

УДК 665.7.032.57

DOI: 10.15372/KhUR2023457

EDN: RDKSFY

Закономерности образования производных тиюфена в процессе крекинга высокосернистого горючего сланца

Е. Б. КРИВЦОВ, П. В. ПАНТИЛОВ, М. В. МОЖАЙСКАЯ, А. В. ГОНЧАРОВ

Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)

E-mail: john@ipc.tsc.ru

Аннотация

Исследован состав продуктов крекинга высокосернистого горючего сланца Кашпирского месторождения при различных условиях проведения процесса (продолжительность и температура). Установлены характерные особенности влияния условий термообработки на изменения состава жидких продуктов крекинга горючего сланца. Показано, что крекинг органического вещества горючего сланца сопровождается образованием широкого набора низкомолекулярных сернистых соединений, попадающих в состав масел. Исследованы изменения группового состава серосодержащих соединений масел, выявлены особенности распределения производных тиюфена, бензо- и дибензотиюфена в составе жидких продуктов крекинга. Показано, что на глубину и скорость деструкции серосодержащих структурных фрагментов керогена оказывают значительное влияние температура и продолжительность процесса. Полученные данные позволяют улучшить понимание закономерностей термических превращений серосодержащих структурных фрагментов органического вещества высокосернистых горючих сланцев в процессе крекинга.

Ключевые слова: горючий сланец, крекинг, жидкие продукты, тиюфен, сернистые соединения

ВВЕДЕНИЕ

Постоянное увеличение потребления энергии в мире приводит к истощению традиционных энергетических ресурсов (нефть, газ, уголь), поэтому поиск альтернативных источников энергии становится все более важной задачей. Месторождения горючих сланцев (ГС) широко распространены по всему миру и потенциально могут служить хорошей альтернативой нефти в качестве химического и топливно-энергетического сырья [1–3]. Среди известных твердых горючих ископаемых ГС отличаются близким к нефти атомным соотношением Н/С в органическом веществе, а также уникальным составом последнего. Однако низкая реакционная способность органического вещества ГС требует усовершенствования старых и применения новых высокоэффективных методов воздействия с целью получения полезных продуктов. В настоя-

щее время для промышленной переработки ГС широко используются такие процессы, как ожижение, газификация, коксование и полукоксование [4–6]. Также в литературе представлены работы, посвященные вопросам оптимизации процессов коксования и пиролиза ГС, в том числе и Кашпирского месторождения [7, 8], протекающих в стандартном для переработки такого сырья исполнении: проточная или полупроточная открытая система с нагревом частиц сырья теплоносителем (газы пиролиза, твердый теплоноситель и др.) до 600–750 °С и постоянным отводом газообразных продуктов и смолы пиролиза из реакционной зоны. В отечественных и зарубежных исследованиях широко обсуждены варианты использования процесса сверхкритической флюидной экстракции, термообработки ГС в среде сверхкритических растворителей, что позволяет снизить температуру процесса до 350–450 °С [9, 10]. Отдельно стоит отметить ра-

боты по гидрогенизационному ожижению ГС, например [11, 12], так как в этих условиях (точная система, температура до 500 °С, давление водорода 100–150 атм) можно достичь значений конверсии керогена в жидкие продукты 92–98 %. Состав нефтей, полученных при переработке ГС, отличается от стандартных нефтей (например, Siberian Light, Urals) в первую очередь значительно бóльшим исходным содержанием серы (до 3–5 мас. %). Учитывая, что в составе керогена отсутствуют типичные для нефтей классы сернистых соединений (СС) – меркаптаны, сульфиды, производные тиофена, а сера содержится в виде химически связанных структурных фрагментов, значительный научный интерес представляет установление механизма и кинетических закономерностей образования низкомолекулярных СС в процессе термической обработки ГС. При этом приоритетная задача заключается в выявлении маршрутов образования сероароматических соединений, таких как производные дибензотиофена, значительно осложняющих переработку сланцевой нефти по традиционным схемам. Цель работы – установление закономерностей образования гомологов тиофена, бензо- и дибензотиофена в процессе термической обработки высокосернистого ГС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

Объектом исследования служил ГС Кашпирского месторождения Волжского бассейна, физико-химические характеристики которого представлены в табл. 1. Горючий сланец характеризуется высоким содержанием нерастворимого органического вещества – керогена (36.19 мас. %). Важной особенностью химического состава ГС является высокое исходное содержание серы – более 11 мас. %. Низкое атомное отношение Н/С (1.38) совместно с высоким содержанием гетероатомов свидетельствует о высоком содержании неуглеводородных фрагментов (кислород-, серо- и азотсодержащих функциональных групп) в составе керогена.

Термический крекинг горючего сланца

Сланец предварительно измельчали на шнековой мельнице, отбирая фракцию 0.14–0.5 мм. Крекинг ГС проводили в герметичном реакторе из нержавеющей стали в среде воздуха при разных температурах (400, 425, 450, 475 °С) и продолжительности (40, 60, 80 и 100 мин). После крекинга определяли материальный баланс

процесса. Масса навески ГС на один эксперимент составляла 14 г (два реактора с загрузкой по 7 г). При проведении экспериментов фиксировалась масса реактора без образца и масса реактора с образцом, подготовленным к крекингу. После проведения термической обработки выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после удаления из реактора газовых продуктов. Далее образец выгружался из реактора и помещался в экстрактор Сокслета, жидкие продукты крекинга экстрагировали хлороформом, переносили в бюкс и сушили до постоянной массы. Оставшаяся минеральная часть горючего сланца, содержащая продукты термического преобразования керогена (коксоподобные вещества) и непрореагировавший кероген, выгружалась из экстрактора и сушилась в вакуумном сушильном шкафу до постоянной массы.

Определение вещественного состава

Вещественный состав объекта исследования и продуктов крекинга определяли по стандартной методике. Сначала асфальтены из образца осаждались “холодным” методом Гольде. Затем концентрацию смол в полученных мальтенах определяли адсорбционным способом, нанося анализируемый продукт на активированный силикагель АСК, помещая смесь в экстрактор Сокслета и последовательно вымывая углеводородные компоненты (масла) *n*-гексаном и смолы – этанол-бензольной смесью (1 : 1) согласно СТО 1246-2011.

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики объекта исследования

Компоненты горючего сланца	Содержание, мас. %
Минеральная часть:	
Карбонаты	25.49
Силикаты	37.42
Органическая часть:	
Кероген	36.19
Битумоиды	0.99
Элементный состав керогена:	
С	60.77
Н	6.97
S	11.28
N	1.34
O	19.64
Фракционный состав:	
н.к.*–200 °С	0.01
200–620 °С	0.31
>620 °С	0.05

* Начало кипения.

Определение содержания серы

Содержание серы в исследуемых образцах определяли с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах “Спектроскан S” (Россия) согласно ГОСТ Р 51947-2002. Диапазон измерений массовой доли серы составлял от 0.0002 до 5 мас. %.

Определение состава и количественного содержания сернистых соединений

Анализ СС жидких продуктов крекинга природных битумов проводили методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) с помощью хроматографа “Кристалл-2000М” (Россия) с пламенно-фотометрическим детектором, линейное повышение температуры составляло от 50 до 290 °С, скорость нагрева колонки 4 °С/мин. Использовалась капиллярная колонка (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм); неподвижная фаза CR-5 толщиной 2.5 мкм. Качественный состав СС определяли путем сравнения времен удерживания анализируемых компонентов с модельными серосодержащими соединениями (тиофен, бензотиофен, дибензотиофен и их гомологи), а также с литературными данными [13, 14]. Расчет количественного содержания СС в составе жидких продуктов крекинга проводился с учетом опыта обработки и анализа результатов хроматографических исследований углеводо-

родного сырья различной природы с высоким исходным содержанием серы [15–17].

Определение фракционного состава

Фракционный состав жидких продуктов термической деструкции битума оценивали по данным термогравиметрического анализа. Термогравиметрический анализ проводили в воздушной среде с помощью дериватографа Q-1000 (Венгрия), позволяющего фиксировать потерю массы образца аналитической пробы с повышением температуры до 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическую стабильность керогена ГС Кашпирского месторождения устанавливали посредством проведения трех серий термических экспериментов (крекингов) в реакторах-автоклавах: при температурах 425, 450 и 475 °С и продолжительности 40, 60, 80 и 100 мин при каждой температуре. Материальный баланс, а также фракционный состав жидких продуктов крекинга представлены в табл. 2.

Установлено, что в зависимости от условий крекинга выход жидких продуктов изменяется от 14 до 20 мас. %. При температуре 425 °С с увеличением продолжительности крекинга выход жидких продуктов постепенно уменьшается с 18.54 до 17.30 %, при этом выходы газа и твердых продуктов практически не изменяют-

ТАБЛИЦА 2

Материальный баланс продуктов крекинга горючего сланца

Условия		Состав продуктов, мас. %			Фракционный состав жидких продуктов, мас. %	
Температура, °С	Продолжительность, мин	Жидкие	Газ	Твердые	н. к.*–200 °С	200–360 °С
425	40	18.8	2.7	78.5	0.05	1.68
425	60	18.2	4.4	77.4	0.13	2.57
425	80	17.3	3.8	78.9	0.26	1.95
425	100	17.8	3.9	78.3	0.33	2.34
450	40	15.5	3.7	80.8	0.18	1.53
450	60	17.1	5.3	77.6	0.22	2.04
450	80	19.8	5.3	74.9	0.39	2.41
450	100	20.3	7.3	72.4	0.34	2.71
475	40	19.6	5.1	75.3	0.11	1.90
475	60	17.8	6.8	75.4	0.15	3.18
475	80	15.8	7.7	76.5	0.29	2.40
475	100	14.2	8.8	77.0	0.36	2.30

* Начало кипения.

ся. Вероятно, температуры процесса в 425 °С достаточно для деструкции наиболее слабых химических связей в составе керогена, но недостаточно для дальнейшего крекинга полученных фрагментов с образованием дистиллятных фракций и газообразных продуктов. Содержание фракции н. к.–200 °С (где н. к. – начало кипения) увеличивается в 6 раз, однако не превышает 1.8 % от массы жидких продуктов, суммарное содержание дистиллятных фракций достигает 15 отн. %.

Увеличение продолжительности крекинга при 450 °С с 40 до 100 мин приводит к значительному изменению баланса протекающих реакций: растёт глубина деструкции исходного органического вещества ГС, что объясняет уменьшение количества твердых продуктов крекинга. Выход жидких продуктов увеличивается на 30 отн. % (с 15 до 20 %), содержание фракции 200–360 °С в их составе повышается практически вдвое, содержание фракции н. к.–200 °С проходит через максимум при продолжительности процесса 80 мин. Увеличение продолжительности крекинга до 100 мин приводит к дальнейшей деструкции новообразованной бензиновой фракции с образованием газа.

Установлено, что при температуре 475 °С закономерности термического распада органического вещества ГС Кашпирского месторождения значительно меняются. Максимальный выход жидких продуктов отмечен при продолжительности процесса 40 мин. При увеличении продолжительности крекинга их количество снижается вследствие развития вторичных реакций деструкции (выход газообразных продуктов рас-

тет) и конденсации части новообразованных компонентов с образованием коксоподобных продуктов уплотнения (выход твердых продуктов растёт). Вероятно, это объясняется каталитическим влиянием неорганической составляющей ГС, проявляющимся при повышенных температурах процесса. Содержание фракции 200–360 °С в составе жидких продуктов проходит через максимум при 60 мин и далее снижается, вероятно, вследствие того, что скорость накопления компонентов этой фракции в составе продуктов становится меньше скорости их дальнейшего крекинга с образованием более низкомолекулярных продуктов – фракции н. к.–200 °С и газа.

Далее, для выявления закономерностей образования серосодержащих соединений, жидкие продукты крекинга высокосернистого ГС были разделены на масла, смолы и асфальтены. В полученных маслах было определено содержание общей серы (S_o), а также проведен их анализ методом ГЖХ с применением сероселективного детектора – пламенно-фотометрического детектора. Установлено (табл. 3), что содержание масел не превышает 35 % от выхода жидких продуктов. При температурах крекинга 425 и 475 °С количество масел в жидких продуктах проходит через максимум при продолжительности 60 мин и далее снижается, что, вероятно, обусловлено протеканием вторичных реакций конденсации и деструкции компонентов масел. При температуре крекинга ГС 450 °С содержание как жидких продуктов, так и масел в их составе увеличивается. Изменения содержания серы в жидких продуктах при различ-

ТАБЛИЦА 3

Содержание серы в маслах жидких продуктов крекинга горючего сланца

Условия		Содержание, мас. %		
Температура, °С	Продолжительность, мин	S_o^*	Масла	серы, нормированное на выход масел
425	40	7.77	4.32	0.34
425	60	6.46	4.70	0.30
425	80	7.16	4.26	0.30
425	100	7.97	3.58	0.29
450	40	7.89	2.38	0.19
450	60	7.69	4.09	0.31
450	80	7.66	4.64	0.36
450	100	7.74	5.16	0.40
475	40	7.77	5.26	0.41
475	60	7.65	6.15	0.47
475	80	7.94	4.40	0.35
475	100	8.33	3.86	0.32

* Сера общая.

ных температурах подчиняются схожей закономерности: при продолжительностях крекинга до 60 мин происходит снижение этого показателя, а в интервале 60–100 мин количество серы в жидких продуктах увеличивается. Нормировка этих значений на выход масел позволяет оценить абсолютное содержание серы в маслах и понять, происходит ли накопление низкомолекулярных СС в составе масел в различных условиях. Установлено, что увеличение продолжительности крекинга при 425 °С приводит к снижению содержания как масел, так и серы в них. Учитывая, что выход жидких продуктов меняется незначительно, можно предположить протекание вторичных реакций конденсации компонентов масел (в том числе и серосодержащих) по маршруту масла → смолы → асфальтены. При 450 °С преобладающими являются реакции крекинга по пути кероген → асфальтены → смолы → масла, что объясняет увеличение выхода масел и содержания серы в них. Дальнейшее повышение температуры процесса приводит к развитию вторичных процессов, в результате чего уменьшаются выход жидких продуктов и содержание масел в них. Содержание серы снижается, вероятно, вследствие конденсации СС в твердые продукты крекинга.

На основании хроматографических данных по содержанию гомологов тиофена, бензо- и

дибензотиофена в маслах продуктов крекинга кашпирского ГС был произведен расчет группового состава СС (табл. 4).

Согласно полученным данным, после термообработки (425 °С) в составе масел жидких продуктов крекинга ГС в незначительных количествах присутствуют производные тиофена, их суммарное содержание увеличивается в 5.5 раз при увеличении продолжительности крекинга до 100 мин, но не превышает 1.6 мас. %. Содержание гомологов дибензотиофена не превышает 20 отн. % от суммы СС. Основное количество новообразованных СС приходится на долю гомологов бензотиофена (76–80 отн. %), с увеличением продолжительности крекинга происходит их накопление в составе жидких продуктов.

Повышение температуры процесса до 450 °С не влияет на характер накопления гомологов тиофена – их содержание возрастает примерно в 7 раз при увеличении продолжительности крекинга с 40 до 100 мин. Основная доля сероароматических соединений по-прежнему представлена гомологами бензотиофена. Однако, содержание гомологов бензо- и дибензотиофена уменьшается при увеличении продолжительности крекинга. Поскольку в этих условиях происходит увеличение содержания серы в маслах (см. табл. 3), а также наблюдается максимальная глубина деструкции керогена и наибольший выход жидких продуктов, можно предположить, что жидкие продукты обогащаются более сложными СС, например бензонафтотиофенами. Полученный результат до конца не ясен и требует дополнительного изучения.

Дальнейшее увеличение температуры крекинга ГС до 475 °С приводит к значительному изменению закономерностей образования СС. Скорость образования гомологов тиофена снижается, как и их количество в составе жидких продуктов. Содержание гомологов бензотиофена проходит через максимум при 60 мин и далее снижается в основном за счет уменьшения доли наиболее замещенных групп гомологов – C_3 -, C_4 - и C_5 -производных. Происходит накопление гомологов дибензотиофена в составе жидких продуктов при увеличении продолжительности крекинга, их доля увеличивается до 40 % от суммы сероароматических соединений. Вероятно, это обусловлено каталитическим влиянием неорганической части ГС на протекающие процессы, в результате чего такие реакции, как циклизация и дегидрирование, протекают интенсивнее и приводят к образованию большего количества гомологов дибензотиофена.

ТАБЛИЦА 4

Содержание сернистых соединений в маслах жидких продуктов крекинга горячего сланца при разных температурах процесса

Продолжительность, мин	Содержание, мас. %		
	ΣТ	ΣБТ	ΣДБТ
425 °С			
40	0.29	17.85	4.50
60	0.36	20.34	4.83
80	1.10	20.51	5.33
100	1.62	20.69	4.69
450 °С			
40	0.24	27.36	4.70
60	0.93	26.67	4.14
80	1.29	25.83	3.59
100	1.63	19.48	1.88
475 °С			
40	0.87	19.49	9.73
60	0.88	23.97	9.78
80	0.88	21.91	9.85
100	1.35	16.92	13.94

Примечание. ΣТ, ΣБТ, ΣДБТ – тиофен, бензотиофен, дибензотиофен и их гомологи соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что увеличение температуры и продолжительности крекинга приводит к росту выхода газообразных продуктов. Количество твердых продуктов крекинга органического вещества ГС (смесь кокса и непрореагировавшего керогена) увеличивается в сериях экспериментов при 425 и 475 °С. При температуре крекинга 450 °С их выход уменьшается вследствие термической деструкции керогена с образованием жидких и газообразных продуктов. Анализ фракционного состава жидких продуктов показал: чем выше температура и продолжительность крекинга, тем больше содержание бензиновых и дизельных дистиллятов в составе жидких продуктов крекинга. Установлены закономерности изменения содержания тиофена и его производных в составе жидких продуктов крекинга в зависимости от условий термической обработки высокосернистого ГС. Показано, что в составе новообразованных СС преобладают гомологи бензотиофена, содержание которых составляет в среднем 70–80 отн. %. Вероятно, значительная часть серы в составе керогена содержится в виде бензотиофеновых структур, которые при термическом воздействии на кероген попадают в состав жидких продуктов.

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. Review of oil shale *in-situ* conversion technology // *Applied Energy*. 2020. Vol. 269. Art. 115121.
- 2 Li D., Pan H., Di X., Liu X., Hu H. Progress in catalytic pyrolysis of oil shale // *Scanning*. 2021. Vol. 2021. Spec. Issue. Art. 6759176.
- 3 Yang Q., Yang Q., Man Y., Zhang D., Zhou H. Technoeconomic and environmental evaluation of oil shale to liquid fuels process in comparison with conventional oil refining process // *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 255. Art. 120198.
- 4 Zhan H., Qin F., Chen S., Chen R., Meng Z., Miao X., Zhao K. Two-step pyrolysis degradation mechanism of oil shale through comprehensive analysis of pyrolysis semi-cokes and pyrolytic gases // *Energy*. 2022. Vol. 241. Art. 122871.
- 5 Назаренко М. Ю., Салтыкова С. Н. Влияние параметров процесса полукоксования горючих сланцев на качество сланцевого полукокса // *Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2021. Т. 332, № 9. С. 109–118.
- 6 Shawabkeh A., Al-Naafa M. A. Shale hold time for optimum oil shale retorting inside a batch-loaded fluidized-bed reactor // *Oil Shale*. 2013. Vol. 30, No. 2. P. 173–183.
- 7 Kashirskii V. G., Petelina V. S. Production of aromatic hydrocarbons by pyrolysis of pulverized shale // *Oil Shale*. 2000. Vol. 17, No. 1. P. 61–64.
- 8 Kashirskii V., Varnakova G. Heterocyclic sulfur compounds in low-boiling fractions of oil obtained at retorting Volgabasin shale (Summary) // *Oil Shale*. 1999. Vol. 16, No. 2. P. 157–160.
- 9 Ma Y., Li S. The mechanism and kinetics of oil shale pyrolysis in the presence of water // *Carbon Resour. Convers.* 2018. Vol. 1, No. 2. P. 160–164.
- 10 Патраков Ю. Ф., Фёдорова Н. И., Павлуша Е. С. Термическое растворение горючих сланцев в среде бензола с добавкой этилового спирта при сверхкритических условиях // *Химия твердого топлива*. 2011. № 6. С. 24–31.
- 11 Казаков М. О., Дик П. П., Климов О. В., Шаверина А. В., Перейма В. Ю., Носков А. С. Влияние температуры на гидрогенизацию горючего сланца Кашпирского месторождения // *Химия твердого топлива*. 2018. № 1. С. 27–31.
- 12 Dai F., Wang H., Gong M., Li C., Muhammad Y., Li Z. Modeling of kinetic-based catalyst grading for upgrading shale oil hydrogenation // *Fuel*. 2016. Vol. 166. P. 19–23.
- 13 Chen X., Li H., Zhang L., Shi Q., Zhao S., Xu C. Direct sulfur-containing compounds analysis in petroleum *via* (+)ESI FT-ICR MS using HBF₄ as ionization promoter // *Fuel*. 2020. Vol. 278. Art. 118334.
- 14 Lorentz C., Laurenti D., Zotin J. L., Geantet C. Comprehensive GC×GC chromatography for the characterization of sulfur compound in fuels: A review // *Catal. Today*. 2017. Vol. 292. P. 26–37.
- 15 Иовик Ю. А., Кривцов Е. Б. Термические превращения серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60, № 3. С. 377–383.
- 16 Гончаров А. В., Кривцов Е. Б. Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосернистого гудрона // *Химия уст. разв.* 2021. Т. 29, № 6. С. 717–723.
- 17 Кривцов Е. Б., Головкин А. К. Кинетика окисления сернистых соединений дизельной фракции нефти озono-кислородной смесью // *Изв. Томского политехн. ун-та*. 2012. Т. 321, № 3. С. 157–161.