

УДК 662.74:552

Ж.К. Каирбеков<sup>1</sup>, В.С. Емельянова<sup>1</sup>, А.С. Малолетнев<sup>2</sup>, Б.Б. Байжомартов<sup>1</sup><sup>1</sup>ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов РГП КазНУ им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы<sup>2</sup>Московский государственный горный университет

\*E-mail: niinhtm@mail.ru

### Термокаталитический гидрогенолиз горючих сланцев

**Аннотация.** В статье показаны возможные перспективы использования горючих сланцев для получения моторных топлив. В стационарных условиях в интенсивно встряхиваемом реакторе и на проточной установке изучено влияние основных технологических параметров, определяющих эффективность гидрогенолиза обогащённых горючих сланцев (давление, температура, время контакта, природа катализатора), показано, что использование в качестве катализаторов природных полиметаллических руд, содержащих соединения никеля и железа, титана и железа позволят достигнуть более чем 90%-го превращения органической массы сланца, оптимизированы условия процесса, разработана принципиальная схема получения моторных топлив гидрогенолизом горючих сланцев.

**Ключевые слова:** горючие сланцы, органическая масса сланца, катализатор, гидрогенолиз, жидкие углеводороды.

#### Введение

Горючие сланцы являются одним из перспективных видов органического сырья, которые могут в значительной степени компенсировать, а в будущем и заменить нефтепродукты и газ. В отличие от других видов ТГИ, горючие сланцы содержат значительные количества водорода в органическом веществе. Возможность получения из горючих сланцев жидких и газообразных углеводородов, близких по составу и свойствам к нефтепродуктам и природному газу, позволяет рассматривать их как важные стратегические ресурсы.

Для ряда регионов, в первую очередь, не имеющих существенных ресурсов нефти и газа, вопрос обеспечения топливом и углеводородным сырьём может быть решён путём освоения современных технологий переработки ТГИ. Известны решения подобных проблем: производство синтетических топлив из синтез-газа, полученного газификацией бурых углей в ЮАР, переработка горючих сланцев в Бразилии и Китае, комплексная переработка горючих сланцев в Эстонии и др. [1, 2].

Рассмотрев все многообразие исторически сложившихся определений горючих сланцев,

можно предложить на основе развивающихся современных представлений следующее: «Горючий сланец – это комплексное горючее органо-минеральное полезное ископаемое, по природе своей являющееся дисперсной смесью высокополимерного гетероатомного органического образования, в основе которого вещество сапропелевого состава, примесь гумусового вещества и минеральной массы различного химического содержания [3].

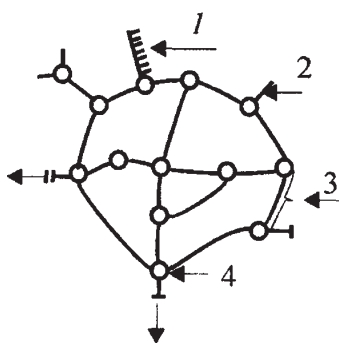
Органическое вещество сланца называют керогеном, в его химический состав входят: углерод, водород, кислород, азот и сера. Углерод является основным элементом, определяющим теплоту сгорания горючих ископаемых. Содержание его в органическом веществе горючих сланцев может колебаться от 55 до 85%. Водород – второй по важности теплотворный элемент, который играет существенную роль в энергетическом потенциале керогена, поскольку его теплота сгорания (129, 8 МДж/кг) почти в 4 раза выше, чем у углерода (34 МДж/кг). Содержание водорода колеблется в пределах 7-12%. По сравнению с другими твёрдыми горючими ископаемыми органическое вещество горючих сланцев отличается повышенным (в 2-3 раза, чем для каменных углей) содержанием

водорода и тем самым, лучшей способностью переходить в жидкие и газообразные продукты при термокаталитической деструкции.

В частности, сланцы Кендерлыкского месторождения содержат в масс. %: С – 74-77; Н – 7,3-9,9; N – 1,9-2,1; S – 0,6-1,3; D – 10,4-16,8; атомное соотношение Н:С = 1,18-1,53.

Методом рентгеноструктурного анализа

[4] показано, что молекулярная структура Кендырлыкского горючего сланца имеет вид сильно конформированных протяжённых цепочечных структур с большим количеством поперечных связей, в которые включены мостиковые кислородные и азотные связи. Две гипотетические модели керогена сланца представлены на рисунках 1 и 2.



фрагменты: 1 – часть из изопреноидных углеводородов; 2 – часть из углеводородов с прямой цепью; 3 – связи С–С с длинными цепями; 4 – часть, подвергающаяся окислению перманганатом калия; о–полиметиленовые цепи

Рисунок 1 – Вероятная модель строения керогена сланца «Грин Ривер»

На долю минеральной составляющей горючих сланцев приходится, как правило, его большая часть. Основной объем составляют известковые, глинистые и кремнистые минералы. Каждый петрографический тип и его разновидность характеризуется определёнными количествами

свойственных ему составляющих основных (до 50%) и второстепенных (10-25%) органических и минеральных компонентов.

Ниже приведена характеристика минеральной части исследуемого нами кендырлыкского месторождения:

$\Delta^d$ , масс. %	$(\text{CO}_2)^d$ , масс. %	Содержание компонентов в золе, масс. %						
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
64,2	2,3	58,2	17,2	7,3	2,3	1,0	3,4	10,3

### Эксперимент

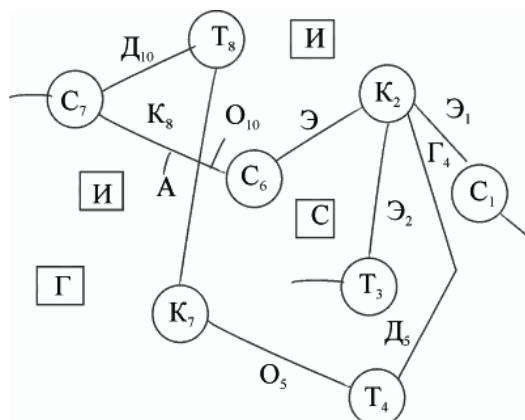
В настоящей статье приведены результаты исследований по гидрогенизации Кендерлыкского горючего сланца для получения компонентов моторных топлив, оценка состояния и перспективы применения метода гидрогенизации под невысоким давлением водорода для указанной цели.

Работа проведена исследователями НИИ Новых химических технологий и материалов и Московского государственного горного университета.

В качестве сырья для гидрогенизации применяли образцы горючего сланца АО «Кварц», дополнительно обогащенные методами флотации и центробежной сепарации в тяжелых

жидкостях. Сланцевые концентраты имели размер частиц менее 0,1-0,2 мм, содержали (масс. %):  $W^a$  – 1,2-1,3;  $A^d$  – 18-22 (в том числе углекислоты 2,4-2,5);  $S^d$  – 1,7-1,8. Элементный состав образцов был следующий (% на daf): С – 74,2-74,7; Н – 8,9-9,0; S – 1,2-1,4; N – 0,4-0,5; O – 14,5-15,0. Теплота сгорания сланца  $Q^{daf}$  составляла 31,5-33,4 кДж/кг.

Гидрогенизации подвергали сланцевую пасту, состоящую из 40 масс. % сланца и 60 масс. % жидкого сланцевого продукта с т.кип. выше 300-320°C, полученного в самом процессе и при пиролизе остатков ожижения. В пасту добавляли 0,5-3,0% катализаторов, в качестве которых применяли соответствующие полиметаллические руды, содержащие Fe, Ni, Ti.



фрагменты: С – стероидные; Т – терпеноидные; К – каратиноидные; Э – эфирные; Д – дисульфидные; И – изопреноидные; Г – гетероциклические; А – алкадиены и алканы; О – простые эфиры. Нижние индексы обозначают: 1 –  $C_{17}H_{26}$ ; 2 –  $C_{32}H_{58}$ ; 3 –  $C_{27}H_{42}$ ; 4 –  $C_{22}H_{33}$ ; 5 –  $C_{29}H_{54}$ ; 6 –  $C_{20}H_{30}$ ; 7 –  $C_{17}H_{25}$ ; 8 –  $C_{25}H_{40}$

**Рисунок 2** – Гипотетическая модель строения керогена состава  $C_{235}H_{397}O_{13}N_3S_5$  размером 3,9 x 2,7 x 2,5 нм

Гидрогенизацию осуществляли в НИИНХТиМ в интенсивно встряхиваемом реакторе объемом 0,2 л и в МГГУ на стендовой проточной установке с объемом реактора 0,8 л, а переработку шлама (остаток ожижения сланца) – пиролизом в проточной установке с движущимся нисходящим слоем твердого теплоносителя.

Производительность установки составляла 3-10 кг сырья/ч.

### Результаты и обсуждение

Результаты термokatалитической гидрогенизации Кендерлыкского сланца в интенсивно встряхиваемом реакторе представлены в Таблице 1.

**Таблица 1** – Характеристика процесса термokatалитической гидрогенизации Кендерлыкского сланца. Соотношение сланец:пастообразователь – 1:1,5; Давление – 8,0 МПа; Длительность – 15 мин; Катализатор – Боксит-094, масс. % – 2,0;  $A^d$  – 15,0.

Показатели процесса	Температура, °C		
	410	420	440
Степень превращения ОМС, масс. %	83,2	84,5	82,2
Водород на реакции, масс. %	0,8	1,2	1,5
Выход жидких продуктов, масс. %	50,3	49,7	46,2
С т.кип. до 320°C	27,2	28,4	29,5
Остаток с т.кип. выше 320°C	23,1	21,3	16,7
Газ, масс. %	10,3	11,4	12,1
Вода, масс. %	7,6	7,8	8,0
Кокс на минеральной части, масс. %	2,5	2,9	3,6

Полученные результаты свидетельствуют о том, что температура оказывает заметное влияние на показатели гидрогенолиза сланца. В температурном интервале 410-440°C степень превращения органической массы сланца достигает 82,2-84,5%. С повышением температуры наблюдается повышение газообразования и расхода водорода с 0,8 до 1,5 масс. % в результате деструкции фракции с т.кип. выше 320°C, содержание

которой в гидрогенizате уменьшается с 23,1 до 16,7 и возрастает содержание бензина и дизельного топлива. Содержание кокса на минеральной части незначительно, но повышается в изученном интервале температур с 2,5 до 3,6 масс. %.

Аналогичное влияние на процесс гидрогенолиза сланца оказывает повышение продолжительности реакции до 30-45 мин. Данные, характеризующие этот факт, суммированы в таблице 2.

**Таблица 2** – Гидрогенолиз Кендерлыкского сланца. Соотношение сланец:пастообразователь 1:1,5; давление – 8,0 МПа; температура – 410°C; катализатор – Боксит-094, масс. % – 2,0; A<sup>d</sup> – 15,0.

Показатели процесса	Продолжительность опыта, мин		
	15	30	45
Степень превращения ОМС, масс. %	83,2	84,7	87,2
Водород на реакции, масс. %	0,8	1,35	1,7
Выход жидких продуктов, масс. %	50,3	49,8	49,4
С т.кип. до 320°C	27,2	29,6	30,1
Остаток с т.кип. выше 320°C	23,1	20,2	19,3
Газ, масс. %	10,3	11,5	12,6
Вода, масс. %	7,6	7,9	8,2
Кокс на минеральной части, масс. %	2,5	2,8	3,9

Нами изучено влияние давления на показатели гидрогенолиза в интервале 4-8 МПа. Результаты представлены в Таблице 3.

**Таблица 3** – Характеристики гидрогенолиза Кендерлыкского сланца в зависимости от давления процесса. Соотношение сланец:пастообразователь 1:1,5; температура – 420°C; продолжительность опыта – 15 мин; катализатор – Боксит-094, масс. % – 2,0; A<sup>d</sup> – 15,0.

Показатели процесса	Давление водорода в объеме реактора, МПа				
	4,0	6,0	8,0	9,0	10,0
Степень превращения ОМС, масс. %	64,1	76,3	83,2	84,1	83,1
Водород на реакции, масс. %	0,4	0,6	0,8	1,1	1,0
Выход жидких продуктов, масс. %	40,2	47,1	50,3	50,3	49,9
С т.кип. до 320°C	18,4	19,3	27,2	27,4	26,9
Остаток с т.кип. выше 320°C	21,8	27,8	23,1	22,9	23,0
Газ, масс. %	6,8	8,9	10,3	11,0	10,5
Вода, масс. %	5,7	6,8	7,6	7,8	7,8
Кокс на минеральной части, масс. %	1,8	2,1	2,5	2,5	2,5

С повышением давления водорода в интервале от 4,0 до 8,0 МПа практически на 20% увеличивается степень превращения органической массы сланца и количество вовлеченного в реакцию водорода в два раза, нарастает выход жидких продуктов, газа, воды, т.е. интенсифицируется процесс гидрогенолиза Кендерлыкского сланца, повышается содержание бензина и дизельного топлива.

Давление водорода выше 8 МПа не оказывает существенного влияния на показатели процесса.

В качестве катализаторов для исследования влияния их природы на гидрогенолиз Кендерлыкского сланца использовали соединения железа, содержащиеся в различных бокситах, и отходах их переработки, а также природные

соединения никеля и железа (полиметаллические руды). Эффективность катализаторов оценивали по суммарному выходу жидких и газообразных продуктов. Результаты суммированы в Таблице 4.

Полученные катализаторы по эффективности можно расположить в ряд Боксит 706 < Боксит 710 < Боксит 729 < Боксит 239 < Боксит 094, который коррелирует с содержанием железа в каталитической системе. Использование в качестве катализаторов природных полиметаллических руд, содержащих соединения никеля и железа, титана и железа позволят достигнуть более чем 90%-ного превращения органической массы сланца.

**Таблица 4** – Влияние природы катализатора на выход продуктов гидрогенолиза Кендерлыкского сланца. Соотношение сланец:пастообразователь 1:1,5; Температура – 410°C; Давление – 4,0 МПа; Продолжительность опыта – 15 мин; Катализатор, масс. % – 2,0;  $A^d$  – 15,0.

Катализаторы	$Fe_2O_3$ , масс. %	Выход газа, масс. %	Выход жидких продуктов, %			Вода, масс. % + кокс	Степень превращения ОМС, %
			Σ ЖП	До 320°C	> 320°C		
Боксит 706	12,5	7,1	25,7	-	-	5,2 + 1,9	55,3
Боксит 710	14,7	7,6	32,2	-	-	5,9 + 1,9	56,0
Боксит 729	19,7	7,8	32,9	-	-	6,1 + 2,0	57,4
Боксит 239	20,0	8,3	36,6	-	-	6,3 + 2,0	62,6
Боксит 094	23,7	8,9	47,1	19,3	27,8	6,8 + 2,1	76,3

При гидрогенизации обогащенного сланца в условиях стендовой проточной установки ФГУП ИГИ было установлено, что температура процесса под давлением 10 МПа (парциальное давление водорода 8-8,5 МПа) должна составлять 440°C для никелевых и 460°C для железосодержащих катализаторов при времени реагирования не более 10 мин, что соответствует объемной скорости подачи сырья 2,5-3,0 кг ОМС/л·ч. Эта величина, определяющая производительность процесса, примерно в 6 раз выше аналогичных условий гидрогенизации бурых углей Канско-Ачинского бассейна, что свидетельствует о более высокой реакционной способности ОМС, чем органической массы угля (ОМУ).

Степень ожижения ОМС составила 96-98% при расходе водорода на реакции 1,5-2,0%, выход жидких продуктов на органическую массу сланцевой пасты – 76-78%, в том числе с т.кип. до 320°C – 40-45%; газа – 18-20%; воды – 8-9%. Молекулярный водород, введенный в процесс в количестве 1,5-2,0%, расходуется в основном на образование углеводородных газов  $C_1$ - $C_4$  (выход 8-10%) и может быть возвращен в процесс после их конверсии с водяным паром. Что касается кислорода, содержащегося в ОМС в количестве примерно 15%, то около 4% удаляется с оксидом углерода, 7% – с водой. В результате протекания реакций гидрирования содержание водорода в жидких продуктах составляет 9,55% по сравнению с 9,03% в сланце и 9,20% в сланцевом пастообразователе.

Бензиновые фракции с т.кип. до 180-200°C содержат 1,0-1,5% фенолов, 3,5% нейтральных кислородных соединений, 35-37% непредельных, 15-16% ароматических и 44-45% парафинонафтеновых углеводородов, а также примеси органических кислот и пиридиновых оснований при содержании серы 0,6-0,75%.

Фракции дизельного топлива с т.кип. 180-320°C содержат до 9% фенолов  $C_6$ - $C_8$ , в том числе ~3% собственно фенола, крезолов и ксиленолов;

10% нейтральных кислородных соединений; 20-25% ароматических и 30-32% непредельных углеводородов; примеси (менее 1,0%) органических кислот и пиридиновых оснований. Эти фракции могут быть использованы для выделения химических продуктов, а после гидрогенизационной очистки – в качестве компонентов моторных топлив. Вода процесса обогащена водорастворимыми фенолами (в том числе двух- и трёхатомными) и является сырьём для их выделения.

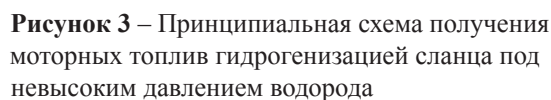
В связи с тем, что продукты ожижения сланца содержат минеральные компоненты золы и катализатора, остаток после отделения части жидких продуктов центрифугированием подвергали пиролизу при 460°C на твёрдом движущемся теплоносителе. Образующийся кокс использовали для нагрева теплоносителя. Выход жидких продуктов составил 91-93%, остальное – газ, вода и кокс.

Разработанная принципиальная схема гидрогенизации ОМС и переработки высококипящих остатков приведена на Рисунке 3, согласно которой выход дистиллятных продуктов (суммарная широкая фракция) составлял 60,8% от ОМС, в том числе бензиновой фракции 18%. После гидроочистки (10 МПа, 380°C) суммарной фракции получали до 90% топливных фракций, которые необходимо подвергать в отдельной стадии каталитическому риформингу для получения компонентов автобензина стандарта Евро-3 или гидрированию ароматических углеводородов для получения реактивного топлива типа ТС-1. Гидроочищенные сланцевые дистилляты с т.кип. 180-320°C удовлетворяют требованиям стандарта Евро-3 на малосернистое дизельное топливо. В расчёте на ОМС получили 61,6% моторных топлив, а при выделении химических продуктов методами жидкостной экстракции растворителями выход моторных топлив составил 53,8% (Таблица 5).



Взято	I Схема	II Схема	Получено	I Схема	II Схема
1.Органическая масса сланца	100,0	100,0	1. Моторные топлива, в том числе:	61,6	53,6
2.H <sub>2</sub> на реакции	2,7	2,1	I схема (топливный вариант):		
ИТОГО	102,7	102,1	автобензин	20,9	18,2
			дизельное топливо марки З	40,7	35,4
			II схема (химический вариант):		
			автобензин	8,2	7,1
			реактивное топливо ТС-1	31,4	27,4
			дизельное топливо марки Л (S<0.05%)	22,0	19,1
			2. Фенолы C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	-	5,5
			3. Нейтральные кислородные соединения	-	5,7
			4. Газ**	23,9	22,1
			5. Вода	10,9	8,7
			6. Кокс (на собственные цели предприятия)	5,9	5,9
			7. Потери	0,4	0,6
			ИТОГО	102,7	102,1

\*\* содержание углеводов (масс. %): C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> – 65-67; CO – 3-4; CO<sub>2</sub> – 30-32



## Заключение

В статье показаны возможные перспективы использования горючих сланцев для получения моторных топлив. В стационарных условиях в интенсивно встряхиваемом реакторе и на проточной установке изучено влияние основных технологических параметров, определяющих эффективность гидрогенолиза обогащённых горючих сланцев (давление, температура, время контакта, природа катализатора), оптимизированы условия процесса, разработана принципиальная схема получения моторных топлив гидрогенолизом горючих сланцев.

## Литература

- 1 Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Мылтыкбаева Ж.К., Байжомартов Б.Б. Термокаталитическая переработка бурого угля и горючего сланца месторождения Кендерлык // Фундаментальные исследования, 2012. – №9 (часть 4). – С. 924-926.
- 2 Глущенко И.М. Теоретические основы технологий переработки твердых горючих ископаемых. – Киев: Виша школа, 1980. – 255 с.
- 3 Камнева А.И. Химия горючих ископаемых. – М.: Химия, 1974. – 371 с.
- 4 Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. – Новосибирск: Наука, 1977. – 256 с.

Ж.К. Қайырбеков, В.С. Емельянова, А.С. Малолетнев, Б.Б. Байжомартов  
**Жанғыш сланцтарды термокаталитикалық гидрогенолиздеу**

Мақалада мотор отындарын алу үшін жанғыштық сланцтарды пайдалану жолдарының мүмкіндіктері көрсетілген. Стационарлы жағдайларда жылдам араластырылатын реактор мен ағынды құрылғыда байытылған жанғыш сланцтардың гидрогенолиз процесінің тиімділігін анықтайтын негізгі технологиялық параметрлерінің (қысым, температура, әрекеттесу уақыты, катализатордың табиғаты) әсері зерттелген. Құрамына никель мен темір, титан мен темір қосылыстары кіретін табиғи полиметалды кендерді катализатор ретінде қолдануы сланцтардың органикалық массасын 90 %-дан аса түрленуіне мүмкіндік береді. Процестің жағдайлары жақсартылған, мотор отындарды жанғыш сланцтардан гидрогенолиз арқылы алу жолдарының принципіалды сызбанұсқасы жасалған.

**Түйін сөздер:** жанғыш сланцтар, көмірдің органикалық массасы, катализатор, гидрогенолиздеу, сұйық көмірсутектер.

Zh.K. Kairbekov, V.S. Yemelyanova, A.S. Maloletnev, B.B. Baizhomartov  
**Thermocatalytic hydrogenolysis of combustible oil shales**

The article describes the possible prospects of oil shale for production of motor fuels. In steady-state conditions in the reactor and shaken vigorously by running the installation studied the influence of key process parameters that determine the effectiveness of hydrogenolysis rich shale (pressure, temperature, contact time, the nature of the catalyst), shown that the use as catalysts of natural polymetallic ores containing compounds of nickel and iron, titanium and iron will reach more than 90% strength transformation of organic mass of shale, optimized process conditions, have developed a scheme for motor fuels hydrogenolysis shale.

**Keywords:** shale, organic mass of shale, catalyst, hydrogenolysis, liquid products.