

УДК 665.7.032.57:66.092.094.25

ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА НА ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТРИЦАХ

© 2017 г. М. О. Казаков*, О. В. Климов, П. П. Дик, А. В. Шаверина, В. Ю. Перейма, А. С. Носков

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

**E-mail: kazakov@catalysis.ru*

Поступила в редакцию 10.11.2017 г.

В работе исследовано гидрогенизационное превращение высокосернистого горючего сланца в присутствии природных минеральных матриц: сланцевой золы, песчаника и глины. Показано, что минеральные матрицы, содержащие глины и железо, проявляют каталитическую активность при гидроконверсии горючих сланцев. За счет этого достигается существенное снижение содержания серы и азота и увеличение доли светлых фракций в получаемой синтетической нефти.

Ключевые слова: горючие сланцы, гидрогенизационное превращение, матрицы минеральные.

DOI: 10.7868/S0028242117060259

Один из наиболее перспективных способов получения синтетической нефти из горючих сланцев (ГС) – гидрогенизационная переработка без предварительного разделения на органическую и минеральную составляющие. Превращение ГС в среде водорода обеспечивает более высокое качество и более высокий выход целевых продуктов по сравнению с традиционно используемыми процессами пиролиза [1–3].

Известно, что материнская порода горючего сланца в значительной степени влияет на конверсию керогена, выход и свойства получаемых продуктов, т.к. содержащиеся в ней компоненты могут проявлять каталитический или ингибирующий эффект [4–7]. При пиролизе ГС карбонаты выступают в качестве катализаторов, а силикаты в качестве ингибиторов [4, 8]. В этом случае кислотные центры глинистых минералов вызывают образование кокса, dealкилирование ароматических углеводородов (УВ) и изомеризацию алкенов [9]. Оксиды железа при пиролизе ГС снижают выход жидких УВ из-за реакций дегидрирования и ароматизации [9]. В литературе практически отсутствует информация о влиянии компонентов минеральных матриц горючих сланцев на превращение керогена в среде водорода. В работе [10]

показано, что сланцевая зола промотирует реакции крекинга при вторичных превращениях УВ, полученных при гидропиролизе ГС. При этом возможно влияние отдельных компонентов сланцевой золы на превращение органической части не было рассмотрено.

В данной работе исследуется гидрогенизационное превращение горючего сланца в присутствии различных природных минеральных матриц с целью установления возможного каталитического эффекта компонентов данных матриц при превращении керогена в жидкие УВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики исходного образца ГС представлены в табл. 1. Содержание органического вещества в образце составляет около 33 мас. %.

Для исследования гидрогенизационного превращения ГС в присутствии природных минеральных матриц использовали карбид кремния (SiC), сланцевую золу (СЗ), сланцевую золу без карбонатов (СЗ-БК), песчаник (П) и глину (Гл). SiC использовали в качестве инертного материала, СЗ получали прокаливанием исходного ГС. Для получения сланцевой золы без карбонатов

Таблица 1. Характеристики исходного горючего сланца

Влажность, мас. %	Зольность ^d , мас. %	Элементный состав ^d , мас. %				
		С (общий)	С (орг)	Н	N	S
7.2	54.9	31.4	28.8	3.1	0.6	5.4

(СЗ-БК) исходный ГС обрабатывали соляной кислотой в соответствии с методикой, описанной в ГОСТ 13455-91, а затем прокаливали. Все минеральные матрицы перед использованием прокаливали при температуре 600°C. Состав минеральных матриц (за исключением SiC) определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе ARL Advant'X (Thermo Fisher Scientific, Inc.).

Гидроконверсию ГС в присутствии минеральных матриц проводили в проточном реакторе со стационарным слоем образца при температуре 425°C, давлении 6.0 МПа в потоке водорода. Минеральную матрицу (90 см³) загружали в нижнюю часть реактора, а исходный ГС (90 см³) загружали поверх нее, разделяя два слоя стекловолокном. Водород подавали в верхнюю часть реактора, а продукты превращения выводили из нижней части. Методика проведения экспериментов подробно описана ранее [2]. Элементный состав получаемых жидких углеводородов определяли на CHNOS-элементном анализаторе Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme GmbH). Содержание серы также определяли рентгенофлуоресцентным методом на анализаторе Horiba SLFA-2100. Фракционный состав жидких углеводородов определяли методом высокотемпературной имитированной дистилляции по ASTM D7169 на приборе Agilent 7890В. Конверсию органического углерода горючего сланца [конверсия С (орг)] рассчитывали по формуле, приведенной в [2]. Из полученных жидких УВ перегонкой выделяли бензиновую фракцию (н.к. – 180°C) и определяли ее групповой состав методом газовой хроматографии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав используемых в работе для гидрогенизационного превращения ГС природных минеральных матриц представлен в табл. 2. Согласно данным РФА в составе сланцевой золы преобладают кварц и кальцит и также присутствуют глинистые минералы: каолинит и иллит. Полнота удаления карбонатов при обработке соляной кислотой подтверждается низким содержанием кальция в составе СЗ-БК (0.2 против 9.6 мас. % до обработки HCl), а также данными РФА. По данным РФА основным компонентом песчаника яв-

ляется кварц. В глине содержатся кварц, иллит и каолинит. Кроме того, представленные образцы минеральных матриц содержат железо в количестве от 0.5 до 2.2 мас. %.

С целью исследования возможности использования природных минеральных матриц при гидрогенизационной переработке горючего сланца, а также для выявления возможного каталитического эффекта в превращении керогена были проведены эксперименты по гидроконверсии ГС в присутствии различных минеральных матриц. Во всех экспериментах исходный ГС превращается в одних условиях и независимо от загруженного вторым слоем образца минеральной матрицы, поэтому степень извлечения органического вещества из ГС близкая и составляет около 90% (табл. 3). Наиболее высокий выход жидких УВ (синтетической нефти) ок. 25 мас. % в расчете на исходный ГС достигается на инертном материале – SiC. При этом полученная синтетическая нефть содержит наибольшее количество серы (4.7 мас. %) и азота (1.1 мас. %). Высокий выход (22.4 мас. %) синтетической нефти также достигается при работе с песчаником. Данные образцы минеральных матриц (SiC и песчаник) наименее активны в крекинге и получаемая с их использованием синтетическая нефть имеет более тяжелый фракционный состав: содержание светлых фракций 53.5 и 58.4 мас. % для SiC и песчаника соответственно (табл. 3).

Образцы минеральных матриц СЗ, СЗ-БК и Гл имеют более высокую крекирующую активность, что приводит к более низкому выходу жидких УВ и позволяет получить более легкой фракционный состав. На минеральной матрице СЗ, полученной из исходного ГС, выход синтетической нефти составляет 21.0 мас. %. В этом случае наблюдается перераспределение углеводородных продуктов в сторону более легких фракций: суммарное содержание бензиновой и дизельной фракции составляет 64.3 мас. %. Удаление карбонатов из матрицы (образец СЗ-БК) приводит к снижению выхода жидких УВ с 21.0 до 18.8 мас. %. При этом фракционный состав продуктов достаточно близкий: для СЗ-БК соотношение вакуумный газойль/остаток (>550°C) несколько выше, а содержание светлых фракций одинаковое. Получаемые на образцах СЗ и СЗ-БК продукты различаются по

Таблица 2. Состав минеральных матриц, использованных для гидроконверсии ГС

Образец	Содержание, мас. %										
	Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	K	Na	Zn	S	P
СЗ	13.7	7.6	1.7	0.3	9.6	1.2	1.5	0.4	0.1	2.5	0.3
СЗ-БК	25.3	12.6	2.2	0.5	0.2	1.0	2.4	0.4	0.1	0.3	–
П	21.3	6.2	0.7	0.2	0.2	0.3	1.7	1.0	–	0.2	0.1
Гл	22.4	17.5	0.5	0.7	0.3	0.4	1.4	0.4	0.1	–	–

Таблица 3. Конверсия органического углерода, выход и характеристики жидких продуктов, полученных при гидроконверсии ГС в присутствии минеральных матриц

Показатель	Минеральная матрица				
	SiC	СЗ	СЗ-БК	П	Гл
Конверсия С (орг), %	90.6	90.4	90.4	90.5	90.3
Выход продуктов, мас. %					
синтетическая нефть	24.8	21.0	18.8	22.4	15.0
отработанный сланец	60.8	60.9	60.7	60.0	60.9
кокс*	1.1	2.5	2.2	1.0	5.3
газ, вода, потери	13.3	15.6	18.4	16.5	18.7
Фракционный состав**, мас. %					
бензиновая фракция (<180°С)	10.8	16.4	16.0	12.6	15.8
дизельная фракция (180–360°С)	42.8	47.8	47.9	45.8	50.6
вакуумный газойль (360–550°С)	30.6	18.4	21.2	26.7	20.4
остаток (>550°С)	15.8	17.4	14.9	14.8	13.2
Содержание**, мас. %					
S	4.7	1.5	1.9	3.8	1.8
N	1.1	0.4	0.4	0.8	0.5

* Кокс, образовавшийся на минеральной матрице.

** Данные для синтетической нефти.

содержанию серы. Из полученных данных видно, что удаление карбоната приводит к усилению крекирующей активности и снижению обессеривающей активности. Глина проявляет крекирующие свойства в наибольшей степени по сравнению с остальными минеральными матрицами: выход жидких УВ минимальный, а выход кокса достигает максимального значения – 5.3 мас. %. Причиной этому является достаточно развитая удельная поверхность глины (74 м²/г), обладающая кислотными свойствами.

Остаточное содержание серы в продуктах гидроконверсии ГС достаточно хорошо коррелирует с содержанием железа в минеральных матрицах. Лишь песчаник, который содержит 0.7 мас. % Fe, выпадает из этого ряда. Вероятнее всего это связано с тем, что песчаник состоит в основном из инертного кварца, и его удельная поверхность составляет лишь 3 м²/г. Удельная поверхность образцов СЗ, СЗ-БК и Гл составляет 38, 44 и 74 м²/г соответственно. Таким образом, песчаник по своим показателям в гидроконверсии ГС достаточно близок к инертному SiC.

Из всех полученных синтетических нефтей были выделены бензиновые фракции и определен их групповой состав (табл. 4). Согласно полученным результатам, для бензиновых фракций, полученных гидроконверсией ГС в присутствии образцов СЗ, СЗ-БК и Гл, характерно низкое содержание олефинов (от 5.6 до 7.3 мас. %), в то время как для остальных образцов их содержание составляет 15–18 мас. %. Низкое содержание оле-

финов в бензиновых фракциях коррелирует с более низким содержанием серы в продуктах гидроконверсии, вероятно, из-за более развитой гидрирующей/гидрообессеривающей функции этих минеральных матриц. Высокое содержание ароматических углеводородов в бензиновых фракциях, полученных гидроконверсией ГС в присутствии глины, указывает на протекание реакций ароматизации. Часть образовавшихся ароматических соединений конденсируется с образованием кокса, а часть десорбируется и попадает в жидкие углеводородные продукты.

На основании полученных результатов можно сделать выводы о том, какие функции выполняют различные компоненты минеральных матриц при гидрогенизационной переработке горючих сланцев. В присутствии инертных материалов (карбид кремния, кварц) образуется минимальное количество коксовых отложений и выход синтетической нефти максимальный. При этом из-за отсутствия крекирующей и гидрирующей функций получаемый углеводородный продукт имеет утяжеленный фракционный состав и содержит максимальное количество серы и азота. Глина обладает ярко выраженным адсорбционным эффектом: на ее поверхности протекают реакции крекинга, а также ароматизации. В результате этого часть органического вещества удерживается на поверхности глины в виде кокса, и выход целевых продуктов – жидких УВ, значительно снижается. Причиной этому вероятнее всего является кислотность природных алюмосиликатов. Наличие при-

Таблица 4. Групповой состав бензиновых фракций, полученных при гидроконверсии ГС в присутствии минеральных матриц

Групповой состав, мас. %	Минеральная матрица				
	SiC	C3	C3-БК	П	Гл
Алканы	18.0	23.8	17.2	16.2	16.7
Изоалканы	21.9	26.6	27.9	21.8	25.0
Олефины	18.1	6.2	6.9	15.3	5.7
Циклоалканы	19.8	21.0	20.4	20.9	17.0
Арены	20.0	21.0	26.1	22.5	33.8
Не идентифицировано	2.3	1.5	1.4	3.3	1.8

месей железа в природных минеральных матрицах положительным образом сказывается на качестве получаемых углеводородных продуктов. За счет этого снижается содержание гетероатомов — серы и азота, а также олефинов в бензиновых фракциях. Ранее для процессов гидрогенизации угля было показано, что соединения железа и глинистые минералы могут быть катализаторами реакций гидрирования, крекинга, гидрообессеривания и гидродеазотирования [11, 12]. При гидрогенизационной переработке минеральные матрицы, содержащие железо и глины могут действовать как бифункциональные катализаторы, которые проявляют слабые гидрирующие и крекирующие свойства. По результатам исследования гидроконверсии ГС на сланцевой золе без кислотной обработки и с предварительной кислотной обработкой, можно сделать предположительный вывод о роли карбонатов. При гидроконверсии керогена карбонаты вероятно выступают как инертные материалы в отношении реакций крекинга: при удалении карбонатов из минеральной матрицы ГС она по своим показателям в гидроконверсии становится более похожей на глину. Однако присутствие карбонатов в составе может положительным образом сказываться на удалении серы за счет образования сульфата кальция [13, 14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты подтверждают то, что минеральные матрицы горючих сланцев проявляют собственные каталитические свойства при гидрогенизационной переработке ГС. При этом, содержащиеся в минеральной части ГС глины и соединения железа промотируют реакции гидрирования, крекинга, гидрообессеривания и гидродеазотирования. За счет этого достигается существенное снижение содержания серы (с 4.7 до 1.5 мас. %) и азота (с 1.1 до 0.4 мас. %) и увеличение доли светлых фракций (с 54 до 64 мас. %) в получаемой из

высокосернистого горючего сланца синтетической нефти. Таким образом, при введении дополнительного количества минеральных матриц, содержащих глинистые минералы и железо, возможно существенное улучшение показателей процесса гидроконверсии горючих сланцев и получение более качественных продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, Грант № 15-13-00057.

Авторы выражают благодарность В.Н. Рыбко-коненко и А.А. Жданову за помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wen C.S., Kobylini T.P.* // Fuel. 1983. V. 62. № 11. P. 1269.
2. *Казиков М.О., Дик П.П., Климов О.В., Черепанова С.В., Чесалов Ю.А., Носков А.С.* // Журн. прикладной химии. 2016. Т. 89. № 2. С. 247.
3. *Кардашев С.В., Максимов А.Л., Тараканова А.В., Кардашева Ю.С., Анисимов А.В., Караханов Э.А.* // Химия твердого топлива. 2016. № 4. С. 28.
4. *Ballice L.* // Fuel Process. Technol. 2005. V. 86. № 6. P. 673.
5. *Yan J., Jiang X., Han X., Liu J.* // Fuel. 2013. V. 104. P. 307.
6. *Guo H., Lin J., Yang Y., Liu Y.* // Fuel. 2014. V. 118. P. 186.
7. *Hu M., Cheng Z., Zhang M., Liu M., Song L., Zhang Y., Li J.* // Energy Fuels. 2014. V. 28. № 3. P. 1860.
8. *Ballice L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 3. P. 906.
9. *Patterson J.H.* // Fuel. 1994. V. 73. № 3. P. 321.
10. *Carter S.D., Citiroglu M., Gallacher J., Snape C.E., Mitchell S., Lafferty C.J.* // Fuel. 1994. V. 73. № 9. P. 1455.
11. *Sakata Y., Hamrin C.E.* // Fuel. 1983. V. 62. № 5. P. 508.
12. *Chen H., Li B., Zhang B.* // Fuel. 1999. V. 78. № 6. P. 713.
13. *Al-Otoom A.Y., Shawabkeh R.A., Al-Harashsheh A.M., Shawaqfeh A.T.* // Energy. 2005. V. 30. № 5. P. 611.
14. *Bhargava S., Awaja F., Subasinghe N.D.* // Fuel. 2005. V. 84. № 6. P. 707.