



**Введение.** Выпускная квалификационная работа посвящена разработке способов очистки продуктов пиролиза горючего сланца Коцебинского месторождения Саратовской области от серосодержащих соединений .

*Актуальность работы.* В последние годы среди отечественных и зарубежных научных разработок в электроэнергетике, топливной, химической и нефтехимической промышленности, а также в промышленности строительных материалов все чаще встречаются исследования и запатентованные технологии, посвященные добыче, разработке и переработке горючих сланцев с целью выработки энергии, а также получения широкого ассортимента ценных продуктов.

Подобный интерес к сланцам среди ученых и промышленников всего мира вызван, прежде всего, за счет огромных мировых запасов данного твердого горючего ископаемого, а также за счет возможности переработки сланцев с максимальным выходом товарных продуктов при минимальном расходе энергии. Перспективы безотходных технологий переработки горючих сланцев, а также возможность применения полученных сланцевых продуктов в разных отраслях промышленности также обеспечивают интерес к горючим сланцам.

Особое внимание в настоящее время уделяется исследованию извлеченной органической составляющей горючих сланцев – сланцевой смоле, так как в своем составе она имеет широкий спектр химических соединений, таких как высокомолекулярные углеводороды, соединения серы, кислородсодержащие соединения и др. Так же в процессе переработки горючих сланцев образуется газ, содержащий углеводороды и кислые компоненты ( $H_2S$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ).

Однако проблемой ограниченного использования и переработки горючих сланцев является высокое содержание серы (до 10 мас.%) как в органической и минеральных частях, так и в продуктах термического разложения горючего сланца.

Целью работы являлась разработка способов очистки сланцевого углеводородного газа и смолы от серосодержащих соединений.

Выпускная квалификационная работа магистра Земляков Александра Юрьевича «Очистка продуктов пиролиза горючего сланца от серосодержащих соединений» представлена на 60 страницах и состоит из трех глав:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Объекты и методы исследования;

Глава 3 – Экспериментальная часть.

**Основное содержание работы.** В первой главе выпускной квалификационной работы выполнен обзор научно-технической литературы и патентный поиск по методам очистки газов от кислых компонентов и гидроочистке ТНО от гетероатомных соединений.

Рассмотрены два принципиальных метода очистки газов от кислых компонентов: абсорбционный и адсорбционный.

Рассмотрены способы очистки газов растворами алканолоаминов. Для очистки природных, попутных и промышленных газов от сероводорода и диоксида углерода широкое применение нашли хемосорбционные способы, самыми главными из которых являются аминовые – в качестве основного компонента поглотительного раствора абсорбента применяют алканолоамины. Каждый из этих методов обладает как преимуществами, так и недостатками.

В производстве выбор поглотителя зависит от требований степени очистки газа, концентрации химических примесей, а также технико-экономических показателей. При взаимодействии с кислыми компонентами газа алканолоамины образуют химические соединения, легко распадающиеся на исходные компоненты при повышенных температурах (кипении раствора).

Заключительный вывод о целесообразности применения того или иного метода делается на основе анализа и сравнения его с существующими способами.

Так же рассмотрена гидроочистка тяжелых нефтяных остатков от гетероатомных соединений. Каталитическая гидроочистка - это эффективный и рентабельный процесс, при котором из нефтяных фракций удаляется

органические соединения серы, азота и кислорода, а также металлоорганические соединения, при этом происходит насыщение непредельных и диеновых углеводородов, а в отдельных случаях и гидрирование аренов.

Процесс гидроочистки является одним из важнейших процессов в нефтепереработке, в связи со следующими факторами:

- 1) увеличение содержания серы в добываемой нефти;
- 2) ужесточение экологических требований к товарным продуктам топливного назначения;
- 3) жесткие требования к содержанию гетероатомных соединений в процессах, требующих предварительного гидрооблагораживания сырья (каталитический риформинг, изомеризация);
- 4) необходимость повышения показателя глубины переработки нефти.

К гидрогенизационным процессам относятся:

- 1) гидроочистка фракций, выкипающих до 350 °C;
- 2) гидроочистка тяжелых нефтяных остатков;
- 3) гидрокрекинг вакуумных газойлей и тяжелых нефтяных остатков.

Гидрогенизационные процессы представляют большой интерес для получения моторных топлив из тяжелых нефтей, каменных углей и сланцев.

Сернистые соединения, входящие в состав нефтяных фракций, являются сложными смесями, состоящими из меркаптанов, сульфидов (с открытой цепью и циклических), дисульфидов и гетероциклических соединений.

Сернистые соединения, входящие в состав нефтяных фракций, являются сложными смесями, состоящими из меркаптанов, сульфидов (с открытой цепью и циклических), дисульфидов и гетероциклических соединений.

*Во второй главе* выпускной квалификационной работы описываются объекты и методы исследования. Объектом исследования являлся горючий сланец Коцебинского месторождения Саратовской области с глубиной залегания от 40 до 53 м.

В качестве методов исследования использовали: рентгенофлуоресцентный, термогравиметрический анализы, газо-жидкостную

хроматографию, ИК-спектроскопию, определение содержания серы и битумоемкости. Описаны методы статистической обработки результатов.

*Третья глава* посвящена экспериментальной части выпускной квалификационной работы. Описан процесс пиролиза горючего сланца Коцебинского месторождения, представлена схема лабораторной установки. Получены следующие продукты пиролиза сланца: углеводородный газ, сланцевая смола, неструктурная вода и твердый несгораемый остаток (зола).

Проведена очистка пиролизного газа от серосодержащих соединений следующими способами:

- адсорбция (в качестве адсорбента использовался сидеритовый порошок);
- абсорбция (моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин).

Описан процесс пиролиза горючего сланца на установке, модифицированной дополнительным блоком очистки.

При адсорбционном способе, степень очистки составила 10%, а содержание  $H_2S$  в газе составило 4.6 мас.%, что не соответствует предъявляемым требованиям ПДК смеси газа с углеводородами.

При пропускании пиролизного газа через раствор моноэтаноламина, сероводород абсорбируется полностью, а содержание диоксида углерода снижается от 31,37 мас.% до 1,07 мас. %.

Так же в процессе пиролиза горючего сланца образуется 15 мас.% сланцевой смолы. Для установления химического состава сланцевого жидкого органического продукта проведен качественный анализ на газовом хромато-масс-спектрометре «Finnigan» модель TraceGS-DSQ (США). Анализ показал, что в составе смол присутствуют циклические и полициклические углеводороды, а преобладающей группой веществ являются тиюфен и его производные. Суммарное содержание серы в смоле колеблется от 2 до 6% в зависимости от глубины залегания сланца, поэтому необходимо произвести ее очистку путем гидроочистки. Для проведения данного процесса необходим

катализатор, устойчивый к соединениям и серы и обладающей высокой гидродесульфидирующей активностью.

Применяемые на сегодняшний день в катализаторы гидрогенизационных процессах являются сложными по строению и составу композициями, в состав которых входят:

- 1) металлы VIII группы: никель, кобальт, платина, палладий, иногда железо;
- 2) оксиды или сульфиды VI группы: молибден, вольфрам, иногда хром;
- 3) термостойкие носители (чаще всего используется активная окись алюминия);
- 4) модификаторы.

Катализаторы должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) высокая активность;
- 2) селективность;
- 3) быть устойчивыми к отравлению;
- 4) обладать высокой механической прочностью;
- 5) поддаваться регенерации.
- 6) Обладать низкой стоимостью

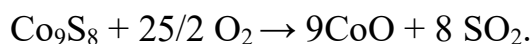
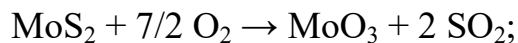
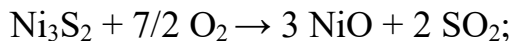
В промышленности наибольшее распространение получили алюмокобальтмолибденовые и алюмоникельмолибденовые катализаторы. При их сравнении видно, что состав катализатора влияет на селективность реакций, протекающих при гидроочистке. При использовании катализаторов, с содержанием  $\text{MoO}_3=10-14\%$  и  $\text{CoO}=2-3\%$ , активно протекает реакции разрыва связи C - S, C - N, C - O, насыщения непредельных соединений, а при использовании катализатора с содержанием  $\text{MoO}_3=10-14\%$  и  $\text{NiO}=2-3\%$ , наибольшая активность проявляется реакциях насыщения ароматических углеводородов и гидрирования азотистых соединений.

Для восстановления активности катализатора, 1 раз в 1-2 года его подвергают регенерации окислительным выжигом кокса в газовой воздушной

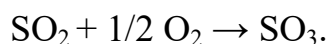
смеси азота и воздуха с его поверхности в соответствии с следующими реакциями:



- Окисление сульфидов металлов на катализаторе:



- Окисление диоксида серы:



На стадии пусковых операций катализатор подвергают активации (осернению), путем его сульфидирования для увеличения эффективности и срока службы. Данный процесс заключается в переводе окислов металлов в их сульфиды и осуществляется путем введения в сырьевую смесь сульфидирующих агентов: газообразный сероводород, элементарная сера, сераорганические соединения и др. Суммарное содержание серы, связанной с катализатором после осернения, достигает 4-6 мас.%. При сульфидировании протекают следующие химические реакции:



Скорость протекания реакций гидроочистки зависит от химической природы и физических веществ исходного сырья, типа катализатора, парциального давления водорода, объемной скорости подачи сырья и температуры.

## **ВЫВОДЫ**

1. Определены оптимальные параметры проведения процесса пиролиза горючего сланца, при которых достигается максимальный выход целевых продуктов топливного назначения.

2. Предложен абсорбционный способ очистки сланцевого газа от кислых компонентов, при котором сероводород абсорбируется полностью, а содержание диоксида углерода снижается от 31,37 мас.% до 1,07 мас. %, что позволяет использовать газ в качестве топлива для обеспечения предварительного нагрева сырья.

3. Экспериментально установлено, что при каталитической гидроочистке, содержание сернистых соединений в сланцевой смоле снижается от 3,8% до 0.2 мас.%. Полученное сырье отвечает требованиям ГОСТ 2669-81 и может использоваться для получения сланцевого кокса.

4. По материалам выполненной работы опубликованы 3 статьи в центральной печати и 2 статьи в сборниках научных трудов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Пат. 2547847 Российская Федерация. Способ разработки сланцевых нефтегазоносных залежей и технологический комплекс оборудования для его осуществления / А.В. Ильюша, В.Я. Афанасьев, А.В. Вотинов и др. Оpubл. 10.04.2015. Бюл. №10.
2. Пат. 2477421 Российская Федерация. Комплекс энергогенерирующий / Л.Я. Силантьева. Оpubл. 10.03.2013. Бюл. №7.
3. Пат. 2016076350 United States. Method and process for extracting shale oil and gas by fracturing and chemical retorting in oil shale in-situ horizontal well / Zhao Jinmin. Pub. Date: 17.03.2016.
4. Пат. 2574434 Российская Федерация. Способ шахтно-скважинной добычи сланцевой нефти и технологический комплекс оборудования для его осуществления / А.В. Ильюша, В.Я. Афанасьев, В.В. Годин и др. Оpubл. 10.02.2016. Бюл. №4.
5. Пат. 206143126 China. From pyrolysis of dust removal type and catalytic cracking reactor / GengCengceng, Chen Shuimiao, Xiao Lei and etc. Pub. Date: 03.05.2017.
6. Пат. 2014155663 United States. Enhanced process for the hydroconversion of heavy oils through ebullated-bed systems / RispoliGiacomo, Bellussi Giuseppe, PanaritiNicoletta and etc. Pub. Date: 05.06.2014.
7. Пат. 102814059 China. Oil-water separator in oil shale dry distillation analysis and oil-water content determination method / Li Junfeng, Cheng Zhiqiang, Ding Dawei and etc. Pub. Date: 12.12.2012.
8. Skvortsov, M.B. Geochemical methods for prediction and assessment of shale oil resources (case study of the Bazhenov Formation) / M.B. Skvortsov, M.V. Dakhnova, S.V. Mozhegova and etc. // Russian Geology and Geophysics. Vol. 58. Issues 3–4. 2017. P. 403-409.
9. Frances, J. H. Geology of bitumen and heavy oil: An overview / J. H. Frances // Journal of Petroleum Science and Engineering. Vol. 154. 2017. P.
10. Чистяков А.Н., Розенталь Д.А., Русьянова Н.Д. Справочник по химии и

- технологии твёрдых горючих ископаемых. Спб: «Синтез». 1996. 362 с.
11. Назаренко М.Ю. Перспективы добычи и комплексного использования горючих сланцев в России / М.Ю. Назаренко, Н.К. Кондрашева, С.Н. Салтыкова // Горный журнал. 2016. № 2. С. 36-38.
  12. Лapidус А.Л. Комплексная переработка горючих сланцев Волжского бассейна / А.Л. Лapidус, Н.Ю. Бейлина, Д.С. Худяков и др. // Химия твердого топлива. 2018. № 2. С. 6-13.
  13. Орипов С.Т. Очистка газа от кислых примесей абсорбции алканаминами / С.Т. Орипов, М.С. Саиджонович // Вопросы науки и образования. 2017. №3. С. 21-22.
  14. Гидроочистка топлив: учеб. пособие / Н.Л. Солодова [и др]. Казань: Изд-во Казан.гос. технол. ун-та, 2008. 63 с.
  15. Химическая технология переработки нефти и газа : учеб. пособие / Н.Л. Солодова [и др]. Казань: Изд-во Казан.гос.технол. ун-та, 2006. 124 с.
  16. Кузьмина Р.И. Изучение свойств Al-Mo-W-катализаторов в процессе гидроочистки дистиллятов нефти / Р.И. Кузьмина, И.С. Гиба // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39. № 7. С. 82-87.
  17. Пат. 2541315 Российская федерация. Способ очистки жидких моторных топлив от серосодержащих соединений / М.В. Нефедьева. Опубл. 10.02.2015 Бюл. № 4.