

УДК 553.983 : 665.642: 547.912

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СТЕПЕНЬ И НАПРАВЛЕННОСТЬ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КЕРОГЕНА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

Певнева Г.С., Савельев В.В., Головки А.К.

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск, e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

В работе представлены результаты исследования влияния минеральных добавок (цеолит, гематит) на степень и направленность превращения керогена (нерастворимого органического вещества) горючего сланца Коцебинского месторождения (Россия) при термоллизе в среде бензола и воды. Установлено, что при термоллизе керогена сланцев степень конверсии при $t = 350^\circ\text{C}$ в среде бензола в 2,2 раз выше, чем в среде воды. Показано, что добавка цеолита, как в среде бензола, так и в среде воды значительно увеличивает выход жидких продуктов и способствует образованию смолисто-асфальтеновых веществ. Термоллиз в присутствии гематита не приводит к существенным изменениям материального баланса процесса по сравнению с термоллизом без добавок. Преобладающими компонентами газообразных продуктов термоллиза керогена являются углекислый газ и метан.

Ключевые слова: кероген, горючий сланец, термоллиз, цеолит, гематит, жидкие продукты

INFLUENCE OF MINERAL ADDITIVES ON THE EXTENT AND DIRECTION OF THERMAL CONVERSION OF KEROGEN OIL SHALE

Pevneva G.S., Savelyev V.V., Golovko A.K.

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

In work the results of studies of the effect of mineral additives (zeolite, hematite) at degree and directionality of the conversion of kerogen (insoluble organic matter) of oil shale deposits Kotsebinskoe (Russia) the thermolysis in benzene and water environment. It has been established that when thermolysis kerogen shale in benzene at $t = 350^\circ\text{C}$ conversion level 2.2 times higher than in the water environment. It is shown that the addition of zeolite, in both media significantly increases the yield of liquid products and promotes increase the formation of resinous-asphaltene compounds. Thermolysis in the presence of hematite does not lead to significant changes in material balance process, compared with thermolysis no addition. The predominant component gaseous products of thermolysis of kerogen are carbon dioxide and methane.

Keywords: kerogen, oil shale, thermolysis, zeolite, hematite liquid products

Нетрадиционные источники углеводородов (горючие сланцы, природные битумы, угли и др.) по своим ресурсам значительно превышают разведанные запасы месторождений нефти и газа. Термохимическая конверсия горючих сланцев позволяет получать продукты топливного назначения, строительные материалы и химические соединения [1-2]. Однако вовлечение их в переработку для получения ценных продуктов, в том числе жидких как сырья для нефтехимии, существующими в настоящее время технологиями неконкурентоспособно с процессами нефтепереработки. Высокая влажность и зольность твердых каустобиолитов, низкие выходы жидких продуктов при их ожигении обуславливают низкую эффективность их переработки.

Термоллиз ОВ в среде различных растворителей (бензола, толуола, тетрагидрофурана, воды и др.), находящихся в суб- или надкритических условиях, применяется для изучения нефтегазогенерационного потенциала керогена и его химического состава [3-5]. Применяемый в экспериментах растворитель выполняет роль органических

флюидов, стимулирующих генерацию жидких продуктов, позволяет снизить температуру деструкции керогена и уменьшить протекание реакций глубокого крекинга продуктов.

Цель – исследование влияния минеральных добавок на степень и направленность термического преобразования керогена в среде различных растворителей.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлся горючий сланец Коцебинского месторождения Волжского сланцевого бассейна (Россия). По значениям отношения Н/С и О/С кероген относится ко II типу (табл. 1). Основные структурные фрагменты в керогенах этого типа представлены полиароматическими ядрами, карбонильными группами кетонов и карбоксильными группами кислот, алифатическими цепочками средней длины и нафтеновыми кольцами [6]. Кероген второго типа, как правило, формируется из морских осадков, содержащих автохтонное органическое вещество (производное органических осадков фитопланктона, зоопланктона и микроорганизмов), накапливающихся в восстановительной обстановке.

Нерастворимое органическое вещество из сланцев выделяли по стандартной методике [7]. Дебитуминизированный образец горючего сланца по-

следовательно обрабатывали соляной и плавиковой кислотами и после промывания дистиллированной водой, высушивали. В качестве иницирующих разложение керогена добавок использовали цеолит и гематит, выбор которых обусловлен их способностью инициировать реакции разрыва связей внутри крупных молекул [8-9]. Процесс термического крекинга в их присутствии может протекать без применения дорогостоящего водорода в отличие от каталитического гидрокрекинга. Масса навески каталитических добавок составляла 5 % от массы навески керогена. Цеолитный катализатор представляет высококремнеземный цеолит типа пентасил с силикатным модулем М60. В качестве гематита использовался промышленный реактив «Железо (III) окись для ферритов» (ТУ 6 09 563 85) Донецкой химической фабрики.

Термическое растворение керогена осуществляли в реакторе объемом 12 см³ в течение 1 часа при 350 °С. Коэффициент заполнения реактора бензолом и водой составлял 1/2. Выбор бензола для термодеструкции керогена обусловлен его малой реакционной способностью по отношению к образующимся фрагментам керогена [10]. Вода использована в качестве протондонорного растворителя [5].

Газообразные продукты анализировали на газовом хроматографе «Хроматрон» с детектором по теплопроводности. Жидкие продукты (пиролизаты) отделяли от твердого остатка фильтрацией и промывкой хлороформом. Вещественный состав образовавшихся жидких продуктов определяли по стандартным методикам: асфальтены – осаждением гексаном, масла и смолы разделением на силикагеле гексаном и смесью спирт-бензола соответственно [11].

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 2 представлены данные о составе продуктов термолитиза керогена. При термолитизе керогена в среде бензола образуется 54,6 % жидких продуктов. Добавка гематита не приводит к существенным изменениям материального баланса процесса термолитиза, тогда как в присутствии цеолита наблюдается увеличение выхода жидких продуктов до 61,4 % мас., снижается выход газов и твердых продуктов.

Таблица 1

Характеристика керогена горючего сланца Коцебинского месторождения

Содержание керогена в сланце, % мас	Элементный состав керогена, % мас.					Отношения	
	C	H	N	S	O	H/C	O/C
20,6	69,6	8,2	1,8	4,8	15,6	1,4	0,2

Таблица 2

Материальный баланс термолитиза керогена и состав пиролизатов

Образец	Выход, % мас.			Содержание, % мас.			Асфальтены : смолы
	Газ	Твердый остаток	Жидкие продукты	Масла	Смолы	Асфальтены	
В среде бензола							
Кероген исходный	7,6	37,8	54,6	30,5	6,8	17,3	2,5
Кероген + гематит	7,4	37,0	55,6	21,0	12,5	22,1	1,8
Кероген + цеолит	6,4	32,2	61,4	22,8	17,3	21,4	1,2
В среде воды							
Кероген исходный	15,7	60,0	24,3	3,8	10,6	9,9	0,9
Кероген + гематит	11,1	61,2	27,8	3,6	11,4	12,7	1,1
Кероген + цеолит	12,7	40,3	47,1	7,6	16,7	22,8	1,4

Таблица 3

Состав газообразных продуктов термолитиза керогена

Образцы	Содержание, % мас.					
	H ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	Σ C ₄ +
В среде бензола						
Кероген исходный	3,0	32,4	52,8	8,7	2,6	0,8
Кероген + гематит	3,0	11,4	74,6	5,7	4,5	0,8
Кероген + цеолит	3,1	22,0	65,1	6,5	1,5	1,8
В среде воды						
Кероген исходный	18,2	25,5	54,9	0,5	0,3	0,6
Кероген + гематит	2,5	38,5	55,8	2,3	0,8	0,2
Кероген + цеолит	32,5	52,8	13,8	0,5	0,2	0,1

При термоллизе керогена в среде воды степень конверсии в жидкие продукты в 2,2 раза ниже, чем при термоллизе в среде бензола. Наибольшее количество жидких продуктов при термоллизе керогена в присутствии воды образуется при добавке цеолита – их выход увеличивается в 1,9 раза по сравнению с термоллизом керогена без добавок.

Таким образом, присутствие цеолита при термоллизе, как в среде бензола, так и в среде воды, способствует увеличению степени конверсии.

В составе газообразных продуктов, образующихся при термоллизе керогена, присутствуют водород, углекислый газ, метан, этан, пропан и бутан (табл. 3). Содержание непредельных углеводородов незначительно и в сумме составляет 0,05 % мас.

Преобладающими компонентами газообразных продуктов термоллиза керогена в среде бензола являются углекислый газ и метан. Основным источником углекислого газа в продуктах термоллиза, очевидно, является реакция декарбоксилирования карбоновых кислот и сложных эфиров, наличие данных функциональных групп было показано данными ИК-спектроскопии [11-12]. Образование углеводородных газов при термоллизе связано с трансформацией ароматических и алифатических структур керогена по радикально-цепному механизму. Наличие водорода в газовых продуктах термоллиза, по-видимому, объясняется внутримолекулярными реакциями диспропорционирования [4].

В присутствии воды при термоллизе без добавок водорода образуется в 6 раз больше, чем при термоллизе в среде бензола. Также высокий выход водорода наблюдается при добавке цеолита. Доминирующими компонентами газов термоллиза в среде воды являются метан и углекислый газ.

Результаты вещественного состава жидких продуктов термоллиза керогена представлены в табл. 3. Полученные пиролизаты значительно обогащены смолисто-асфальтовыми компонентами, что, по-видимому, обусловлено тем, что в коцебинском керогене II типа, содержатся значительные количества ароматических структур и сераорганических соединений, которые способствуют образованию жидких продуктов с высоким содержанием высокомолекулярных гетероатомных веществ [10].

Использование бензола в качестве среды для оживления керогена и относительно невысокой температуры (350 °С), очевид-

но, предотвращает протекание вторичных реакций крекинга, приводящих к образованию смолисто-асфальтоновых веществ в жидких продуктах за счет реакций поликонденсации.

Содержание масел в продуктах термоллиза керогена в среде бензола без добавок превышает суммарное содержание смол и асфальтонов в 1,3 раза, при этом количество асфальтонов в 2,5 раза выше, чем смол. Однако использование добавок цеолита или гематита при термоллизе снижает выход масел в 1,3 – 1,5 раза по сравнению с термоллизом без добавок, а суммарное содержание смол и асфальтонов превышает содержание масел в 1,7 раза. В присутствии добавок наблюдается увеличение количества смол по сравнению с асфальтенами. Так соотношение асфальтены:смолы при добавке гематита составляет 1,8, а в присутствии цеолита – 1,2.

В жидких продуктах термоллиза в среде воды на долю смолисто-асфальтоновых компонентов приходится более 83 %, тогда как в термолизатах, полученных в среде бензола, доля этих компонентов составляет 44-63 % (табл. 3). Количество образующихся смол и асфальтонов при термоллизе без добавок и в присутствии гематита примерно равно: соотношение асфальтены: смолы имеют соответственно значения 0,9 и 1,1. При добавке цеолита образуется в 1,4 больше асфальтонов, чем смол.

Заключение

В результате проведенных исследований процесса термоллиза керогена горючего сланца Коцебинского месторождения выявлено влияние минеральных добавок на выход и состав продуктов термоллиза горючих сланцев. Показано, что степень конверсии керогена в жидкие продукты в среде бензола в 2,0 – 2,2 раза выше, чем в среде воды.

В присутствии цеолита, как в среде бензола, так и в среде воды, значительно увеличивается выход жидких продуктов термоллиза, но при этом образуется больше смолисто-асфальтоновых веществ.

Список литературы

1. Климов С.Л. Комплексное использование горючих сланцев / С.Л. Климов, Г.Б. Фрайман, Ю.В. Шувалов, Г.П. Грудинов; под ред. С.Л. Климова. – М.: Изд-во Акад. горн. наук, 2000. – 179 с.
2. Стрижакова Ю.А. Современные направления пиролиза горючих сланцев / Ю.А. Стрижакова, Т.В. Усова // Химия твердого топлива. – 2009. – № 4. – С. 8-13.
3. Клесмент И. Р., Наппа Л. А. Окисление органического вещества горючих сланцев при 250 – 300 °С в перегретых

низкокипящих растворителях. // Горючие сланцы. – 1985. – № 2/2. – С. 181 – 188.

4. Funazukuri T., Seiji Yokoi, Noriaki Wakao Supercritical fluid extraction of Chinese Maoming oil shale with water and toluene // Fuel. – 1988. – V. 67. – № 1. – P. 10–14.

5. Akiya N., Savage Ph. E. Roles of Water for Chemical Reaction in High-Temperature Water // Chem. Rev. – 2002. – V. 102. – P. 2725-2750.

6. Тиссо Б. Образование и распространение нефти / Б. Тиссо, Д. Вельте. – М.: Мир, 1981. – 501 с.

7. Робинсон В.Е. Методы выделения керогена и связанного растворимого органического вещества. // Органическая геохимия. Л., Недра, 1974, С. 153-167.

8. Дмитриев Д.Е. Крекинг тяжелой нефти в присутствии микросфер энергетической золы. / Д.Е. Дмитриев, А.К. Головки. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – N 2. – С. 9-14.

9. Мурзагалеев Т.М. Превращение тяжелого углеводородного сырья в присутствии цеолитных катализаторов различного структурного типа. / Т.М. Мурзагалеев, А.В. Восмериков, А.К. Головки // Известия ТПУ. – 2011. – Том 319. – № 3. – С. 113-116

10. Савельев В.В., Головки А.К. Термодеструкция асфальтита в сверхкритических флюидах. //Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2010. – Том 5, № 3. – С. 60-66.

11. Савельев В.В., Певнева Г.С., Намхайноров Ж., Головки А.К. Горючие сланцы Монголии // Химия твердого топлива. – 2011. – № 6. – С. 33-39.

12. 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.