

<https://doi.org/10.3176/oil.1992.1.04>

УДК 665.451 + 535.212

*Т. М. РАСПУТИНА, Н. А. СТРАХОВА,
Э. А. МАЙЕР, Л. З. СУЛТАНОВА*

БИТУМИНОЗНЫЕ ПОРОДЫ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

*T. RASPUTINA, N. STARKOVA, A. MAYER,
L. SULTANOVA*

BITUMINOUS ROCKS AS A RAW MATERIAL IN THE PRODUCTION OF HYDROCARBON GASES

Известно, что мировые запасы твердых ископаемых топлив гораздо больше нефтяных ресурсов, а разработка их обходится дешевле, чем добыча нефти. Это обуславливает перспективность дальнейшего развития добычи твердых горючих ископаемых и их переработки в газ и искусственное (синтетическое) жидкое топливо. В этом плане — как источник углеводородного сырья — представляют интерес и кыры (скопления битуминозных пород) Западного Казахстана.

Одна из возможностей перерабатывать нефтебитуминозные породы в жидкие и газообразные продукты — термokatалитическое крекирование [1]. Установлено также, что интенсивное облучение ближним ультрафиолетовым и видимым излучением в присутствии сенсibilизатора парафиновых соединений вызывает их фотолиз на углеводородные газы [2].

В публикуемой статье описывается получение газообразных продуктов под действием названных видов излучения из битуминозных пород.

Кыры месторождения Тюбкараган Западного Казахстана облучали ртутно-кварцевой лампой ДРЛ-250 без введения внешних фотосенсibilизаторов. Характеристика киров: среднее содержание органической составляющей 10,6 %; ее физико-химические показатели: средняя молекулярная масса 630; плотность 0,914; содержание асфальтенов 2,3 %; $(H/C)_{ат}$ 1,74; элементный состав, %: С 83; Н 12; N + O 3,9; S 1,1. Минеральная часть представлена кремнеземом и оксидом алюминия, а также микропримесями минералов — лейкоксена, ильменита, турмалина, пирита и других — до 1 % (масс).

Опыты проводили на лабораторной установке в кварцевом реакторе, снабженном обратным холодильником, по которому сконденсировавшиеся продукты вновь подавались в реактор. Газообразные продукты собирались в газометре. Температура процесса 50...350 °С. Фотосенсibilизаторами служили ароматические и гетероароматические соединения, присутствующие в органической части. Фотолиз киров протекал в одну стадию с количественным выходом газов.

После 45 мин облучения 21,66 г киров в результате фотолиза получено 1430 мл газа и 19,76 г твердого остатка разложения. Компонентный состав газов фотолиза определяли на колонке с алюмогелем в качестве сорбента при следующих условиях: длина колонки 3 м, диаметр 3 мм, газ-носитель — гелий, расход газа-носителя при температуре 40 °С 30 мл/мин, температура термостата нарастала линейно от 40 до 200 °С со скоростью 7,5 °С/мин.

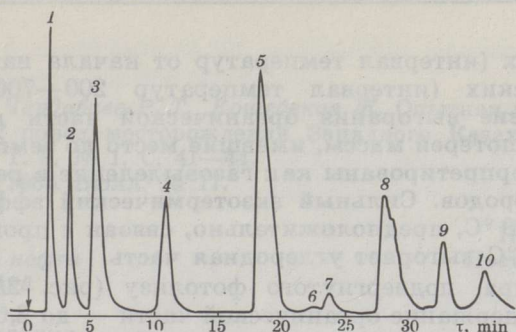


Рис. 1. Хроматограмма углеводородных газов фотолиза битуминозных пород: 1 — метан, 2 — этан, 3 — этилен, 4 — пропан, 5 — пропилен, 6 — изобутан, 7 — *n*-бутан, 8 — сумма бутиленов, 9 — дивинил, 10 — *n*-пентан

Fig. 1. Chromatogram of hydrocarbon gases obtained by bituminous rocks photolysis: 1 — methane; 2 — 2-ethene; 3 — ethylene; 4 — propane; 5 — propylene; 6 — isobutane; 7 — *n*-butane, 8 — total butylenes; 9 — divinyl; 10 — *n*-pentane

Состав газообразных продуктов фотолиза (рис. 1), % (масс.): метан 26,20; этан 9,49; этилен 32,02; пропан 2,70; пропилен 18,90; *n*-бутан — следы; бутилен 5,90; дивинил 2,74; пентан 2,02. Элементный состав битуминозных пород после облучения, %: С 1,04; Н 0,67; О 0,08. Среди газообразных продуктов преобладают этилен, метан и пропилен, суммарное содержание которых превышает 77 %.

Степень превращения органической части киров в процессе фотолиза определяли их термическим анализом до и после фотолиза на дериватографе Q-1000 венгерской фирмы «МОМ» (воздушная атмосфера, скорость нагрева 10 °С/мин) в конических платиновых тиглях. Масса навески 500 мг, эталон — Al₂O₃. Полученные термограммы (рис. 2) свидетельствуют о том, что образцы киров, пройдя через ряд

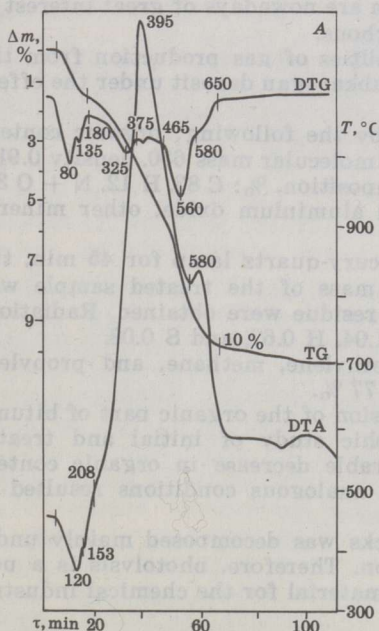


Рис. 2. Дериватограмма битуминозных пород месторождения Тюбкараган до (А) и после (В) фотолиза

Fig. 2. Bituminous rocks derivatogram: A — before photolysis; B — after photolysis

эндотермических (интервал температур от начала нагрева до 200 °С) и экзотермических (интервал температур 200—700 °С) процессов, теряли вследствие выгорания органической части до 10 % массы. Превращения с потерей массы, имевшие место до температуры 200 °С, могут быть интерпретированы как газовыделение в результате разложения углеводородов. Сильный экзотермический эффект при температуре около 400 °С, предположительно, связан с процессом карбонизации. При 600 °С выгорает углеродная часть.

В образце кира, подвергнутого фотолизу (рис. 2В), значительно уменьшилось содержание органической части — до 2,6 %. Нагревание в тех же условиях сопровождается более слабыми термическими эффектами. Следовательно, разложение органической части произошло главным образом в процессе фотолиза.

Выводы

1. При облучении битуминозных пород месторождения Тюбкараган интенсивным ультрафиолетовым и видимым излучением на лабораторной установке получены газообразные продукты (выход более 70 %), и таким образом установлена возможность перерабатывать битуминозные породы в углеводородные газы названным методом.
2. В газообразных продуктах фотолиза органической части содержатся главным образом этилен, метан и пропилен, которые являются источником углеводородного сырья для химической промышленности.

SUMMARY

Bituminous rocks widely spread in Kazakhstan are nowadays of great interest as a raw material in the production of hydrocarbons.

The present article investigates the possibilities of gas production from the organic part of bituminous rocks from the Tyubkaragan deposit under the effect of ultraviolet and visible radiation.

These bituminous rocks are characterized by the following: organic content 10.6 wt.-%, asphaltenes content 23 %, average molecular mass 630, density 0.914, atomic ratio $(C/H)_{at} = 1.74$, and elemental composition, %: C 83, H 12, N + O 3.9 and S 1.1. Prevailing minerals are silica and aluminium oxide; other mineral microcomponents compose up to 1 %.

Bituminous rocks were treated with a mercury-quartz lamp for 45 min, the process temperature was 50 to 350 °C. The mass of the treated sample was 21.66 g; 1430 ml of gas and 19.76 g of solid residue were obtained. Radiation-processed bituminous rocks contained, %: C 1.04, H 0.67, and S 0.08.

Among the gases of photolysis (Fig. 1) ethylene, methane, and propylene prevailed, their total content was more than 77 %.

In order to determine the fractional conversion of the organic part of bituminous rocks under photolysis, a thermographic study of initial and treated samples was performed (Fig. 2). A considerable decrease in organic content (up to 2.6 %) was observed. Heating under analogous conditions resulted in weaker thermal effects.

Hence, the organic part of bituminous rocks was decomposed mainly under the effect of ultraviolet and visible radiation. Therefore, photolysis is a possible method for obtaining hydrocarbon raw material for the chemical industry.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мусаев Г. А., Чердабаев Р. Т., Кошебекоев Ж. Опытная переработка нефтебитуминозных пород месторождений Западного Казахстана // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 1. С. 41—44.
2. А. с. 1229201. 1986. Бюлл. № 17.

Институт химии нефти
и природных солей
г. Гурьев,
Российская Федерация

Institute of Oil Chemistry
and Natural Salts
Gurjev,
Russian Federation

Представил К. Уров
Поступила в редакцию
12.12.89

Presented by K. Urov
Received
12 December 1989