

Определение общего азота в смоле пиролиза сланцев Перелюбского месторождения

Д.А. Ковалева, В.В. Павловский, А.М. Козлов, А.Б. Карпов, А.Д. Семейкина

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 119991, Москва, Россия
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0870-2851>, E-mail: kovaleva.d@gubkin.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4585-2245>, E-mail: pavlovskiy.v@gubkin.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4717-9725>, E-mail: kozlov.a@gubkin.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3644-1783>, E-mail: karpov.a@gubkin.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1737-8993>, E-mail: asya.karabalaeva@gmail.com

Резюме: В работе приводятся результаты определения общего азота во фракциях дробной перегонки смолы пиролиза сланцев Перелюбского месторождения. Опубликованные значения данных показателей позволяют обоснованно предлагать дальнейшие пути использования узких фракций сланцевой смолы. Особенностью данной работы является применение атмосферно-вакуумной перегонки смолы на узкие фракции с дальнейшим определением содержания общего азота по методу Дюма, а не автоматизированных анализаторов CHNS, что позволяет значительно снизить ошибку определения при работе с неоднородными пробами. Также в работе не применяется метод имитированной дистилляции (SimDist) с регистрацией содержания азота ввиду неоднородности линейности селективного детектора по азоту (ТИД) при анализе тяжелых гетероатомных азотсодержащих соединений. На основе полученных результатов сделаны выводы о целесообразности измерения данных показателей для их дальнейшего использования в случае переработки смол пиролиза в гидропроцессах.

Ключевые слова: смолы пиролиза, определение общего азота, метод Дюма, горючие сланцы, Перелюбское месторождение.

Для цитирования: Ковалева Д.А., Павловский В.В., Козлов А.М., Карпов А.Б., Семейкина А.Д. Определение общего азота в смоле пиролиза сланцев Перелюбского месторождения // НефтеГазоХимия. 2021. № 1-2. С. 50–53.

DOI:10.24412/2310-8266-2021-1-2-50-53

DETERMINATION OF TOTAL NITROGEN IN THE PYROLYSIS RESIN OF THE PERELYUBSKOYE SHALE DEPOSIT

Darya A. Kovaleva, Vladimir V. Pavlovskiy, Andrey M. Kozlov, Alexey B. Karpov, Anastasiya D. Semeykina

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 119991, Moscow, Russia

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0870-2851>, E-mail: kovaleva.d@gubkin.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4585-2245>, E-mail: pavlovskiy.v@gubkin.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4717-9725>, E-mail: kozlov.a@gubkin.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3644-1783>, E-mail: karpov.a@gubkin.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1737-8993>, E-mail: asya.karabalaeva@gmail.com

Absract: The paper presents the results of determining the total nitrogen in the fractions of fractional distillation of the pyrolysis resin of the Perelyubskoye shale deposit. The published data of these indicators allow us to reasonably suggest further ways of using narrow fractions of shale resin. A special feature of this work is the use of atmospheric-vacuum distillation of resin into narrow fractions with further determination of the total nitrogen content by the Duma's method, rather than automated CHNS analyzers, which significantly reduces the determination error when working with inhomogeneous samples. Also, the simulated distillation method (SimDist) with registration of nitrogen content is not used in the work due to the ambiguity of the linearity of the selective nitrogen detector (SND) in the analysis of heavy heteroatomic nitrogen-containing compounds. Based on the results obtained, conclusions are drawn about the feasibility of measuring these indicators for their further use in the case of processing pyrolysis resins in hydraulic processes.

Keywords: Pyrolysis resins, determination of total nitrogen, Duma's method, oil shale, Perelyubskoye field.

For citation: Kovaleva D.A., Pavlovskiy V.V., Kozlov A.M., Karpov A.B., Semeykina A.D. DETERMINATION OF TOTAL NITROGEN IN THE PYROLYSIS RESIN OF THE PERELYUBSKOYE SHALE DEPOSIT. Oil & Gas Chemistry. 2021, no. 1-2, pp. 50–53.

DOI:10.24412/2310-8266-2021-1-2-50-53

Введение

В настоящее время сланцы и продукты их переработки предлагаются как достаточно дешевый источник энергии для котельных и электростанций в непосредственной близости от мест добычи. Тем не менее распространенность и незначительная стоимость этого ресурса в случае открытой добычи и возможности переработки без дополнительных транспортных затрат стимулирует усилия на расширение его использования [1, 2]. При применении сланцев для местных нужд также уменьшается стоимость выработки тепло- и электроэнергии, снижается спрос на другие виды твердого топлива и более дорогостоящие сжиженные углеводородные газы, что способствует снижению проблемы частого отсутствия в этих населенных пунктах или на отдаленных объектах природного газа.

Целесообразно рассматривать применение горючих сланцев как использование твердой части для тепло- и электрогенерации, так и производство жидкой части (смолы) в качестве компонента топлива (после облагораживания) или как сырья для извлечения ценных химических компонентов [3, 4]. Однако при использовании смолы сланцепереработки в качестве смешанного сырья для НПЗ необходимо знать не только фракционный состав, но и содержание гетероатомных компонентов как в сырье, так и по погонам для оптимизации работы установок гидроочистки. И если определение содержания серы – это типовой и распространенный анализ для заводской лаборатории, то определение общего азота обычно отдается в специализированные лаборатории ввиду сложности и необходимости специальной аппаратуры и навыков [5]. Более детальное определение общего азота выполняется чрезвычайно редко из-за высокой стоимости испытаний, но результаты данных определений могут значительно повлиять на выбор фракционного состава используемых погон смолы. В данной работе выпол-

нено именно определение общего азота в узких фракциях сланцевой смолы, полученные данные могут применяться при планировании и оптимизации переработки этого сырья.

Методы

Для получения достаточного количества смолы необходимо было измельчить и просеять исходное сырье. Именно при использовании дробленого сланца удается удалить смолу из твердой сланцевой породы, не прибегая к использованию перегретого водяного пара и минимизируя частичную газификацию смолы. Поэтому исходный сланец был перемолот в шаровой мельнице и многократно просеян на лабораторных ситах для получения фракции 1–3 мм, причем фракция крупнее 3 мм загружалась обратно в шаровую мельницу, а фракция менее 1 мм в дальнейшем отсеивалась на более мелкие фракции для дальнейшего использования. После отдува пыли дробленый сланец был загружен в медный реактор с электролитически нанесенной на внутреннюю поверхность платиной, который продувался инертным газом – азотом для удаления кислорода. Использование нержавеющей стали или непокрытой меди в данном случае привело бы к реакциям с нестабильными при высоких температурах азотсодержащими соединениями, именно поэтому такие металлы для корпуса реактора и не применялись.

Нижний конец реактора был подсоединен к стеклянному приемнику, охлаждаемому льдом, отходящий газ (пар) из которого попадал в обратный холодильник, охлаждаемый проточной холодной водой, и в гидрозатвор для предотвращения подсоса кислорода воздуха в систему. На реактор надвигалась и закрывалась электропечь, температура в которой поддерживалась в диапазоне 540–560 °С. После включения печи температура повышалась со скоростью не более 3°/мин для предотвращения значительных местных перегревов с учетом малой теплопроводности сланцев и отсутствия подачи водяного пара. Через некоторое время начинался процесс бескислородной газификации (пиролиза), сопровождаемый выделением смолы и газа. Выделяемая смола собиралась в приемнике, газ после гидрозатвора сжигался. После окончания выделения смолы электрическая печь выключалась, а при достижении температуры сланца менее 100 °С, а смолы менее 30 °С установка разбиралась, смола отстаивалась. Для повышения эффективности отстоя смолы использовались делительные конусообразные воронки, в которых, даже несмотря на малую прозрачность смолы, можно увидеть границу раздела сред. После пяти часов отстоянная смола разделялась на три слоя – водный слой сливался, слой тяжелой смолы с видимыми включениями воды также не использовался, а на перегонку брался только верхний слой смолы без видимых включений воды.

В качестве подготовки к перегонке верхний слой смолы для уменьшения потерь легких фракций дополнительно охлаждался в закрытом сосуде и высушивался в течение трех часов прокаленным сульфатом натрия по ГОСТ 2177. После этого смола осторожно декантировалась от сульфата натрия, использованный сульфат натрия утилизировался.

Подготовленная таким образом смола первоначально перегонялась по ГОСТ 2177 как для получения предварительных данных по кривой разгонке, наличию/отсутствию пенообразования при нагреве, возможности заброса смолы при нагреве до 100 °С, а также температуре разложения (появление обильного дыма в колбе). Полученные данные применялись при регулировании нагрева куба и ректифика-

ционной колонны в аппарате АРН-2 при перегонке по ГОСТ 11011 на узкие фракции до 280 °С. Фактически, учитывая невысокую термическую стабильность азотсодержащих соединений, атмосферную разгонку проводили до температуры 160 °С при остаточном давлении 5 мм рт. ст. до эквивалентной температуры (температура кипения при нормальном давлении) 280 °С, в дальнейшем остаток перегонялся по ГОСТ 10120 при остаточном давлении 0,2 мм рт. ст. до эквивалентной температуры 420 °С (температура в колбе не более 280 °С). При дальнейшем нагреве колбы происходило разложение смолы, поэтому перегонка была прекращена.

Все фракции после измерения массы и определения объема были помещены в стеклянные колбы соответствующего объема с притертыми стеклянными крышками. Результаты перегонки приведены в табл. 1.

После получения фракций необходимо было определить оптимальный способ измерения общего азота. Первоначально нами рассматривался классический метод Кьельдаля (кипячение навески образца в концентрированной серной кислоте в присутствии катализаторов для превращения азота в сульфат аммония, разложение образовавшегося сульфата аммония щелочью и отгонка выделяющегося при этом аммиака в раствор серной кислоты, при этом избыток серной кислоты титруют раствором гидроксида натрия или калия, а азот рассчитывают, исходя из количества серной кислоты, вошедшей в реакцию с аммиаком), в котором используются навески до 1,0 г, что оптимально для проб фракций сланцевых смол, однако для более полного перехода азотсодержащих соединений в сульфаты аммония в каждом опыте следует использовать не менее 0,2 г соединений ртути, что нежелательно.

При рассмотрении применения автоматических CHNS-анализаторов следует отметить необходимость использования крайне малых навесок, что нежелательно для образцов, которые могут быть неоднородны даже после перемешивания.

Таблица 1

Результаты атмосферно-вакуумной перегонки смолы

Диапазоны кипения, °С	Выход фракции, % масс.
НК-100	2,3
100–120	1,6
120–140	2,5
140–160	3,3
160–180	4,8
180–200	5,2
200–220	3,6
220–240	3,4
240–260	3,6
260–280	3,9
280–300	4,6
300–320	5,7
320–340	5,1
340–360	7,2
360–380	6,4
380–400	7,6
400–420	7,2
Остаток и потери	22,0

Таблица 2
Содержание общего азота по фракциям сланцевой смолы

Диапазон кипения, °С	Содержание общего азота, % масс.
НК-100	менее 0,1
100–120	менее 0,1
120–140	0,1
140–160	0,1
160–180	менее 0,1
180–200	0,1
200–220	0,1
220–240	0,2
240–260	0,2
260–280	0,3
280–300	0,4
300–320	0,5
320–340	0,6
340–360	0,7
360–380	0,7
380–400	0,7
400–420	0,8
Остаток и потери	1,2
Исходная смола	0,7

При использовании классического газообъемного метода Дюма навеска помещается в специальный прибор, состоящий из системы подачи диоксида углерода, трубки для сжигания, заполненной последовательно оксидом меди, металлической медью и снова оксидом меди, а также специального прибора азотометра с раствором гидроксида натрия. После разогрева продувки установки углекислым газом начинают нагревать печь трубки сжигания и печь с медью и ее оксидами до 750 °С и ждут выделения пузырьков газа в азотометре. При появлении пузырьков (разложение пробы и восстановление оксидов азота до азота, окисление монооксида углерода до диоксида углерода, окисление водорода до воды на смеси оксида и диоксида меди) газа повторно начинают пускать диоксид углерода в установку. При окончании разложения (сжигания) образца установку охлаждают и записывают показания азотометра: объем выделившегося азота, который потом пересчитывают в % масс., также вводится поправка на смачивание азотометра. По этим причинам для определения общего азота нами был выбран классический метод Дюма.

Результаты определения содержания общего азота приведены в табл. 2.

Результаты и обсуждения

Согласно табл. 2, распределение общего азота по фракциям неравномерно и изменяется от значения менее 0,1% масс. в легких фракциях до 1,2% масс. в остаточных продуктах. Несмотря на отсутствие равномерного увеличения азота во фракциях при повышении температуры кипения, увеличение содержания азота происходит скачками. Это можно связать со способом и параметрами получения смолы – при температуре пиролиза сланцев происходит расщепление как углеводородов, так и гетероатомных соединений, в том числе и азотсодержащих веществ. Скорость и конверсия не связаны прямо пропорционально с температурой кипения разлагающегося вещества, значит, необходимо именно экспериментально определять долю органического азота во фракциях и при различных условиях пиролиза распределение азота по фракциям будет различно.

На основании полученных данных при рассмотрении возможности использования фракций для переработки (гидрирования) совместно с нефтяными и газоконденсатными не следует использовать фракции смолы с температурой конца кипения выше 260 °С ввиду значительного увеличения содержания азота, а также сложностей с разгонкой смол газификации сланцев (для нефти и газовых конденсатов температуры конца кипения прямогонных фракций достигают 360 °С) и, как следствие, значительного повышения расхода водорода и возможного снижения активности катализаторов.

При использовании фракций для местного применения в печах и котлах не следует использовать фракции, выкипающие уже выше 300–320 °С, а мазут можно использовать только после специальной подготовки горелок и внутренних поверхностей котлов, боровов печей. Несоблюдение этой рекомендации может существенно уменьшить срок использования аппаратуры и межремонтные промежутки.

Заключение

Таким образом, распределение общего азота во фракциях смолы термолитиза горючих сланцев отличается от классического распределения в углеводородном сырье. Данную зависимость необходимо определять экспериментально, а полученные значения должны быть использованы при планировании квалифицированного использования фракций смолы в переработке, а также при непосредственном сжигании смолы.

Особенности распределения запасов сланцев на территории России таковы, что, несмотря на их значительное количество, использование их на сегодняшний день может быть только местным. Но при этом следует отметить, что при квалифицированном подходе к данному виду сырья область его применения будет расти и расширяться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лапидус А.Л., Шпирт М.Я., Малиновская Ю.А. и др. Горючие сланцы – перспективное сырье для переработки твердых горючих ископаемых // Химия твердого топлива. 2017. № 6. С. 15–21. DOI: 10.7868/S0023117717060020
- Рудин М.Г., Серебрянников Н.Д. Справочник сланцепереработчика. Л.: Химия, 1988. 256 с.
- Стрижак Ю.А., Усова Т.В., Козлов А.М. и др. Каталитическая конверсия кашпирских горючих сланцев // Нефтепереработка и нефтехимия, 2010. № 8. С. 3–8.
- Лапидус А.Л., Бейлина Н.Ю., Худяков Д.С., Жафаров Ф.Г. Исследование пека и кокса, полученных из смолы полукоксования высокосернистых горючих сланцев Волжского бассейна // Химия твердого топлива. 2020. № 1. С. 26–29. DOI: 10.31857/S0023117720010041
- Лапидус А.Л., Бейлина Н.Ю., Худяков Д.С. и др. Переработка горючих сланцев Волжского бассейна // Химия твердого топлива. 2018. № 2. С. 6–13. DOI: 10.7868/S0023117718020020
- ГОСТ 2177–99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.
- ГОСТ 11011–85 Нефть и нефтепродукты. Метод определения фракционного состава в аппарате АРН-2.
- ГОСТ 10120–71 Парафины нефтяные. Метод определения фракционного состава.
- ГОСТ 28743–93 (ИСО 333–96) Топливо твердое минеральное. Методы определения азота.

REFERENCES

1. Lapidus A.L., Shpirt M.YA., Malinovskaya YU.A. Oil shale - a promising raw material for the processing of solid fossil fuels. *Khimiya tverdogo topliva*, 2017, no. 6, pp. 15–21 (In Russian). doi: 10.7868/S0023117717060020
2. Rudin M.G., Serebryannikov N.D. *Spravochnik slantsepererabotchika* [Oil shale processor handbook]. Leningrad, Khimiya Publ., 1988. 256 p.
3. Strizhakova YU.A., Usova T.V., Kozlov A.M. Catalytic conversion of the Kashpir oil shale. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2010, no. 8, pp. 3–8 (In Russian).
4. Lapidus A.L., Beylina N.YU., Khudyakov D.S., Zhagfarov F.G. Investigation of pitch and coke obtained from semi-coking resin of high-sulfur oil shale of the Volga basin. *Khimiya tverdogo topliva*, 2020, no. 1, pp. 26–29 (In Russian). doi: 10.31857/S0023117720010041
5. Lapidus A.L., Beylina N.YU., Khudyakov D.S. Processing of combustible shale of the Volga basin. *Khimiya tverdogo topliva*, 2018, no. 2, pp. 6–13 (In Russian). doi: 10.7868/S0023117718020020
6. *GOST 2177–99 Nefteprodukty. Metody opredeleniya fraktsionnogo sostava* [State Standard 2177–99. Petroleum products. Methods for determination of distillation characteristics].
7. *GOST 11011–85 Neft' i nefteprodukty. Metod opredeleniya fraktsionnogo sostava v apparate ARN-2* [State Standard 11011–85. Petroleum and its products. Method for determination of fraction composition by apparatus APH-2].
8. *GOST 10120–71 Parafiny neftyanyye. Metod opredeleniya fraktsionnogo sostava* [State Standard 10120–71. Petroleum paraffins. Method for the determination of fraction composition].
9. *GOST 28743–93 (ISO 333–96) Toplivo tverdoye mineral'noye. Metody opredeleniya azota* [State Standard 28743–93 (ISO 333–96). Solid mineral fuel. Methods for determination of nitrogen].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ / INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Ковалева Дарья Александровна, студент кафедры газохимии, РГУ нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина.

Павловский Владимир Владимирович, аспирант кафедры оборудования нефтегазопереработки, РГУ нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина.

Козлов Андрей Михайлович, к.т.н., доцент кафедры газохимии, РГУ нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина

Карпов Алексей Борисович, ст. преподаватель кафедры газохимии, РГУ нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина.

Семейкина Анастасия Давлетовна, студент кафедры газохимии, РГУ нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина.

Darya A. Kovaleva, Student of the Department of Gaschemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University).

Vladimir V. Pavlovskiy, Postgraduate Student of the Department of Oil and Gas Processing Equipment, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University).

Andrey M. Kozlov, Cand. Sci. (Tech.), Assoc. Prof. of the Department of Gaschemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University).

Alexey B. Karpov, Senior Lecturer, of the Department of Gaschemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University).

Anastasiya D. Semeykina, Student of the Department of Gaschemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University).

