

УДК 66.092:665.7.032.57

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

© 2024 г. П. В. Пантилов*, М. В. Горбунова**, Е. Б. Кривцов***

ФГБУН Институт химии нефти СОРАН (ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

*e-mail: btingamer10@gmail.com

**e-mail: mozhayskaya@ipc.tsc.ru

***e-mail: john@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 30.12.2023 г.

После доработки 07.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Изучен состав продуктов крекинга горючего сланца (ГС) Кашпирского месторождения, а также керогена, выделенного из него. Показано влияние минеральных компонентов ГС на материальный баланс и качественный состав продуктов крекинга. Установлено, что в продуктах крекинга керогена снижается количество газообразных и твердых продуктов, выход жидких продуктов увеличивается. Удаление минеральных компонентов из ГС приводит к увеличению содержания масел и снижению асфальтенов в жидких продуктах крекинга, содержание смол изменяется незначительно, увеличивается доля светлых фракций. Установлены особенности влияния минеральных компонентов на структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов жидких продуктов крекинга. Отсутствие минеральных компонентов приводит к укрупнению молекул смол, молекулы асфальтенов, напротив, становятся более компактными.

Ключевые слова: *горючий сланец, кероген, крекинг, жидкие продукты, масла, смолы, асфальтены, структурные характеристики*

DOI: 10.31857/S0023117724020087 EDN: OMAУTV

ВВЕДЕНИЕ

Истощение запасов легких и средних нефтей привело к увеличению доли тяжелого сырья, поступающего на переработку, а также к потребности совершенствования существующих и разработке новых методов увеличения глубины его переработки. Согласно прогнозам Мирового энергетического совета [1], спрос на энергию к 2040 г. увеличится примерно на 30%. В качестве альтернатив для частичного замещения легких нефтей рассматриваются природные битумы, тяжелые нефти, нефтяные остатки, горючие сланцы (ГС) [1, 2]. В настоящее время существуют различные способы переработки ГС с целью получения сланцевого газа и смолы для энергетических целей [3, 4]. Основными промышленными способами являются ожижение, газификация, коксование и полукоксование. Перечисленные процессы переработки имеют ряд существенных недостатков: все они протекают в условиях высоких температур и давлений. Низкая реакционная способность органического вещества ГС требует усовершенствования старых и применения новых высокоэффективных методов воздействия с целью получения полезных продуктов. На выход и состав продуктов термической переработки ГС

влияет множество факторов: состав органической и минеральной части исходного ГС, температура и продолжительность процесса, степень измельчения сланцевой породы (размер частиц) и пр. [5]. Целью данной работы было изучение влияния минеральных компонентов высокосернистого горючего сланца на состав и характеристики продуктов крекинга.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования был выбран горючий сланец Кашпирского месторождения Волжского бассейна, физико-химические характеристики которого представлены в табл. 1. Кашпирский ГС отличается высоким содержанием керогена (36.19 мас. %) и серы (11.28 мас. %). Горючий сланец измельчали на шнековой мельнице и отбирали фракцию 0.14–0.5 мм. Полученную фракцию подвергали дебитуминизации по стандартным методикам, описанным в [6].

Кероген выделяли обработкой дебитуминизованного ГС концентрированными соляной и плавиковой кислотами [5]. Крекинг керогена и исходного ГС проводили в герметичном реакторе из нержавеющей стали в среде воздуха при температуре 450°C в течение 60 мин. Газообраз-

Таблица 1. Физико-химические характеристики ГС

Объект		Содержание, мас. %
Минеральная часть ГС	Карбонаты	25.49
	Силикаты	37.42
Органическая часть ГС	Кероген	36.19
	Битумоиды	0.99
Элементный состав керогена	C	60.77
	H	6.97
	S	11.28
	N	1.34
	O	19.64

Таблица 2. Материальный баланс крекинга ГС и керогена

Объекты крекинга	Содержание продуктов крекинга, мас. %		
	жидкие	газы	твердые
ГС	17.1	5.6	77.3
Кероген	17.3	4.2	14.7

ные продукты крекинга отбирали в пробоотборник объемом 0.5 дм³ через гидрозатвор, состав газов определяли методом газовой хроматографии. Жидкие продукты крекинга разделяли на масла, смолы и асфальтены по методике [7]. Асфальтены осаждали 40-кратным избытком *n*-гексана, выдерживали раствор в течение суток, выпавшие в осадок асфальтены отделяли фильтровыванием и отмывали *n*-гексаном от соосажденных смол и компонентов масел.

Мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1 : 15 по массе), полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом помещали в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали масла *n*-гексаном, смолы — смесью этанола и бензола (1 : 1 по объему).

Структурно-групповой анализ (СГА) смол и асфальтенов жидких продуктов крекинга основан на совместной обработке результатов ПМР-спектроскопии, элементного анализа и измерения молекулярной массы [8]. Спектры ¹H ЯМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра *AVANCE-AV-300* (растворитель — CDCl₃, внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан, при 1%-ной концентрации образца в растворе). Молекулярные массы асфальтенов и смол измеряли методом криоскопии в нафталине. Элементный состав определяли на автоматическом анализаторе CHSN “*Vario EL Cube*”.

Углеводородный состав масел определяли методом тонкослойной хроматографии на пластинках типа Sorbfil с люминофором UV-254 нм [7].

Газообразные углеводороды, образующиеся при крекинге гудрона, анализировали газохроматографическим методом на хроматографе “Кристалл-5000” согласно ГОСТ 31371.3-2008. Водород, кислород, азот определяли на колонке, наполненной молекулярными ситами NaX (фракция 80–100 меш., длина колонки 1 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (аргон) — 30 см³/мин. Углеводороды C₁–C₆ разделяли на колонке, наполненной полимерным сорбентом NaueSep K (фракция 80–100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (гелий) — 30 см³/мин. Анализ проводился в режиме программирования температуры параллельно на двух колонках с 35 до 170°C, скорость нагрева — 5°C/мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения влияния минеральных компонентов ГС на выход и состав продуктов крекинга была проведена термообработка ГС и керогена при температуре 450°C в течение 60 мин. Данные условия выбраны на основе ранее проведенных экспериментов, которые показали, что при такой температуре и продолжительности крекинга достигается наибольший выход жидких продуктов с высоким содержанием масел [9]. В табл. 2 представлены результаты материального баланса крекинга ГС и керогена. Для корректного сравнения полученных результатов выходы продуктов крекинга керогена нормированы на количество органического вещества в горючем сланце.

Исходный сланец содержит не более 1 мас. % битумоидов, следовательно, основным источником газообразных и жидких продуктов крекинга будет являться кероген. Твердые продукты крекинга включают в себя непрореагировавший кероген, нерастворимые в хлороформе продукты термического преобразования керогена и продукты конденсации новообразованных смол и асфальтенов (коксоподобные вещества), а также минеральную часть ГС, которая при данных температурах не подвергается разложению. Основным показателем эффективности деструкции керогена является выход жидких продуктов.

Основную долю продуктов крекинга ГС составляют твердые продукты (77.3%), в состав которых входят силикаты, неразложившиеся карбонаты, а также продукты карбонизации керогена (коксоподобные вещества) (табл. 2). При крекинге керогена на долю твердых продуктов приходится 41 отн. % от общего баланса образовавшихся продуктов, при этом твердые продукты являются только продуктами карбонизации

Таблица 3. Состав газообразных продуктов крекинга

Компонентный состав	Содержание, мас. %	
	ГС	Кероген
H ₂	0.001	0.050
CH ₄	0.400	0.510
CO ₂	4.180	2.430
CO	0.000	0.004
C ₂ H ₄	0.003	0.010
C ₂ H ₆	0.400	0.470
и-C ₃ H ₆	0.000	0.000
C ₃ H ₆	0.330	0.350
и-C ₄ H ₁₀	0.050	0.050
C ₄ H ₁₀	0.140	0.160
C ₅ H ₁₂	0.050	0.060
Алканы > C ₅	0.050	0.060

Таблица 4. Вещественный состав жидких продуктов крекинга

Объекты крекинга	Содержание продуктов крекинга, мас. %		
	масла	смолы	асфальтены
ГС	4.1	3.8	9.2
Кероген	6.9	3.7	6.8

керогена. Выход газообразных продуктов при крекинге ГС выше, чем при крекинге керогена, вероятно, за счет частичной деструкции минеральной составляющей. Выход жидких продуктов сопоставим.

После крекинга исходного ГС количество образующихся газов составляет 5.6 мас. %. При крекинге керогена их количество снижается в 1.3 раза (табл. 2). Газообразные продукты крекинга ГС и керогена имеют одинаковый компонентный состав: водород, оксиды углерода и углеводороды C₁–C₅ (табл. 3). Содержание водорода в газообразных продуктах крекинга ГС составляет 0.001 мас. %. В продуктах крекинга керогена его содержание увеличивается до 0.05 мас. %. Это может свидетельствовать как о протекании реакций дегидрирования в структурных фрагментах керогена, так и о вовлечении, вследствие каталитического влияния минеральной части ГС, образующегося при крекинге ГС водорода в процессы гидрирования непредельных, ароматических и гетероатомных фрагментов в структуре органического вещества. Присутствие больших количеств диоксида углерода в газообразных продук-

тах крекинга свидетельствует как о протекании реакций декарбоксилирования и декарбонилирования органических соединений, так и о реакциях деструкции минеральной составляющей горючего сланца. После удаления карбонатов и силикатов содержание CO₂ в продуктах крекинга керогена снижается. Удаление минеральной части сланца приводит к повышению содержания метана, этана, пропана и пропилена. Значительного изменения содержания этилена в составе газов не наблюдается.

Анализ данных вещественного состава жидких продуктов крекинга показал, что при крекинге керогена масел образуется в 1.7 раза больше, чем при крекинге ГС (табл. 4). Содержание асфальтенов в жидких продуктах крекинга керогена в 1.4 раза ниже, чем в продуктах крекинга ГС. Количество образующихся смол в обоих случаях сопоставимо.

По данным группового углеводородного состава (табл. 5), масла продуктов крекинга ГС и керогена содержат более 30 отн. % полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Вероятно, поликонденсированные ароматические соединения являются распространенными структурными фрагментами в составе органического вещества ГС. В составе жидких продуктов крекинга в сопоставимых количествах содержатся только моноарены. Содержание остальных групп УВ в продуктах крекинга керогена в 1.5–2 раза выше, чем в продуктах крекинга ГС (табл. 5), что свидетельствует о более глубокой деструкции керогена в отсутствие минеральной части ГС.

На основе данных термогравиметрического анализа был определен фракционный состав жидких продуктов крекинга ГС и керогена (табл. 6). Удаление минеральной части ГС приводит к увеличению содержания фракции НК-200 в 2.1 раза и фракции 200–360 – почти в 1.5 раза. Количество фракций, выкипающих выше 360°C в жидких продуктах крекинга керогена, снижается по сравнению с продуктами крекинга ГС (табл. 6).

Для установления роли минеральных компонентов в процессе формирования структуры молекул смол и асфальтенов при крекинге ГС был проведен расчет их структурно-групповых параметров. Результаты расчета представлены

Таблица 5. Групповой углеводородный состав жидких продуктов крекинга

Объекты крекинга	Содержание продуктов крекинга, мас. %				
	насыщенные УВ	моноарены	биарены	триарены	ПАУ
ГС	0.92	0.89	0.48	0.45	1.36
Кероген	1.55	1.06	0.88	0.97	2.44

Таблица 6. Фракционный состав жидких продуктов крекинга

Образец	Содержание, мас. %		
	НК-200	200–360	> 360
ГС	0.32	2.62	14.16
Кероген	0.66	3.50	13.14

в табл. 7. Согласно данным СГА, усредненные молекулы асфальтенов, выделенных из жидких продуктов крекинга ГС, обладают в 1.5 раза большей молекулярной массой и состоят из трех структурных блоков в сравнении с усредненными молекулами асфальтенов продуктов крекинга керогена, которые представлены преимущественно двухблочными молекулами. Как следствие, эти молекулы содержат меньшее количество нафтеновых (K_n) и ароматических (K_a) циклов. При этом их соотношение не изменилось относительно соотношения нафтеновых и ароматических циклов в усредненных молекулах асфальтенов продуктов крекинга ГС. Содержание гетероатомов в молекулах асфальтенов жидких продуктов крекинга ГС значительно выше, чем в асфальтенах жидких продуктов крекинга керогена. Учитывая, что содержание асфальтенов в жидких продуктах крекинга ГС составляет более 50 отн. %, можно сделать вывод, что ми-

неральная часть замедляет как реакции крекинга макромолекул органического вещества ГС, так и деструкцию наименее стабильных C–S и C–O связей внутри структурных фрагментов керогена. Удаление минеральной части приводит к ускорению реакций крекинга по маршруту кероген→асфальтены→смолы→масла, протеканию реакций ароматизации (увеличивается доля атомов углерода в ароматических структурах f_a , происходит накопление водорода в составе газообразных продуктов) и элиминированию гетероатомов из состава усредненных молекул асфальтенов.

Усредненные молекулы смол, выделенных из продуктов крекинга керогена, обладают большей молекулярной массой, чем усредненные молекулы смол продуктов крекинга ГС (469 и 373 а.е.м. соответственно) вследствие увеличения доли двухблочных молекул ($m_a = 1.6$). Реакции ароматизации приводят к увеличению количества ароматических колец с 2.5 до 3.6 и общей ароматичности молекулы f_a , а также вносят свой вклад в процесс накопления водорода в составе газообразных продуктов. Число атомов C в парафиновых фрагментах увеличивается с 8.0 до 12.4 вследствие деструкции нафтеновых циклов (табл. 7). Таким образом, усредненные молекулы смол, образовавшиеся при крекинге керогена, по

Таблица 7. Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов жидких продуктов крекинга

Параметры	Асфальтены		Смолы	
	кероген	ГС	кероген	ГС
Молекулярная масса, а.е.м.	752	1106	469	373
Отношение Н/С	1.02	0.99	1.27	1.30
Число атомов в средней молекуле:				
С	47.97	70.03	30.41	23.72
Н	48.42	69.02	38.20	30.53
N	1.10	1.62	0.63	0.49
S	1.53	2.38	0.82	0.75
O	3.97	6.08	1.91	1.68
Кольцевой состав:				
K_o	10.43	15.78	4.38	3.85
K_a	6.77	10.03	3.60	2.47
$K_{нас}$	3.66	5.75	0.78	1.39
Число блоков в молекуле, m_a	2.24	2.89	1.61	1.37
Распределение атомов C, %:				
f_a	55.35	54.62	49.01	43.52
f_n	30.51	32.88	10.27	22.79
$f_{п}$	14.14	12.51	40.72	33.69
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:				
C_a	26.55	38.25	14.90	10.32
C_n	14.64	23.02	3.12	5.40
$C_{п}$	6.78	8.76	12.38	7.99

структурно-групповым параметрам ближе к асфальтенам и, вероятно, значительная их часть образуется в результате реакций деструкции по маршруту кероген→асфальтены→смолы. В процессе крекинга ГС часть смол образуется напрямую при деструкции керогена, в результате чего они обогащаются относительно небольшими молекулами с низким фактором ароматичности и высокой долей алифатических и нафтеновых фрагментов в своем составе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние минеральных компонентов на состав жидких, газообразных и твердых продуктов крекинга ГС и керогена. Показано, что глубина термических преобразований при крекинге ГС ниже, чем при крекинге керогена. Удаление минеральных компонентов из ГС приводит к увеличению содержания масел и снижению количества асфальтенов в жидких продуктах крекинга вследствие более интенсивного протекания реакций крекинга по маршруту кероген→асфальтены→смолы→масла, выход смол при этом практически не меняется. В результате содержание дистиллятных фракций в составе жидких продуктов крекинга керогена выше, чем в продуктах термообработки горючего сланца.

Показано, что минеральная часть ГС замедляет реакции крекинга макромолекул органического вещества горючего сланца и деструкцию наименее стабильных С–С и С–О связей внутри структурных фрагментов керогена. Удаление минеральной части приводит к ускорению реакций крекинга по маршруту кероген→асфальтены→смолы→масла и элиминированию гетероатомов из состава усредненных молекул асфальтенов. Смолы, содержащиеся в продуктах крекинга, преимущественно образуются в результате реакций деструкции по

маршруту кероген→асфальтены→смолы и по структурно-групповым характеристикам близки к асфальтенам. Термообработка ГС приводит к образованию значительной доли смол непосредственно из керогена, в результате чего образуются относительно небольшие молекулы с низким фактором ароматичности и высокой долей алифатических и нафтеновых фрагментов в своем составе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. World Energy Council. World Energy Focus Annual. 2017. <https://www.worldenergy.org/publications/entry/world-energy-focus-2017>.
2. Sun, Y.; Bai, F.; Liu, B.; Liu, Y.; Guo, M.; Guo, W.; Wang, Q.; Lü, X.; Yang, F.; Yang, Y. // Fuel 2014. V. 115. P. 338–346.
3. World Energy Council. World Energy Resources 2016. <https://www.worldenergy.org/publications/2016/world-energy-resources-2016/>.
4. Ishii, S., Seta M., Nagasaki T., Nakai N., Nagai M., Miyamoto Y., Imada H., Doihata K., Saito K., Sekimoto Y. // Pergamon Press: Oxford, UK, 1990, p. 1285–1291.
5. Можайская М.В., Певнева Г.С., Сурков В.Г. // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. 2021. № 14(2). С. 234–241.
6. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И. // Химия твердого топлива. 2009. № 3. С. 3–8.
7. Гончаров А.В., Кривцов Е.Б. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 5. С. 704–712.
8. Чернышева Е.А. // Мир нефтепродуктов. 2008. № 1. С. 6–9.
9. Можайская М.В., Певнева Г.С., Кривцов Е.Б., Пантилов П.В. // Химия твердого топлива. 2023. № 2–3. С. 20–25.

Influence of Mineral Components on the Composition of Oil Shale Organic Matter Cracking Products

P. V. Pantilov*, M. V. Gorbunova, E. B. Krivtsov*****

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia, 634055 Tomsk

**e-mail: 6tinygamer10@gmail.com*

***e-mail: mozhayskaya@ipc.tsc.ru*

****e-mail: john@ipc.tsc.ru*

The composition of the oil shale cracking products (OS) from the Kashpirskoe deposit, as well as kerogen isolated from it, has been studied. The influence of OS mineral components on the material balance and cracking products composition is shown. It has been established that the amount of gaseous and solid products in kerogen cracking products decreases, and the yield of liquid products increases. Removal of mineral components from OS leads to an increase in oil content and a decrease in asphaltenes in liquid cracking products, the resin content changes slightly, and the yield of light fractions increases. The peculiarities of the influence of mineral components on the structural-group characteristics of resins and asphaltenes of liquid cracking products have been established. The absence of mineral components leads to enlargement of resin molecules; asphaltene molecules, on the contrary, become more compact.

Keywords: oil shale, kerogen, cracking, liquid products, oils, resins, asphaltenes, structural characteristics