

УДК 66.092

Combined Cracking Residue and Mechanical Activation Oil Shale

**Marina V. Mozhayskaya, Vladimir G. Surkov,
Mikhail A. Kopytov, Anatoly K. Golovko***
*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS
4 Akademicheskyy, Tomsk, 634021, Russia*

Received 31.01.2019, received in revised form 22.04.2019, accepted 16.07.2019

The joint cracking of mechanically activated oil shale and petroleum residue was studied. The introduction of oil shale allowed to intensify the process of destruction of high-molecular components of the petroleum residue. In the obtained liquid thermolysis products, oils predominate from 40,2 to 81,1% wt. With an increase in the share of oil shale in the cracking products, the proportion of asphaltenes decreases from 4,2 to 2,8% wt, and of tar from 6,7 to 4,8% wt. In gaseous products, the proportion of carbon dioxide and carbon monoxide increases markedly. The introduction of mechanically activated oil shale also affects the fractional composition of thermolysis products; the proportion of gasoline (IPB – 200 °C) and diesel fractions (200–360 °C) changes.

Keywords: oil shale, mechanical activation, fuel oil, thermolysis, products of thermolysis, shale processing, petroleum residues, kerogen.

Citation: Mozhayskaya M.V., Surkov V.G., Kopytov M.A., Golovko A.K. Combined cracking residue and mechanical activation oil shale, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2019, 12(3), 319-327. DOI: 10.17516/1998-2836-0129.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: mozhayskaya@ipc.tsc.ru

Совместный крекинг нефтяного остатка и механоактивированного горючего сланца

М.В. Можайская, В.Г. Сурков,

М.А. Копытов, А.К. Головкин

Институт химии нефти СО РАН

Россия, 634021, Томск, пр. Академический, 4

Исследован совместный крекинг механоактивированного горючего сланца и нефтяного остатка. Введение горючего сланца позволило интенсифицировать процесс деструкции высокомолекулярных компонентов нефтяного остатка. При увеличении доли горючего сланца в реакционной смеси в продуктах крекинга снижается количество асфальтенов с 4,2 до 2,8 % мас., смол с 6,7 до 4,8 % мас. В полученных жидких продуктах термоллиза преобладают масла от 40,2 до 81,1 % мас. В газообразных продуктах увеличивается доля углекислого газа и монооксида углерода. Введение механоактивированного горючего сланца влияет на фракционный состав продуктов термоллиза, изменяя количественное соотношение бензиновых (НК – 200 °С) и дизельных фракций (200–360 °С).

Ключевые слова: горючий сланец, механоактивация, мазут, термоллиз, продукты термоллиза, переработка сланцев, нефтяные остатки, кероген.

Введение

В связи с ростом потребления продуктов нефтехимической промышленности и сокращения запасов легких нефтей возникает необходимость вовлечения в переработку нетрадиционных источников углеводородов. Для частичного замещения легкого нефтяного сырья в качестве альтернатив рассматриваются такие ресурсы, как природные битумы, тяжелые нефти, нефтяные остатки, бурые угли, горючие сланцы (ГС) и др. [1].

На данный момент существуют различные методы термической переработки ГС с целью получения сланцевого газа и жидких углеводородных компонентов [2]. На выход и состав продуктов термической переработки ГС влияет как состав исходного сланца, температура, продолжительность процесса, так и степень измельчения сланцевой породы (размер частиц) [3]. Наибольшая степень измельчения достигается при использовании энергонапряженных планетарных шаровых мельниц, в которых параллельно с измельчением минеральной части происходит частичная деструкция органической части сланца [4].

В работе изучены совместные превращения механоактивированного (МА) ГС и мазута тяжелой нефти. Сланец в данном случае может выступать в роли активирующей добавки, так как уже при температуре выше 250–370 °С начинается разложение органической части ГС, которое может инициировать деструкцию компонентов мазута [5, 6].

Кроме органических компонентов (кероген, битумоиды) в состав ГС входит минеральная часть, которая также может влиять на процесс термоллиза [7]. В состав минеральной части ГС

входят алюмосиликатные компоненты и соли железа [8, 9], которые могут выступать в роли каталитических добавок. В публикации [9] приводятся данные о распределении и содержании кислотных и основных брэнстедовских центров на поверхности ГС. Именно брэнстедовскими кислотными центрами может быть обусловлена каталитическая активность поверхности ГС [10].

Целью работы являлось изучение состава продуктов совместного термолитического механообработанного ГС и мазута.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали мазут тяжелой нефти месторождения «Зуунбаян» (Монголия) и сланец месторождения «Тухурмийн нуур» (Монголия). Физико-химические свойства объектов исследования представлены в табл. 1, 2.

Для анализ мазута использовали стандартные методики [11]. Технический анализ ГС проводился по методике [12]. Выделение битумоида и керогена, элементный анализ осуществляли теми же методами, что и в источнике [13].

Мазут нефти месторождения «Зуунбаян» отличается низким содержанием асфальтенов (0,4 мас. %) и серы (0,1 мас. %), но при этом содержит большое количество смол (25,5 мас. %) и твердых парафинов (15,7 мас. %).

В ГС содержится 13,80 % мас. нерастворимого органического вещества (керогена), 27,24 % карбонатов и 55,96 % мас. силикатов (табл. 2).

Механоактивацию (МА) ГС проводили на установке АГО – 2М при скорости вращения реакторов 2220 об/мин в течение 10 мин в среде аргона [14]. В качестве измельчающих тел ис-

Таблица 1. Физико-химические характеристики нефти и полученного из нее мазута [11]

Table 1. Physico-chemical characteristics of the oil and petroleum residues obtained from it

Показатели	Мазут	Метод анализа
Плотность, кг/м ³	895,2	ГОСТ 3900-85
Температура застывания, °С	63,0	ГОСТ 20287-91
Элементный состав, мас. %:		Анализатор CHNOS VARIO EL CUBE
С	86,91	
Н	11,12	
S	0,10	
N	0,72	
O	1,15	
Н/С	1,52	
Содержание, мас. % : – <i>n</i> -алканов	26,40	СТО 1247-2011 ИХН СО РАН ФР.1.31.2011.10346
– твердых парафинов	15,71	ГОСТ 11851-85
Компонентный состав, мас. %: – масла	74,1	СТО 1246-2011 ИХН СО РАН ФР.1.31.2011.10353
– смолы	25,5	
– асфальтены	0,4	
Начало кипения, °С	350	ГОСТ 11011-85

Таблица 2. Физико-химические характеристики сланца

Table 2. Physico-chemical characteristics of the oil shale

Показатели	Значения
Влажность, мас. %	2,1
Зольность общая, мас. %	83,20
в том числе:	
– карбонатов	27,24
– силикатов	55,96
Выход летучих продуктов, мас. %	14,75
Содержание, мас. % :	
– кероген	13,80
– битумоид А	0,23
– битумоид Б	0,26
Элементный состав керогена, мас. %: С	70,1
Н	13,4
S	2,1
N	3,2
O	11,2

пользовали стальные шары диаметром 6 мм, которые загружали в количестве 30 % от объема ячейки, сланец загружали в количестве 40 % от объема ячейки.

МА ГС сланец смешивали с мазутом в соотношениях 90:10, 80:20, 70:30 и 50:50 по массе, полученную смесь загружали в реактор и проводили термолиз.

Термолиз осуществляли в герметичном реакторе из нержавеющей стали в среде аргона. Внутренний объем реактора 10 см³, навеска реакционной смеси 6 г. Заданная температура 435 °С поддерживалась с помощью терморегулятора, общее время процесса составляло 95 мин. Продолжительность процесса при достижении заданной температуры составляла около 60 мин. После проведения термолиза реактор извлекали из печи и быстро охлаждали до 25 °С, затем отбирали газообразные продукты для дальнейшего анализа.

После отбора газообразных продуктов содержимое реактора выгружали, продукты термолиза экстрагировали хлороформом и фильтрованием отделяли нерастворимые твердые продукты. После фильтрования и промывки твердой фазы количественно определяли выход газообразных, жидких и твердых продуктов.

Разделение жидких продуктов на масла, смолы и асфальтены проводили по методике [12, 15]. Асфальтены осаждали 40-кратным избытком гексана, выдерживая раствор в течение суток, отфильтровывая выпавший осадок. Полученный осадок отмывали гексаном от масел и смол. Мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1:15 по массе) и в экстракторе Сокслета последовательно вымывали нефтяные масла n-гексаном и смолы – смесью этанола и бензола (1:1 по объему).

Групповой углеводородный состав исходного мазута и продуктов термолиза определяли методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии [13, 16]. Разделение углеводородного концентрата (масел) на фракции насыщенных, моно-, би-, три- и полиароматических УВ проводили на Al₂O₃ II степени активности. Качество разделения контролировали методами УФ-спектроскопии и газожидкостной хроматографии.

Газообразные продукты анализировали на хроматографе Кристалл – 5000 [17].

Результаты и их обсуждение

Данные материального баланса показывают, что при термоллизе МА ГС выход жидких продуктов составляет 3,7 % мас., газообразных 1,1 % мас. (табл. 3). При термоллизе исходного мазута выход жидких продуктов равен 92,5 % мас. При добавлении в мазут МА ГС в количестве от 10 до 50 % мас. выход жидких продуктов снижается с 82,9 до 47,8 % мас. соответственно.

При крекинге мазута выход твердых продуктов составляет 3,6 % мас. После термоллиза реакционной смеси мазут : сланец выход твердых продуктов (сумма минеральной части ГС, не прореагировавшей органической части ГС и образовавшегося кокса) равен от 20,9 до 49,0 % мас. Снижение массы твердых продуктов при термоллизе реакционных смесей мазут : сланец – 70:30 и 50:50 с 30,0 до 28,1 % и с 50,0 до 49,0 % мас. соответственно указывает на частичную деструкцию органических компонентов ГС.

Добавка МА ГС в мазут в количестве 10 и 20 % мас. приводит к увеличению выхода газообразных продуктов в сравнении с термоллизом исходного мазута почти в 1,5 раза. Дальнейшее увеличение доли МА ГС в смеси с мазутом (соотношения 70:30 и 50:50), наоборот, приводит к уменьшению выхода газообразных продуктов. Это указывает на то, что добавка МА ГС влияет на направленность протекающих процессов.

Состав газообразных продуктов представлен в табл. 4. При термоллизе исходного МА ГС преимущественно образуются оксиды углерода CO_2 – 0,55 % и CO – 0,10 % мас. (что указывает на протекание реакций декарбосилирования и декарбонирования органических компонентов ГС), а также этан и пропан, при этом водород и метан в газообразных продуктах отсутствуют. Введение МА ГС в мазут приводит к увеличению выхода водорода в процессе термоллиза в среднем в 2 раза по сравнению с термоллизом исходного мазута. С увеличением количества МА ГС в смеси увеличивается и содержание CO_2 и CO в продуктах термоллиза.

Состав жидких продуктов термоллиза представлен в табл. 5, в них преобладают масла от 40,2 до 81,1 % мас. В продуктах термоллиза исходного МА ГС доля масел составляет 1,9 %, доля смол – 1,2 % мас., доля асфальтенов – 0,6 % мас. С увеличением доли введенного МА ГС в составе получаемых жидких продуктов термоллиза снижается доля смол с 6,7 (для продуктов термоллиза исходного мазута) до 4,8 % мас.

Данные группового углеводородного состава (табл. 5) показали, что в жидких продуктах термоллиза исходных мазута и МА ГС преобладают насыщенные УВ. Масла термоллиза

Таблица 3. Материальный баланс процессов

Table 3. Material balance of processes

Продукты	Выход после термоллиза, % мас.					
	МА сланец	Мазут	Смесь мазут: сланец при соотношении			
			90:10	80:20	70:30	50:50
Газообразные	1,1	4,4	6,4	6,1	3,5	3,2
Твердые	95,2	3,6	10,7	20,9	28,1	49,0
Жидкие	3,7	92,0	82,9	73,0	68,4	47,8

Таблица 4. Состав газообразных продуктов термолитиза

Table 4. The composition of the gaseous products of thermolysis

Компоненты	МА сланец	Мазут	Смесь мазут : сланец, при соотношении			
			90 : 10	80 : 20	70 : 30	50 : 50
Содержание в продуктах термолитиза, % мас.						
Суммарный выход газа	1,1	4,4	6,4	6,1	3,5	3,2
H ₂	0,00	0,15	0,29	0,35	0,25	0,35
CH ₄	0,00	2,13	2,89	2,79	1,52	1,32
CO ₂	0,55	0,04	0,06	0,16	0,13	0,28
CO	0,10	0,03	0,06	0,06	0,05	0,10
C ₂ H ₄	0,02	0,04	0,06	0,06	0,03	0,03
C ₂ H ₆	0,22	0,88	1,31	1,31	0,65	0,49
C ₃ H ₆	0,04	0,09	0,14	0,12	0,07	0,06
C ₃ H ₈	0,11	0,64	1,02	0,98	0,47	0,33
i-C ₄ H ₁₀	0,01	0,06	0,09	0,08	0,04	0,03
n-C ₄ H ₁₀	0,03	0,20	0,31	0,30	0,15	0,11
C ₄ H ₈	0,01	0,04	0,07	0,06	0,04	0,03
C ₅ H ₁₀	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Алканы >C ₅	0,02	0,11	0,10	0,13	0,09	0,08

Таблица 5. Состав жидких продуктов термолитиза

Table 5. The composition of the liquid products of thermolysis

Продукты	Выход, % мас., после термолитиза					
	МА сланец	Мазут	Смесь мазут : сланец, при соотношении			
			90:10	80:20	70:30	50:50
Выход жидких продуктов	3,7	92,0	82,9	73,0	68,4	47,8
Смолы	1,2	6,7	6,6	6,0	5,0	4,8
Асфальтены	0,6	4,2	4,7	2,7	2,8	2,8
Масла, в т.ч. УВ:	1,9	81,1	71,5	64,3	60,6	40,2
- насыщенные	0,7	53,6	40,9	37,0	39,3	29,5
- моноарены	0,2	8,3	4,3	8,4	4,9	1,9
- биарены	0,2	4,2	6,5	7,0	2,9	0,8
- триарены	0,2	3,6	8,1	3,1	2,9	1,4
- ПАУ	0,6	11,4	11,8	8,8	10,6	6,6

МА ГС содержат наибольшее количество полиароматических УВ. В продуктах термолитиза исходного мазута ароматические УВ располагаются в ряд ПАУ > моно-> би- > триарены, для продуктов термолитиза МА ГС доли моно-, би- и триаренов находятся в близких соотношениях.

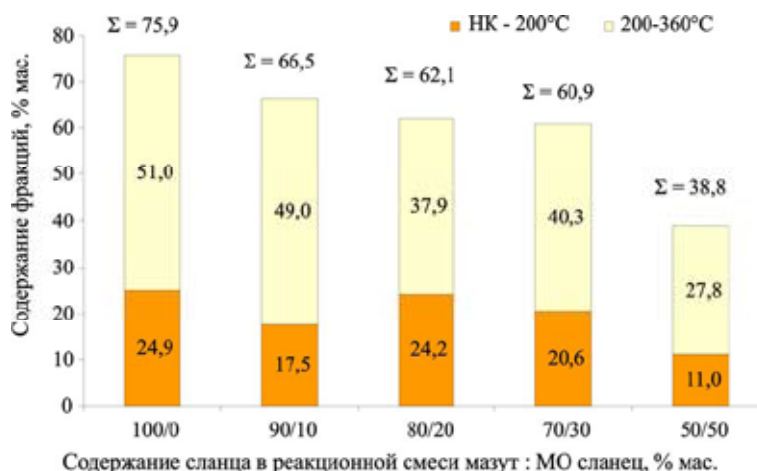


Рис. 1. Изменение фракционного состава продуктов термолитза

Fig. 1. The change in the fractional composition of thermolysis products

После термолитза смеси мазут : сланец в жидких продуктах, как и в образцах термолитза исходного мазута, преобладают насыщенные углеводороды (29,5–40,9 мас. %). По мере увеличения доли МА ГС в реакционной смеси в составе масел, выделенных из продуктов термолитза, снижается суммарное количество ароматических углеводородов по отношению к насыщенным углеводородам.

Изменение углеводородного состава жидких продуктов термолитзата при введении МА ГС объясняется как деструкцией керогена, так и участием неорганических компонентов. Неорганические компоненты МА ГС могут выступать в роли каталитической добавки, которая может ускорять процессы преобразования компонентов в направлении ароматические углеводороды → смолы → асфальтены → карбены → карбоиды [18].

Кроме каталитического действия минеральных компонентов ГС на состав продуктов термолитза может влиять дополнительная поверхность частиц МА ГС. Ранее в работе [19] было показано, что введение мелких частиц в процессе термолитза нефтяных остатков замедляет скорость образования твердого кокса.

Введение МА ГС в мазут приводит к изменению фракционного состава продуктов термолитза, меняется соотношение бензиновой (НК – 200 °С) и дизельной фракций (200–360 °С) (рис. 1). Наибольший выход бензиновой фракции по отношению к дизельной достигается в продуктах термолитза смеси МА ГС : мазут при соотношении 80:20.

Заклучение

При увеличении доли горючего сланца в смеси с мазутом в жидких продуктах термолитза снижается количество асфальтенов, смол и ароматических углеводородов. В газообразных продуктах заметно увеличивается доля углекислого газа и монооксида углерода.

Введение МА ГС в мазут приводит к изменению фракционного состава продуктов термолитза, меняется соотношение доли бензиновых (НК – 200 °С) и дизельных фракции (200–360 °С).

Предположительно на состав продуктов термолитического влияния оказывают как компоненты минеральной составляющей, так и дополнительная поверхность частиц механически активированного горючего сланца.

Список литературы

1. Shar A.M., Mahesar A.A., Memon K.R. Could shale gas meet energy deficit: its current status and future prospects. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* 2017, P. 1-11.
2. Zendejboudi S., Bahadori A. *Shale Oil and Gas Handbook: Theory, Technologies, and Challenges*. Gulf Professional Publishing, 2016. 426 p.
3. Shawabkeh A.Q., Abdulaziz M. Shale hold time for optimum oil shale retorting inside a batch-loaded fluidized-bed reactor. *Oil Shale* 2013. Vol. 30(2), P. 173-183.
4. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. М.: Недра, 1993. 176 с. [Khrenkova T.M. Mechanochemical activation of coals. Moscow: Nedra, 1993. 176 p (In Russ.)]
5. Савельев В.В., Головки А.К., Камьянов В.Ф. Влияние условий предварительной механической активации горючих сланцев на выход и состав продуктов при термолитическом в среде воды. *Известия Томского политехнического университета* 2013. Т. 323(3), С. 52-58 [Saveliev V.V., Golovko A.K., Kamyaynov V.F. Influence of the conditions of preliminary mechanical activation of combustible shale on the yield and composition of products during thermolysis in a water environment. *Bulletin of Tomsk Polytechnic University* 2013. V. 323(3), P. 52-58. (In Russ.)]
6. Nazarenko M.Y., Bazhin, V.Y., Saltykova, S.N., Sharikov, F.Y. Change in composition and properties of fuel shales during heat treatment. *Coke and Chemistry* 2014. Vol. 57(10), P. 413-416.
7. Lee S. *Oil shale technology*. CRC Press, 1990. 280 p.
8. Кривонос О.И., Терехова Е.Н., Галдина В.Д., Плаксин Г.В. Исследование минеральных компонентов горючих сланцев и их углеродминеральных остатков при термолитическом. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология* 2015. Т. 58(3), С. 69-73 [Krivonos O.I., Terekhova E.N., Galdina V.D., Plaksin G.V. Investigation of the mineral components of combustible shale and their carbon-mineral residues during thermolysis. Proceedings of higher educational institutions. Series: *Chemistry and Chemical Technology* 2015. Vol. 58 (3), P. 69-73. (In Russ.)]
9. Nazarenko M. Y., Kondrasheva N. K., Saltykova S. N. Surface reactivity of fuel shales from the Baltic basin. *Coke and Chemistry* 2016. Vol. 59(5), P. 196-199.
10. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М.: Гостоптехиздат, 1963. 272 с. [Sukhanov V.P. Catalytic processes in oil refining. Moscow, Gostoptekhizdat, 1963. 272 p. (In Russ.)]
11. Kopytov M. A., Golovko A. K. Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process. *Petroleum Chemistry* 2017. Vol. 57(1), P. 39-47.
12. Веселовский В.В. Испытание горючих ископаемых. М.: Госгеолитиздат, 1951. 245 с. [Veselovsky V.V. Testing of combustible minerals. Moscow: Gosgeolizdat, 1951. 245 p. (In Russ.)]
13. Savel'ev V.V., Pevneva G.S., Namkhainorov Z., Golovko A.K. Oil shales of Mongolia. *Solid Fuel Chemistry* 2011. Vol. 45(6), P. 397-403.

14. Копытов М.А., Головко А.К., Кирик Н.Р., Аншитс А.Г. Combined cracking of brown coal and petroleum residue in the presence of initiating additives. *Solid Fuel Chemistry* 2013. Vol. 47(2), P. 114-119.
15. Богомолов А.И., Темьянко М.Б., Хотынцева Л.И. Современные методы анализа нефтей. Ленинград: Недра, 1984. 432 с. [Bogomolov, A.I., Temyanko M.B., Hotyntseva L.I. Modern methods of oil analysis. Leningrad: Nedra, 1984. 432 p. (In Russ.)]
16. Можайская М. В., Певнева Г. С., Головко А. К. Влияние состава дисперсионной среды метанового типа на структурные характеристики молекул смол и асфальтенов *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт* 2016. №. 5, С. 21-26 [Mozhayskaya M.V., Pevneva G.S., Golovko A.K. The effect of the composition of a methane-type dispersion medium on the structural characteristics of the molecules of resins and asphaltenes. *Oil refining and petrochemistry. Scientific and technological achievements and best practices* 2016. №. 5, P. 21-26. (In Russ.)]
17. Pevneva G.S., Voronetskaya, N.G., Golovko Y.A., Golovko A.K. Naphthene-aromatic hydrocarbons in oils of different genesis. *Russian Geology and Geophysics* 2010. Vol. 51(3), P. 296-303.
18. Магарил Р.З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. М.: Химия, 1973. 143 с. [Magaril R.Z. Carbon formation during thermal transformations of individual hydrocarbons and petroleum products. Moscow: Khimiya, 1973. 143 p. (In Russ.)]
19. Tanabe K., Gray M.R. Role of fine solids in the coking of vacuum residues. *Energy & Fuels* 1997. Vol. 11(5), P. 1040-1043.