，并认为高温导致 C—H 键断裂，高压导致断裂的 C 原子聚合形成金刚石。上述证据表明，CH_4 分解成石墨(或金刚石)需要较高的温压条件。本研究中聚乙烯与水反应生成大量的 CH_4，而不是裂解成石墨和氢气；甚至在不含水的实验中聚乙烯也生成了大量的 CH_4，表明在实验的温压条件下 CH_4 能稳定存在。我们从热力学角度来探讨这一问题。方程式(4)的化学反应自由能变化、平衡常数的计算结果如表 3 所示。从表中可看出，随着温度的增加，反应方程式从 H_2 与石墨反应生成 CH_4，改变到 CH_4 分解形成 H_2 和石墨，温度升高不利于 CH_4 的稳定；而压力对方程式反应方向的影响与温度相反，高压下 CH_4 更加稳定。在不考虑压力的作用或较低压力条件下，600℃时 CH_4 即已大量分解，1000℃时 CH_4 分解完全；当压力较高时(如 1GPa 或更高)，则 600℃时 CH_4 仍占绝对主体，1000℃时 CH_4 的量仅略低于 H_2。上述热力学计算结果仅表明理论上的可能，对于实际问题还应考虑动力学因素：C—H 键能较大，导致 CH_4 分裂需要较高的温度条件。地壳中只有很少的局部区域满足热力学理论上所需 CH_4 分解的温压条件，且在这些局部位置还要存在降低 CH_4 分解反应能垒的动力学机制(如催化反应)，CH_4 才发生分解。由此看来，油气勘探理论中有关天然气存在深度限制的问题，CH_4 分解不应是主要原因。

表 3　反应方程式(4)的自由能变化及平衡常数计算结果

Table 3　Calculation results of free energy change and equilibrium constants of reaction(4)

p, T	0.1MPa			1GPa	
	298K	873K	1273K	873K	1273K
ΔG_f^0/(kJ/mol)	50.739	-8.499	-52.434	19.133	-3.952
K_p	1.956×10^{-10}	3.225	141.741	0.072	1.452

4　结　论

(1) 高温高压条件下聚乙烯与水反应，生成以 CH_4 为主的烃类气体和 CO_2、H_2 等，表明在

聚乙烯裂解过程中水直接参与了反应，为成烃提供 H_2，为 CO_2 的形成提供 O_2。

(2) 对比含水与不含水的聚乙烯分解实验结果，含水条件下短链烃的产率高且以 CH_4 为主，固体残余物很少；而不含水的实验中烃类气体的产率相对较低，且固体残余物比例较高。水的参与有利于提高有机质裂解过程中油气的产率。

(3) 在水过量的情况下，高温高压条件下 CH_4 与 CO_2 可以稳定共存。

(4) 虽然地球内部存在 CH_4 分解成石墨和 H_2 的热力学条件，但因 C—H 键断裂活化能较高，如没有降低反应能垒的动力学机制，CH_4 仍能存在。

本文中热力学计算部分的资料由白正华研究员提供；徐世平高级工程师在气相色谱结果分析方面提供了有益的建议，并在制图上提供帮助，在此表示感谢。

参考文献：

[1] Seewald J S. Evidence for Metastable Equilibrium between Hydrocarbons under Hydrothermal Conditions [J]. Nature, 1994, 370: 285-287.

[2] Seewald J S, Benttez-Nelson B C, Whelan J K. Laboratory and Theoretical Constraints on the Generation and Composition of Natural Gas [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(9): 1599-1617.

[3] Lewan M D. Experiments on the Role of Water in Petroleum Formation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(17): 3691-3723.

[4] 傅家谟，秦匡宗. 干酪根地球化学 [M]. 广州：广东科技出版社，1995.

[5] 翁克难，肖万生，张惠之，等. 石墨、菱铁矿与超临界水反应的实验研究 [J]. 高压物理学报，1996, 10(4): 241-244.

[6] Deines P. The Carbon Isotopic Composition of Diamonds: Relationship to Diamond Shape, Color, Occurrence and Vapor Composition [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, 44: 943-961.

[7] Holloway J R. Graphite-CH_4-H_2O-CO_2 Equilibria at Low-Grade Metamorhpic Conditions [J]. Geology, 1984, 12: 455-458.

[8] 杨晓勇，刘德良，陶士振. 中国东部典型地幔岩中包裹体成分研究及意义 [J]. 石油学报，1999, 20(1): 19-23.

[9] 苏 犁，宋述光，王志海. 北祁连山玉石沟地幔橄榄岩中富 CH_4 流体包裹体及其意义 [J]. 科学通报，1999, 44(8): 855-858.

[10] Hall D L, Bodnar R J. Methane in Fluid Inclusions from Granulites: A Product of Hydrogen Diffusion? [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54: 641-651.

[11] Saxena S K, Fei Y. High Pressure and High Temperature Fluid Fugacities [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51: 783-791.

[12] Belonochko B, Saxena S K. Equation of State of Fluid at High Temperature and Pressure [A]. Saxena S K. Thermodynamics and Estimation. Advances in Physical Geochemistry [C]. [s.l.]: Springer-Verlag, 1992. 335-358.

[13] 林传仙，白正华，张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册 [M]. 北京：科学出版社，1985.

[14] Ancilotto F, et al. Dissociation of Methane into Hydrocarbons at Extreme (Planetary) Pressure and Temperature [J]. Science, 1997, 275: 1288-1290.

[15] Benedetti L R, et al. Dissociation of CH_4 at High Pressures and Temperatures: Diamond Formation in Giant Planet Interiors? [J]. Science, 1999, 286: 100-102.

EXPERIMENTS ON REACTION OF POLYETHYLENE AND WATER UNDER HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE

XIAO Wan-sheng, WENG Ke-nan, LÜ Guang-cai, WANG Ben-shan

(*Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou* 510640, *China*)

Abstract: Hydrous and anhydrous pyrolysis of polyethylene under high temperature and high pressure was conducted in diamond anvil cell(DAC) apparatus. Reaction phenomena can be observed by microscope and be recorded by micrography during the experimental processes. At the meantime, in situ fluorescence change can be determined under high pressure. Compositions of gas products were analyzed by gas chromatographic technique. It shows that CH_4 make up about 92% of the total gas hydrocarbon products, CO_2 and very little solid residue were existed in the hydrous pyrolysis experiment. The results indicate that H_2O participates in the chemical reaction directly, offering H to hydrocarbons and O to CO_2. Anhydrous pyrolysis of polyethylene generates less gas hydrocarbons and much more solid residue than hydrous run. Thermodynamic theory was used to discuss reaction mechanism in the experiments. Compared polyethylene structure with kerogen, we infer that the ratio of hydrocarbons generation would be increased while H_2O exist in the organic matters pyrolysis processes.

Key words: polyethylene; H_2O; fluorescence; gas chromatography; thermodynamics