

УДК 665.6-403

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

^{1,2}Савельев В.В., ²Саидбеков И.Ч., ¹Сурков В.Г., ³Мракин А.Н., ^{1,4}Головко А.К.

¹ФБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск;

²ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский
Томский государственный университет», Томск;

³ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.», Саратов;

⁴Томский филиал ФГБУН Институт нефтегазовой геологии и геофизики
им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск; e-mail: sav_vad_2015@mail.ru

В работе представлены результаты исследования газовой фазы полученной при термоллизе керогена I, II, III типа в среде воды, бензола и изопропанола. Установлено, что при пиролизе органического вещества на состав газообразных продуктов оказывает влияние химическая природа используемого растворителя и тип керогена.

Ключевые слова: пиролизный газ, кероген, сверхкритические флюиды, термоллиз

CHEMICAL COMPOSITION OF GASES IN HIGH – TEMPERATURE THERMOLYSIS OF ORGANIC MATTER

^{1,2}Savelyev V.V., ²Saidbekov I.C., ¹Surkov V.G., ³Mrakin A.N., ^{1,4}Golovko A.K.

¹Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk;

²Tomsk State University, Tomsk;

³Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov;

⁴Tomsk Division of Trofimuk Institute of Petroleum Gas Geology and Geophysics
of the SB RAS, Tomsk; e-mail: sav_vad_2015@mail.ru

The paper presents the results of a study of the gas phase resulting from the hydrolysis of kerogen I, II, III type of water environment, benzene and isopropanol. It was established that during the pyrolysis of organic matter in the composition of the gases affects the chemical nature of the solvent used and the type of kerogen.

Keywords: pyrolysis gas, kerogen, supercritical fluids, thermolysis

В настоящее время в связи с истощением ресурсов нефти и природного газа нетрадиционное углеводородное сырье для производства газового и жидкого топлива привлекает к себе все больше внимания [8]. Наряду с ценными жидкими продуктами при термических процессах переработки углеводородов образуется большое количество газообразных продуктов. Как правило, пиролизные газы преимущественно состоят из водорода, оксидов углерода (II, IV), предельных и непредельных низкомолекулярных углеводородов, которые имеют разную практическую ценность [4]. Исследование процессов термической деструкции твердых каустобиолитов с образованием как жидких, так и газообразных продуктов остается актуальным [3]. Характер деструкции химических связей при крекинге органического вещества в значительной степени зависит температуры, чем выше температура, тем интенсивнее протекают процессы коксования с увеличением выхода кокса и газообразных продуктов. Протекание вторичных реакций крекинга и коксования

можно свести к минимуму различными способами, применяя, в том числе и жидкие фазы [1].

Цель работы – выявление закономерности образования газообразных продуктов при термоллизе нерастворимого органического вещества (керогена) в среде растворителей.

В качестве объектов исследования выбраны образцы керогена I, II и III типа по Тиссо [9]. Образцы нерастворимого органического вещества (НОВ) I и II типа получены из монгольских горючих сланцев месторождений Хуут Булаг и Шинэхудаг соответственно, а НОВ III типа является витринит, выделенный из каменного угля марки Д. Более подробная характеристика исходных образцов приведена в [5, 7]. В табл. 1 приведен элементный состав исследуемых образцов НОВ.

В исследованных образцах керогена наблюдается повышенное содержание кислорода (до 16 масс. %), что, возможно, связано с условиями их залегания. Содержание серы больше всего наблюдается в керогене

не I и II типа, которое составляет 1,3 и 1,5 масс. %, в керогене III типа не превышает 0,2 масс. %. Азот в представленных образцах содержится в количествах 1,6–3,0% масс. Содержание водорода снижается в ряду кероген I, II, III типа с 13,4 до 5,5 масс. %.

Крекинг образцов НОВ проводили в реакторе из нержавеющей стали объемом 14 см³ при 500 °С. Продолжительность термического эксперимента – 1 час после достижения заданной температуры. В качестве жидких сред (растворителей) использовали дистиллированную воду, бензол и изопропанол. Соотношение образец НОВ : растворитель составляло 1:3 по массе. После термолиза образовавшиеся газообразные, жидкие и твердые продукты анализировали по методике [6].

Компонентный состав газовой фазы, образовавшийся после крекинга образцов, анализировали газохроматографическим методом с использованием хроматографа «Хроматрон» с детектором по теплопроводности [2].

В табл. 2 представлены данные о составе продуктов термолиза керогена I, II и III типа. Под жидкими продуктами (пиролизатом) подразумеваются компоненты продуктов термолиза керогена, растворимые в хлороформе, такие как асфальтены, смолы и масла. Содержание жидких продуктов из керогена при разных условиях колеблется от 1 до 18,5 масс. %. Самое низкое содержание жидких продуктов наблюдается при пиролизе НОВ в атмосфере воздуха (не более 2,7 масс. %), что объясняется высокой скоростью протекания вторичных реакций крекинга, в отсутствие жидкой фазы растворителя. В случае жидкой среды, образовавшиеся после деструкции органического вещества, относительно низкомолекулярные компоненты переходят в раствор и вторичные реакции коксования или полимеризации уже затрагивают эти компоненты в малой степени, по сравнению с термолизом ОВ в газообразной среде. Наибольший выход жидких продуктов наблюдается при термолизе керогена в изопропанол (до 18,4 масс. %). Это связано с разными химическими свойствами и активностями этих растворителей. Так если бензол, считается, условно химически инертен, то изопропанол в данных условиях может проявлять протонодонорные свойства, что значительно облегчает протекание реакций гидрогенолиза сложных высокомолекулярных компонентов. Вода в этих условиях может участвовать в окислительно-восстановительных реакциях разложения ОВ. Также следует отметить, что используемые растворители – вода,

бензол, изопропанол в данных условиях при температуре 500 °С находятся в сверхкритическом состоянии, что обуславливает их высокую экстракционную способность и значительную роль в процессах деструкции высокомолекулярного органического вещества.

Твердые продукты, которые состоят из непрореагировавшего керогена и продуктов термического преобразования (кокса), количественно составляют от 77 до 98 масс. %.

Газообразные продукты термолиза керогена представляют собой смесь предельных углеводородов C₁-C₆, углекислого газа, водорода, а также некоторого количества низших меркаптанов и сероводорода, содержание которых не определялось, но их присутствие обнаруживалось органолептическим методом. Содержание газообразных продуктов колеблется от 0,1 до 5 масс. %. Образование газообразных веществ больше всего наблюдается при крекинге НОВ в среде бензола и изопропанола. Из всех типов керогена наибольшее количество газообразных продуктов продуцирует кероген III типа, до 5,7 масс. %. Это связано с тем, что при увеличении температуры, химические связи в высокомолекулярных соединениях керогена гумусового типа (карбоксильные, карбонильные, водородные, дисульфидные, амидные и т.п.) разрываются с образованием низкомолекулярных компонентов.

В табл. 3 представлен компонентный состав газовой фазы, образованной при термолизе НОВ в среде воздуха и растворителей. При анализе состава газовой среды полученной после термолиза НОВ отмечено влияние химической природы используемых растворителей. Так, например, при акватермолизе НОВ основным компонентом газовой фазы является водород, содержание которого составляет 32-40 об. %. Термолиз керогена в среде бензола приводит к увеличению доли углекислого газа в составе газообразных продуктов, более 32 об. %. Влияние изопропанола при крекинге НОВ сказывается на увеличении скорости образования метана (до 45 об. %) и этана (до 27 об. %), схожий состав также имеет газовая фаза, полученная при пиролизе керогена в среде воздуха. Главным отличием крекинга в среде воздуха от термолиза органического вещества в присутствии растворителей является наличие в газовой фазе продуктов значительного присутствия углеводородов C₄ и C₅₊. Появление углеводородов C₁ – C₅₊ очевидно свидетельствует о протекании радикальных процессов термической деструкции органической массы керогена.

Таблица 1

Элементный состав керогена разного типа

НОВ	Содержание, % масс.					Н/С	О/С
	С	Н	N	O	S		
I типа	73,5	13,4	1,8	10,0	1,3	2,19	0,14
II типа	72,8	8,6	1,6	15,5	1,5	1,42	0,15
III типа	75,7	5,5	3,0	15,6	0,2	0,87	0,12

Таблица 2

Состав продуктов термолитиза НОВ в разных средах при температуре 500 °С

НОВ	Состав продуктов, масс. %		
	Газ	Жидкие продукты	Твердый остаток
Пиролиз в среде воздуха			
I типа	1,1	0,9	98,0
II типа	1,7	1,1	97,2
III типа	2,4	2,7	94,9
Термолиз в среде воды			
I типа	1,3	6,6	92,1
II типа	2,4	8,9	88,7
III типа	3,6	7,2	89,2
Термолиз в среде бензола			
I типа	5,2	5,7	89,1
II типа	3,2	6,4	90,4
III типа	5,7	7,2	87,1
Термолиз в среде изопропанола			
I типа	3,1	10,9	86,0
II типа	2,1	15,7	82,2
III типа	4,2	18,4	77,4

Таблица 3

Состав газообразных продуктов термолитиза НОВ при температуре 500 °С

НОВ	Содержание газов, об. %							
	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	ΣC ₅₊
Пиролиз в среде воздуха								
I типа	10,8	19,4	51,8	14,3	3,4	0,1	0,1	0,1
II типа	8,6	11,9	62,8	13,1	3,2	0,2	0,1	0,2
III типа	4,8	9,3	41,4	27,9	15,6	0,5	0,3	0,2
Термолиз в среде воды								
I типа	39,8	25,1	21,5	6,6	3,4	1,7	1,1	0,8
II типа	32,6	30,3	17,4	9,3	5,1	2,4	1,7	1,2
III типа	37,3	10,8	20,7	15,9	7,7	3,1	2,4	2,1
Термолиз в среде бензола								
I типа	8,2	37,3	28,6	15,1	8,4	1,1	0,8	0,5
II типа	6,7	68,6	7,4	13,4	3,3	0,2	0,1	0,2
III типа	9,8	31,6	18,2	29,6	9,8	0,5	0,3	0,2
Термолиз в среде изопропанола								
I типа	2,2	3,0	44,8	22,0	22,2	2,3	1,7	1,9
II типа	7,7	7,3	26,2	26,9	24,8	3,0	3,0	1,1
III типа	10,1	5,2	29,4	25,1	22,1	3,9	2,4	1,8

Влияние типа керогена на образование газообразных продуктов при таких высоких температурах выражено слабее. Однако следует отметить, что кероген III типа во всех случаях генерирует минимальное количество неуглеводородных газов (водород и углекислый газ), очевидно, это связано с химическим составом исходного органического вещества. Лишь в случае крекинга витринита в присутствии изопропилового спирта суммарная концентрация водорода и углекислого газа приближается к составу газообразных продуктов термолитиза образцов сапропелевого вещества, химическая структура которых представлена в равной степени углеводородными алифатическими, так и ароматическими фрагментами.

Список литературы

1. Lewan M.D. Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation // *Phil. Trans. R. Soc.* – 1985. – Ser. A. – Vol. 315. – P. 123.
2. ГОСТ 23781-87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. Введ. 01-07-1988. – М.: Гос. комитет по стандартам, 1988. – 46 с.
3. Калачева Л.П. Исследование состава газовой фазы, выделенной из горючих сланцев куонамской формации различными способами / Л.П. Калачева, А.Ф. Федорова, И.К. Иванова, А.Ф. Сафронов // *Научные труды НИПИ «Нефтегаз» ГНКАР*, 2015. – №1. – С. 21-26.
4. Русьянова Н.Д. Углекислоты. – М.: Наука, 2003. – 316 с.
5. Савельев В.В. Горючие сланцы Монголии / В.В. Савельев, Г.С. Певнева, Ж. Намхайноров, А.К. Головки // *Химия твердого топлива*. – 2011. – № 6. – С. 33-39.
6. Савельев В.В. Образование и состав жидких продуктов после механодеструкции и термолитиза горючих сланцев / В.В. Савельев, В.Г. Сурков, А.К. Головки // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2014. – №12. – Ч.2 – С. 180-185.
7. Савельев В.В. Термическая деструкция витринитов различной степени метаморфизма / В.В. Савельев, А.К. Головки, Ю.Ф. Патраков // *Химия твердого топлива*. – 2013. – № 3. – С. 31-36.
8. Стрижакова Ю.А. Современные направления пиролитиза горючих сланцев / Ю.А. Стрижакова, Т.В. Усова // *Химия твердого топлива*. – 2009. – № 4. – С. 8-13.
9. Тиссо Б. Образование и распространение нефти / Б. Тиссо, Д. Вельте. – М.: Мир, 1981. – 501 с.