

УДК 66.092

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА КАШПИРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2023 г. М. В. Можайская^{1,*}, Г. С. Певнева^{1,**}, Е. Б. Кривцов^{1,***}, П. В. Пантилов^{1,****}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: mozhayskaya@ipc.tsc.ru

**e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

***e-mail: john@ipc.tsc.ru

****e-mail: 6tinygamer10@gmail.com

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 17.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Изучен крекинг горючего сланца Кашпирского месторождения при различных температурах (425, 450 и 475°C) и продолжительности процесса (40, 60, 80 и 100 мин). Показано, что при температуре крекинга 450°C и продолжительности 100 мин достигается наибольший выход жидких продуктов и выход масел в их составе. Увеличение температуры и продолжительности крекинга приводит к увеличению содержания углеводородов C₁–C₅ в составе газообразных продуктов в 2–5 раз. Масла, выделенные из жидких продуктов крекинга горючего сланца, на 30–45% состоят из полициклических ароматических углеводородов. Установлено, что повышение температуры и продолжительности крекинга приводит к увеличению содержания фракций НК–360°C в составе жидких продуктов.

Ключевые слова: *горючий сланец, крекинг, жидкие продукты, масла, смолы, асфальтены, фракционный состав*

DOI: 10.31857/S002311772302010X, EDN: BPOCEV

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение доли тяжелых нефтей и поступающих на переработку нефтяных остатков приводит к потребности совершенствования существующих и разработки новых методов увеличения глубины их переработки. Для частичного замещения легкого нефтяного сырья в качестве альтернатив рассматриваются такие ресурсы, как природные битумы, тяжелые нефти, нефтяные остатки, бурые угли, горючие сланцы (ГС) [1, 2]. Согласно отчету Мирового Энергетического Совета за 2016 г. общие ресурсы горючих сланцев оцениваются в 6.05 трлн баррелей сланцевой нефти, что почти в 3.5 раза превышает доказанные запасы нефти. В настоящее время существуют различные способы переработки ГС с целью получения сланцевого газа и смолы для энергетических целей [3, 4], изготовления препаратов-стимуляторов роста растений и гербицидов [5]. Основными промышленными способами являются ожигение, газификация, коксование и полукоксование. Процессы коксования, в основном, предназначены для получения коксового газа, но по причине очень высокого содержания минераль-

ных веществ имеет достаточно ограниченное применение. Полукоксованием получают не только газообразное, но и жидкое котельное топливо. Газификация рассматривается в качестве одного из методов подготовки высокосернистых и низкосортных твердых горючих ископаемых к сжиганию на электростанциях [6, 7]. Перечисленные процессы переработки имеют ряд существенных недостатков: все они протекают в условиях высоких температур и давлений. Однако высокие показатели зольности затрудняют переработку ГС – температура плавления золы ниже температуры, при которой сжигают горючие сланцы, из-за чего образуются шлаковые отложения, которые снижают эффективность переработки [8]. Низкая реакционная способность органического вещества ГС требует усовершенствования старых и применения новых высокоэффективных методов воздействия с целью получения полезных продуктов. На выход и состав продуктов термической переработки ГС влияет множество факторов, таких как состав исходного ГС, температура, продолжительность процесса и степень измельчения сланцевой породы (размер частиц) и пр.

Таблица 1. Физико-химические характеристики ГС

Компонент ГС		Содержание, мас. %
Минеральная часть	Карбонаты	25.49
	Силикаты	37.42
Органическая часть	Кероген	36.19
	Битумоиды	0.99
Элементный состав керогена	C	60.77
	H	6.97
	S	11.28
	N	1.34
	O	19.64

Цель работы – изучение влияния условий (температура и продолжительность) крекинга горючего сланца Кашпирского месторождения в реакторе-автоклаве на состав газообразных и жидких продуктов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбран горючий сланец Кашпирского месторождения Волжского бассейна, физико-химические характеристики которого представлены в табл. 1. Кашпирский ГС характеризуется высоким содержанием нерастворимого органического вещества (ОВ) – керогена (36.19 мас. %), является высокосернистым (11.28 мас. %). Сланец измельчали на шнековой мельнице, отбирая фракцию 0.15–0.5 мм. Далее полученную фракцию ГС подвергли дебитуминизации, выделение битумоидов проводили по методикам, описанным в [9].

Крекинг дебитуминизированного ГС проводили в герметичном реакторе из нержавеющей стали в среде воздуха при температурах 400, 425, 450, 475°C и продолжительностью 40, 60, 80 и 100 мин. После крекинга определяли материальный баланс процесса. Проводили анализ состава газообразных и жидких продуктов. Газообразные продукты крекинга отбирали в пробоборник объемом 0.5 дм³ через гидрозатвор (регистрируя объем отобранного газа и его массу), состав определяли методом газовой хроматографии. Разделение жидких продуктов на масла, смолы и асфальтены проводили по методике [10]. Асфальтены осаждали 40-кратным избытком гексана, выдерживая раствор в течение суток, отфильтровывая выпавшие в осадок асфальтены. Полученный осадок отмывали гексаном от масел и смол. Мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1: 15 по массе), за-

Таблица 2. Материальный баланс продуктов крекинга ГС

Условие крекинга		Содержание продуктов крекинга, мас. %		
температура, °C	продолжительность, мин	жидкие	газы	твердые
425	40	18.8	2.7	78.5
	60	18.2	4.4	77.4
	80	17.3	3.8	78.9
	100	17.8	3.9	78.3
450	40	15.5	3.7	80.8
	60	17.1	5.3	77.6
	80	19.8	5.3	74.9
	100	20.3	7.3	72.4
475	40	19.6	5.1	75.3
	60	17.8	6.8	75.4
	80	15.8	7.7	76.5
	100	14.2	8.8	77.0

гружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла *n*-гексаном и смолы – смесью этанола и бензола (1: 1 по объему).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения термической стабильности компонентов ГС Кашпирского месторождения была проведена серия крекингов при температурах 425; 450; 475°C и продолжительности 40, 60, 80 и 100 мин при каждой температуре. Результаты определения материального баланса продуктов крекинга представлены в табл. 2. Учитывая, что в исходном ГС содержание битумоидов не превышает 1 мас. %, основным источником газообразных и жидких продуктов крекинга будет являться кероген. Твердые продукты крекинга включают в себя непрореагировавший кероген, нерастворимые в хлороформе продукты термического преобразования керогена и продукты конденсации новообразованных смол и асфальтенов (коксоподобные вещества), а также минеральную часть ГС, которая при данных температурах не подвергается разложению. Основным показателем эффективности деструкции керогена является выход жидких продуктов.

В зависимости от условий крекинга количество жидких продуктов составляет 14.2–20.3 мас. % (табл. 2). При температурах 425 и 475°C с увеличе-

нием продолжительности выход жидких продуктов уменьшается в 1.1 и 1.4 раза соответственно, что происходит вследствие увеличения скоростей реакций коксо- и газообразования при повышении температуры процесса. При 450 °С с увеличением продолжительности процесса наблюдается обратная тенденция – выход жидких продуктов возрастает с 15.5 до 20.3%.

Выходы газообразных продуктов зависят от температуры и продолжительности крекинга – их содержание изменяется в широком диапазоне – от 2.7 до 8.8 мас. %. Количество твердых продуктов, которые представляют собой непрореагировавший кероген, минеральную часть ГС и продукты термического преобразования керогена и образовавшиеся коксоподобные вещества, изменяется нелинейно и варьирует от 72.4 до 80.8 мас. %.

На основании данных материального баланса процесса крекинга ГС установлено, что максимальная деструкция керогена ГС, а следовательно, и максимальный выход жидких продуктов достигается при 450°С и продолжительности 100 мин. Эти условия являются оптимальными для процесса крекинга ГС Кашпирского месторождения.

Газообразные продукты крекинга ГС имеют одинаковый качественный состав и содержат водород, двуокись углерода и низшие углеводороды (рис. 1). Содержание двуокиси углерода в газообразных продуктах крекинга свидетельствует о протекании реакций декарбоксилирования и декарбонилирования органических соединений. Присутствие незначительного количества водорода в составе газов может свидетельствовать о протекании реакций дегидрирования в структурных фрагментах исходного керогена. Следовые количества непредельных углеводородов указывают на реакции гидрирования образовавшимся водородом алкильных радикалов, образующихся в процессе крекинга. Содержание сероводорода и меркаптанов количественно не определялось, но их присутствие в составе газообразных продуктов установлено органолептическим методом. При увеличении температуры с 425 до 475°С и продолжительности крекинга с 40 до 100 мин в составе газообразных продуктов увеличивается содержание предельных углеводородов состава C₁–C₅ в 2–5 раз (рис. 1, б–е). Возможно, образование углеводородных газов при термоллизе связано с трансформацией алифатических и нафтеновых структур керогена согласно радикально-цепному механизму.

Состав жидких продуктов крекинга ГС зависит от условий проведения крекинга (табл. 3). При температуре 425°С увеличение продолжительности крекинга приводит к снижению содержания асфальтенов и масел в 1.2 раза, при этом количество смол увеличивается в 1.3 раза (табл. 3).

Таблица 3. Вещественный состав жидких продуктов крекинга ГС

Условие крекинга		Содержание, мас. %			
температура, °С	продолжительность, мин	жидкие продукты	мас-ла	смо-лы	асфальтены
425	40	18.8	4.3	3.5	11.0
	60	18.2	4.7	4.1	9.4
	80	17.3	4.3	4.2	8.8
	100	17.8	3.6	4.7	9.5
450	40	15.5	2.4	3.9	9.2
	60	17.1	4.1	3.8	9.2
	80	19.8	4.7	5.5	9.6
	100	20.3	5.2	4.1	11.0
475	40	19.6	5.3	5.0	9.3
	60	17.8	6.1	3.9	7.8
	80	15.8	4.4	4.0	7.4
	100	14.2	3.9	3.8	6.5

Процесс крекинга при температуре 450°С приводит к увеличению содержания в жидких продуктах масел и асфальтенов (в 1.3 раза), а также смол – в 2.2 раза. Жидкие продукты, полученные в оптимальных условиях, обогащены асфальтенами (11 мас. %).

Обратная тенденция наблюдается в экспериментах при 475°С, в которых увеличение продолжительности процесса приводит к снижению количества масел, смол и асфальтенов в 1.4 раза.

Анализ данных группового углеводородного состава продуктов крекинга ГС показал, что масла состоят преимущественно из полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) (табл. 4). Увеличение продолжительности крекинга при температурах 425 и 450°С приводит к снижению содержания ПАУ в 1.2 раза, тогда как при 475°С их содержание в маслах увеличивается в 1.3 раза. Кроме ПАУ, значительную долю масел составляют насыщенные УВ. При крекинге при 425°С с увеличением продолжительности процесса происходит увеличение в 1.4 раза содержания насыщенных УВ. При температурах 450 и 475°С увеличение продолжительности крекинга приводит к снижению содержания насыщенных УВ ~ в 1.5 раза. В составе жидких продуктов с увеличением продолжительности крекинга при температуре 425°С уменьшается содержание моноаренов, тогда как

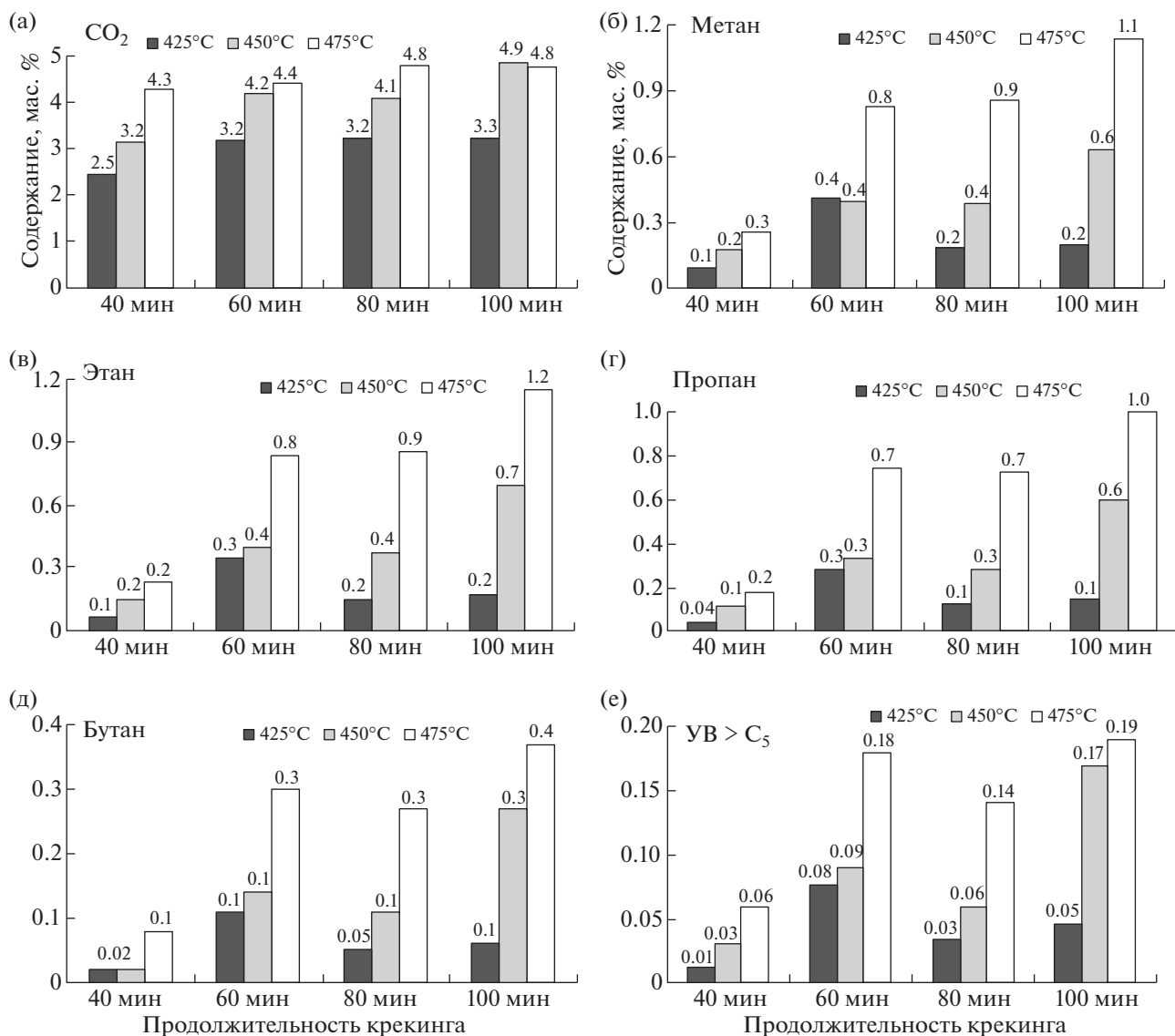


Рис. 1. Состав газообразных продуктов крекинга ГС.

при 450 и 475°C, наоборот, наблюдается увеличение количества моноаренов в 1.2–1.3 раза. Содержание биароматических УВ в зависимости от температуры и продолжительности крекинга изменяется незначительно – в пределах от 10.2 до 12.3 мас. %. Количество триароматических УВ в зависимости от продолжительности крекинга практически не изменяется, тогда как при увеличении температуры процесса от 425 до 475°C их содержание увеличивается в 1.6 раза.

Методом термогравиметрии был определен фракционный состав жидких продуктов крекинга ГС (табл. 5). По результатам термогравиметрического анализа установлено, что на долю фракций выкипающих выше 360°C приходится порядка 81–89 отн. %. Выходы светлых фракций (НК-200

и 200–360°C) увеличиваются с увеличением температуры крекинга и составляют 11–19% на долю жидких продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены закономерности образования жидких, газообразных и твердых продуктов крекинга горючего сланца в зависимости от температуры и продолжительности процесса. При температуре 450°C и продолжительности крекинга 100 мин достигается наибольший выход жидких продуктов с высоким содержанием масел. Показано, что состав жидких продуктов изменяется в зависимости от условий процесса. Масла жидких продуктов крекинга преимущественно состоят из

Таблица 4. Групповой углеводородный состав жидких продуктов

Условие крекинга		Содержание, мас. %				
температура крекинга, °С	продолжительность, мин	насыщенные	моно	би	три	ПАУ
425	40	17.3	14.0	10.4	12.6	45.7
	60	19.6	13.8	10.2	11.6	44.9
	80	20.8	13.2	11.8	12.9	41.3
	100	24.4	12.4	12.0	12.0	39.2
450	40	22.8	18.7	12.1	11.3	35.1
	60	21.8	22.5	11.6	10.9	33.2
	80	21.0	23.4	11.9	10.2	33.5
	100	20.1	24.3	12.2	10.9	32.5
475	40	27.5	15.0	11.4	16.6	29.5
	60	24.4	15.5	12.1	15.7	32.4
	80	23.6	16.5	12.3	15.1	32.6
	100	18.9	16.9	11.8	15.5	36.9

Таблица 5. Фракционный состав жидких продуктов крекинга ГС

Условие крекинга		Содержание, мас. %			
температура, °С	продолжительность, мин	жидкие продукты	НК–200	200–360°С	>360°С
425	40	18.8	0.05	1.68	16.81
	60	18.2	0.13	2.57	15.52
	80	17.3	0.26	1.95	15.09
	100	17.8	0.33	2.34	15.10
450	40	15.5	0.18	1.53	13.80
	60	17.1	0.22	2.04	14.80
	80	19.8	0.39	2.41	16.93
	100	20.3	0.34	2.71	17.27
475	40	19.6	0.11	1.90	17.55
	60	17.8	0.15	3.18	14.65
	80	15.8	0.29	2.40	13.11
	100	14.2	0.36	2.30	11.57

полициклических ароматических УВ. Анализ фракционного состава жидких продуктов показал, что чем выше температура и продолжительность крекинга, тем больше содержание светлых фракций в их составе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kang Z., Zhao Y., Yang D. // Appl. Energy. 2020. Т. 269. P. 115121.
2. Lu Y., Wang Y., Zhang J., Wang Q., Zhao Y., Zhang Y. // Energy. 2020. V. 200. P. 117529.
3. Симонов В.Ф., Каширский В.Г., Левушкина Л.В. // Вестн. Саратовск. ун-та. 2008. № 1. С. 77–81.
4. Рыжов А.Н., Авакян Т.А., Сахарова Е.А., Маслова Л.К., Смоленский Е.А., Липидус А.Л. // ХТТ. 2013. № 4. С. 29. [Solid Fuel Chemistry. 2013. vol. 47, no. 2, p. 88–97. <https://doi.org/10.3103/S0361521913020092> <https://doi.org/10.7868/S0023117713020096>
5. Zendejboudi S., Bahadori A. // Gulf Professional Publishing. 2016. 426 p.
6. Shawabkeh A.Q., Abdulaziz M. // Oil Shale. 2013. V. 30. № 2. P. 173.
7. Гольмалиев А.М., Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Емельянова В.С., Малтыкбаева Ж.К. // ХТТ. 2013. № 6. С. 49. [Solid Fuel Chemistry. 2013. vol. 47, no. 6, p. 360–364. <https://doi.org/10.3103/S0361521913060037> <https://doi.org/10.7868/S0023117713060030>
8. Yarboboev T., Sultanov Sh., Aminov F., Navotova D. // Bull. Sci. Pract. 2020. V. 6. No. 7. P. 226.
9. Можайская М.В., Сурков В.Г., Копытов М.А., Головко А.К. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2019. Т. 12. № 3. С. 319.
10. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Гринько А.А., Головко А.К. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 461. [Petroleum Chemistry, 2016, vol. 56, no. 8, p. 690–696. <https://doi.org/10.1134/S0965544116080144> <https://doi.org/10.7868/S0028242116050154>