

Л. А. ДАВЫДОВА, В. Ф. МИХАЙЛОВ, Т. И. АЗИМОВА,
Г. В. КОЗИНА, Б. Е. КРУГЛИКОВА

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО ТОПЛИВА ИЗ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ СМОЛ ВОЛЖСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ГИДРИРОВАНИЕМ

Смолы, получаемые из волжских горючих сланцев, независимо от способа термической переработки, относятся к высокосернистым. Их использование невозможно без предварительной очистки от серы. Обессеривание смол этих сланцев изучалось в Институте горючих ископаемых [1]. Установлено, что гидрообессеривание с применением катализатора на железной основе при температуре 460—480°C и рабочем давлении водорода 70 атм позволило снизить содержание серы в легкой части смолы с 10,3 до 0,13%. Известны также более ранние исследования, в которых высокосернистые сланцевые масла очищали от серы при помощи обессеривающих катализаторов [2—4].

В настоящей работе представлены результаты изучения гидрирования широкой фракции сланцевой смолы (начало кипения 360°C) с использованием ряда катализаторов.

Из объединенных проб горючих сланцев пластов I и IV² Перелюбского месторождения термическим разложением была получена смола, содержащая 7,8% серы. Фракция с началом кипения 360°C составила 81,5% от общего количества смолы и содержала 7,0% серы. Эта фракция была подвергнута каталитическому гидрированию в лабораторном автоклаве при температуре 250°C и давлении 100 атм в течение 6 ч.

Были использованы: промышленный катализатор никель на кизельгуре (1), никель на кизельгуре с добавкой редкоземельных элементов (2), смешанный катализатор, основой для которого послужил цеолитовый катализатор Са-РЗЭ-У (3), три железо-кобальт-никелевых катализатора на окиси алюминия с разным соотношением добавок редкоземельных элементов (4, 5, 6), катализатор никель-Ренея (7), катализатор никель-Ренея с добавками редкоземельных элементов (8). (Катализаторы 2—8 лабораторного приготовления.)

Во всех экспериментах получены гидрогенизаты с пониженным по отношению к исходному сырью содержанием серы, %: при использовании катализатора 1 — 3,23, 2 — 0,96, 3 — 3,30, 4 — 2,82, 5 — 3,10, 6 — 2,92, 7 — 4,70, 8 — 1,44. Выход гидрогенизата составляет 85—86%.

Наилучшие результаты получены на смешанном катализаторе 2: содержание серы в гидрогенизате 0,96%, выход гидрогенизата 84%. Этот гидрогенизат исследовали в центральной заводской лаборатории нефтеперерабатывающего завода им. С. М. Кирова в Саратове. Из заключения следует, что по плотности (0,916), фракционному составу (69—360°C) и содержанию серы он соответствует утяжеленному дизельному топливу.

Из полученного жидкого топлива на том же заводе была выделена бензиновая фракция с началом кипения 220°C, составившая 50% от гидрогенизата. Она имела 0,72%-ное содержание серы и октановое число 80,1.

Примечательно, что индивидуальный состав углеводородов бензиновой фракции смол полукоксования волжских сланцев, близкий к индивидуальному составу бензиновых фракций, получаемых из нефти некоторых месторождений Саратовской области, существенно отличается от такового для бензиновой фракции гидрогенизата гораздо большим количеством аренов в гидрогенизате. Так, содержание бензола в гидрогенизате составляет 75%.

Выполненные исследования показывают возможные пути совершенствования методики каталитического гидрирования в целях увеличения выхода гидрогенизата и снижения в нем количества серы. Подбор эффективных катализаторов, изменение режима температур, варьирование соотношения катализатор—смола являются основными этапами дальнейшего научного поиска.

Детальное изучение сланцев Перелюбского и Коцебинского месторождений позволяет заключить, что для получения жидкого топлива наиболее перспективны горючие сланцы пласта I обоих месторождений и пласта IV² Перелюбского месторождения. Они дают высокий выход смолы по Фишеру: 18,8 и 19,7% соответственно для пластов I и IV². Групповой химический состав смол полукоксования горючих сланцев, по данным тонкослойной хроматографии (ТСХ), в пределах указанных пластов достаточно однороден, что следует из таблицы, в которой даны характеристики ТСХ для пластов I и IV² по скважинам, расположенным на удаленных друг от друга участках месторождения.

Групповой состав смол полукоксования, по данным тонкослойной хроматографии

Пласт	Скважина/ проба	Пара- фино- олефины	Алкил- бензолы	Полицикли- ческие аро- матические соединения	Кислород- содержащие соединения	Старт	Выход, %
Перелюбское месторождение							
I	583/14	7,5	4,0	25,1	24,7	32,6	94,0
I	718/9	7,8	4,1	24,0	28,6	32,6	97,1
I	228/24	7,9	3,9	23,3	25,0	39,3	99,4
I	85/4	7,9	4,2	25,0	22,0	37,8	97,0
I	189/6	9,7	4,4	25,9	23,7	32,7	96,4
I	420/6	10,1	6,5	27,6	25,7	30,0	99,6
I	237/5	9,9	5,4	24,5	24,3	34,1	98,2
I	209/8,7	10,4	4,0	25,7	23,7	35,5	99,3
IV ²	583/36	7,7	4,7	22,1	24,6	38,1	97,3
IV ²	718/26	10,7	4,7	23,9	25,5	33,6	98,4
IV ²	228/44	8,5	4,5	23,2	25,8	35,3	97,3
IV ²	351/11	9,7	4,6	26,8	22,7	35,6	99,4
Коцебинское месторождение							
I	1017/2	11,3	5,9	31,3	26,3	25,2	100,0
I	1005/2	9,4	5,3	24,4	17,2	39,8	96,1
I	1023/2	11,2	3,7	21,6	28,4	34,9	99,8

Однородность химического состава смол является надежной основой для получения жидкого топлива постоянного состава.

Полученные данные о выходе гидрогенизата дают основание полагать, что при выходе смол, в среднем равном 18%, количество жидкого топлива, вырабатываемого из этих сланцев, ориентировочно составит 125 л/т.

Получение жидкого топлива из смол волжских сланцев каталитическим гидрированием в целом перспективно, что требует дальнейшего расширения опытно-экспериментальных работ в этом направлении с последующим созданием специальной стендовой установки. В ближайшее время планируется проведение исследования кинетики процесса на реакторе проточного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барышников Л. И., Казаков Е. И. Гидрогенизационное обессеривание сланцевых масел. — Тр. / Институт горючих ископаемых, 1952, т. 9, с. 86—94.
2. Хисин Я., Санин П. Обессеривание бензинов волжских сланцев. — Горючие сланцы, 1932, № 1, с. 28.
3. Броун А. С. Каталитическое обессеривание сланцевых бензинов кашпирской смолы в присутствии водорода под атмосферным давлением. — Химия тв. топлива, 1934, № 5, с. 267.
4. Наметкин С. С., Санин П. И., Маковер С. В., Цыба А. Н. Обессеривание сланцевых бензинов гидрированием в присутствии катализаторов. — Химия тв. топлива, 1934, № 5, с. 333.

Представил В. Г. Каширский

Комплексная тематическая экспедиция
производственного объединения
«Низневолжскгеология»
г. Саратов

Поступила в редакцию
18. 12. 1984

L. A. DAVIDOVA, V. F. MIKHAILOV, T. I. AZIMOVA,
G. V. KOZINA, B. E. KRUGLIKOVA

THE PRODUCTION OF LIQUID FUEL FROM THE HIGH-SULFURIC VOLGA OIL SHALES BY MEANS OF THE CATALYTIC HYDROGENATION

The hydrogenation of the high-sulfuric resins produced from the oil shales of the I and IV² beds of the Perelyubskoye field was carried out at eight catalysts. There is a tendency to the significant decrease in sulfur content when producing hydrogenates. The hydrogenate with sulfur content of 0.96% was produced at the mixed catalyst whose basic element was the industrial nickel-on-kieselguhr catalyst with the lanthanoid element additives. According to the official statement made by the specialists of the S. M. Kirov oil refinery (Saratov) the hydrogenate is identical with the weighting Diesel fuel. The gasoline fraction makes up 50% of the produced hydrogenate.

Complex Subject Expedition
of the Industrial Geological Company
«Nizhnevolzhskgeologiya»
Saratov