

В ходе выполнения проекта по Соглашению о предоставлении субсидии от 8 августа 2014 г. № 14.607.21.0051 с Минобрнауки России в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме «Разработка основ комплексной технологии каталитической переработки нетрадиционной нефти керогенсодержащих пород в жидкие углеводороды» на этапе № 2 в период с 01.01.2015 г. по 30.06.2015 г. были выполнены работы, согласно Плану-графику выполнения обязательств и получены следующие основные результаты:

1. Проведены экспериментальные исследования по оптимизации сочетания каталитических добавок, экстрагентов, модификаторов для получения синтетической нефти в стандартных реакторах смешения и вытеснения. Показано, что для получения высоких (до 81% на органический углерод керогена) выходов синтетической нефти необходима экстракционная термообработка керогенсодержащего материала тетралином при 500 °С. Среди нефтяных растворителей особый интерес представляет применение вакуумного газойля и его смесей с газойлем каталитического крекинга (в равных долях). Установлено, что оптимальным является соотношение порода/экстрагент = 1/1 по массе. Показано, что введение модификаторов керогенсодержащей породы и/или каталитических добавок в углеводородную среду на основе соединений кобальта и молибдена значительно повышает выход первичной синтетической (сланцевой) нефти.
2. Разработан комплект эскизно-конструкторской документации на установку переработки керогенсодержащих пород в синтетическую нефть в составе: спецификация, чертеж общего вида, пояснительная записка, инструкция по эксплуатации. Раздел «Спецификация» отражает содержание разработанного комплекта ЭКД. В комплекте документов приведены технологическая схема установки и чертежи ее отдельных деталей (волнового резонатора, реакторов гидрооблагораживания и обессеривания, холодильника, сепараторов, адсорберов и ёмкостей), которые были изготовлены. Для реактора высокотемпературной гидрообработки WCHM GSH и автоклава Parr Instrument, используемого в качестве обогреваемой емкости-смесителя для смешивания активированной углеводородной среды с керогенсодержащей породой чертежи не приводятся, так как они являются готовыми изделиями, приобретенными у дистрибьютеров производителей. В пояснительной записке дано описание конструкции установки по блокам, краткое описание технологического процесса. Инструкция по эксплуатации в деталях описывает порядок работы на установке.
3. Разработаны основы энергоэффективной технологии получения синтетической нефти из керогенсодержащих пород. Технология получения состоит из четырёх переделов: ТП1. Волновая обработка сырья; ТП2. Высокотемпературная

гидрообработка; ТПЗ. Гидрооблагораживание; ТП4. Окислительное обессеривание. Разработанный лабораторный регламент технологии содержит описание технологической и аппаратурной схем производства, спецификации оборудования; характеристику готового продукта, сырья и материалов, изложение технологического процесса, материальный баланс, описание стадий по переработке и обезвреживанию отходов производства, контроля технологического процесса, перечень возможных неисправностей и методов их устранения и другие необходимые разделы. Разработанная технология позволяет извлекать 90% - 95% углеводородов из керогенсодержащего сырья; получать выход светлых фракций и сырья для нефтехимии не менее 50-65% от углерода, содержащегося в сырье и селективность по жидким углеводородам 80-90%.

4. Выполнены работы по обоснованию, выбору и приобретению материалов и комплектующих для изготовления экспериментального образца установки переработки керогенсодержащих пород в синтетическую нефть. В результате проделанной работы выбраны и приобретены ручные угловые клапаны KF16 – 1 шт, KF-25 – 2 шт, шаровой клапан KF-25 – 3 шт.
5. Изготовлен экспериментальный образец установки переработки керогенсодержащих пород в синтетическую нефть согласно разработанной ЭКД. В состав установки входят: реакторный блок, узел активации, узел дозирования сырья и газов, блок разделения продуктов реакции, блок контроля и регулировки температурных режимов, блок контроля и регулировки давления, аналитический блок. Экспериментальный образец установки предназначен для проведения процессов под давлением водорода до 150 атм, температуре в реакторах гидропроцессов 200 - 500°C. Реакторный блок ЭОУ обеспечивает возможность переработки нетрадиционного, в том числе твёрдого углеводородного, сырья с размером частиц 0,1-5,0 мм. Узел дозирования сырья и газов ЭОУ обеспечивает подачу газов с точностью до 1 мл/мин. Блок контроля и регулировки температурных режимов ЭОУ обеспечивает соблюдение температурного режима гидрокрекинга с точностью до 1°C и перепад температуры по слою углеводородного сырья не более 5°C (в реакторе гидрокрекинга). Блок контроля и регулировки давления ЭОУ обеспечивает поддержание рабочего давления процесса с точностью до 0,1 МПа. Блок разделения продуктов реакции ЭОУ обеспечивает разделение продуктов реакции с точностью до 1%. Аналитический блок ЭОУ обеспечивает определение массового содержания отдельных фракций с точностью до 1%.

6. Проведен физико-химический анализ керогенсодержащих пород по ранее разработанной методике, включающей в себя анализ химического и фазового составов, содержания керогена и углеводородов. По данным рентгенофазового анализа в керогене присутствует небольшое количество кристаллической фазы (не более 1-2%) в виде нерастворимых в применяемых кислотах фторидов кальция и магния, это соответствует и данным ЯМР, согласно которым в керогене имеется лишь незначительное количество минеральных компонентов и значительное количество аморфной фазы. Такой состав керогена дает основание сделать вывод о его пригодности к переработке в условиях термического и гидрогенизационного процессов. Присутствие фторидов может оказаться полезными добавками, улучшающими характеристики катализаторов крекинга, которые могут применяться при превращениях керогена. Величина термической устойчивости 0,94 свидетельствует о довольно высокой термической устойчивости керогена до 300°C, а данные термогравиметрического анализа дают основание утверждать, что при температурах выше 800°C начинается практически полное его разложение, которое заканчивается при 900°C. Таким образом, рекомендуемый температурный интервал переработки керогена в синтетическую нефть составляет 300-500°C. По данным элементного анализа содержание элементов составляет в %: С 72,24, Н 8,74, N 1,04, Cl 1,66, S 2,89. Химическая брутто-формула исследуемого керогена:  $\text{C}_{\text{H}_{1,45}\text{S}_{0,014}\text{N}_{0,011}}$ , а после термолиза при 300 °C -  $\text{C}_{\text{H}_{1,27}\text{S}_{0,01}}$ . Можно ожидать, что при переработке такого керогена будут образовываться алифатические, циклоалифатические и ароматические углеводороды, а также гетероароматические соединения и продукты их гидропревращений. Содержание общей серы составляет по данным элементного анализа 2,89%, что позволяет отнести данный образец керогена (по аналогии с классификацией нефтей) к структурам с высоким содержанием серы. Атомы серы могут входить в состав гетероароматических соединений со структурными фрагментами бензотиофена и дибензотиофена. Содержание общего азота 1,04 % указывает на наличие в структуре керогена азотсодержащих органических соединений, которые по данным ЯМР представляют собой соединения пиридинового и диазинового ряда. Наличие этих элементов в керогене подтверждают и данные РФЭС. Таким образом, для получения синтетической нефти на экспериментальной установке необходимо использование таких условий, чтобы указанные гетероатомы переходили в сероводород и аммиак и частично связывались материалами породы. Таковыми условиями могут быть применяемые для гидроочистки нефтяных фракций температура 350-450°C,

давление водорода 30 атм и катализаторы на основе соединений кобальта или молибдена. По данным ИК спектроскопии в структуре исследуемого керогена содержатся вещества, молекулы которых имеют в своем составе кислородсодержащие группы – спиртовые, карбонильные, карбоксильные, хиноидные. Характеристические частоты для различных типов С-Н связей указывают на наличие в исследованном образце керогена углеводородных молекул, содержащих ароматические, олефиновые, алифатические и, возможно, циклоалифатические фрагменты, что хорошо согласуется с данными элементного анализа и данными спектроскопии ядерного магнитного резонанса. По данным электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в керогене очень мала концентрация парамагнитных центров, что указывает на низкое содержание в нем соединений марганца и железа, присутствие которых детектируется по данным РФЭС. Низкая концентрация указанных элементов позволяет предположить, что они не будут оказывать заметного отравляющего или иного влияния на катализаторы гидропроцессов, которые предполагается использовать при дальнейшей переработке керогенсодержащих пород в синтетическую нефть по разрабатываемой технологии. Наличие в керогене структур с различными кислородсодержащими функциональными группами и присутствие значительного количества алифатических и ароматических фрагментов, низкое содержание различных металлов может служить основанием пригодности его для переработки в смеси углеводородов по имеющимся пиролитическим и каталитическим схемам без заметного влияния на указанные процессы наличия в керогене каких-либо минеральных примесей при температурах не выше 800°С, предпочтительно в интервале 300-500°С

Задачи, поставленные на втором этапе, выполнены полностью, полученные результаты являются новыми.

Комиссия Минобрнауки России признала обязательства по Соглашению на отчетном этапе исполненными надлежащим образом (Акт №1 от 18.08.2015)