

УДК 553.541:665.6

## ИССЛЕДОВАНИЕ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ВОЛЖСКОГО БАССЕЙНА

© 2019 г. А. Л. Лapidус<sup>1,2,\*</sup>, Н. Ю. Бейлина<sup>3,\*\*</sup>, Д. С. Худяков<sup>1,\*\*\*</sup>, А. М. Козлов<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> АО Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита “НИИграфит”, 111524 Москва, Россия

\*e-mail: albert@ioc.ac.ru

\*\*e-mail: beilinan@mail.ru

\*\*\*e-mail: ltybc672@rambler.ru

\*\*\*\*e-mail: kozlov.a@gubkin.ru

Поступила в редакцию 10.12.2018 г.

После доработки 10.12.2018 г.

Принята к публикации 06.02.2019 г.

Изучена сланцевая смола полукоксования горючего сланца Перелюбского месторождения. Определены характеристики смолы: плотность, фракционный и элементный состав, содержание свинца и марганца, а также проведен детальный анализ ее легких бензиновых фракций.

Ключевые слова: *горючие сланцы, смола, полукоксование, пиролиз, тиофен*

DOI: 10.1134/S002311771903006X

Учитывая ограниченность запасов нефти, а также сравнительно высокие расходы по ее добыче, в последнее время остро стоит проблема поиска альтернативных источников углеводородного сырья и создания комплексных технологий по его переработке. Дешевым сырьем могут быть горючие сланцы, разведанные запасы которых в России и за рубежом очень велики [1].

Горючие сланцы характеризуются высоким (близким к нефти) атомным соотношением Н/С в органической массе, а также уникальным составом органического вещества [2].

В качестве объекта исследования был выбран сланец Перелюбского месторождения крупнейшего в России Волжского бассейна [3].

В процессе термического разложения горючих сланцев при температуре 500–550°C, достигается наиболее высокий выход смолы из переработанного сланца.

Процесс термического разложения горючего сланца Перелюбского месторождения без доступа воздуха осуществляли в реакторе производительностью 8 кг сухого измельченного горючего сланца в 1 ч при температуре 560°C, скорости продвижения горючего сланца 23.5 см/мин в течение 7 мин.

Полученная сланцевая смола была разделена на две части простым отстаиванием. Верхняя (бо-

лее легкая) часть смолы была разделена на фракции в аппарате ректификации нефти АРН-2. Характеристики легкой части смолы приведены в табл. 1. Из смолы от начала кипения до 410°C с интервалом в 20°C выделены 17 фракций, остаток после ректификации в сумме с потерями составил 29.3 мас. %.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные элементного анализа сланцевой смолы и ее фракций. Наличие высокого содержания серы в низкикипящих фракциях (11.2–11.7 мас. %), скорее всего, объясняется высоким содержанием в них тиофена и его гомологов. Содержание серы в образцах, выделенных после 140°C, меньше, чем в бензиновой фракции, и неравномерно меняется в широком диапазоне – от 6.1 до 9.5 мас. %, в зависимости от температуры выкипания фракции.

Пирогенетический синтез сероводорода и сероорганических соединений при термической переработке сланцев Поволжья обусловлен совокупностью взаимосвязанных процессов. Вероятно, значительная часть тиофена и его гомологов образуется вследствие деструктивных превращений керогена, включающего алкилзамещенные тиофеновые кольца и более сложные циклоалкилзамещенные структуры. Возможен также пирогенетический синтез тиофена и простых метилпроизводных из промежуточных продуктов термиче-

Таблица 1. Характеристики легкой сланцевой смолы

Показатель	Значение показателя
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.036
Фракционный состав, мас. %:	
н.к.–100°С	2.2
100–120°С	1.6
120–140°С	2.4
140–160°С	3.4
160–180°С	4.7
180–200°С	6.3
200–220°С	0.8
220–240°С	1.5
240–260°С	2.5
260–280°С	1.8
280–300°С	4.6
300–320°С	5.7
320–340°С	5.0
340–360°С	7.3
360–380°С	6.3
380–400°С	7.7
400–410°С	6.9
Выше 410°С + потери	29.3

ской деструкции керогена и превращения некоторых соединений минеральной части сланца [4]. Сероорганические (тиофеновые) соединения могут быть выделены из смолы методом экстракции, используемым в нефтехимии, и переработаны в ценные химические продукты – гербициды, полимеры, присадки к топливам, адсорбенты, антиоксиданты, флотореагенты (тем более, что указанные продукты в настоящее время в России практически не производятся).

Нефть богата водородом, массовое отношение углерода к водороду в органической массе нефти достигает 6–7, чего нельзя сказать об остальных видах твердых горючих ископаемых, где это соотношение превышает значение 10–15. Смола, полученная в результате переработки угля, также отличается по этому показателю. Однако смолы сланцепереработки имеют более близкое к нефти указанное выше отношение, что делает их наиболее вероятным заменителем нефти в будущем. В ходе элементного анализа было установлено отношение углерода к водороду в органической массе фракций исследуемой сланцевой смолы, которое составило 7.6–10.0 (7.6–8.4 для легких фракций, выкипающих до 200°С; 8.0–8.7 для средних фракций, выкипающих в интервале 200–300°С и 8.7–10.0 для тяжелых фракций, выкипающих выше 300°С). Отношение углерода к водороду для исходной сланцевой смолы составило

Таблица 2. Элементный состав фракций смолы, мас. %

Фракция	N	C	H	S
Н.к.–100°С	0.0	61.8	8.2	11.5
100–120°С	0.0	64.4	8.1	11.7
120–140°С	0.1	67.5	8.5	11.2
140–160°С	0.1	67.3	8.9	9.5
160–180°С	0.0	64.6	7.7	7.1
180–200°С	0.1	65.6	8.0	6.1
200–220°С	0.1	68.0	8.2	7.5
220–240°С	0.2	63.1	7.9	7.8
240–260°С	0.1	68.2	8.0	7.6
260–280°С	0.2	73.1	8.8	8.6
280–300°С	0.4	73.2	8.4	7.8
300–320°С	0.5	75.1	8.6	7.6
320–340°С	0.6	76.2	8.7	7.2
340–360°С	0.7	76.3	8.6	6.7
360–380°С	0.7	76.9	8.4	6.8
380–400°С	0.7	76.4	8.3	6.6
400–410°С	0.7	76.7	8.4	6.9
Выше 410°С + потери	1.2	78.5	7.9	6.9
Сланцевая смола	0.7	74.2	8.4	8.0

Примечание. CHNS-анализ проведен с использованием анализатора элементного состава EA-3000 (производитель Euro Vector).

8.8. Из этого следует, что легкие дистилляты сланцевой смолы могут рассматриваться как альтернатива традиционным видам моторного топлива. Однако в случае использования поволжских сланцев в качестве сырья для этого топлива необходимо обессеривание (например, гидроочистка).

Зависимость массового отношения углерода к водороду от фракционного состава сланцевой нефти представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Зависимость массового отношения углерода к водороду в их органической массе от фракционного состава сланцевой нефти.

**Таблица 3.** Характеристики бензиновых фракций

Бензиновая фракция	Молекулярная масса, г/моль	$\rho_4^{20}$	$\rho_{15}^{15}$	Давление насыщенных паров, кПа
Фракция 1 (н.к.–100°C)	108.029	0.748	0.752	12.711
Фракция 2 (100–120°C)	117.078	0.757	0.761	6.955
Фракция 3 (120–140°C)	125.411	0.769	0.773	2.307

**Таблица 4.** Содержание классов веществ в бензиновых фракциях, мас. %

Класс веществ	Фракция 1 (н.к.–100°C)	Фракция 2 (100–120°C)	Фракция 3 (120–140°C)
<i>n</i> -Парафины	3.4	2.7	2.5
<i>Изо</i> -парафины	18.9	27.9	35.3
Ароматические углеводороды	17.6	18.5	22.6
Нафтены	7.9	10.5	12.5
Олефины	41.5	27.6	18.5
Оксигенаты	4.8	0.3	0.1
Неидентифицированные	5.9	12.5	8.5
ИТОГО	100	100	100

*Примечание.* Детальный углеводородный анализ легких бензиновых фракций смолы проведен методом капиллярной газовой хроматографии в соответствии с ГОСТ 32507-2013 (метод Б) на газовом хроматографе “ХРОМАТЭК-Кристалл 5000” (детектор ПИД; кварцевая капиллярная колонка ВР1-РОНА 100 м × 0.25 мм).

Проведен детальный хроматографический анализ бензиновых фракций, выкипающих до 140°C. Значения молекулярной массы фракций, относительной плотности и давления насыщенных паров приведены в табл. 3. Полученные значения содержания отдельных классов органических веществ в бензиновых фракциях (групповой состав) представлены в табл. 4.

Бензиновые фракции нефти состоят из 6–28 мас. % ароматических углеводородов, 21–75 мас. % нафтенных, 1–32 мас. % *n*-парафинов и 18–40 мас. % *изо*-парафинов [5]. Исследованные фракции сланцевой смолы содержат 17.6–22.6 мас. % ароматических углеводородов, 7.9–12.5 мас. % нафтенных, 2.5–3.4 мас. % *n*-парафинов и 18.9–35.3 мас. % *изо*-парафинов. При исследовании более широкой суммарной бензиновой фракции сланцевой нефти эти значения могут несколько отличаться от полученных. При использовании легких фракций сланцевой нефти в качестве компонентов моторного топлива необходима их дополнительная переработка. Исследованные бензиновые фракции также могут быть использованы для производства продуктов, аналогичных нефтяным растворителям (преимущественно относящимся к смешанным) [6].

Содержание олефиновых углеводородов во фракции 1 (н.к.–100°C) составило 41.5 мас. %, а

во фракции 2 (100–120°C) и фракции 3 (120–140°C) – 27.6 и 18.5 мас. % соответственно. Наибольшее содержание оксигенатов получено для фракции 1 (н.к.–100°C) – 4.8 мас. %. В каждой исследованной бензиновой фракции смолы содержание ароматических углеводородов не превышает 20 об. %.

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии (*AAC SavantAA, GBC Scientific Equipment*) в сланцевой смоле и ее фракциях определено содержание свинца в соответствии с ГОСТ 32350–2013 и марганца в соответствии с ГОСТ 33158–2014.

Из-за высокой вязкости смолы и ее фракций исследуемые пробы были разбавлены в 12 раз: на 1 мл пробы приходилось 10 мл 4-метил-2-пентанона и 1 мл толуола, который был добавлен, так как не все фракции достаточно хорошо растворились в 4-метил-2-пентаноне. В результате проведенного анализа было установлено, что содержание свинца в сланцевой смоле и ее фракциях не превышает 1 мг/л.

Содержание марганца в исследуемых продуктах приведено в табл. 5. Во всех пробах, кроме 14 и 18, содержание марганца не превышает 0.02 мг/л, следовательно, только во фракции 340–360°C (содержание марганца 3.12 мг/л) и в сланцевой

**Таблица 5.** Содержание Mn в сланцевой смоле и ее фракциях, мг/л

Проба	Содержание в разбавленной пробе	Содержание в пробе
1	0.00	0.00
2	0.00	0.00
3	0.01	0.12
4	0.01	0.12
5	0.01	0.12
6	0.01	0.12
7	0.02	0.24
8	0.00	0.00
9	0.00	0.00
10	0.00	0.00
11	0.00	0.00
12	0.02	0.24
13	0.02	0.24
14	0.26	3.12
15	0.00	0.00
16	0.00	0.00
17	0.00	0.00
18	0.04	0.48

*Примечание.* Пробы 1–17 соответствуют фракциям сланцевой смолы н.к.–100°C – 400–410°C соответственно; проба 18 – сланцевая смола.

смоле (содержание марганца 0.48 мг/л) содержание марганца более 0.24 мг/л.

Таким образом, в процессе термического разложения при 560°C высокосернистых горючих сланцев Перелюбского месторождения получена сланцевая смола, аналогичная нефти, пригодная для производства моторных топлив и ряда восстановленных химических продуктов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи выражают благодарность В.Н. Илясову за предоставленные образцы сланцевой смолы.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Задания № 10.6569.2017/БЧ на выполнение научно-исследовательской работы (базовая часть государственного задания в сфере научной деятельности).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стрижакова Ю.А., Усова Т.В., Козлов А.М., Липидус А.Л., Мовсумзаде Э.М.* // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2010. № 8. С. 3.
2. *Липидус А.Л., Шпирт М.Я., Малиновская Ю.А., Мовсумзаде Э.М., Худяков Д.С.* // ХТТ. 2017. № 6. С. 15. DOI: 10.7868/S0023117717060020 [Solid Fuel Chemistry, 2017, vol. 51, no. 6, p. 349. DOI: 10.3103/S0361521917060040]
3. *Липидус А.Л., Бейлина Н.Ю., Худяков Д.С., Жагфаров Ф.Г., Илясов В.Н.* // ХТТ. 2018. № 2. С. 6. DOI: 10.7868/S0023117718020020 [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 52, no. 2, p. 62. DOI: 10.3103/S0361521918020088]
4. *Каширский В.Г., Атоян Э.М.* // Сб. матер. Междунар. науч. конф. “Горючие сланцы – альтернативный источник топлива и сырья. Фундаментальные исследования. Опыт и перспективы”. Саратов: СГТУ, 2007. С. 86.
5. *Магарил Р.З.* Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1985. С. 10.
6. ГОСТ 26377–84. Растворители нефтяные. Обозначение.