

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ КАШПИРСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Ю.А.СТРИЖАКОВА, Т.В.УСОВА, А.М.КОЗЛОВ, А.Л.ЛАПИДУС, Э.М.МОВСУМЗАДЕ

Самарский государственный технический университет; РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Уфимский ГНТУ

Горючие сланцы, разведанные запасы которых в России и за рубежом очень велики, среди известных источников твердых горючих ископаемых заслуживают особого внимания. Одним из основных преимуществ горючих сланцев перед другими видами твердых горючих ископаемых является высокое атомное соотношение Н/С в их органической массе, равное в некоторых случаях 1,7 (нефть 1,9; уголь 0,4-0,5), а также уникальный состав органического вещества, позволяющий сегодня судить не столько об энергетической, сколько об энерготехнологической и химической переработке этого вида горючих ископаемых. Основные негативные отличия их от других видов горючих ископаемых — значительное содержание осадочных пород, главным образом карбонатов, и повышенное содержание серы, а в иных случаях азота и кислорода, что существенно усложняет технологию переработки данного вида сырья. Первичный продукт переработки — сланцевая смола, вследствие этого может содержать значительные количества сернистых, азотистых и кислородных соединений.

При обосновании направления использования недостаточно руководствоваться только показателями качества горючих сланцев и их технологическими свойствами. Необходимо учитывать состав и физико-химические свойства не только горючих сланцев, но и получаемых из них топливных и химических продуктов, определяющих в конечном результате экономические показатели сланцеперерабатывающего производства.

К настоящему времени в России накоплен большой опыт в области сланцепереработки, который включает как геологические исследования, так и фундаментальные технологические разработки. Исследования российских и советских ученых и промышленников по переработке сланцев в химические продукты и их энергетическому использованию проводились уже в конце XIX-начале XX веков. Однако в России, так же как и во многих других странах, сланцеперерабатывающая промышленность на протяжении всей истории развития и становления вынуждена была конкурировать с более дешевыми видами сырья — нефтью и природным газом. В результате интерес к промышленной переработке сланцев был утерян, и на сегодняшний день действующие производства по переработке горючих сланцев существуют лишь в нескольких странах мира.

Несомненно, вопрос о широком применении сланцепереработки и сланцехимии в России и превра-

щение их в одну из ведущих отраслей промышленности — это вопрос будущего. Однако уже сейчас следует, основываясь на имеющемся опыте и накопленных обширных научных исследования в этих областях, попытаться систематизировать имеющуюся информацию, рассмотреть возможные методы переработки горючих сланцев, их основные преимущества и недостатки, для того чтобы выбрать наиболее перспективные пути, определить направления работ при наличии незавершенных разработок или отсутствия необходимых для завершения сведений, что позволит существенно сократить время выбора и моделирования оптимального процесса переработки, создания пилотных установок и реализации промышленного процесса [1].

Горючие сланцы Кашпирского месторождения вследствие большого содержания сернистых соединений обладают уникальным составом и могут служить сырьем для получения ценных гомологов тиофена. Поэтому усилия многих исследователей и ученых направлены на изучение состава горючих сланцев, их классификации, химических и технологических свойств.

Термическое разложение керогена горючих сланцев — сложный химический процесс, сопровождающийся выделением газов, содержащих значительные количества CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, а также смолы — смеси различных по составу органических продуктов. Такое разнообразие продуктов, получаемых при термической переработке горючих сланцев, создает трудности в установлении общих закономерностей их пиролиза, его механизма и кинетики [2].

Протекающие в процессе пиролиза горючих сланцев реакции крекинга и коксования, понижающие выход смолы, зависят от скорости нагрева, температуры, конструкции реактора, состава газовой среды (водяной пар, азот, водород), а также времени нахождения продуктов пиролиза в реакторе. Характер разрушения химических связей при термическом разложении в значительной степени зависит от скорости нагрева. При медленном нагреве избирательно разрушаются наименее прочные связи, однако выход смолы снижается вследствие реакций коксования. При увеличении скорости нагрева деструкция ускоряется, но темп роста деструктивных превращений отстает от темпа роста температуры, поэтому сдвигается в область более высоких температур, что также приводит к снижению выхода смолы

и повышению выхода газообразных продуктов. Протекание реакций крекинга и коксования можно свести к минимуму с понижением температуры и уменьшением времени нахождения смолы в рабочей зоне реактора. Парогазовое дутье или понижение давления также снижают степень коксования при медленном нагреве. Использование водяного пара позволяет увеличить выход смолы по сравнению с обычным пиролизом, более того при использовании водяного пара меняется состав получаемой смолы, в частности, в продуктах увеличивается содержание алифатических углеводородов [3]. Вода также является ингибитором коксования гетероатомных соединений [4].

Были проведены исследования процесса термолиза горючих сланцев Кашпирского месторождения с определением температуры, при которой достигается максимальный выход газов. В целях повышения эффективности процесса введена стадия каталитической конверсии. Использовался NiO-катализатор, нанесенный на носитель Katalco 57-4. В ходе опыта катализатор сульфидируется.

Для проведения эксперимента были взяты образцы кашпирских горючих сланцев Волжского бассейна, которые залегают в верхнеюрских отложениях на глубине от 10 до 300 м почти горизонтально. Отличительной особенностью волжских сланцев является высокое содержание серы (от 2 до 6-10%), большая часть которой входит в состав органической части. Основные характеристики образца кашпирских сланцев [5] приведены ниже:

Влажность, % мас. ....	20,0
Содержание на сухое вещество, % мас.:	
диоксида углерода (CO <sub>2</sub> ) <sub>М</sub> <sup>d</sup> .....	7,7
зола прокаливания A <sup>d</sup> .....	65,3
органической массы (ОМ) <sup>*</sup> .....	27,0
Содержание серы общей S <sub>t</sub> <sup>d</sup> , % мас. ....	3,7
Удельная теплота сгорания по бомбе,	
МДж/кг .....	8,54
Химический состав зольной части, % мас.:	
SiO <sub>2</sub> .....	44,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	11,0
TiO <sub>2</sub> .....	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	9,5
CaO .....	28,5
K <sub>2</sub> O .....	2,5
Na <sub>2</sub> O .....	2,2
MgO .....	1,8

\*ОМ = 100 - (CO<sub>2</sub>)<sub>М</sub><sup>d</sup> - A<sup>d</sup>.

Целью исследования было экспериментальное изучение процесса газификации горючих сланцев Кашпирского месторождения в лабораторном реакторе без катализатора в условиях быстрого нагрева (50°С/мин) с 20 до 500, 550, 600 и 650°С в токе водяного пара. Для каждой температуры продолжительность опыта составила 50 мин. Использовали

фракцию сланца 2-4 мм массой 10 г, для чего сланец измельчали и рассеивали на сите.

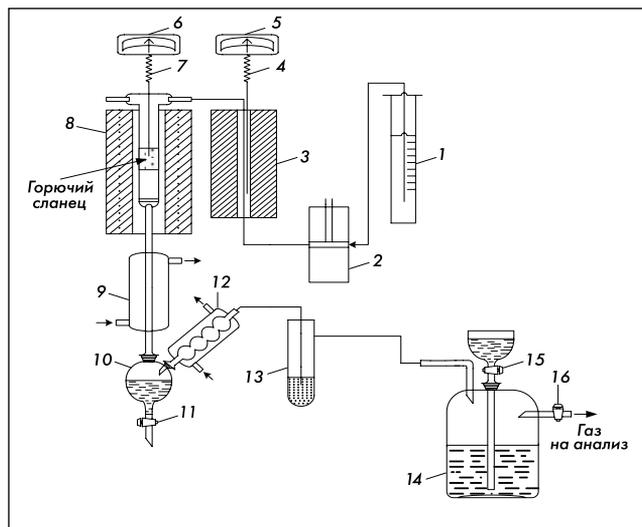


Рис. 1. Схема лабораторной установки процесса газификации:

1 — мерный цилиндр; 2 — насос подачи воды; 3 — электропечь (испаритель); 4, 7 — термопары; 5, 6 — регуляторы температуры; 8 — реактор с электрообогревом; 9 — холодильник; 10 — приемная колба; 11, 15, 16 — краны; 12 — обратный холодильник; 13 — абсорбер; 14 — газометр

Для термической переработки горючих сланцев при атмосферном давлении был использован прямой кварцевый реактор 8 (внутренний диаметр 20 мм, высота 200 мм) (рис. 1). Подогрев реактора осуществлялся с помощью внешней электрической печи и регулировался милливольтметром 6, соединенным с термопарой 7. В качестве газа-теплоносителя применяли водяной пар, образующийся при подаче воды в испаритель 3. Вода подавалась насосом Microdose 2 со скоростью 1,3 мл/мин. По окончании опыта подача пара прекращалась. Продукты пиролиза поступали в приемник 10, где и конденсировались, в значительной мере не доходя до холодильника; частично конденсация паров жидкости происходила в обратном холодильнике 12. Газ и конденсирующиеся пары проходили через абсорбер 13, заполненный раствором карбоната калия (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) с добавлением фенолфталеина для поглощения сероводорода из газовой смеси, и улавливались в газометре 14.

Начальный и конечный объемы воды и количество собранного газа измеряли в мерном цилиндре 1. По разности объемов воды в цилиндре и собранного газа в начале и конце опыта определяли количество пропущенной воды в мл и г. Объем полученного газа приводили к нормальным условиям (табл. 1).

Анализ газов, полученных в результате экспериментов пиролиза и пиролиза/катализа, осуществляли с помощью газовой хроматографии в соответствии с ГОСТ 14920-79 [6].

Газы, содержащие CO и CO<sub>2</sub>, анализировали в колонке (длина 2 м, диаметр 2 мм) с водородом в ка-

честве газа-носителя (расход 35 мл/мин), в качестве неподвижной фазы использовался активный уголь БАУ-А. Концентрацию газов на выходе из колонки измеряли с помощью детектора по теплопроводности (катарометр) при 210°C. Температура испарителя — 220°C, время анализа — 40 мин.

Содержание H<sub>2</sub> определяли отдельно в колонке (длина 1 м, диаметр 2 мм) с азотом в качестве газа-носителя (расход 30 мл/мин), в качестве неподвижной фазы использовался цеолит СаА (размер зерна 0,2-0,3 мм). Концентрацию газа измеряли с помощью детектора по теплопроводности при 50°C, температура испарителя — 50°C, температура колонки — 20°C, время анализа — 5 мин.

Содержание CH<sub>4</sub> и других углеводородсодержащих газов определяли в колонке (длина 2 м, диаметр 2 мм) с водородом в качестве газа-носителя (расход 35 мл/мин), в качестве неподвижной фазы использовалось вазелиновое масло (2% мас.), нанесенное на окись алюминия. Концентрацию компонентов определяли с помощью детектора по теплопроводности при 100°C. Температура испарителя — 100°C, температура колонки программируемая — 35-70°C, скорость подъема температуры — 20°C/мин, время анализа — 10 мин.

Таблица 1

**Газификация кашпирских горючих сланцев\***

Температура, °C	Конечная масса сланца, г	Масса жидкой части, г	Объем газа (н.у.), л	Конверсия сланца, %
500	5,5	70,00	0,45	45,0
550	5,3	70,20	0,59	47,0
600	5,2	70,45	0,90	48,0
650	5,0	71,10	1,62	50,0

\*Начальная масса сланца — 10 г, объем пара — 67 мл, продолжительность опытов — 50 мин.

В табл. 1 представлены данные, полученные при газификации кашпирского сланца. С повышением температуры выход газа увеличился с 0,45 до 1,62 л.

Как видно из данных рис. 2, с повышением температуры выход жидкой части менялся незначительно: в пределах 91-92,5% мас. Помимо сланцевой смолы в жидкую часть входила подсмольная вода ~90% об., отделение которой не было предусмотрено. С повышением температуры на 150°C (с 500 до 650°C) степень конверсии сланца увеличилась на 5%.

Таблица 2

**Материальные балансы процесса газификации\***

Наименование	500°C		550°C		600°C		650°C	
	количество, г	%						
Отработанный сланец	5,50	7,14	5,30	6,88	5,20	6,75	5,00	6,49
Жидкая часть	70,00	90,91	70,20	91,17	70,45	91,49	71,10	92,34
Газ	0,41	0,53	0,56	0,72	0,54	0,70	0,59	0,76
Потери	1,09	1,42	0,94	1,23	0,81	1,06	0,31	0,41
Всего	77,00	100,00	77,00	100,00	77,00	100,00	77,00	100,00

\*Начальная масса сланца — 10 г (13%) в присутствии H<sub>2</sub>O — 67 мл (87%).



Рис. 2. Выход жидкой части (1) и конверсия сланца (2) в зависимости от температуры

Материальный баланс опытов представлен в табл. 2. Масса полученной газовой смеси рассчитывалась по формуле:

$$m_{об.} = \sum m_i, \quad (1)$$

где m<sub>об.</sub> — масса газовой смеси для отдельного опыта;

m<sub>i</sub> — масса i-компонента газовой смеси;

$$m_i = (V_i/100) \cdot (V_{норм.}/22,4) \cdot M_i, \quad (2)$$

где m<sub>i</sub> — масса компонента газовой смеси;

V<sub>i</sub> — объем i-компонента газовой смеси, % об.;

V<sub>норм.</sub> — общий объем газовой смеси, приведенный к нормальным условиям;

M<sub>i</sub> — молярная масса газового i-компонента.

Для проведения экспериментов по каталитической конверсии сланцев реактор пиролиза разделили на две зоны сетчатым разделителем таким образом, что выделяемая парогазовая смесь проходила через стационарный слой катализатора (рис. 3). Использовался NiO-катализатор, нанесенный на носитель Katalco 57-4, характеристики которого приведены ниже.

Внешний вид ..... Цилиндры с четырьмя отверстиями от светло-зеленого до темно-зеленого цвета

Размер, мм ..... 3x7

Насыпная плотность, кг/м<sup>3</sup> ..... 850

Массовая доля Ni в пересчете на NiO, % мас. ... 16

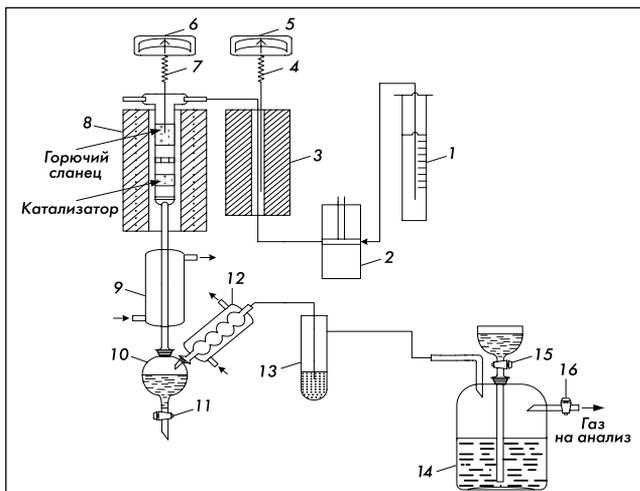


Рис. 3. Схема лабораторной установки процесса каталитической конверсии сланцев:

1 — мерный цилиндр; 2 — насос подачи воды; 3 — электропечь (испаритель); 4, 7 — термометры; 5, 6 — регуляторы температуры; 8 — реактор с электрообогревом; 9 — холодильник; 10 — приемная колба; 11, 15, 16 — краны; 12 — обратный холодильник; 13 — абсорбер; 14 — газометр

Поскольку в ходе опыта катализатор сульфидируется, для сравнения результатов выхода и состава газов каждый опыт проводился последовательно на свежем, а затем на сульфидированном катализаторе при тех же температурах. Остальные части установки и параметры процесса не менялись.

В табл. 3 представлены данные по выходу продуктов процесса пиролиза с использованием NiO-катализатора Katalco 57-4. При пропускании парогазовой смеси через неподвижный слой катализатора он, по-видимому, сульфидируется (опыт 1). Последующий опыт (опыт 2) при той же температуре проводили на том же катализаторе, что и первый. Объем полученного газа приводили к нормальным условиям.

Таблица 3

Данные экспериментов по катализу (начальная масса сланца — 10 г, масса катализатора — 3,5 г, объем пара — 67 мл, продолжительность опыта 50 мин)

Номер опыта	Температура, °С	Конечная масса сланца, г	Масса жидкой части, г	Объем газа (н.у.), л	Конверсия сланца, %
1	500	6,00	69,6	0,63	40,0
2	500	6,30	69,1	0,63	37,0
1	550	5,20	69,9	1,26	48,0
2	550	5,40	69,7	1,26	46,0
1	600	5,20	70,8	1,80	48,0
2	600	5,40	70,2	1,53	46,0
1	650	4,90	92,2	2,03	51,0
2	650	5,24	91,6	1,98	47,6

С повышением температуры от 500 до 650°С выход жидкой части увеличился с 69,6 до 71,0 г.

Выделение подсмольной воды из жидкой части не было предусмотрено. При увеличении температуры на 150°С увеличение конверсии сланца происходило с 40 до 51% на свежем катализаторе и с 37 до 47,6% на закоксованном (рис. 4).

При равных температурных условиях объем полученного газа был максимален при пропускании парогазовой смеси через слой свежего катализатора (опыт 1). С повышением температуры объем газа увеличился с 0,63 до 2,03 л.

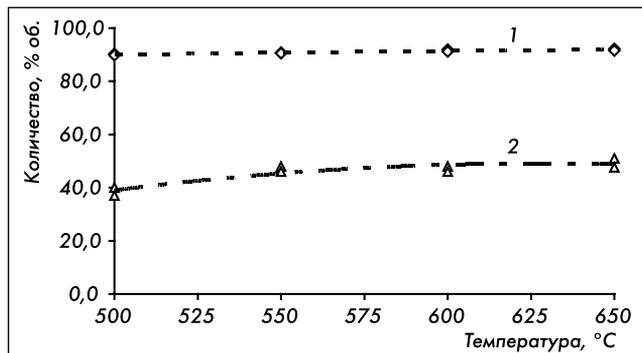


Рис. 4. Выход жидкой части (1) и конверсия сланца (2) в зависимости от температуры при каталитической конверсии

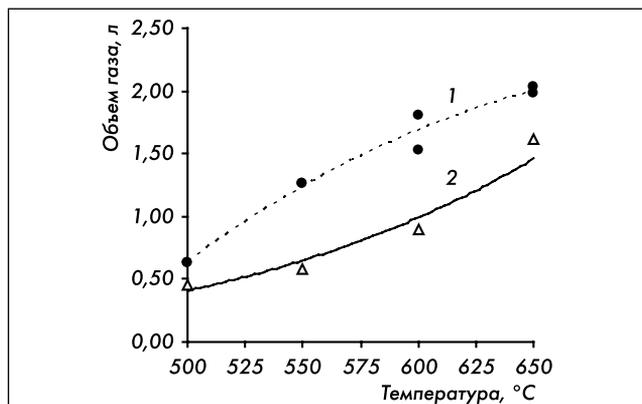


Рис. 5. Объем газа, полученного при газификации сланцев без катализатора (1) и с катализатором (2)

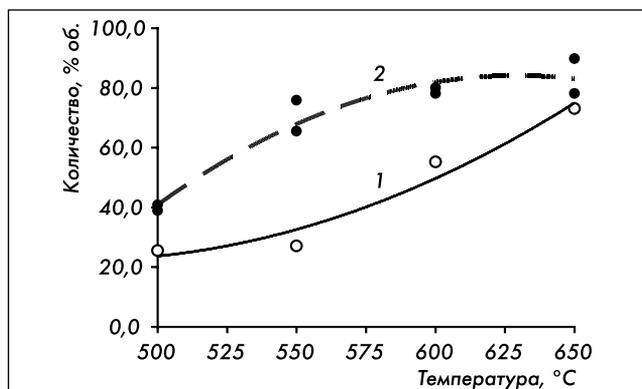


Рис. 6. Содержание водорода в парогазовой смеси: 1 — без катализатора; 2 — с катализатором

Как видно из данных рис. 5, выход газа в экспериментах по газификации кашпирских сланцев без использования катализатора был значительно ниже

и составил 0,45-1,62 л. Результаты опытов, проведенных на закоксованном катализаторе (опыт 2), показали незначительное уменьшение объема газовой смеси: 1,53 в сравнении с 1,8 л при 600°C и 1,98 в сравнении с 2,03 л при 650°C.

Материальный баланс опытов каталитической конверсии представлен в табл. 4.

Таблица 4

Материальные балансы процесса каталитической конверсии\*

Наименование	Опыт 1		Опыт 2	
	количество, г	%	количество, г	%
<b>Температура 500°C</b>				
Отработанный сланец	6,0	7,8	6,3	8,2
Жидкая часть	69,6	90,4	69,1	89,7
Газ	0,48	0,6	0,53	0,7
Потери	0,92	1,2	1,07	1,4
Всего	77,0	100,0	77,0	100,0
<b>Температура 550°C</b>				
Отработанный сланец	5,2	6,8	5,4	7,0
Жидкая часть	69,9	90,8	69,7	90,5
Газ	0,44	0,6	0,58	0,8
Потери	1,46	1,8	1,32	1,7
Всего	77,0	100,0	77,0	100,0
<b>Температура 600°C</b>				
Отработанный сланец	5,2	6,8	5,4	7,0
Жидкая часть	70,8	91,9	70,2	91,2
Газ	0,51	0,7	0,50	0,6
Потери	0,49	0,6	0,90	1,2
Всего	77,0	100,0	77,0	100,0
<b>Температура 650°C</b>				
Отработанный сланец	5,4	7,0	5,24	6,8
Жидкая часть	70,2	91,2	70,5	91,6
Газ	0,50	0,6	0,77	1,0
Потери	0,90	1,2	0,49	0,6
Всего	77,0	100,0	77,0	100,0

\* Начальная масса сланца — 10 г (13%) в присутствии H<sub>2</sub>O — 67 мл (87%).

Как видно из рис. 6, выход водорода увеличивается в два раза с повышением температуры. Содержание H<sub>2</sub> в отходящих газах максимально в опытах каталитической конверсии, проведенных на свежем катализаторе: до 90% при температуре 650°C. В опытах без использования катализатора содержание водорода значительно ниже по сравнению с опытами каталитической конверсии: 25,5% по сравнению с 41% при 500°C; 27% по сравнению с 75% при 550°C; 55% по сравнению с 80% при 600°C; 73% по сравнению с 90% при 650°C.

Как видно из данных рис. 7, выход метана уменьшается с повышением температуры. Содержание CH<sub>4</sub> в отходящих газах максимально в опыте без использования катализатора при температуре 500°C — 34%. В среднем содержание метана выше на 5-10% в экспериментах, проведенных на сульфидированном катализаторе, по сравнению с экспериментами, проведенными на свежем катализаторе.

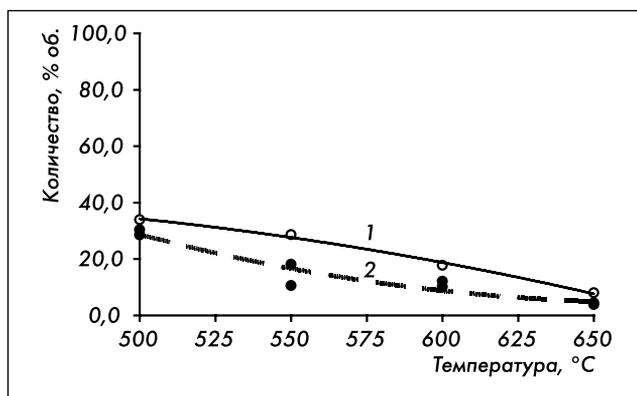


Рис. 7. Содержание метана в парогазовой смеси: 1 — без катализатора; 2 — с катализатором

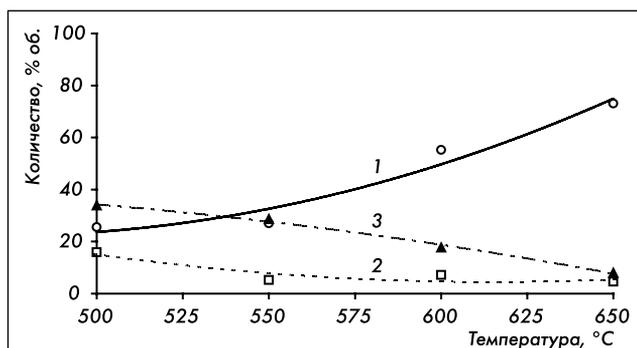


Рис. 8. Состав парогазовой смеси газификации сланцев без использования катализатора: 1 — H<sub>2</sub>; 2 — CO; 3 — CH<sub>4</sub>

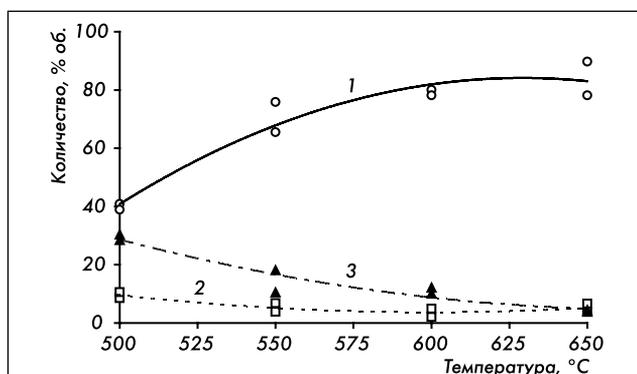


Рис. 9. Состав парогазовой смеси каталитической конверсии сланцев: 1 — H<sub>2</sub>; 2 — CO; 3 — CH<sub>4</sub>

На рис. 8, 9 графически представлены результаты газохроматографического анализа состава парогазовой смеси, полученной в ходе экспериментов по газификации и каталитической конверсии кашпир-

Таблица 5

Состав газов термолитиза горючих сланцев, % об.

Температура, °С (номер опыта)	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> – C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>5+</sub>	Объем газа, л
500 (без катализатора)	25,55	15,93	12,14	33,94	5,90	2,38	2,40	1,76	0,45
500 (№1)	40,87	8,54	14,76	28,53	2,63	1,75	1,85	1,08	0,63
500 (№2)	38,91	10,56	13,89	30,37	2,34	1,60	1,22	1,11	0,63
550 (без катализатора)	27,06	5,26	6,35	28,67	18,34	1,82	9,70	2,82	0,59
550 (№1)	75,87	6,85	3,72	10,55	1,52	0,60	0,44	0,46	1,26
550 (№2)	65,53	3,89	6,81	18,12	2,87	1,13	0,86	0,78	1,26
600 (без катализатора)	55,26	7,20	5,08	17,75	7,46	2,93	2,47	1,85	0,90
600 (№1)	80,05	2,08	2,53	12,14	1,62	0,70	0,53	0,45	1,80
600 (№2)	78,13	4,89	3,86	10,11	1,55	0,61	0,48	0,37	1,53
650 (без катализатора)	73,09	4,61	6,21	8,03	1,63	0,69	0,51	0,79	1,62
650 (№1)	89,77	3,82	2,35	3,86	0,05	0,14	0,00	0,00	2,03
650 (№2)	78,15	6,66	9,38	4,47	0,72	0,34	0,29	0,00	1,98

ских горючих сланцев. Согласно данным рис. 8 при температуре 500°C основным компонентом парогазовой смеси является метан (34%), содержание водорода меньше (25%). С повышением температуры выход водорода увеличивается, а метана уменьшается: при 650°C содержание H<sub>2</sub> — 73%, CH<sub>4</sub> — 8%. В экспериментах по каталитической конверсии сланцев по сравнению с процессом газификации содержание водорода значительно выше: 40% при 500°C и до 90% при 650°C. Выход монооксида углерода меняется незначительно с повышением температуры и составляет 5-10% для всех экспериментов.

Общее рассмотрение приведенных экспериментальных данных свидетельствует о том, что превращения сланцев при повышенных температурах (500-650°C) протекают весьма интенсивно. При этом образуется в первую очередь газ, обогащенный водородом. Эти результаты представляют несомненный практический интерес, так как концентрация этого компонента в газе при 650° достигает 78-89%. Важно отметить, что при этой температуре содержание H<sub>2</sub> в газе мало зависит от присутствия катализатора

(см. рис. 6). Однако при более низких температурах в присутствии катализатора водорода из сланцев образуется значительно больше. Важно отметить относительно небольшое образование метана. По-видимому, в этих условиях никелевый катализатор недостаточно активен в процессе метанообразования. К сожалению открытым остается вопрос о выходе и составе получающейся смолы и конденсата, что станет предметом исследований в дальнейшем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Стрижакова Ю.А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы. — М.: Недра, 2008. — 192 с.
2. Стрижакова Ю.А., Усова Т.В. Современные направления пиролиза горючих сланцев // Химия твердого топлива. — 2009. — № 4. — С. 8-13.
3. Olukcu N., Yanik J., Saglam M., etc. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. — 2002. — № 64. — P. 29.
4. Lewan M.D. Phil. Trans. R. Soc. A 315 (1985) 123.
5. Справочник сланцепереработчика / Под ред. М.Г.Рудина, Н.Д.Серебрянникова. — Л.: Химия, 1988. — 256 с.
6. ГОСТ 14920-79. Газ сухой. Метод определения компонентного состава.

УДК 665/6-405

## О ВЗАИМОСВЯЗИ ВЯЗКОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ ПЕКОВ И БИТУМОВ

М.Ю.ДОЛОМАТОВ, А.А.ИШКИНИН

Уфимская государственная академия экономики и сервиса

Для создания материалов с комплексом заданных свойств и управления технологическими процессами получения пеков и битумов необходимо

знать закономерности изменения вязкости и других реологических свойств этих высокомолекулярных дисперсных нефтяных систем. Из кинетической тео-