

Добыча, транспорт и переработка нефти и газа

УДК 662.67, 665.7.032.57

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОТ СГОРАНИЯ И ВЫХОДОВ СМОЛЫ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ¹

*Е.А. Смоленский¹, А.Н. Рыжов¹, А.Л. Лapidус¹, Ю.А. Стрижакова²,
Т.А. Авакян³*

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
119991, г. Москва, Ленинский пр., 47

² Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

³ РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 65

Рассмотрены результаты математического моделирования свойств горючих сланцев – выхода сланцевой смолы и теплоты сгорания в зависимости от химического состава сланцев.

Ключевые слова: *горючие сланцы, твердые горючие ископаемые, выход сланцевой смолы, теплота сгорания, состав органической массы горючих сланцев.*

Нефть и природный газ в настоящее время являются основными видами сырья для энергетики и химической промышленности. Вместе с тем постоянный рост энергопотребления, увеличение цен на энергоресурсы, истощение традиционных нефтяных и газовых запасов, перемещение месторождений в труднодоступные северные и восточные регионы, высокие инвестиционные затраты на создание инфраструктуры на вводимых в эксплуатацию месторождениях и увеличение расходов на транспортировку требуют расширения сырьевой базы и совершенствования технологий переработки. Поэтому наряду с разработками в области энерго- и ресурсосберегающих технологий все большее внимание уделяется поиску новых источников углеводородного сырья и их переработке. С этой точки зрения большую ценность представляют твердые горючие ископаемые (ТГИ), и в первую очередь уголь и горючие

¹ *Работа выполнена в ходе проведения поисковой НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы по государственному контракту П569 от 17.05.2010 г.*

Евгений Анатольевич Смоленский (к.х.н.), ведущий научный сотрудник лаборатории математической химии и компьютерного синтеза N44 ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского.

Антон Николаевич Рыжов (к.х.н.), младший научный сотрудник лаборатории каталитических реакций оксидов углерода N40 ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского.

Альбер Львович Лapidус (д.х.н.), чл.-корр. РАН, зав. лабораторией каталитических реакций оксидов углерода N40 ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского.

Юлия Александровна Стрижакова (к.х.н.), начальник управления программ и проектов НИЧ ФГБОУ ВПО СамГТУ.

Тамара Александровна Авакян, аспирант кафедры «Газохимия» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

сланцы, запасы которых в России и за рубежом очень велики. Мировые запасы горючих сланцев в пересчете на эквивалентное топливо в десятки раз превышают ресурсы нефти и природного газа.

Горючие сланцы являются одним из перспективных видов органического сырья, который может 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. Высокое содержание в них летучих веществ при относительно малом содержании нелетучей горючей массы в остатке является основой для получения не только энергии, но и синтетических жидких топлив.

Возможность получения из горючих сланцев жидких и газообразных углеводородов, близких по составу и свойствам к нефтепродуктам и природному газу, позволяет рассматривать их как перспективный источник получения энергии и химических продуктов.

Принципиально существует два возможных пути переработки сланцев. Первый – это процессы непосредственной термической переработки, которые нашли практическое применение в ряде стран. Вторым путем – газификация горючих сланцев с последующей конверсией синтез-газа в моторные топлива и ценные химические продукты. Практический интерес представляют такие свойства сланцев, как теплота сгорания и выход смолы при полукоксовании, которые являются определяющими характеристиками при выборе направления переработки – генерация сланцевой смолы или газификация.

Нами предпринята попытка моделирования этих свойств в зависимости от химического состава сланцев. В качестве объектов исследования был использован массив литературных данных по составам горючих сланцев Волжского, Кендерлыкского, Новодмитриевского, Болтышского, Вычегодского, Байсунского, Оленекского, Кукерского, Туровского и других месторождений, отличных по петрографическому типу, составу минеральной матрицы, содержанию органического вещества и основных элементов в нем [1, 2].

В моделировании зависимостей «структура – свойство» (QSPR [3-5]) для органических соединений обычно используются топологические индексы [6, 7]. Поскольку величина свойства выражается числом, а молекула – структурной формулой, то для построения формул в QSPR используют легко рассчитываемые вспомогательные величины, определяемые ее структурой; топологический индекс – дескриптор, расчет которого осуществляется на основе структурной формулы без привлечения сведений о реальной геометрии молекулы. В нашем случае неизвестны структуры всех входящих в сланцы соединений, поэтому в качестве дескрипторов рассматривался только их элементный состав. Для моделирования были использованы приведенные в [1, 2] данные по содержанию в горючих сланцах С, Н, N, S и органических веществ.

В табл. 1 приведены петрографические типы, разновидности, основные микрокомпоненты керогена, минеральные основы 21 исследованного образца горючих сланцев из различных месторождений, а в табл. 2 – данные об их химическом составе [1, 2].

Поскольку данные в [2] приведены в различных единицах: для S – в массовых процентах по отношению к общей массе образца (% общ.), для остальных элементов – по отношению к массе органического вещества, входящего в его состав (% орг.), то был произведен пересчет данных по содержанию С, Н, N на % общ. В качестве модели использованы линейные зависимости вида

Характеристики образцов горючих сланцев [1, 2]

№ образца	Петрографический тип, разновидность	Основной микрокомпонент керогена	Минеральная основа	Бассейн, месторождение
1-2	Известковый таллоалгитовый Ca-T-Alg	T-Alg>K-Alg	Карбонатная	Кукерситы
3-4	Известковый коллоалгитовый	K-Alg>pvt		Волжский
5-7	Глинистый коллоалгитовый Al-K-Alg	K-Alg, L, vt, pvt	Гидрослюдистая с примесью карбонатного или туфогенного материала	Кендерлыкское: пласт Калын-Кара, Новодмитровское
8	Диатомовый коллоалгитовый Si-K-Alg	K-Alg	Кремнистая (остатки диатомовых)	Новодмитровское
9	Алеврито-глинистый сорбомикстинито-таллоалгитовый A-Al-cM+T-Alg	T-Alg≥cM	Глинистая полиминеральная с примесью кварца, слюды и др.	Болтышское
10	Известково-глинистый псевдовитринито-коллоалгитовый Ca-Al-pvt+K-Alg	K-Alg≥pvt	Гидрослюдистая с примесью карбонатного материала	Волжский
11				Вычегодский
12	Алеврито-глинистый сорбо-микститовый A-Al-cM	cM	Глинистая полиминеральная с примесью карбонатов	Кендерлыкское, верхние сланцы
13	Глинисто-кремнистый псевдовитринито-сорбомикститовый Al-Si-pvt+K-Alg	pvt≤cM	Кремнистая с примесью глинистого материала	Северный Кавказ (меловой флиш)
14				Карпаты (менилитовые)
15	Известково-глинистый псевдовитринитовый Ca-Al-pvt	pvt>K-Alg	Глинистая с известковым материалом различной принадлежности	Волжский
16				Байсунское
17				Байхожинское
18	Известково-глинистый коллоалгитовый Ca-Al-K-Alg	K-Alg	Глинистая полиминеральная с примесью карбонатов	Туровское
19	Глинисто-известковый коллоалгинито-коллохитинитовый Al-Ca-K-Alg+K-ht	K-Alg+K-ht	Преимущественно известковая со вторичным кремнистым материалом	Доманик
20				Диктионемовый
21				Оленекский

Состав и свойства горючих сланцев различных месторождений [1, 2]

№ образца	Содержание, % общ.					Теплота сгорания сухого топлива, МДж/кг		Выход смолы полукоксования, %	
	орг. вещества (n_2)	C (n_3)	H (n_4)	N (n_5)	S (n_1)	лит.	расч.	лит.	расч.
1	48,8	36,6	4,6	0,10	1,4	18,7	18,5	33,1	33,9
2	29,5	22,1	2,8	0,06	1,2	19,7	10,6	20,0	18,1
3	50,4	35,8	4,2	0,71	6,8	18,0	18,9	25,6	25,4
4	34,2	24,3	2,8	0,48	7,9	14,6	12,9	17,1	15,7
5	52,4	38,8	4,7	1,15	0,94	19,0	18,5	23,7	22,3
6	29,0	20,6	2,6	0,58	0,8	11,4	9,7	13,9	10,3
7	21,3	12,3	2,0	0,36	2,8	7,1	7,3	5,8	7,1
8	24,1	14,5	2,3	0,53	5,0	8,2	8,6	8,4	7,8
9	35,6	23,4	3,3	0,71	1,75	11,4	12,5	12,4	14,5
10	27,4	18,4	2,2	0,47	4,8	10,4	9,7	10,8	9,7
11	20,2	13,5	1,7	0,36	1,3	6,2	6,4	4,5	5,3
12	22,8	16,4	2,2	0,57	0,8	7,7	7,3	6,7	6,2
13	19,5	14,3	1,3	0,16	1,2	6,4	6,1	4,8	6,0
14	23,5	17,7	1,6	0,38	2,8	6,1	7,6	5,0	6,2
15	44,1	32,1	4,1	0,79	5,0	15,1	16,3	17,8	21,3
16	30,0	21,1	2,3	0,63	4,15	10,9	10,3	11,7	9,2
17	24,0	16,9	1,8	0,50	3,4	8,8	8,0	4,0	6,2
18	17,2	11,15	1,7	0,14	2,6	5,7	5,8	8,6	7,2
19	22,0	17,05	1,9	0,48	2,2	6,6	7,1	4,7	5,7
20	19,0	14,44	1,4	0,36	3,5	4,6	6,1	4,5	4,0
21	20,0	14,98	1,7	0,32	2,4	5,7	6,5	5,0	6,1

$$P = a_0 + \sum_{i=1}^M a_i n_i \quad (1)$$

где P – величина свойства; переменные n_i с различными нижними индексами – массовые содержания различных компонентов в сланцах; a_0 и a_i – варьируемые параметры; M – число используемых в расчетах переменных n_i .

Подбор варьируемых параметров производился методом наименьших квадратов при помощи *Microsoft Excel*. При использовании этого метода минимизируется сумма квадратов отклонений результатов расчета от известных по литературным данным экспериментальных значений:

$$\sigma = \sum_{j=1}^N (P_{j, \text{эксп}} - P_{j, \text{выч}})^2 = \sum_{i=1}^N \left(P_{j, \text{эксп}} - a_0 - \sum_{i=1}^M a_i n_{ij} \right)^2 \quad (2)$$

где N – число образцов в обучающей выборке; n_{ij} – массовое содержание i -го компонента в j -м образце. Коэффициенты $a_0 - a_n$ в этом случае определяются из следующей системы из $M+1$ линейных уравнений с $M+1$ неизвестными:

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma}{\partial a_i} = 0 \quad (i = 0, 1, \dots, n-1, n) \end{cases} \quad (3)$$

которая после преобразований имеет вид [8, 9]

$$\left\{ \begin{array}{l} a_0 N + \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N a_i n_{ij} = \sum_{j=1}^N P_j \\ a_0 \sum_{j=1}^N n_{1j} + \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N a_i n_{ij} n_{1j} = \sum_{j=1}^N P_j n_{1j} \\ a_0 \sum_{j=1}^N n_{2j} + \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N a_i n_{ij} n_{2j} = \sum_{j=1}^N P_j n_{2j} \\ \dots \\ a_0 \sum_{j=1}^N n_{Mj} + \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N a_i n_{ij} n_{Mj} = \sum_{j=1}^N P_j n_{Mj} \end{array} \right. \quad (4)$$

и в которой для j -го образца $n_{1j}, n_{2j}, \dots, n_{ij}, \dots, n_{Mj}$ – массовые содержания компонентов под номерами 1, 2, ..., i , ..., M соответственно; P_j – величина свойства, известная по литературным данным. Эта же система может быть представлена в матричном виде:

$$BA = C, \quad (5)$$

$$B = \begin{Bmatrix} b_{00} & b_{01} & \dots & b_{0(M-1)} & b_{0M} \\ b_{10} & b_{11} & \dots & b_{1(M-1)} & b_{1M} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{(M-1)0} & b_{(M-1)1} & \dots & b_{(M-1)(M-1)} & b_{(M-1)M} \\ b_{M0} & b_{M1} & \dots & b_{M(M-1)} & b_{MM} \end{Bmatrix}, C = \begin{Bmatrix} c_0 \\ c_1 \\ \dots \\ c_{M-1} \\ c_M \end{Bmatrix}, A = \begin{Bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \dots \\ a_{M-1} \\ a_M \end{Bmatrix}, \quad (6)$$

где $b_{00} = N$, $b_{i0} = b_{0i} = \sum_{j=1}^N n_{ij}$ ($i \neq 0$), $b_{ik} = \sum_{j=1}^N n_{ij} n_{kj}$ ($i \neq 0, k \neq 0$), $c_0 = \sum_{j=1}^N P_j$,

$$c_i = \sum_{j=1}^N P_j n_{ij} \quad (i > 0).$$

Матрица B известна в математике как матрица Грама, и уравнение (5) легко решается стандартными методами линейной алгебры.

Результаты моделирования теплот сгорания при учете данных по теплотам сгораний всех 21 образцов приведены на рис. 1, a (по оси абсцисс отложены экспериментальные данные, по оси ординат – результаты расчетов; чем ближе к биссектрисе прямого угла, обозначенной на рисунке, расположены значения полученных данных, тем точнее модель). Квадрат коэффициента корреляции этой модели равен 0,962, среднеквадратичное отклонение – 0,9 МДж/кг и максимальное отклонение – 1,7 МДж/кг. Итоговая формула расчета теплоты сгорания имеет следующий вид:

$$Q = 0,153n_1 + 0,376n_2 - 0,037n_3 + 0,626n_4 - 1,15n_5 - 1,55, \quad (7)$$

где n_1, n_2, n_3, n_4 и n_5 – содержание серы, органического вещества, углерода, водорода и азота соответственно, % общ.

Для проверки предсказательных возможностей модели обычно используется процедура *leave one-out cross validation* (LOOCV) [10]. В данном случае она состоит в том, что для каждого образца формируется обучающая выборка из литературных данных для всех остальных образцов и на основании вычисленных для этой выборки в соответствии с (4) $a_0 - a_n$ вычисляется искомое значение свойства. Проведение

LOOCV дало значения квадрата коэффициента корреляции 0,9211, среднеквадратичного отклонения – 1,23 МДж/кг и максимального отклонения – 2,85 МДж/кг. Таким образом, каждое расчетное значение получено с помощью моделей, не учитывающих соответствующее экспериментальное.

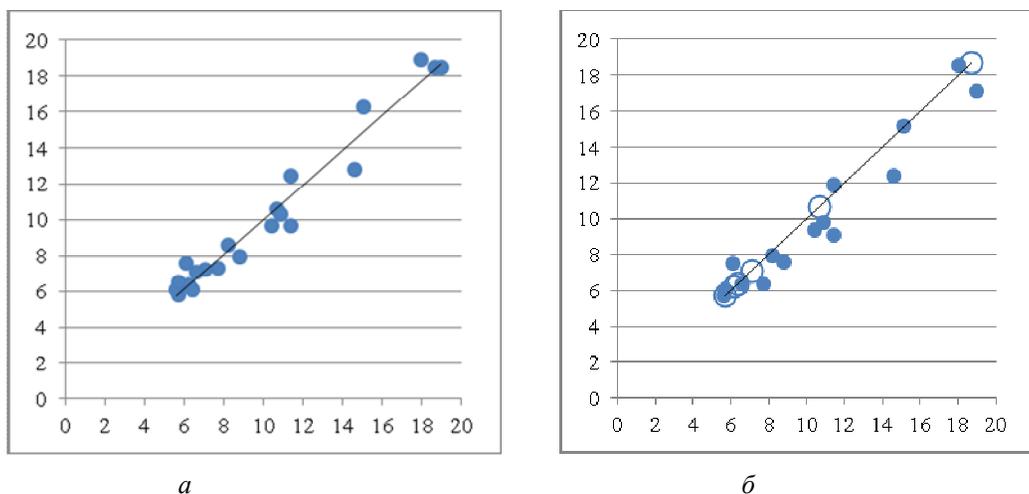


Рис. 1. Моделирование теплоты сгорания горючих сланцев, МДж/кг:

а – по формуле (7) (по оси абсцисс – литературные данные, по оси ординат – результаты расчета); *б* – по формуле (8) (по оси абсцисс – литературные данные, по оси ординат – результаты расчета; полые точки – обучающая выборка, заполненные – контрольная)

С этой же целью выборка из 21 значения теплоты сгорания для образцов горючих сланцев была разбита на обучающую из 6 значений (в данном случае это образцы №№ 1, 2, 7, 11, 13 и 18), отклонения от литературных значений для которых были минимальны (6 – минимально возможное число значений в обучающей выборке для модели с 6 варьируемыми параметрами), и контрольную из 15. Для этой модели квадрат коэффициента корреляции равен 0,9358, среднеквадратичное отклонение – 1,21 МДж/кг и максимальное отклонение – 2,30 МДж/кг. Формула расчета теплот сгорания сланцев при проведении подобного разбиения исходных данных на выборки записывается как

$$Q_{\text{выч}} = -1.62 + 0.105n_1 + 0.559n_2 - 0.154n_3 - 0.250n_4 - 3.03n_5. \quad (8)$$

Результаты моделирования представлены на рис. 1, *б*.

Результаты моделирования выходов смолы при полукоксовании горючих сланцев с учетом данных по выходам сланцевой смолы всех 21 образцов приведены на рис. 2, *а*. Квадрат коэффициента корреляции r^2 этой модели равен 0,956, среднеквадратичное отклонение s – 1,7 % и максимальное отклонение $|\Delta_{\text{max}}|$ – 3,6 %. Формула расчета выходов смолы Y при полукоксовании сланцев записывается как

$$Y = -6.15 + 0.119n_1 + 0.347n_2 + 0.076n_3 + 4.59n_4 - 12.3n_5, \quad (9)$$

где n_1, n_2, n_3, n_4 и n_5 – содержание серы, органического вещества, углерода, водорода и азота соответственно (коэффициенты при аргументах безразмерны, размерность результата и свободного члена – %, аргументов – % общ.)

Проведение LOOCV дало значения $r^2 = 0,914$, $s = 2,4$ % и $|\Delta_{\text{max}}| = 5,3$ %. Таким образом, каждое расчетное значение получено с помощью моделей, не учитывающих соответствующее экспериментальное значение.

Выборка из 21 значения выходов смолы для образцов горючих сланцев, так же как и при моделировании теплоты сгорания, была разбита на обучающую из 6 значений (в данном случае это образцы №№ 1, 3, 8, 11, 12 и 20), отклонения от литературных значений для которых были минимальны (6 – минимально возможное число значений в обучающей выборке для модели с 6 варьируемыми параметрами), и контрольную из оставшихся 15. Результаты представлены на рис. 2, б. Для этой модели $r^2 = 0,877$, $s = 2,2 \%$ и $|\Delta_{\max}| = 5,0 \%$. Формула расчета выходов смолы при полукоксовании сланцев при проведении подобного разбиения исходных данных на выборку записывается как

$$Y = -6.30 + 0.512n_1 - 0.227n_2 + 0.502n_3 + 6.99n_4 - 10.4n_5. \quad (10)$$

Нами была исследована корреляция между выходом смолы при полукоксовании горючих сланцев и их теплотами сгорания, приведенными в [1, 2]. Моделирование проводилось по формуле $Y = Y_0 + kH$, где Y_0 и k – варьируемые параметры, H – теплота сгорания. При использовании в обучающей выборке всех 21 образцов мы получили формулу

$$Y = -5.8\% + H * 1.72 \text{ кг/МДж}, \quad (11)$$

для которой $r^2 = 0,869$, $s = 2,9 \%$, $|\Delta_{\max}| = 7,3 \%$. Результаты представлены на рис. 3, а.

При рассмотрении полученных результатов было обнаружено, что образцы №№ 1, 2, 3, 17 и 18 в системе координат «выход смолы – теплота сгорания» являются явными выбросами с точки зрения математической статистики. Очевидно, это связано с различием в составе и структуре компонентов. После отбрасывания этих данных для обучающей выборки из 16 оставшихся образцов была получена формула

$$Y = -4.2\% + H * 1.47 \text{ кг/МДж}, \quad (12)$$

для которой $r^2 = 0,991$, $s = 0,6 \%$, $|\Delta_{\max}| = 1,4 \%$. Результаты представлены на рис. 3, б. Для этих 16 образцов можно предположить, что смола в основном образуется за счет тех органических веществ в составе сланцев, которые дают основной вклад в теплоты сгорания.

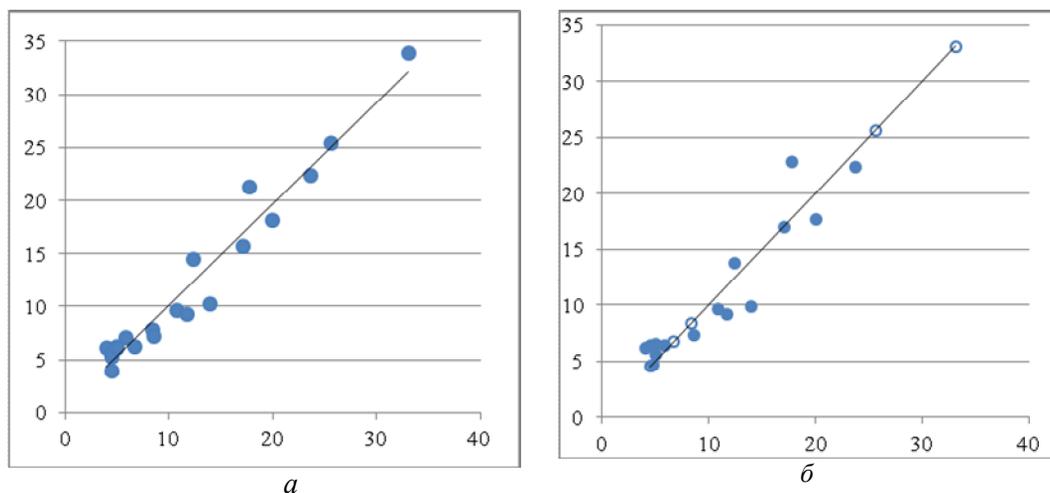
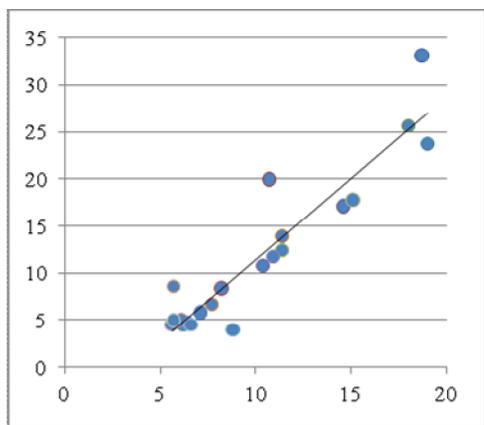
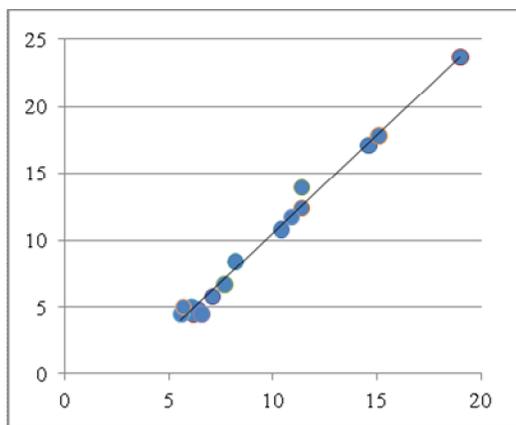


Рис. 2. Моделирование выхода смолы при полукоксовании горючих сланцев, % об.: а – по формуле (9) (по оси абсцисс – литературные данные, по оси ординат – результаты расчета); б – по формуле (10) (по оси абсцисс – литературные данные, по оси ординат – результаты расчета; полые точки – обучающая выборка, заполненные – контрольная)



a



б

Рис. 3. Моделирование выхода смолы при полукоксовании горючих сланцев, % об.:
a – по формуле (11) для выборки из 21 образца (по оси абсцисс – экспериментальные данные по теплотам сгорания, по оси ординат – результаты вычислений); *б* – по формуле (12) для выборки из 16 образцов (по оси абсцисс – экспериментальные данные по теплотам сгорания, по оси ординат – результаты вычислений)

Рассмотренные объекты представляют собой только малую часть известных, но недостаточно исследованных месторождений сланцев. Тем не менее результаты моделирования говорят о том, что найденные математические выражения позволяют оперативно определить прогнозные теплоту сгорания и выход смолы при полукоксовании сланцев различных месторождений по их химическому составу, а затем с учетом полученных результатов наметить наиболее рациональные пути их практического применения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Месторождения горючих сланцев мира / Под. ред. В.Ф. Череповского. – М.: Наука, 1988. – 263 с.
2. Стрижакова Ю.А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы / Ю.А. Стрижакова. – М.: Недра, 2008. – 192 с.
3. Смоленский Е.А. Моделирование физико-химических характеристик алканов / Е.А. Смоленский, А.Н. Рыжов, А.Л. Лapidус, Н.С. Зефилов. // Известия АН. Сер. Хим. – 2005. – №5. – С. 1056-1071.
4. Смоленский Е.А. Метод обратных функций для решения задач структура–свойство / Е.А. Смоленский, А.Н. Рыжов, В.М. Бавыкин, И.В. Чуваева, А.Л. Лapidус // Доклады АН. – 2007. – Т. 413. – С. 347-352.
5. Смоленский Е.А. Моделирование октановых чисел углеводородов с помощью оптимальных топологических индексов для их топологических эквивалентов / Е.А. Смоленский, А.Н. Рыжов, В.М. Бавыкин, Т.Н. Мышенкова, А.Л. Лapidус // Известия АН. Сер. хим. – 2007. – № 9. – С. 1619-1631.
6. Станкевич М.И. Топологические индексы в органической химии / М.И. Станкевич, И.В. Станкевич, Н.С. Зефилов // Успехи химии. – 1988. – Т. 57. – С. 337-366.
7. Лapidус А.Л. Модели для расчета и прогнозирования октановых и цетановых чисел индивидуальных углеводородов // А.Л. Лapidус, Е.А. Смоленский, В.М. Бавыкин, Т.Н. Мышенкова, Л.Т. Кондратьев // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 4. – С. 277-286.
8. Дрейпер Н. Прикладной регрессионный анализ. Множественная регрессия. 3-е изд. / Н. Дрейпер, Г. Смит. – М.: Диалектика, 2007. – 912 с.
9. Радченко С.Г. Устойчивые методы оценивания статистических моделей. – Киев: Санспарель, 2005. – 504 с.
10. Rogers W. Finite Sample Distribution-Free Performance Bound for Local Discrimination Rules / Rogers W., Wagner T. // Annals of Statistics. – 1978. – V. 6. – № 3. – P. 506-514.

Статья поступила в редакцию 2 июня 2012 г.

SIMULATION OF COMBUSTION HEAT AND TAR YIELD OF OIL SHALE IN THE HEAT TREATMENT

E.A. Smolensky¹, A.N. Ryzhov¹, A.L. Lapidus¹, Y.A. Strizhakova², T.A. Avakian³

¹ Institute of Organic Chemistry, ND Zelinsky
47, Leninsky Prospect, RAS, Moscow, 119991

² Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

³ State Oil and Gas named after IM Gubkin
65, Leninsky Prospect, Moscow, 119991

In this work the results of mathematical modeling of the properties of oil shale, shale oil yield and heating value, depending on the chemical composition of the shale.

Keywords: *oil shale, Solid Fuels, yield shale oil, heat of combustion, the composition of organic matter of oil shale.*

Evgeny A. Smolensky (Ph.D (Chem.)), Leading Research Scientist.

Anton N. Ryzhov (Ph.D (Chem.)), Younger Scientific Researcher.

Alber L. Lapidus (Dr. Sci. (Chem.)), Head of Lab.

Yulia A. Strizhakova (Ph.D (Chem.)), Head of department of programs & projects.

Tamara A. Avakian, Postgraduate Student.