

СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ СУХОГО ПИРОЛИЗА КЕРОГЕНА ДОМАНИКОВОГО СЛАНЦА ПОСЛЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

© 2023 г. Д. А. Бушнев^{1,*}, Н. С. Бурдельная¹, А. А. Ильченко¹, Я. Д. Сенникова^{1,2}

¹ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982 Россия

² Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, Сыктывкар, 167001 Россия

*E-mail: boushnev@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 4 августа 2023 г.

После доработки 18 сентября 2023 г.

Принята к публикации 7 ноября 2023 г.

Методом пиролитической газовой хроматографии исследован состав углеводородных газов, образующихся в результате 800°C-ного пиролиза остаточного керогена доманикового сланца, предварительно подвергнутого гидротермальному воздействию при температурах 250–375°C. Гидротермальное воздействие на сланец затрагивает структуры керогена, ответственные за образование при 800°C-ном пиролизе газов состава C₂₊, начиная с температуры в автоклаве 300–325°C. Рост температуры гидротермального воздействия на сланец ведет к монотонному нарастанию отношения C₁/C₂₊ в продуктах 800°C-ного пиролиза остаточного керогена. Выход метана при пиролизе не коррелирует с содержанием алкильных структур, определенном в керогене по данным ИК-спектроскопии, а выход газов C₂₊ линейно зависит от содержания алкильных структур.

Ключевые слова: кероген, пиролиз керогена, углеводородные газы, доманиковый сланец, гидротермальное воздействие, катагенез

DOI: 10.31857/S0028242123050052, **EDN:** RZNDDU

Высокотемпературный пиролиз керогена приводит к образованию жидких и газообразных углеводородов (УВ). Естественно, что качественный состав углеводородных газов, образующихся при пиролизе, будет зависеть от термической зрелости ископаемого органического вещества (ОВ) и его типа. Также, химический состав газа, генерируемого нефте-газоматеринскими породами в ходе созревания в лабораторных или природных условиях, зависит от типа содержащегося в них керогена и зрелости нефтематеринских пород [1–3]. То, что гидротермальный эксперимент имитирует природный катагенез, широко используется в геохимической практике [4–13]. Ранее нами были выявлены элементы сходства и различия в изменении химической структуры доманикового керогена при автоклавировании и естественном катагенезе [14]. Изучались изменения в составе УВ-биомаркеров,

происходящие при гидротермальном воздействии [10, 11], изменения в ЯМР-спектрах керогена [14, 15].

Цель настоящей работы – исследование состава углеводородных газов продуктов высокотемпературного пиролиза доманикового керогена с искусственно повышенной термической зрелостью, установление основных закономерностей изменения состава образующихся при пиролизе газов с ростом катагенеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидротермальный эксперимент

Для эксперимента был взят образец доманикового сланца, отобранного из обнажения по р. Чуть Ухтинского района (Республика Коми). Дебитуминизированную породу в виде кусочков (примерно

2 × 2 × 0.5 см) загружали в автоклав объемом 740 мл, доливали воду, а свободный объем многократно (×4) заполняли аргоном под давлением 10 атм с последующим стравливанием для удаления кислорода воздуха. Затем автоклав нагревали до заданной температуры и выдерживали 24 ч. Эксперименты проводили при температурах от 250 до 375°C с шагом 25°C. После охлаждения автоклав вскрывали, породу извлекали и высушивали при 60°C в сушильном шкафу. Далее из измельченной (до 0.25 мм) дебитуминизированной породы выделяли кероген.

Выделение керогена. Кероген из растертой дебитуминизированной породы выделяли методом кислотной деминерализации. Для этого применяли последовательную обработку соляной и плавиковой кислотами. Полученный кероген экстрагировали хлороформом и высушивали до полного удаления растворителя.

Пиролитическая газовая хроматография керогена. Для анализа газообразных УВ, входящих в состав продуктов разложения керогена, применяли хроматограф Кристалл-2000М, оснащенный специализированной пиролитической системой ввода проб, изготовленной в ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Пиролиз проводили при температуре 800°C. Пробу размещали в контейнере для элементного анализа и прикрывали кварцевой ватой. Затем контейнер с пробой помещали в кварцевый реактор. Навеска керогена составляла 0.240–0.300 мг. После разогрева кварцевого реактора до заданной температуры и выдержки 10 с нагрев прекращали и газообразные продукты пиролиза переносили потоком газа носителя в хроматографическую колонку.

Для разделения УВ-газов применяли насадочную колонку с сорбентом «Поропак-Q» размером 3 м × 3 мм. Количественный анализ выполняли методом внешнего стандарта, в качестве которого использовали проверочную газовую смесь ГСО-ПГС 1 класса. Для ввода стандартной газовой смеси применяли кран дозатор с петлей фиксированного объема.

ИК-спектроскопия керогена. ИК-спектры записывали на приборе Инфралюм ФТ-02 с использованием таблетирования растертого керогена с KBr. 2.5 мг образца смешивали с 800 мг KBr. Запись

спектров вели с шагом 4 см⁻¹ в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹. Таблетирование и запись спектра выполняли дважды, результаты расчетов усредняли.

Элементный анализ. Определение содержания элементов С, Н, N, S выполнено в ИХ Коми НЦ УрО РАН с использованием элементного анализатора «vario MICRO Cube»; оператор И.М. Кузиванов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Доманиковский сланец, выбранный для гидротермального эксперимента, как указывалось выше, был неоднократно нами изучен с применением различных методов исследования [10, 11, 14, 15]. Поскольку целью данного исследования явилось выяснение того, как термическая зрелость или катагенез керогена влияет на образование газов при его пиролизе, нами была осуществлена серия экспериментов по искусственному повышению термической зрелости ОВ сланца. Для этого были выполнены гидротермальные опыты при 250, 275, 300, 325, 350 и 375°C. Опыт при температуре 375°C выполняли в условиях перегретого пара, а при температурах 250–350°C кусочки сланца были погружены в воду (при соответствующем давлении). Опыт при 375°C осуществляли в перегретом паре плотностью 0.08 г/см³, а не в сверхкритическом флюиде с целью не допустить превышения предельного рабочего давления автоклава.

Среди газообразных УВ – компонентов пиролизата – идентифицированы: метан, этилен, этан, неразделенная смесь пропилена и пропана, *n*- и *изо*-бутан, бутены-2, *n*- и *изо*-пентан (рис. 1). Из рис. 1 следует, что обработка породы в автоклаве привела к таким изменениям в структуре керогена, что образующиеся при пиролизе этого керогена газы закономерно изменяют свой состав. Снижение концентраций гомологов метана и их непредельных аналогов при увеличении температуры автоклавирования доманикового сланца очевидно. На рис. 2а представлена зависимость отношения выхода метана к выходу суммы других УВ-газов при сухом пиролизе. Отношение выхода метана к углеводородам C₂–C₅ при пиролизе керогена возрастает с увеличением температуры гидротермального воздействия на доманиковский сланец. Наиболее резкие изменения характерны для керогена,

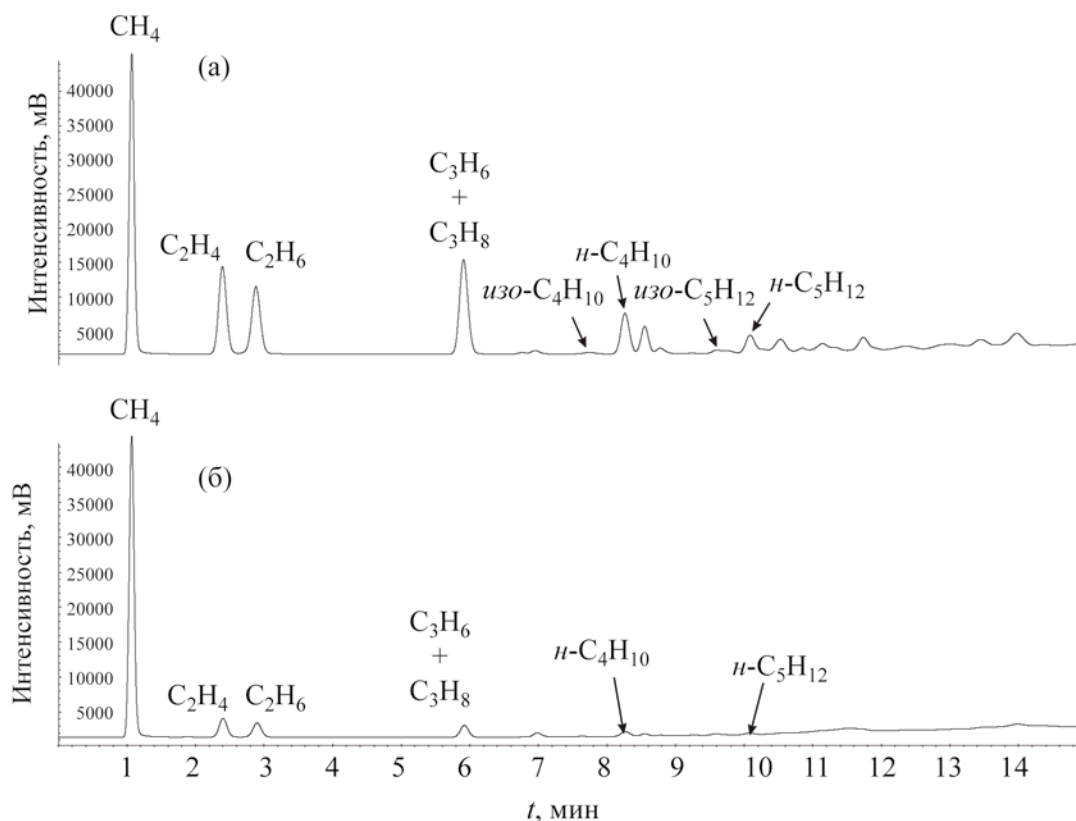


Рис. 1. Хроматограммы: а – продуктов пиролиза (при 800°C) керогена из исходного – термически необработанного доманикового сланца; б – керогена, выделенного из породы после гидротермального эксперимента при 375°C.

подвергнувшегося гидротермальному воздействию при 325, 350 и 375°C.

Анализ отношений выходов газов C_2/C_3-C_5 и C_3/C_4-C_5 (рис. 2б, 2в) показывает, что в отличие от выхода метана некоторое нарастание концентраций сумм этан + этилен, пропан + пропилен по отношению к выходу более тяжелых УВ наблюдается только для керогена, подвергнувшегося в составе породы действию температуры 375°C при гидротермальном эксперименте. Так как сухой пиролиз керогена проводился при одинаковой температуре, то изменения в составе продуктов пиролиза связаны только с отличиями в структуре керогена. Наблюдаемые на опыте возрастания концентраций легких углеводородных газов по отношению к концентрациям газов с более высокой молекулярной массой свидетельствуют об укорочении средней длины углеводородной цепи в керогене при повышении температуры водного пиролиза.

Отношение этилен/этан в продуктах пиролиза керогена при 800°C не зависит от температуры гидротермального воздействия на доманиковый сланец в автоклаве (рис. 2г). Отношение этих УВ в продуктах пиролиза керогена определяется только механизмом пиролиза, а близость этого отношения к единице свидетельствует о радикально-цепном механизме разрушения алкильных фрагментов [16].

Поскольку нами выполнены количественные измерения выходов углеводородных газов при пиролизе керогена, есть возможность сопоставить массовый выход отдельных компонентов пиролизата с температурой гидротермального воздействия на горючий сланец в автоклаве. Проанализируем полученные таким образом зависимости (рис. 3).

Выход метана при 800°C-ном пиролизе керогена нарастает с увеличением температуры гидротермального эксперимента до 350°C с последующим небольшим снижением в опыте, проведенном при

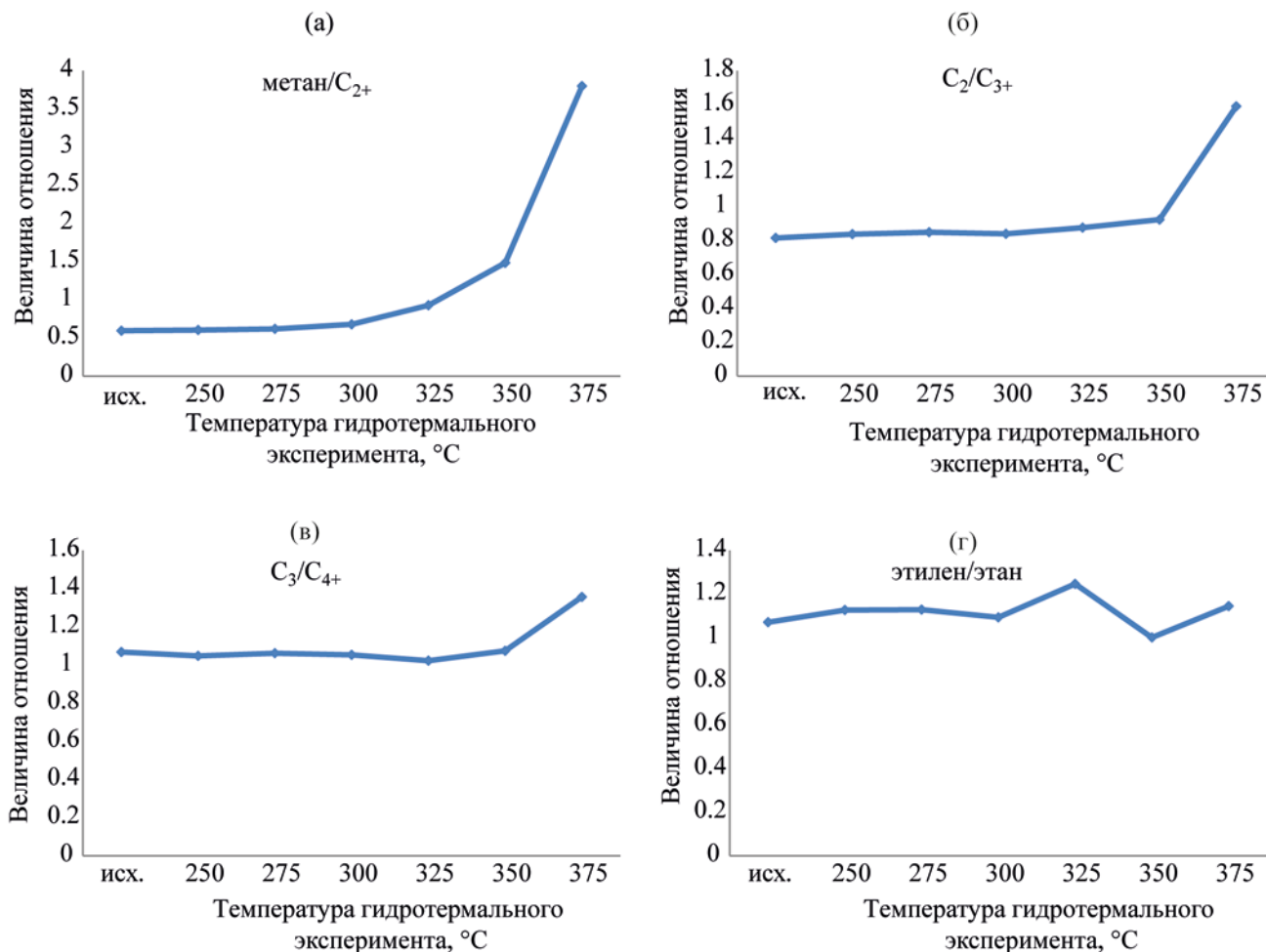


Рис. 2. Зависимость между отношениями углеводородных газов в составе пиролизата керогена доманикового сланца и температурой гидротермального воздействия на горючий сланец в автоклаве: а – C₂₊ – сумма углеводородных газов тяжелее метана; б – C₃₊ – сумма углеводородных газов тяжелее этана; в – C₄₊ – сумма углеводородных газов тяжелее пропана; г – отношение выхода этилена к этану.

375°C (рис. 3а). Для этана и этилена, пропана и пропилена, *n*-бутана и *n*-пентана (рис. 3б–3г) наблюдается понижение выхода этих УВ при пиролизе керогена, выделенного из доманикового сланца, подвергнутого гидротермальному воздействию при 325, 350 и 375°C. Воздействие на доманиковый сланец в автоклаве при 250, 275 и 300°C принципиально не влияет на образование гомологов метана при сухом пиролизе остаточного керогена.

Ранее проведенные исследования керогена, выделенного из доманикового сланца, подвергнутого гидротермальному воздействию в интервале температур 250–350°C, выполненные методом спек-

троскопии ¹³C ЯМР в твердом теле, показали [14], что рост температуры ведет к нарастанию концентрации метильных групп, связанных с ароматическим углеродом.

Источником газов – продуктов пиролиза – являются углеводородные фрагменты керогена. Оценку их содержания в керогене проводили с помощью метода ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR). Оценка содержания алифатических фрагментов этим методом основывается на поглощении в характеристических для алкильных фрагментов областях колебаний С–Н-связей. Это область валентных колебаний 2800–3000 см⁻¹

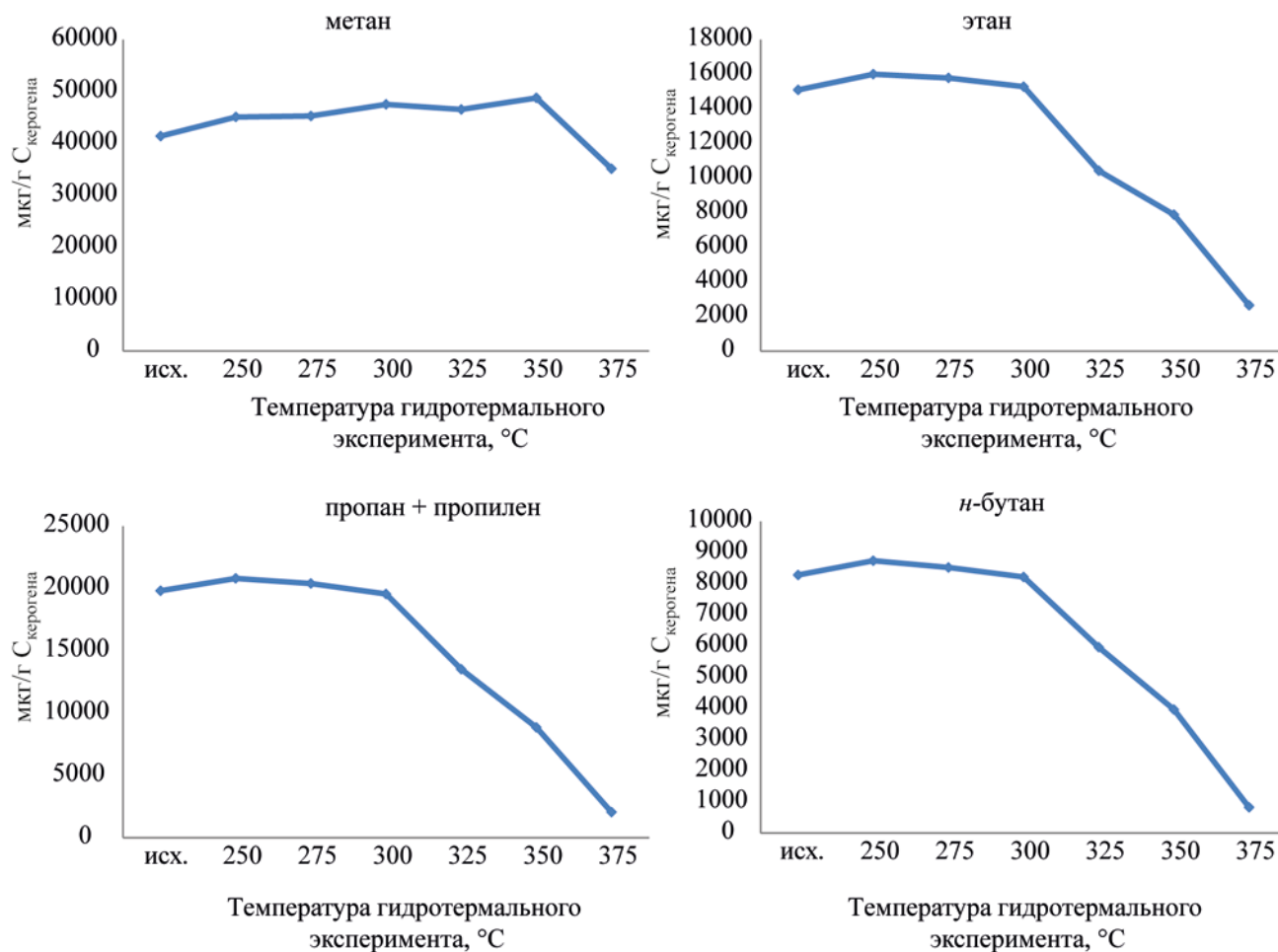


Рис. 3. Зависимости выходов углеводородных газов сухого пиролиза керогена при 800°C от температуры гидротермального эксперимента с доманиковым сланцем.

–CH₃– и –CH₂– групп и область деформационных колебаний при 1370 и 1460 см^{–1} (рис. 4).

Для всех углеводородных газов состава C₂–C₅ наблюдается четкая корреляция между поглощением ИК-излучения в соответствующей области спектра (рис. 5б–5г) и выходом исследуемых газов при сухом пиролизе (800°C).

Ситуация с образованием метана при пиролизе при 800°C несколько сложнее. Корреляция между выходом метана при 800°C и поглощением в ИК-областях соответствующих C–H-связям алкильных групп отсутствует (рис. 5а), что приводит к выводу об образовании метана при высокотемпературном пиролизе остаточного керогена не только за счет разрушения алифатических фрагментов [17–19]. Известно, что многоэтапное образование

метана при термодеструкции угля связано с гетерогенной структурой органической массы угля [18, 20, 21]. Выделяют четыре основные стадии образования метана: 1) разрушение метокси-групп; 2) деструкция алкильных цепей; 3) отрыв метильных заместителей, связанных с ароматическими кольцами; 4) вторичный крекинг и разрушение ароматических структур [18]. По данным работы [19] в интервале температур 400–700°C происходит β-разрыв C–C-связей в алкильных цепях, связанных с ароматическим ядром, и отщепление метильной группы: до 600°C имеет место отрыв метила, связанного с ароматическим углеродом, выше 600°C – вторичный крекинг алкильных структур, связанных с ароматическими циклами.

Таким образом, генерация метана при сухом пи-

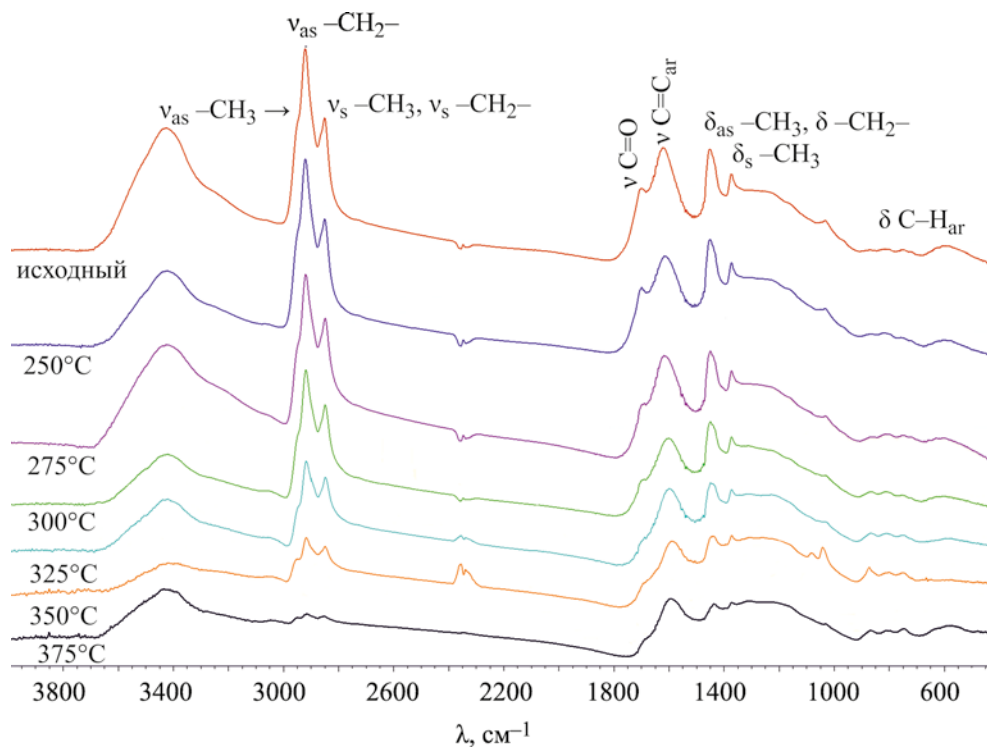


Рис. 4. ИК-спектры керогена: исходного и обработанного в автоклаве при различных температурах.

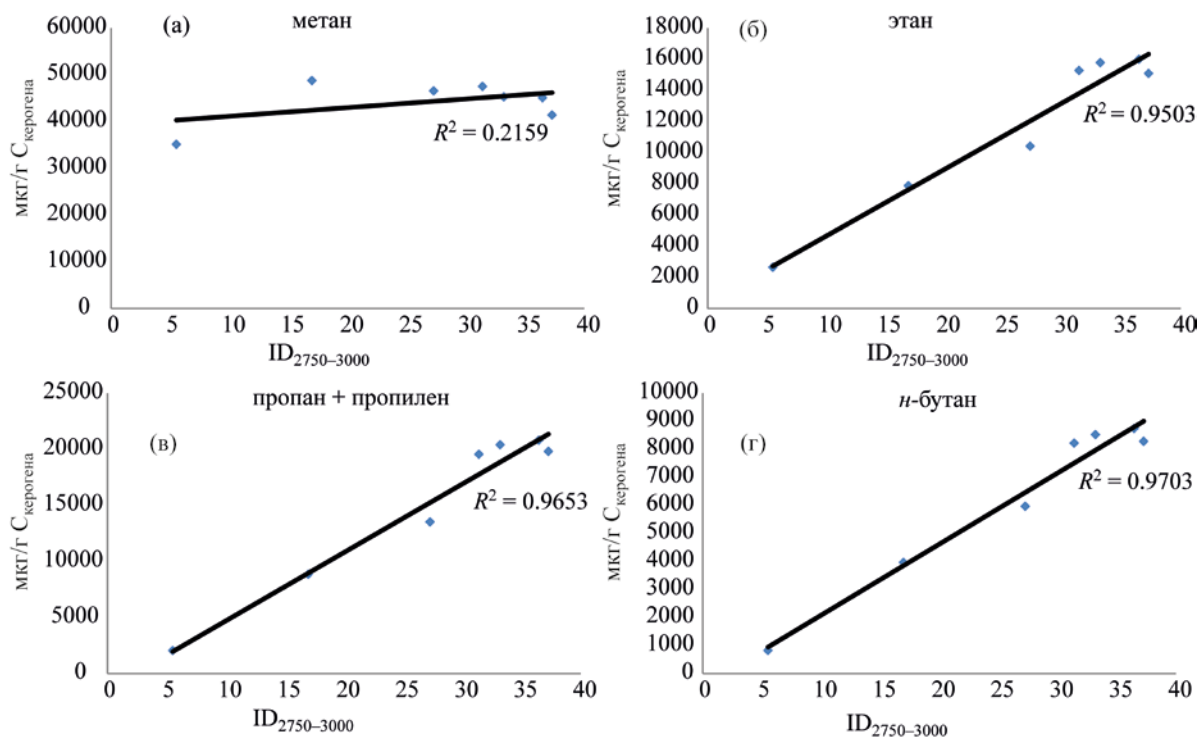


Рис. 5. Зависимости выходов углеводородных газов сухого пиролиза керогена при 800°C от интегральной оптической плотности в области поглощения валентных колебаний C–H связей –CH₃- и –CH₂-групп керогена по данным FTIR.

ролизе при 800°C может быть связана с любой углеводородной структурой, содержащейся в керогене. Например, при участии водорода, непосредственно связанного с углеродом ароматических циклов, а его содержание, по данным ИК-спектроскопии, не снижается, а, напротив, растет как при естественном, так и при искусственном катагенезе. Кажущаяся первоначально парадоксальной зависимость выхода метана от зрелости керогена, а именно его увеличение, может объясняться остаточным накоплением относительно термически устойчивых структур, дающих при жестком пиролизе метан, а не другие углеводороды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пиролиз керогена при 800°C с последующим анализом образовавшихся углеводородных газов состава C₁–C₅ проведен для образцов керогена, который был выделен из доманикового сланца, подвергнутого гидротермальному воздействию в автоклаве при температурах 250–375°C. Установлено, что гидротермальная обработка существенно влияет на состав химических структур керогена, преобразующихся при сухом пиролизе в углеводородные газы. Выявлено значительное отличие в «поведении» метана и более тяжелых УВ. При сухом пиролизе выходы УВ состава C₂–C₅ падают после обработки породы при температуре в автоклаве 325°C и выше. Выход метана при сухом пиролизе несколько снижается только для керогена, выделенного из сланца, обработанного в автоклаве при 375°C. При этом отношение газов C₁/C₂₊ сухого пиролиза керогена нарастает монотонно при увеличении температуры гидротермального воздействия на доманиковый сланец. Выход суммы углеводородных газов состава C₂–C₅ линейно коррелирует с поглощением в областях ИК-спектра, соответствующих валентным и деформационным колебаниям –CH₃- и –CH₂-групп. Образование метана при пиролизе при 800°C не связано исключительно с трансформацией данных алкильных фрагментов керогена. При 800°C-ном пиролизе метан может образовываться и из ароматических водородсодержащих структур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФНФ (проект № 23-27-00139, «Изучение образования газообразных углеводородов керогеном до-

маника при моделировании его термического преобразования в гидротермальном эксперименте и сухом пиролизе»).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бурдельная Надежда Степановна, д.г.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0597-3170>

Бушнев Дмитрий Алексеевич, д.г.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3860-944X>

Ильченко Александра Анатольевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1379-9686>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galimov E.M. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks // Chem. Geol. 1988. V. 71. № 1–3. P. 77–95. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90107-6](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90107-6) [Галимов Э.М. Источники и механизмы образования углеводородных газов в осадочных породах // Геохимия. 1989. № 2. С. 163–180].
2. Behar F., Vandenbroucke M., Teerman S.C., Hatcher P.G., Leblond C., Lerat O. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen // Chem. Geol. 1995. V. 126. № 3–4. P. 247–260. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00121-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00121-2)
3. İnan S. Gaseous hydrocarbons generated during pyrolysis of petroleum source rocks using unconventional grain-size: implications for natural gas composition // Org. Geochem. 2000. V. 31. № 12. P. 1409–1418. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00070-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00070-X)
4. Lewan M.D. Laboratory simulation of petroleum formation – hydrous pyrolysis // In: Organic Geochemistry. Engler M.H., Macko S.A. Eds. New York: Plenum 1993. P. 419–442.
5. Stalker L., Larter S.R., Farrimond P. Biomarker binding into kerogen: evidence from hydrous pyrolysis using heavy water (D₂O) // Org. Geochem. 1998. V. 28. № 3–4. P. 239–253. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00103-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00103-4)
6. Koopmans M.P., Carson F.C., Sinninghe Damsté J.S., Lewan M.D. Biomarker generation from type II-S kerogens in claystone and limestone during hydrous and anhydrous pyrolysis // Org. Geochem. 1998. V. 29. № 5–7. P. 1395–1402. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00187-9](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00187-9)

7. Behar F., Roy S., Jarvie D. Artificial maturation of a type I kerogen in closed system: mass balance and kinetic modeling // *Org. Geochem.* 2010. V. 41. P. 1235–1247.
8. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шанина С.Н., Макарова Е.С. Генерация углеводородных и гетероатомных соединений высокосернистым горючим сланцем в процессе водного пиролиза // *Нефтехимия.* 2004. Т. 44. № 6. С. 1–13 [*Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Shanina S.N., Makarova E.S.* Generation of hydrocarbons and hetero compounds by sulfur-rich oil shale in hydrous pyrolysis // *Petrol. Chemistry.* 2004. V. 44. № 6. P. 416–425].
9. Меленевский В.Н., Конторович А.Э., Хуанг В.-Л., Ларичев А.И., Бульбак Т.А. Аквапиролиз органического вещества рифейского аргиллита // *Геохимия.* 2009. № 5. С. 504–512 [*Melenevsky V.N., Kontorovich A.E., Huang W.-L., Larichev A.I., Bul'bak T.A.* Hydrothermal pyrolysis of organic matter in Riphean mudstone // *Geochemistry Int.* 2009. V. 47. № 5. P. 476–484].
10. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика // *Нефтехимия.* 2013. Т. 53. № 3. С. 163–170. <https://doi.org/10.7868/S0028242113030027> [*Bushnev D.A., Burdel'naya N.S.* Modeling of oil generation by Domanik carbonaceous shale // *Petrol. Chemistry.* 2013. V. 53. № 3. P. 145–151. <https://doi.org/10.1134/S096554411303002X>].
11. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным // *Нефтехимия.* 2015. Т. 55. № 5. С. 375–382. <https://doi.org/10.7868/S0028242115050032> [*Bushnev D.A., Burdel'naya N.S.* Crude oils and organic matter of Late Devonian deposits of the Timan-Pechora Basin: comparison by molecular and isotopic data // *Petrol. Chemistry* 2015. V. 55. № 7. P. 522–529. <https://doi.org/10.1134/S0965544115070038>].
12. Kotarba M.J., Lewan M.D. Sources of natural gases in Middle Cambrian reservoirs in Polish and Lithuanian Baltic Basin as determined by stable isotopes and hydrous pyrolysis of lower palaeozoic source rocks // *Chem. Geol.* 2013. V. 345. P. 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.023>
13. Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А., Калмыков А.Г., Козлова Е.В. Экспериментальные исследования получения углеводородных флюидов из пород баженовской свиты при гидротермальном воздействии // *Вестник Московского университета.* 2015. Серия 4: Геология. № 4. С. 34–39 [*Bychkov A.Yu., Kalmykov G.A., Bugaev I.A., Kalmykov A.G., Kozlova E.V.* Experimental investigations of hydrocarbon fluid recovery from hydrothermally treated rocks of the bazhenov formation // *Mosk. Univ. Geol. Bull.* 2015. V. 70. № 4. P. 299–304].
14. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Мокеев М.В. Результаты ¹³С ЯМР- и ИК-спектроскопии керогена верхнедевонских доманикитов Тимано-Печорского бассейна // *Геохимия.* 2019. Т. 64. № 11. С. 1146–1157. <https://doi.org/10.31857/S0016-752564111146-1157> [*Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Mokeev M.V.* Results of ¹³C NMR- and FTIR-spectroscopy of kerogen from the upper devonian domanik of the Timan-Pechora Basin // *Geochemistry Int.* 2019. V. 57. № 11. P. 1173–1184. <https://doi.org/10.1134/S0016702919110028>].
15. Burdel'naya N., Bushnev D., Mokeev M., Dobrodumov A. Experimental study of kerogen maturation by solid state ¹³C NMR-spectroscopy // *Fuel.* 2014. V. 118. P. 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.003>
16. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаиш С.Е. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. 240 с.
17. Savage P.E. Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2000. V. 54. P. 109–126. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00084-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00084-4)
18. Liu J., Jiang X., Shen J., Zhang H. Pyrolysis of superfine pulverized coal. Part 1. Mechanisms of methane formation // *Energy Convers. Manag.* 2014. V. 87. P. 1027–1038. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.053>
19. Zhang L., Qi S., Takeda N., Kudo S., Hayashi J., Norinaga K. Characteristics of gas evolution profiles during coal pyrolysis and its relation with the variation of functional groups // *Int. J. Coal Sci. Technol.* 2018. V. 5. P. 452–463. <https://doi.org/10.1007/s40789-017-0175-0>
20. Hodek W., Kirschstein J., van Heek K.H. Reactions of oxygen containing structures in coal pyrolysis // *Fuel.* 1991. V. 70. P. 424–428. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(91\)90133-U](https://doi.org/10.1016/0016-2361(91)90133-U)
21. Holstein A., Basilakis R., Wójtowicz M.A., Serio M.A. Kinetics of methane and tar evolution during coal pyrolysis // *Proc. Combust. Inst.* 2005. V. 30. P. 2177–2185. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.231>