

В. Ф. ТИМОФЕЕВ, А. Н. ЕГОРЬКОВ, В. А. ПРОСКУРЯКОВ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ КЕРОГЕНА В ОСТАТКЕ ДИСТИЛЛЯЦИИ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

В ряду способов получения жидких и газообразных продуктов из горючих сланцев наибольшее практическое значение имеет полукоксование. Однако, несмотря на большое разнообразие технологических и конструктивных решений процессов полукоксования, возможности получения жидких и газообразных продуктов реализуются в них не полностью. Так, в случае кукерсита выход смолы не превышает 70 % и значительное количество углерода остается в полукоксе.

Более полное использование потенциала органической массы сланцев возможно при их термическом растворении. При растворении кукерсита и его концентрата в высококипящих растворителях в смолу и газ удалось перевести до 98 % керогена [1, 2].

Высокий выход смолы может быть достигнут и при растворении керогена кукерсита в низкокипящих растворителях при сверхкритических давлениях [3, 4]. В то же время и этим процессам присущи существенные недостатки, главные из которых заключаются в том, что для проведения процесса необходимо создавать повышенное давление, нельзя избежать регенерации растворителя и его потерь, связанных с этим, выделять минеральные компоненты из реакционной массы или продуктов довольно сложно. Использование низкокипящих растворителей снимает проблемы с выделением минеральных компонентов, однако для интенсивного ведения процесса требуются высоко-реакционные растворители (тетрагидрофуран, этанол, изопропанол), потери которых достигают 30 % из-за их взаимодействия с продуктами деструкции керогена.

Следует отметить, что в названных выше процессах задача получения смолы решалась безотносительно способа ее дальнейшего использования. Вместе с тем представляется очевидным, что если сразу ориентировать термическое растворение на получение сырья для использования его в каком-либо определенном процессе, то растворение можно осуществлять и иными способами. Так, можно предложить получать термическим растворением сырье для процесса коксования, причем в качестве растворителя использовать остаток дистилляции сланцевой смолы (ОДСС), который сам служит сырьем для коксования. В этом случае в процессе не требуется ни давления, ни регенерации растворителя, а взаимодействие растворителя с продуктами деструкции керогена, наоборот, выступает как благоприятный фактор.

Поскольку в отечественной сланцеперерабатывающей промышленности намечается увеличить выпуск смоляного кокса, задача расширения сырьевой базы и создания новых процессов коксования приобретает практический характер. Термическое растворение в ОДСС могло бы стать одним из путей ее решения.

Хотя в принципе термическое разложение кукерсита в тяжелых

фракциях сланцевой смолы не представляет особых трудностей — смолообразование начинается уже при температурах, не намного превышающих 200 °С [5], — тем не менее возможности этого процесса далеко еще не выяснены. Чтобы оценить практические возможности растворения сланца в ОДСС, необходимо в первую очередь установить оптимальные параметры процесса, а также достигаемые при этом выход продуктов и степень конверсии керогена. Решению этих задач и посвящена публикуемая работа, причем выбор оптимальных параметров процесса осуществлен по методу центрального композиционного ортогонального планирования (ЦКОП).

Термическому растворению подвергали товарный кероген-70 с СПЗ «Сланцы» (A^a 25,4, CO_2^a 5,2 %) и опытный образец керогена-90, полученный на флотационной установке института «Механобр» (A^a 11,6, CO_2^a 1,1 %). Поскольку в лабораторных условиях воздушно-сухая влажность концентратов не превышает 1 %, для использованных концентратов она не определялась. Остаток атмосферной дистилляции отобран с установки дистилляции смолы в ПО «Сланцехим», температура начала кипения 360 °С, выход смолы при коксовании в алюминиевой реторте 77,2 %, состав, %: О 0,14, С 84,4, Н 8,4, N 0,58.

Процесс осуществляли в стальном реакторе вместимостью 0,3 л, снабженном электрообогревом и рамной мешалкой. Легкая смола (отгон) конденсировалась в водяном холодильнике, объем газа измеряли газометром, температуру контролировали при помощи термопары, помещенной в карман крышки реактора.

Таблица 1

Результаты пробных опытов, %

Температура, °С	Время, ч	Соотношение кероген-70/ОДСС	Выход продуктов на сырье				Конверсия керогена
			Смола		Вода	Газ+ потери	
			легкая (отгон)	тяжелая (остаток)			
360	0,5	1 : 2	10,6	81,0	2,6	5,8	79,7
360	0,5	1 : 4	6,9	81,9	2,3	3,9	81,6
380	0,5	1 : 3	32,1	55,9	2,7	9,3	94,1
380	1,0	1 : 1,8	39,6	49,2	2,7	8,5	-2,5
400	1,5	1 : 4	64,1	23,5	2,9	9,5	-21,5

Таблица 2

Термическое растворение керогена-70 в соответствии с ЦКОП, %

Условия опыта		Выход продуктов реакции на исходное сырье			Нерастворимые в бензоле		Выход бензолорастворимой смолы на ОДСС	Конверсия керогена	
Температура, °С (x ₁)	Время нагрева, ч (x ₂)	Смола		Газ+ потеря	выход на тяжелую смолу	зольность			
		легкая	тяжелая						
340	0,5	0,5	99,0	0,2	0,3	25,4	23,2	99,1	-5,9
380	0,5	9,2	83,1	2,1	5,6	12,9	52,4	108,8	72,9
340	1,5	2,1	96,0	0,4	1,5	13,4	44,4	113,6	64,3
380	1,5	38,6	52,5	2,4	6,5	42,6	26,4	91,7	-68,0
340	1,0	1,9	96,9	0,3	0,9	15,9	34,4	111,1	46,0
380	1,0	18,3	72,9	2,4	6,4	21,4	36,5	100,8	30,9
360	0,5	4,2	90,6	1,6	4,9	10,7	62,3	113,5	85,1
360	1,5	18,2	75,4	1,9	5,5	17,0	44,2	107,7	54,4
360	1,0	11,5	84,1	1,6	2,8	10,6	67,6	115,5	89,2
360	1,0	7,8	86,3	2,0	3,9	11,8	60,9	111,9	82,4
360	1,0	8,3	85,4	1,9	4,4	10,6	66,8	112,9	88,6

Результаты пробной серии опытов (табл. 1) позволили выбрать условия проведения экспериментов по ЦКОП. Конверсию керогена, приведенную в последней графе табл. 1, рассчитывали определяя количество нерастворимого в бензоле остатка тяжелой смолы, из которого вычитали внесенное с концентратом и ОДСС количество неорганической части, после чего разность, выраженную в процентах от массы органической части керогена-70, отнимали от ста. В двух последних опытах выход нерастворимых в бензоле превысил вводимое количество керогена, что, однако, явилось следствием начавшегося интенсивного коксования. При этом формально вычисленная конверсия керогена приняла отрицательные значения, а в последнем опыте продукт уже не удалось слить из реактора.

Из табл. 1 следует, что высокая конверсия керогена при 380 °С достигается в течение неопределенного времени. Первые два опыта показывают, что влияние количества ОДСС невелико: конверсия керогена в этих опытах примерно одинакова.

На основании полученных данных за нулевой уровень ЦКОП приняты температура 360 °С с шагом варьирования 20 °С и время изотермического нагрева 1 ч с шагом варьирования 0,5 ч. Соотношение кероген-70/ОДСС было постоянным и составляло 1 : 3. Такое соотношение было выбрано исходя из условия обеспечить удобство работы на лабораторной установке: сырье легко загружалось в реактор и не расслаивалось при температурах до 70 °С.

Данные опытов по двухфакторному эксперименту в соответствии с ЦКОП приведены в табл. 2.

За функции отклика приняты: y_1 — зольность нерастворимого в бензоле остатка, %; y_2 — выход бензолорастворимой части тяжелой смолы, % на исходный растворитель (ОДСС); y_3 — конверсия керогена, %. Полученные уравнения регрессии имели следующий вид:

$$y_1 = 66,41 - 11,8x_1x_2 - 24,143x_1^2 - 11,09x_2^2; \quad (1)$$

$$y_2 = 112,298 - 3,773x_1 - 7,91x_1x_2 - 8,125x_2^2; \quad (2)$$

$$y_3 = 98,264 - 11,415x_1 - 16,895x_2 - 52,788x_1x_2 - 56,562x_1 - 33,630x_2^2, \quad (3)$$

где x_1 и x_2 — факторы варьирования: соответственно температура изотермического нагрева, °С, и время изотермической выдержки, ч.

Дисперсия воспроизводимости уравнений регрессии составила соответственно 3,65, 1,9 и 3,8. Проверка статистических гипотез при дове-

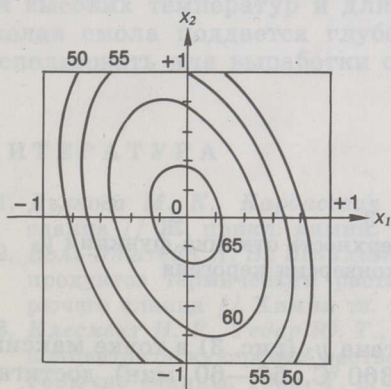


Рис. 1
Поверхность отклика функции y_1 — зольности нерастворимого в бензоле остатка тяжелой смолы

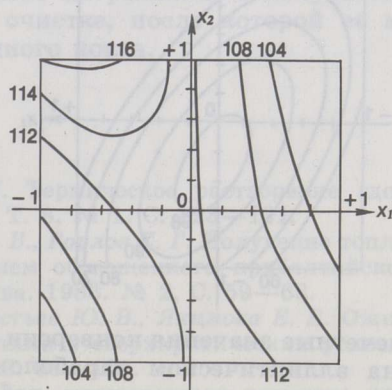


Рис. 2
Поверхность отклика функции y_2 — выхода бензолорастворимой части тяжелой смолы

рительной вероятности 95 % показала, что все уравнения адекватно описывают процесс.

Из графического анализа уравнения (1) (рис. 1) следует, что поверхность отклика функции y_1 представляет собой эллиптический параболоид с координатами максимума, близкими к $x_1 = x_2 = 0$, что соответствует температуре 360 °С и длительности нагрева 1 ч. Зольность нерастворимого в бензоле остатка в этой точке равна 66,4 %.

Таблица 3

Термическое растворение при повышенной температуре и уменьшенном времени нагрева, %

Условия опыта		Выход продуктов			Зольность бензолоне-раствори-мого остатка	Выход бен-золораство-римой смо-лы на ОДСС	Конверсия керогена	
Темпера-тура, °С	Время, мин	Смола		Газ+поте-ри				
		лег-кая	тяже-лая		Вода			
370	40	5,7	86,0	2,1	6,2	75,8	119,0	95,7
380	25	32,6	55,9	2,2	9,3	76,8	110,7	94,6
380	25	23,6	64,2	2,0	10,2	63,5	107,3	81,0

Поверхность отклика функции y_2 — гиперболический параболоид, «седло» (рис. 2). Координаты минимакса: $x_1 = 0$, $x_2 = -0,477$, то есть расчетный выход смолы в этой точке, равный 112,3 %, достигается при 360 °С и времени нагрева 46 мин. Характер функции отклика таков, что расчетный выход смолы может быть и большим, если снизить температуру и увеличить продолжительность нагрева: например, при 350 °С и времени 1,5 ч расчетный выход смолы составит 116 %. Имеется и альтернативная возможность повысить выход смолы подняв температуру и одновременно сократив время нагрева. Однако в этой области температур резко ускоряются процессы коксообразования [6, 7], из-за чего трудно добиться хорошей сходимости результатов (табл. 3). Тем не менее данные табл. 3 свидетельствуют о том, что при повышении температуры до 370 °С и сокращении времени нагрева до 40 мин можно достичь увеличения выхода смолы. Дальнейшее же повышение температуры ведет уже к его устойчивому снижению.

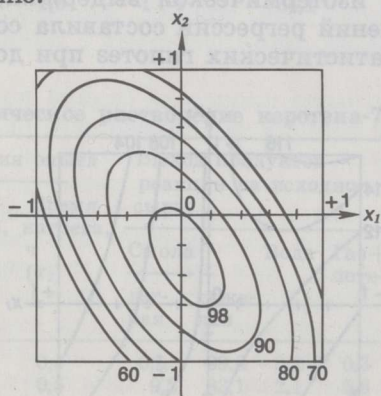


Рис. 3
Поверхность отклика функции y_3 — конверсии керогена

Расчетные значения конверсии керогена y_3 (рис. 3) в точке максимума на эллиптическом параболоиде (360 °С, 50—60 мин) достигают 100 %, однако на практике добиться такой конверсии не удастся: в лучшем опыте (табл. 3) она составляет около 96 %.

Таким образом, оптимальными условиями термического растворения керогена-70 в ОДСС можно считать температуру 360—370 °С и

продолжительность изотермического нагрева 40—60 мин. Соотношение кероген-70/ОДСС в пределах от 1 : 2 до 1 : 4 не оказывает существенного влияния на процесс, и его можно выбирать с учетом особенностей ведения процесса и его аппаратурного оформления.

Чтобы получить из тяжелой смолы термического растворения керогена-70 сырье для процесса коксования, требуется отыскать способ выделения из нее минеральных компонентов. Удовлетворительные результаты по очистке смолы были достигнуты лишь при ее двухстадийной организации. Сначала тяжелую смолу разбавляли равным количеством бензола и отстаивали при 50 °С в течение 5 ч. При такой одностадийной очистке зольность бензолорастворимой части оказалась неприемлемо высокой — 0,8—1 %. Если же бензольный раствор разбавить далее равным количеством гексана (по методу холодного фракционирования [8]) и выдержать в течение полусуток, то после отделения осадка (фусов) и отгонки растворителей зольность смолы снизится до приемлемых величин (табл. 4). Потери смолы при двухстадийной очистке составляют 17—18 %, однако при использовании других методов очистки (разбавление легкой смолой самого термического растворения, центрифугирование и др.) возможно снижение потерь. Важно то, что очистке не препятствуют принципиальные трудности и желаемая степень очистки достижима.

Таблица 4

Результаты двухстадийной очистки тяжелой смолы термического растворения концентратов сланца в ОДСС (температура 370 °С, время 40 мин, соотношение концентрат/ОДСС 1 : 2,5), %

Концентрат	Зольность исходной смолы	Выход фусов		Очищенная смола	
		I стадия	II стадия	Выход	Зольность
Кероген-70	8,3	11,6	4,9	83,5	0,09
Кероген-90	3,6	4,5	12,2	83,3	0,12

Использование керогена-90 в процессе термического растворения в ОДСС позволяет повысить выход тяжелой смолы до 125—128 %, однако снизить потери смолы при ее очистке от минеральных включений не удастся (табл. 4). Тем не менее и в этом случае реализованы далеко не все возможности глубокой очистки.

Итак, вполне возможно осуществлять термическое растворение керогена кукерсита в ОДСС до высоких конверсий, при этом не требуются высоких температур и длительного нагревания, а получаемая тяжелая смола поддается глубокой очистке, после которой ее можно использовать для выработки смоляного кокса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дьякова М. К., Кардасевич В. П. Термическое растворение гдовского сланца // Ж. прикл. химии. 1940. Т. 8, № 1. С. 123—131.
2. Воль-Энштейн А. Б., Шпильберг М. Б., Горлов Е. Г. Получение топливных продуктов термическим растворением обогащенного прибалтийского горючего сланца // Химия тв. топлива. 1983. № 2. С. 59—68.
3. Клесмент И. Р., Тедер Ю. Т., Измestьев Ю. В., Якимова Е. Е. Ожигание концентрата кукерсита растворителями в сверхкритических условиях // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 1. С. 96—105.
4. Луйк Х. Э. Термическая деструкция органического вещества горючих сланцев методами ожигения, гидрогенизации и пиролиза. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Таллинн, 1987.
5. Petzold E. von. Über Destillation von Ölschiefers aus flüssiger Phase. 2 // Chem. Zeit. (Reval). 1928. N 57. S. 562—564.

6. Аарна А. Я., Липпмаа Э. Т. Термическое разложение сланца-кукерсита // Сб. статей по химии и технологии горючего сланца / Тр. Таллин. политех. ин-та. 1958. Сер. А. Вып. 4. № 97. С. 3—38.
7. Аарна А. Я. Изотермическое разложение прибалтийского горючего сланца // Там же. 1954. Сер. А. Вып. 1. № 57. С. 32—44.
8. Зеленин Н. И., Чернышева К. Б., Татаркина Г. В. и др. Холодное фракционирование как метод подготовки смолы // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Л., 1964. Вып. 13. С. 312—318.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
9.03.1988

V. F. TIMOFEEV, A. N. YEGORKOV, V. A. PROSKURYAKOV

THERMAL DISSOLVING OF KEROGEN CONCENTRATES IN THE SHALE OIL DISTILLATION RESIDUE

Using a mathematical planning of experiment optimum conditions for the thermal dissolving of kukersite kerogen in the shale oil distillation residue have been established, the temperature being 360—370 °C and isothermal heating time 40—60 min. Under these conditions the conversion of kerogen exceeds 95 % and the highest yield of benzene-soluble products is achieved. The mineral components of tar from thermal dissolving may be removed, so that the cleaned tar may be used to produce coke.

*Lensoviet Leningrad Institute
of Technology*