

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Определение состава и физико-химических свойств сланцевой смолы

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Панкратова Ильи Сергеевича

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

С.Б. Ромаденкина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2018

Разведанные запасы органического углерода составляют: в нефти — 1011 т, в угле — 1013 т, в горючих сланцах — 1017 т. В неорганической части горючих сланцев преобладают карбонаты и алюмосиликаты. В небольших количествах присутствуют почти все редкие элементы. Таким образом почти все мировые запасы горючего накоплены в твёрдых топливах, в том числе в горючих сланцах.

Интерес к горючим сланцам в качестве источника энергии значительно вырос в последние десятилетия. Как принято сейчас говорить «эра дешевой нефти закончилась» и использование альтернативных видов топлива как направление обеспечения энергетической безопасности государств от внешних поставщиков энергии.

Горючие сланцы большинства регионов мира ещё плохо изучены. Нет полной и достоверной информации о многих бассейнах и месторождениях, отсутствуют единые критерии их оценки. Подсчёт запасов сланцев в разных странах производится до различной глубины, при разной минимальной мощности пластов и неодинаковом предельном содержании сланцевой смолы. В результате разные авторы дают различные трудно сопоставимые цифры ресурсов сланцев.

Примерные общие запасы горючих сланцев в мире 650 трлн. т., из которых можно получить 26 трлн. т. сланцевой смолы, что означает, что запасов нетрадиционной нефти в 13 раз больше, чем традиционной нефти.

Расширение сфер использования сланцевой смолы и улучшение технологии переработки углеводородного сырья требует знание точного химического состава и физико-химических характеристик сырья.

Актуальность данной работы заключается в исследовании перспективного сырья для получения углеводородного топлива.

Цель работы заключается в получении новых данных о составе и физико-химических свойствах сланцевой смолы Коцебинского месторождения Саратовской области.

Структура бакалаврской работы:

Введение;

Глава 1 - Литературный обзор;

Глава 2 - Экспериментальная часть;

Выводы;

Список использованных источников.

Так как состав горючих сланцев непостоянен, большое внимание уделяется отбору проб. Отборы проб производят в местах без геологических нарушений. В точках отборов проб поверхность пластов выравнивают от впадин и выступов, очищают почву забоя. Производство вруба осуществляют при помощи специального механизма или ручного отбойного инструмента (зубила). Пробу тщательно вынимают по всему сечению борозды, чтобы ее стенки были ровными без выступов и углублений. Пробы надежно упаковывают во избежание потерь влаги и загрязнения посторонними примесями. В дальнейшем пробу измельчают и выделяют лабораторную пробу.

Для получения жидкого продукта (смолы) из горючего сланца использован метод пиролиза. Термическая переработка горючего сланца проводилась на стационарной лабораторной установке в закрытом реакторе. По результатам процесса пиролиза составлен материальный баланс.

Полученный жидкий продукт исследован на установление химического состава методом хромато-масс-спектрометрии.

Дальнейшее определение физико-химических характеристик сланцевой смолы определено для трех пластов горючих сланцев, принадлежащих к трем литотипам:

- Первый литотип характеризуется "бедными" горючими сланцами (пласт №0, интервал залегания 40,0-40,8 м) с низким содержанием органического вещества (15-30 мас.%) и высокой глинистой и алевроитовой составляющей (до 70 мас.%).
- Второй литотип представлен "богатыми" коллоальгинитовыми известковисто - глинистыми горючими сланцами (пласт №3, интервал

залегания 51,4 - 52,4 м) с содержанием значительного количества органического вещества (25-40 мас.%). По сравнению с первым литотипом данный пласт содержит меньшее количество глинистой составляющей (до 60 мас. %).

•Третий литотип представлен "богатыми" коллоальгинитовые известковистые горючие сланцы (пласт №1, интервал залегания 42,0 - 43,1 м), которые обладают максимальным значением содержания органического вещества (35 - 60 мас. %) при минимальных значениях глинистой составляющей (до 20 мас. %).

Плотность определена пикнометрическим методом. Сухой пикнометр закрыли пробкой, взвесили на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Затем заполнили дистиллированной водой до метки, закрыли пробкой, поместили в термостат, чтобы температура воды и температура исследуемых проб смолы совпадала, выдержали при температуре 20°C в течение 20 минут и определили массу пикнометра вместе с чистой водой. Затем пикнометр освободили от воды и, выполняя те же операции, произвели определение плотностей для пробы каждого пласта. Опыт для пробы каждого пласта проводился не менее 3 раз.

Плотность проб определена по формуле:

$$\rho_{\text{смолы}} = \frac{m_2 - m}{m_1 - m} \cdot \rho_{\text{воды}}$$

где m - масса пикнометра;

m_1 - масса пикнометра с водой;

m_2 - масса пикнометра с пробой.

Определение условной вязкости было произведено с помощью вискозиметра ВЗ-246. Данный вискозиметр предназначен для определения условной вязкости ньютоновских или приближающихся к ним жидкостей. Принцип действия основан на измерении времени истечения определенного объема жидкости через отверстие сопла. Время истечения, выраженное в секундах, принимается за условную вязкость.

Внутренний резервуар вискозиметра промыли последовательно этиловым или петролейным эфиром, этиловым спиртом, дистиллированной водой и высушили. В верхнее отверстие сточной трубки вставили чистый сухой стержень. Отфильтровали через фильтровальную бумагу воду в измерительную колбу и налили во внутренний резервуар вискозиметра до указателя уровня (вода имеет 20 °С). Водой такой же температуры заполнили и внешнюю ванну вискозиметра. Опорожнили емкость, приподняв стержень, не засекая времени, несколько раз. Убедились, что температура воды в резервуаре в ванне равна 20°С и в течение 5 мин отклонение температуры не превышает $\pm 0,5$ °С, быстро приподняли стержень и запустили одновременно секундомер. Когда нижний край мениска достигнет кольцевой метки на колбе, соответствующей вместимости 200 см³, остановили секундомер. В результате серии опытов получили среднее арифметическое результатов измерений, которое приняли за постоянное число вискозиметра.

Нефтепродукт профильтровали через сетку. Воды отсутствовала, поэтому обезвоживание не требовалось. Резервуар вискозиметра и его сточную трубку тщательно промыли чистым профильтрованным растворителем и просушили воздухом.

Наполнили внутреннюю емкость пробой и засекали время истечения, поддерживая температуру и непрерывно перемешивая термометром, осуществляя вращение вокруг стержня крышкой прибора, в которую вставлен термометр. Среднее арифметическое 3 опытов для каждого пласта принято за условную вязкость.

Также определен показатель преломления. Показатель преломления характеризует способность жидкости в той или иной степени преломлять падающий на нее световой луч. При этом отношение синусов угла падения и угла преломления для каждого вещества постоянно при данных условиях и называется показателем преломления. Показатель преломления уменьшается как с увеличением длины волны, так и температуры.

Перед определением поверхности призм рефрактометра промыли спиртом и вытерли бумагой.

Термостат соединили при помощи резиновых трубок с кожухом призм рефрактометра и пропустили через кожух воду, имеющую температуру 20°C, в течение 15-20 мин.

Перед началом работы проверили точность прибора по дистиллированной воде, показатель преломления которой при 20 °С, равен 1,3330.

Нанесли пару капель смолы на поверхность призмы и соединили ее со второй призмой, прижали их зажимом. Установили перед зрительной трубкой, настроили зеркало в позицию максимальной освещенности. Установили перекрестье на границу светотени при помощи поворотного винта.

Определение общего содержания серы в смоле было проведено по методике "ускоренного метода определения серы". Исследуемые пробы различных пластов смолы поместили в лодочку, взвесили с точностью до 0,0002 г. на аналитических весах, поместили в трубку, которую нагрели в печи до 900-950°C.

Воздуходувкой отходящие газы последовательно барботировали через емкости заполненные раствором марганцовокислого калия, концентрированным раствором гидроокиси натрия и ватой. В приемник налили 150 см³ воды, 5 см³ пергидроля и 7 см³ 0,01 моль/дм³ (0,02 н.) раствора серной кислоты. Полученный в приемнике раствор титровали раствором гидроокиси натрия.

Массовая доля серы определена по формуле:

$$X = \frac{16 \cdot c \cdot (V_1 - V_0) \cdot 100}{1000 \cdot m_1},$$

где V_0 - объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование контрольного опыта, см³;

V_1 - объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный после сжигания нефтепродукта, см³;

c - молярная концентрация вещества эквивалента, моль/дм³;

16 - эквивалентная масса серы, г;

m_2 - масса продукта, взятого на анализ, г.

Для пласта №1 третьего литотипа (наибольшее содержание органического вещества и минимальное содержание минеральной составляющей) произведен анализ фракционного состава и определение интервалов кипения.

Анализ был произведен на установке АРН-ЛАБ-02. Круглодонная колба была наполнена на 2/3 смолой, помещена в колбонагреватель. Для определения температуры сверху круглодонной колбы был размещен термометр. Испаряемая смола поступала в холодильник, который представляет собой металлическую трубку, охлаждаемую снаружи проточной водой.

Температура, отмеченная в момент падения первой капли конденсата была принята как температура начала кипения; температура, отмеченная в момент испарения последней капли была принята как температура конца кипения.

В результате получены 3 фракции, установлены интервалы кипения, а кубовый остаток использован для определения асфальто-смолистых веществ.

Сущность метода заключается в выделении асфальтенов изооктаном из нефти (нефтепродукта) и последующем отделении их фильтрацией. Смолы, растворенные в фильтрате, адсорбируются на силикагеле и затем десорбируются спирто-бензольной смесью.

Перед началом анализа силикагель был насыпан в фарфоровую чашку на $\frac{3}{4}$ емкости и помещен на 6 ч. в воздушный термостат при температуре 180°C. Затем силикагель, не охлаждая, был перенесен в сухую колбу, предварительно нагретую в течение 15 минут в том же термостате. Колба с

силикагелем была плотно закрыта резиновой пробкой во избежание поглощения влаги из воздуха.

Взята навеска кубового остатка, разбавлена 35 кратным объемом изооктана и оставлена в темном месте на 16 часов. Без перемешивания пропущена через 2 фильтра синяя лента сложенных так, чтобы тройной слой одного фильтра лежал поверх одинарного слоя второго фильтра. Фильтр был промыт пока капающая смесь не становилась прозрачной.

Фильтры перенесены в другую емкость и промыты хлороформом для извлечения асфальтенов пока растворитель не станет скапывать прозрачным.

Отгонкой приготовлены концентраты. Предварительно произведено измерение массы бюкса и туда помещен концентрат раствора с асфальтенами. Бюкс помещен в сушильный шкаф. После высушивания стало понятно, что кубовый остаток не содержит асфальтенов, так как содержимое бюкса не было похоже на асфальтены (не хрупкое и не блестящее).

Так как асфальтенов в кубовом остатке не содержалось, то для упрощения дальнейших действий была взята новая навеска из кубового остатка. Адсорбционная колонка заполнена силикагелем. Для равномерного укладывания адсорбента было осуществлено постукивание линейкой вдоль поверхности колонны. Для активации адсорбента был пропущен гексан. Навеска помещена в колонну так, чтобы она дошла до верхней части силикагеля и оставлена на 2 часа.

Для извлечения масел колонна промыта смесью гексан - бензол (1:6) до того, как растворитель начал капать бесцветным. Из колбы был произведен отгон растворителя и концентрата. Они были помещены в бюкс, который затем был помещен в сушильный шкаф.

Далее были вымыты из колонны бензольные и спирто-бензольные смолы бензолом и спирто-бензолом соответственно. Растворитель был отогнан, а смолы помещены в сушильный шкаф и доведены до постоянной массы.

Растворители используются в данной последовательности по принципу от слабого растворителя к более сильному растворителю, так как если использовать сразу сильный растворитель, то он может растворить в себе сразу все вещества, соответственно разделения не произойдет.

После того как разница между последовательными взвешиваниями составила 0,001 г. образцы считаются доведенными до постоянной массы.

Массовая доля фракций, содержащихся в кубовом остатке сланцевой смолы найдена по формуле:

$$\omega = \frac{m_{\text{фр}}}{m_{\text{общ}}} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{фр}}$ - масса фракции, г;

$m_{\text{общ}}$ - общая масса пробы для анализа, г.

ВЫВОДЫ

1. При проведении процесса пиролиза горючих сланцев Коцебинского месторождения получена смола в количестве 16 мас.% и исследован её химический состав.

2. Проведена фракционная разгонка смолы, получены 3 фракции:

I фракция н.к. - 180°C - легкая фракция сланцевой смолы;

II фракция 180-280°C - тяжелая фракция сланцевой смолы;

III фракция - неперегоняемый кубовый остаток.

3. Экспериментально установлено, что в кубовом остатке после фракционной перегонки сланцевой смолы содержится: масел - 29 мас.%, бензольных смол - 27 мас.%, спирто-бензольных смол - 38 мас.% и следы асфальтенов.

4. По результатам работы опубликована 1 статья в сборнике.