

УДК 550.4+622.78

## Влияние минералов на превращения органического вещества при термолизе в среде бензола

В. В. САВЕЛЬЕВ

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
проспект Академический, 3, Томск 634021 (Россия)**E-mail: savel@ipc.tsc.ru*

(Поступила 01.02.05; после доработки 06.05.05)

### Аннотация

Исследовано влияние минералов (монтмориллонита, кальцита, кварца) на образование групповых компонентов жидких продуктов при термолизе керогена сапропелевой природы в среде бензола. Установлено, что в присутствии кварца и монтмориллонита образуется максимальное количество жидких продуктов (массовая доля более 60 %). Определено, что карбонатные и глинистые породы способствуют генерации высокомолекулярных соединений пиролизата.

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимодействия между неорганическими и органическими компонентами в осадочных породах показывает, что в большинстве случаев влияние минералов проявляется в виде адсорбционных и каталитических эффектов [1, 2]. В частности, при термодеструкции органического вещества (ОВ) они способствуют увеличению выхода жидких продуктов, снижению содержания смолисто-асфальтеновых веществ, преобладанию термодинамически стабильных изомеров углеводородов. Причем, как показано в работе [3], глинистые минералы, особенно монтмориллонит и иллит, а также кварц в условиях сухого пиролиза ( $T > 40$  °C) обладают подобными свойствами в большей мере, чем карбонатные породы. В то же время при термолизе ОВ в среде воды интенсивное образование пиролизата происходит в присутствии карбоната кальция [4].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использован кероген горючего сланца куонамского горизонта. Куонамская формация битуминоз-

ных отложений кремнисто-карбонатно-глинистого и глинисто-карбонатного составов расположена в бассейнах рек Оленек и Юдома (Якутия) [5]. Битуминологический анализ этих отложений показал, что этот горизонт кембрийского возраста является в целом битумоматеринским с высоким потенциалом.

Кероген из сланца получен последовательным выделением хлороформенного, спиртобензолного и “связанного” (после кислотной обработки) битумоидов. Для исследования углеводородных компонентов сланцев определен групповой состав хлороформенного битумоида (так называемый битумоид А). Выход битумоида А составил 0.6 % от массы навески. Элементный состав керогена представлен следующими основными элементами, массовая доля, %: С 72.29, Н 7.61, О 11.41, S 7.02, N 1.67. Атомное отношение Н/С составляет 1.26, О/С – 0.12. По совокупности атомных отношений водорода и кислорода к углероду по Ван Кривелену кероген отнесен к типу II [6].

Влияние неорганической составляющей осадочных пород на образование жидких продуктов при термолизе сапропелевого ОВ изучалось на примерах монтмориллонита ( $\text{Na}_{0.7}\text{Al}_{3.3}\text{Mg}_{0.7}\text{Si}_2\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) и кварца ( $\text{SiO}_2$ ). Выбранные минера-

лы являются одними из основных компонентов, входящих в состав нефтемещающих пород, и, следовательно, в значительной степени изменяют нефтематеринское вещество. Монтмориллонит – представитель глинистых пород, которые в условиях нефтяной залежи играют роль нефтеупорных покрышек. Карбонатные и песчаные породы, состоящие в основном из кальцита и кварца соответственно, служат коллекторами микронифти.

Термолиз керогена проводили в изотермическом и неизотермическом режимах: в автоклаве и в реакторе проточного типа соответственно. Органическое вещество и минералы перед экспериментами измельчали до крупности 0.063–0.2 мм и сушили при  $T = 105^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Соотношение масс кероген : минерал составляло 1 : 1.

Термическое растворение образцов в стационарном режиме осуществляли в герметичной бомбе из нержавеющей стали, в среде бензола. Коэффициент заполнения бензолом составлял 0.5. Выбор в качестве растворителя бензола основан на предположении, что в среде жирного растворителя процессы нефтеобразования и созревания ОВ отражаются более адекватно. Бомбу помещали в печь-термостат и выдерживали в течение 4 ч при температурах 270, 320 и 370 °С. Образовавшийся пиролизат отделяли от твердого остатка фильтрацией и промывкой горячим бензолом.

Термолиз образцов в проточном режиме осуществляли на установке, описанной в [7]. Образец ОВ в реакторе нагревали от комнатной температуры до 500 °С со скоростью нагрева 2.5 °С/мин, давление в системе составляло 150 атм, расход бензола – 6–7 см<sup>3</sup>/мин. Отбор жидких продуктов термолиза производили при температурах от 200 °С до 500 °С с шагом, равным 25 °С. Жидкие продукты каждого образца объединены в три фракции (200–325, 325–450 и 450–500 °С) по характерным участкам кривой образования пиролизата. Газообразные продукты, образующиеся при термическом разложении керогена, не исследовались.

Полученные фракции разделены по растворимости на псевдокомпоненты керогена – преасфальтены (смесь карбенов и карбоидов), асфальтены, смолы и масла. Нерастворимые при нормальных условиях в бензоле преас-

ТАБЛИЦА 1

Конверсия керогена в жидкие продукты при термолизе, % (по массе)

Образец	Режим			
	Стационарный		Проточный	
	при температуре, °С			
	270	320	370	200–500
Кероген	4.54	14.2	25.9	51.4
Кероген + кальцит	5.40	13.8	25.6	51.7
Кероген + монтмориллонит	6.03	17.4	33.3	60.4
Кероген + кварц	5.47	18.1	38.2	61.7

фальтены отделены фильтрованием пиролизата на бумажных фильтрах. Асфальтены выделены холодным методом Гольде путем осаждения в избытке гексана. Растворимую в гексане часть жидкого продукта (мальтены) разделяли на смолы и группы углеводородов (УВ) (насыщенные, ароматические). Разделение проводилось методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия. Элюенты – гексан, смесь гексана с бензолом в соотношении 3 : 1, смолы – последовательно вымывались смесью спирта с бензолом (1 : 1). Полученные элюаты объединялись по группам на основании значений  $R_f$ , полученных методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol, с люминофором UV 254 нм и данных УФ-спектров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термолиз ОВ при температуре 270 °С в стационарном режиме приводит к незначительной генерации керогеном жидких продуктов – не более 6 мас. % (табл. 1). Очевидно, это связано с довольно мягкими условиями термолиза, при которых разрушение керогеновой матрицы протекает в малой степени. Присутствие минералов лишь незначительно увеличивает образование жидких продуктов при данной температуре. Повышение температуры до 320 °С увеличивает конверсию керогена в жидкие продукты в 3 раза, а до 370 °С – более чем в 6 раз. Наибольший выход жидких продуктов наблюдается в присутствии кварца и монтмориллонита. Высокая конверсия ОВ в жидкие продукты в присутствии кварца, по-видимому, связана с тем, что в

ряду выбранных минералов кварц обладает наименьшей теплоемкостью (0.80 кДж/(кг · К)). В случае кальцита и монтмориллонита эта величина составляет 0.88 и 0.92 кДж/(кг · К) соответственно [8].

Очевидно, низкая теплоемкость и химически инертная природа кварца, распределенного в объеме ОБ, обуславливают более быстрое и равномерное прогревание системы, что приводит к ранней генерации жидких продуктов. Кварц, образуя локальные точки разогрева, способствует дополнительному растворению керогена в уже образовавшейся микро нефти. В случае глинистого материала сказывается каталитическое влияние на термодеструкцию керогена. Известно, что природные алюмосиликаты своими отрицательно заряженными центрами и силами Ван-дер-Ваальса активно адсорбируют органические карбокатионы своей поверхностью, на которой могут протекать реакции диспропорционирования водорода, гидрирования, изомеризации. Это также приводит к увеличению выхода жидкой части пиролизата [9].

Повышенное (более 60 %) образование пиролизата в присутствии глинистого и песчаного компонентов осадочных пород наблюдается и в проточном режиме.

Следует отметить, что степень генерации нефтеподобных веществ исходным керогеном и керогеном в смеси с кальцитом, как в стационарном, так и в проточном режимах, практически одинакова. Очевидно, при термолитизе ОБ в среде бензола присутствие карбонатных пород практически не влияет на увеличение выхода пиролизата.

Основная часть ОБ переходит в жидкую фазу в области температур 325–450 °С, мас-

совая доля ожиженного керогена в этом диапазоне составляет 67.6–81.7 % (табл. 2). Эта область разложения керогена наиболее интересна для изучения процессов нефтеобразования, поскольку именно в этом температурном интервале происходит генерация основной доли жидких продуктов (так называемое нефтяное окно). По данным термогравиметрического анализа данного керогена, максимальная температура разложения составляет 440 °С, коэффициент потери массы образца  $K_{\text{П}}$  равен 47 %. Однако нами экспериментально установлено, что при термолитизе в проточном режиме в среде бензола происходит сдвиг (на 40–50 °С) максимума разложения ОБ в низкотемпературную область [10].

Низкие значения конверсии керогена в остальных температурных интервалах объясняются отсутствием ярко выраженных деструктивных процессов керогеновой матрицы. Вероятно, в низкотемпературной области протекают процессы десорбции компонентов, образованных в процессе формирования биополимера – керогена. В условиях проточного термолитиза бензол находится в суперкритическом состоянии, что способствует дополнительному выделению нативного битумоида из керогена. Незначительный выход жидких продуктов в высокотемпературной области обусловлен истощением генерационного потенциала объекта исследования, иными словами, основная часть лабильного ОБ уже превратилась в жидкие продукты, и дальнейшее повышение температуры приводит лишь к образованию газа и кокса.

Для геохимических исследований наиболее интересны вопросы влияния минеральных составляющих осадочных пород на генерацию керогеном определенных групп нефтеподобных компонентов. Из данных табл. 3 видно, что групповой состав продуктов термолитиза керогена отличается от продуктов термолитиза керогена в смеси с минералами.

Групповой состав пиролизатов, полученных при термолитизе, показал, что кероген генерирует преимущественно высокомолекулярные соединения (асфальтены и смолы). Также отмечено, что при уменьшении содержания асфальтенов увеличивается содержание смол и низкомолекулярных УВ.

ТАБЛИЦА 2

Степень конверсии керогена в жидкие продукты при термолитизе в проточном режиме, % (по массе)

Образец	Фракция, °С		
	200–325	325–450	450–500
Кероген	7.2/14.1	49.2/81.7	51.4/4.2
Кероген + кальцит	1.1/2.2	42.6/80.3	51.7/17.5
Кероген + монтмориллонит	4.7/7.8	47.0/70.0	60.4/22.2
Кероген + кварц	10.0/16.2	51.7/67.6	61.7/16.2

\*Первое значение – кумулятивная конверсия, второе – выход жидких продуктов.

ТАБЛИЦА 3

Групповой состав жидких продуктов, полученных из керогена при различных температурах термолитза, массовая доля, %

Образец	Парафино- нафтовые УВ	Ароматические УВ			Смолы	Асфальтены	Преасфальтены
		моно-	би-	поли-			
Битумоид А	25.3	9.4	7.8	4.2	38.5	14.8	–
$T = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$							
Кероген	11.5	4.5	13.5	9.8	36.0	25.0	–
Кероген + кальцит	10.5	4.8	7.7	3.8	40.4	32.8	–
Кероген + монтмориллонит	6.4	2.6	9.7	1.7	18.7	60.7	–
Кероген + кварц	18.7	12.4	5.2	22.6	28.4	12.7	–
$T = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$							
Кероген	7.7	3.5	13.0	10.4	33.1	32.3	–
Кероген + кальцит	8.3	3.8	7.3	3.8	37.5	39.3	–
Кероген + монтмориллонит	9.5	3.0	8.3	3.0	29.9	46.3	–
Кероген + кварц	5.4	21.3	8.2	18.1	13.2	33.7	–
$T = 370\text{ }^{\circ}\text{C}$							
Кероген	4.6	3.8	11.1	11.7	31.3	37.6	–
Кероген + кальцит	6.8	3.4	6.1	3.6	32.7	47.4	–
Кероген + монтмориллонит	11.1	3.6	7.2	3.8	40.5	34.0	–
Кероген + кварц	1.1	5.8	27.3	4.9	36.6	24.3	–
$T = 200\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$							
Кероген	10.6	7.6	8.9	12.4	25.6	19.5	15.5
Кероген + кальцит	2.0	4.0	1.5	13.2	46.9	16.6	15.9
Кероген + монтмориллонит	2.0	34.6	17.1	5.7	20.9	13.0	6.7
Кероген + кварц	10.0	16.8	10.9	15.0	17.8	19.8	9.6

При термодеструкции керогена в стационарных режимах наибольшей генерации смол и асфальтенов способствуют кальцит и монтмориллонит – более 40 и 60 % (по массе) соответственно. Наиболее интенсивно УВ образуются в случае исходного керогена и смеси кероген – кварц. Содержание ароматических УВ в пиролизатах во всех случаях, за исключением кварца, практически не зависит от температуры.

Данные суммарного содержания групповых компонентов, полученных при термолитзе в проточном режиме, свидетельствуют о повышенной генерации керогеном высокомолекулярных фрагментов ОВ: асфальтенов, смол, полиароматических УВ (табл. 4). Как отмечалось выше, в температурном интервале 325–450 °С происходит максимальная термодеструкция матрицы керогена. Во всех случаях содержание групповых компонентов воз-

растает в несколько раз, особенно заметен прирост высокомолекулярных структурных блоков керогена – асфальтенов и преасфальтенов. Высокое содержание этих соединений указывает на преимущества высокотемпературной проточной установки перед другими методами термолитза ОВ, поскольку позволяет получать соединения без существенного их вторичного превращения. Сравнивая характер распределения компонентов по фракциям, можно отметить следующие закономерности. В процессе термолитза керогена исходного и смеси кероген – кварц при повышении температуры содержание низкомолекулярных УВ возрастает, в присутствии же кальцита содержание ароматических соединений падает.

Отмечается высокое содержание моно- и биароматических УВ в присутствии монтмориллонита, особенно во фракции 325–450 °С.

ТАБЛИЦА 4

Влияние минералов на групповой состав жидких продуктов керогена, полученных при его термоллизе с различными минералами в проточном режиме, массовая доля, %

Температура, °С	Парафино- нафтяные УВ	Ароматические УВ			Смолы	Асфальтены	Преасфальтены
		моно-	би-	поли-			
<i>Без минералов</i>							
200–325	10.0	5.4	66	17.3	26.3	21.0	13.4
325–450	9.5	7.6	9.5	12.9	24.7	27.9	7.9
450–500	12.4	9.7	10.5	6.9	25.7	9.7	25.1
<i>С кальцитом</i>							
200–325	2.0	5.1	2.0	12.7	35.6	12.5	30.1
325–450	0.8	4.4	1.4	24.6	36.0	23.8	9.0
450–500	3.1	2.5	1.1	2.2	69.1	13.4	8.5
<i>С монтмориллонитом</i>							
200–325	2.9	23.3	11.5	8.1	31.4	12.7	10.1
325–450	1.8	41.1	21.2	3.5	9.1	19.1	4.2
450–500	1.3	39.5	18.6	5.5	22.1	7.2	5.8
<i>С кварцем</i>							
200–325	6.5	9.3	6.5	28.5	18.3	19.1	11.8
325–450	8.3	10.4	9.2	9.8	25.2	27.5	9.6
450–500	15.3	30.8	17.1	6.6	9.9	12.9	7.4

В этом температурном интервале под влиянием кальцита также происходит интенсивное образование полиароматических УВ. В остальных случаях содержание этих соединений уменьшается при дальнейшем нагревании образцов. Генерация керогеном смол и асфальтенов при повышении температуры снижается почти во всех образцах, однако в случае с кальцитом во фракции 450–500 °С содержание смол увеличивается в 2 раза по сравнению с другими фракциями. В пиролизате исходного керогена доля смол остается почти неизменной во всех температурных интервалах, что свидетельствует о постоянной скорости генерации этих компонентов. Следует обратить внимание на сходство характера распределения УВ и смол между керогеном без минералов и в присутствии кварца во всех температурных интервалах, а также на образование сопоставимых количеств высокомолекулярных компонентов в основной фракции (325–450 °С). Последнее обусловлено, прежде всего, физическими характеристиками кварца (например, низкой теплопроводностью) при образовании жидких продуктов из керогена.

Преасфальтены – термически нестабильные соединения, которые не удалось обнаружить в пиролизатах стационарного режима. Очевидно, при проведении термоллиза ОБ в автоклаве длительное нахождение этих соединений в реакционной зоне приводит к их полной деструкции. В проточном режиме термодеструкции керогена образование преасфальтенов интенсивно протекает при температурах до 325 °С, затем с повышением температуры в присутствии минералов их содержание снижается, а в случае, когда минеральная составляющая отсутствует, содержание преасфальтенов возрастает в несколько раз.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При термоллизе керогена II типа в бензоле в присутствии кварца и монтмориллонита образуется наибольшее количество жидких нефтеподобных продуктов.

Групповой состав пиролизатов различается: при термоллизе керогена в проточном режиме без минералов и в смеси с кальцитом образуются преимущественно высокомолеку-

лярные продукты, а содержание низкомолекулярных соединений, особенно ароматических, возрастает под влиянием монтмориллонита и кварца. Высокое содержание смол и асфальтенов отмечается в присутствии кальцита и монтмориллонита в пиролизатах, полученных в стационарном режиме термолиза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 J. Espitalie, S. Makadi, J. Trichet, *J. Org. Geochem.*, 6 (1984) 365.
- 2 Дж. Хант, *Геохимия нефти и газа*, Химия, Москва, 1982.
- 3 В. В. Высоцкая, К. Э. Уров, *Горючие сланцы*, 2 (1987) 170.
- 4 T. I. Eglinton, S. J. Rowland, C. D. Curtis, A. G. Douglas, *J. Org. Geochem.*, 10 (1986) 1041.
- 5 В. Е. Савицкий, А. Е. Конторович, В. М. Евтушенко, *Кембрий Сибирской платформы*, Недра, Москва, 1972.
- 6 Б. Т. Тиссо, Д. Вельте, *Образование и распространение нефти*, Мир, Москва, 1981.
- 7 Ю. В. Коржов, А. К. Головки, Ю. Ф. Патраков, *Геохимия*, 7 (1995) 1030.
- 8 А. К. Романков, *Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии*, Высш. шк., Москва, 1986.
- 9 Т. Т. Клубова, *Глинистые минералы и их роль в генезисе, миграции и аккумуляции нефти*, Недра, Москва, 1973.
- 10 В. В. Савельев, В сб.: *Материалы Всерос. конф. "Генезис нефти и газа"*, ГЕОС, Москва, 2003, с. 280.