

Ю. Т. ТЕДЕР, М. Э. ЛИЙВ

ГАЗОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО КУКЕРСИТА В ЛАБОРАТОРНОЙ ПРОТОЧНОЙ УСТАНОВКЕ

В настоящее время на сланцеперерабатывающих предприятиях посредством термической переработки органического вещества (ОВ) горючих сланцев производится сланцевая смола — основной целевой продукт этой отрасли промышленности. Несмотря на значительный успех, достигнутый в крупномасштабном полукоксовании сланцев, технологически нерешенной остается пока проблема использования в качестве сырья мелкозернистого сланца. Вовлечение его в переработку, особенно с учетом того, что доля кускового сланца в добыче ограничена и для кукерсита в будущем не увеличится, становится актуальным при увеличении мощностей по производству сланцевой смолы [1]. Уже имеется опыт полукоксования сланцевой мелочи (класс 1—5 мм), которая до сих пор сжигается в энергоустановках, на пилотной установке псевдоожиженного слоя. Разработанный процесс получения смолы отличается высоким выходом — до 90 % от лабораторного потенциала, а смола характеризуется высоким содержанием фенолов [2].

В СССР и за рубежом предложен целый ряд новых методов переработки каменных и бурых углей с целью получения жидкого продукта. Методы основаны на термическом растворении ОВ каолинита; разработаны и соответствующие технологии. К ним относится и способ флюидной экстракции (ФЭ), который заключается в том, что часть ОВ топлива извлекают сверхплотным и высокотемпературным газом — флюидом.

Поскольку флюидами, как правило, экстрагируют порошковые и тонкоизмельченные фракции материала, то имеет смысл использовать этот метод для переработки мелкозернистой фракции сланца. Принципиальная возможность ФЭ показана в экспериментальных работах, проведенных с применением закрытых емкостей-автоклавов [3, 4]. Впервые непрерывной ФЭ на лабораторной проточной установке были подвергнуты горючие сланцы Маомин (Китайская Народная Республика) [5]. Подобные исследования весьма актуальны, поскольку необходимо использовать сланцевую мелочь, которая, составляя около 20 % от добываемого сланца, не утилизируется должным образом. Несомненно, решение проблем переработки кукерсита и результаты исследований ФЭ кукерсита в проточном реакторе могут оказаться полезными и применительно к другим сланцам.

Цель настоящей работы — установить влияние некоторых факторов на термодеструкцию тонкодисперсного кукерсита при оживлении его способом непрерывной экстракции плотными парами бензола.

Экспериментальная часть

Мелкозернистую фракцию (размер частиц не менее 160 мкм) кукуерсита ожигали в реакторе (реторте) (сталь X18H10T), который был помещен в лабораторную установку для полунепрерывной экстракции (рис. 1). В зависимости от условий эксперимента порошок сланца занимал примерно 60 или 12 % внутреннего объема реактора. Концентрат сланца-кукуерсита, содержащий 93,3 или 69,7 % ОВ, экстрагировали бензолом (марка «ч.д.а.») в течении 5 ч при температурах 300, 340 и 380 °С и скоростях подачи растворителя 0,2, 0,5 и 1,0 мл·мин⁻¹. За начало опыта принимали момент, когда температура достигала заданной величины. Растворитель подавали в реактор по мере подъема температуры при закрытом положении крана (поз. 8 на рис. 1). Регулировка скорости подачи растворителя обеспечивала достижение заданного значения давления его паров одновременно с достижением заданной температуры. После этого кран открывали и продукт экстракции отбирали отдельными фракциями с интервалом в 30 мин.

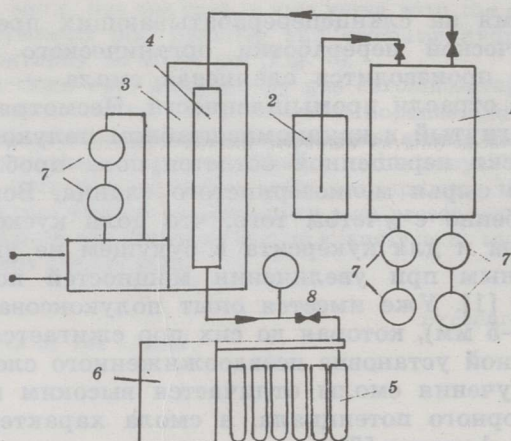


Рис. 1
Схема проведения процесса: 1 — насос высокого давления, 2 — резервуар с чистым растворителем, 3 — электрическая печь, 4 — реактор, 5 — кассета с пробирками, 6 — фракционный коллектор, 7 — контрольно-измерительная аппаратура, 8 — выводящий вентиль

Fig. 1
Flow diagram: 1 — high-pressure pump, 2 — reservoir with pure solvent; 3 — electric furnace, 4 — reactor, 5 — set of test tubes, 6 — fraction collector, 7 — test equipment, 8 — outlet valve

Обсуждение результатов

Результаты экстракции зависят от условий ожигания (табл. 1). Как при автоклавной обработке, так и при непрерывной экстракции в проточной установке имеет место следующая, установленная в [3, 4] закономерность: выход экстракта определяют: 1) температура и плотность растворителя и 2) соотношение сланец—растворитель. Чем выше температура экстракции и ближе плотность растворителя к критической, тем больше выход экстракта. Подтвердилась также закономерность, установленная при экстракции в автоклаве: нецелесообразно

Зависимость выхода экстракта от условий проведения экстракции
Dependence of the extract yield on conditions of extraction

Давление в реакторе, МПа	Количество сланца в реакторе, г	Соотношение сланец—растворитель	Плотность паров бензола (доля от критической плотности)	Выход экстракта, % на ОВ
$T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$				
16,0	35,4	4 : 1	0,9	7,0
$T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$				
7,0	36,3	9 : 1	0,4	14,4
10,0	31,9	5 : 1	0,5	25,8
13,0	30,7	3 : 1	0,7	29,3
16,0	34,1	3 : 1	0,8	34,6
20,5	10,0	1 : 3	1,1	60,0
$T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$				
7,0	7,1	1 : 1	0,3	62,5

Примечание. Во всех опытах скорость потока растворителя $0,5\text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.

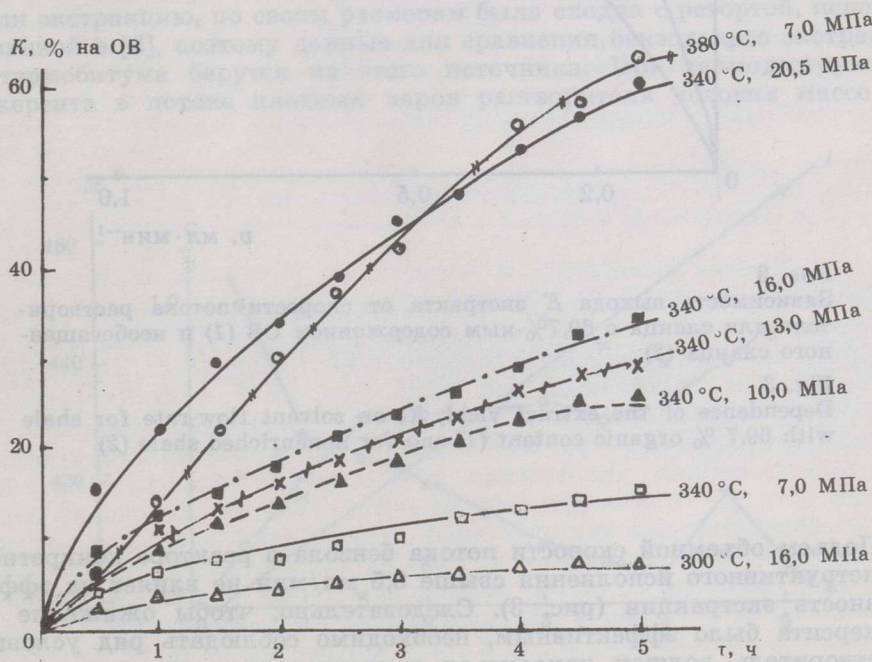


Рис. 2

Интегральные кинетические кривые выхода K экстракта (скорость потока растворителя $v = 0,5\text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$)

Fig. 2

Integral kinetic curves for the extract yield, K (solvent) flow-rate $v = 0.5\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$)

экстрагировать большие количества сланца малыми количествами растворителя. Если соотношение сланец—растворитель больше, чем 1 : 3, то как только при заданных температурах экстракции (340—380 °С) плотность бензола превысит критическую, резко повышается давление в реакторе (свыше 25 МПа). К сожалению, конструкция отдельных ответственных узлов используемой установки не позволяла работать при столь высоком давлении.

По интегральным кривым получения экстракта (рис. 2) видно, что скорость экстракции является максимальной в начале процесса (0,5 и 1 ч) и зависит от температуры и плотности (давление паров) растворителя в реакторе. При плотности, составляющей 1,1 критической (20,5 МПа), можно в течение 5 ч уже при 340 °С достичь высокой степени разложения керогена (63 % на ОВ) и получить такое же количество экстракта, что и при воздействии при 380 °С перегретым паром растворителя (7,0 МПа).

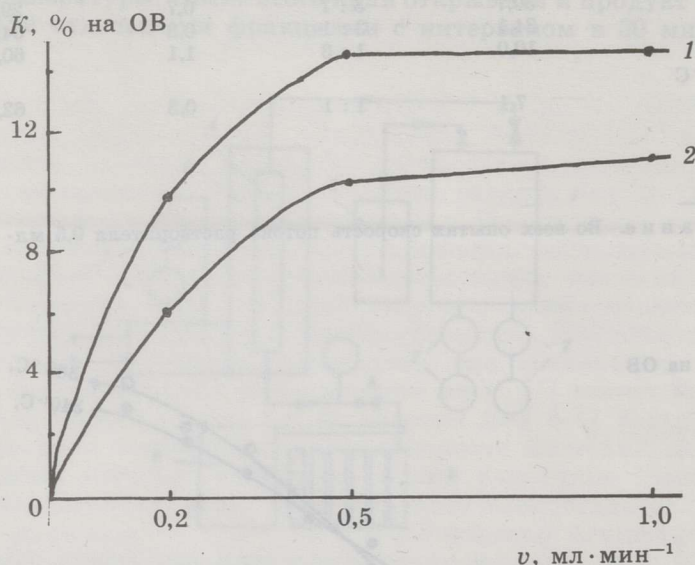


Рис. 3

Зависимость выхода K экстракта от скорости потока растворителя для сланца с 69,7%-ным содержанием ОВ (1) и необогатленного сланца (2)

Fig. 3

Dependence of the extract yield, K , on solvent flow-rate for shale with 69.7 % organic content (1) and for nonenriched shale (2)

Подъем объемной скорости потока бензола в реакторе конкретного конструктивного исполнения свыше 0,5 мл/мин не влияет на эффективность экстракции (рис. 3). Следовательно, чтобы оживление ОВ кукурсита было эффективным, необходимо соблюдать ряд условий: растворитель должен находиться в сверхкритических условиях, а скорость потока растворителя и соотношение сланец—растворитель должны быть оптимальными.

В работе [6] установлено, что основным бензолрастворимым продуктом термодеструкции ОВ кукурсита при температурах 340—380 °С является термобитум, наибольший выход которого в этом интервале температур имеет место при 380 °С, а абсолютный максимум выхода достигается при 410 °С. Оказалось также, что выход термобитума

Результаты термодеструкции керогена кукурсита разными способами при 340 °С и продолжительности 4 ч, %

Thermal destruction of kukersite kerogen by different methods at 340 °C, 4 h, %

БРП	Выход на кероген		Степень разложения керогена	Молекулярная масса БРП	Элементный состав БРП		
	БРП	газа и летучих			С	Н	Гетероэлементы
Битуминизация в реторте по [6]							
Термобитум	24,8	12,9	37,7	640	82,1	10,1	7,8
Автоклавное ожигение бензолом по [4]							
Смола	28,7	4,9	33,6	625	81,5	10,1	8,4
Флюидная экстракция бензолом в проточной реторте							
Экстракт	53,0	2,6	55,6	430*	81,3*	10,3*	8,4*

Примечание. БРП — бензолрастворимый продукт.

* При флюидной экстракции на проточной установке молекулярная масса экстракта и его элементный состав изменяются в ходе процесса, поэтому здесь представлены средние значения.

зависит не только от температуры процесса и продолжительности опыта, но и от конструкции установки (реторты) для термодеструкции.

В настоящем исследовании лабораторная колонка, в которой проводили экстракцию, по своим размерам была сходна с ретортой, использованной в [6], поэтому данные для сравнения бензольного экстракта и термобитума берутся из этого источника. При термодеструкции кукурсита в потоке плотных паров растворителя условия массо- и

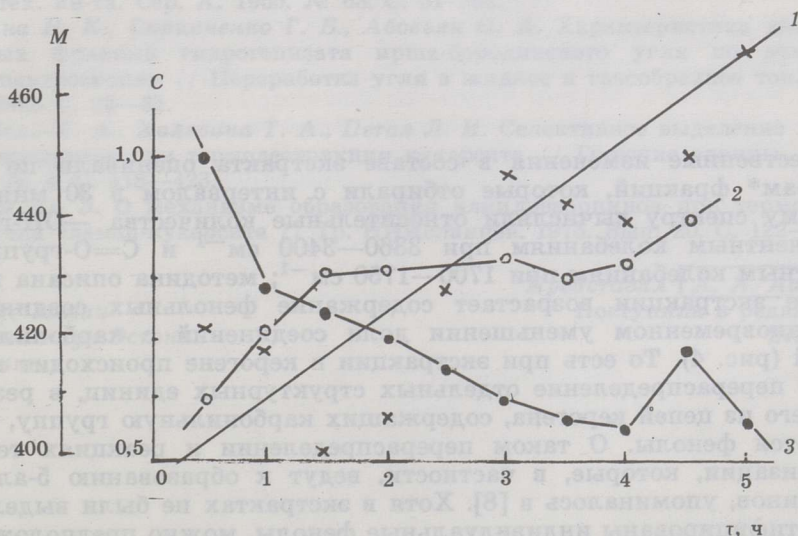


Рис. 4

Изменение в ходе процесса экстракции молекулярной массы экстракта M (1), а также относительного содержания в нем фенольных (2) и карбонильных (3) групп C

Fig. 4

Change in the extract molecular mass M (1) and the relative content of its phenol (2) and carbonyl (3) groups C during extraction

теплопередачи отличаются от условий автоклавного процесса и битуминизации в реторте. Соответственно, различаются и результат деструкции и характеристики получаемого продукта, причем разница свидетельствует в пользу метода ФЭ в проточных условиях (табл. 2).

По мере замедления в ходе рассматриваемого процесса скорости образования экстракта увеличивается его молекулярная масса и меняется состав (табл. 3; рис. 4).

Таблица 3

Table 3

Изменение элементного состава в ходе ФЭ (T 340 °С, давление 7,0 МПа, скорость потока растворителя 1,0 мл/мин)

Change in the elemental composition of extract by fluid extraction (T 340 °С, pressure 7.0 МПа, solvent flow-rate 1.0 ml · min⁻¹)

Время с начала экстракции, мин	Элементный состав, %			(Н/С) _{ат}
	С	Н	Гетеро-элементы	
30	83,2	11,0	5,8	1,58
60	80,8	10,5	8,7	1,57
90	79,6	10,1	10,3	1,53
120	81,0	10,3	8,7	1,52
150	81,6	9,9	8,5	1,45
180	80,7	10,0	9,2	1,49
210	81,0	10,4	8,6	1,53
240	81,9	10,3	7,8	1,52
270	81,2	10,1	8,7	1,50
300	82,1	10,3	7,6	1,51

Качественные изменения в составе экстракта оценивали по ИК-спектрам* фракций, которые отбирали с интервалом в 30 мин. По каждому спектру вычисляли относительные количества —ОН-групп по валентным колебаниям при 3360—3400 см⁻¹ и С=О-групп по валентным колебаниям при 1700—1750 см⁻¹; методика описана в [7]. В ходе экстракции возрастает содержание фенольных соединений при одновременном уменьшении доли соединений с карбонильной группой (рис. 4). То есть при экстракции в керогене происходит внутреннее перераспределение отдельных структурных единиц, в результате чего из цепей керогена, содержащих карбонильную группу, формируются фенолы. О таком перераспределении и реакциях термостабилизации, которые, в частности, ведут к образованию 5-алкилрезорцинов, упоминалось в [8]. Хотя в экстрактах не были выделены и идентифицированы индивидуальные фенолы, можно предположить, что, как было указано в [9], оксибензолные и диоксибензолные соединения образуются и при экстракции в ходе сложных последовательно-параллельных превращений энолизированных β-поликетометиленовых цепей.

* ИК-спектры сняты на спектрометре «Спекорд IR-75».

Выводы

1. Непрерывной экстракцией керогена кукуерсита флюидным бензолом при температурах 340—380 °С получен жидкий продукт, который, судя по элементному составу и молекулярной массе, можно считать термобитумом. Судя по степени разложения ОВ, экстракция в проточной установке эффективнее образования термобитума в реторте приблизительно в 2 раза.
2. При непрерывной экстракции с течением времени скорость получения экстракта замедляется, а его молекулярная масса увеличивается, происходит также внутреннее перераспределение отдельных структурных единиц керогена, что отражается в составе фракций экстракта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ефимов В. М., Иоонас Р. Э., Пурре Т. А. Термическая переработка горючих сланцев // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 4. С. 334—339.
2. Дойлов С. К. Опытная установка полукоксования мелкозернистого сланца в псевдооживленном слое // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. совещ., г. Кожтла-Ярве, ЭССР. Таллинн, 1988. С. 49—50.
3. Тедер Ю. Т., Клесмент И. Р., Измestьев Ю. В. Ожигение концентрата кукуерсита растворителями в сверхкритических условиях // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 1. С. 96—105.
4. Луйк Х. Э., Клесмент И. Р. Ожигение концентрата кукуерсита при 330—370 °С в перегретых растворителях // Изв. АН ЭССР. Хим. Т. 34, № 4. С. 253—263.
5. Zhu Y., Yang H., Xiong K., Xue W. Investigation on supercritical gas extraction of Chinese coal and oil shale // Proc. Panpacific synfuels conference. V. 1. N.-Y., 1982. P. 268—275.
6. Каск К. А. О битуминизации керогена сланца-кукуерсита // Тр. Таллинн. политех. ин-та. Сер. А. 1955. № 63. С. 51—64.
7. Ларина Н. К., Скрипченко Г. В., Абовьян О. А. Характеристика дистиллятных фракций гидрогенизата ирша-бородинского угля по данным ИК-спектроскопии // Переработка угля в жидкое и газообразное топливо. М., 1982. С. 23—31.
8. Кундель Х. А., Халевина Т. А., Петая Л. И. Селективное выделение летучих продуктов при термодеструкции кукуерсита // Горючие сланцы. 1988. Т. 5, № 4. С. 418—423.
9. Лилле Ю. Э. О механизме образования алкилрезорцинов при термоллизе керогена сланца-кукуерсита // Тр. НИИсланцев. 1975. Вып. 20. С. 122—130.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
27.02.89

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн

GAS EXTRACTION OF KUKERSITE FINES IN SEMICONTINUOUS LABORATORY REACTOR

In spite of success in commercial oil shale retorting by the use of special shaft generator units with a throughput of up to 1,000 MT/d of shale, a number of problems arise in processing fine-grained oil shale. Judging by the principles and advantages of the extraction procedure with near-critical extractants, it may serve as an alternative to the Fischer Assay process to produce shale oil from shale fines. This paper deals with the gas extraction of commercially exploited kukersite oil shale and aims at comparing the efficiency of extraction (extract yield) with that of some other thermal destruction procedures. The extraction with sub- and supercritical benzene of kukersite fines (particle size $> 160 \mu\text{m}$) was carried out in a semicontinuous laboratory unit (Fig. 1). The thermobitumen formation temperatures (300, 340, 380 °C) were used. The other parameters were: duration of extraction 5 h, extractant (benzene) pumping velocity 0.2, 0.5 and 1.0 ml/min. During the process the extract from the reactor was collected into 10 test tubes at a half-hourly interval from the beginning of extraction.

With supercritical benzene, the high extract — thermobitumen yield (63 % on kerogen) was obtained even at 340 °C (Fig. 2, 1). The marginally subcritical and overheated benzene vapour is not so effective and the high extract yield is gained only at higher temperatures (380 °C). It was established that extraction proceeded at a sufficiently high rate over the first hour only (Fig. 2). The extraction rate depends on the liquefaction temperature, solvent vapour density and its pumping velocity (Table 1; Fig. 3). But, however, the disadvantages are a high extract molecular mass as compared with semicoking oil (Table 2) and sensitiveness of its elemental and functional group composition to process duration (Table 3).

To obtain some information about the dependence of extract composition on process duration, the extracts from each test tube were studied by i.r. spectroscopy. The relative absorbances at 3360—3400 and 1700—1750 cm^{-1} were estimated. It was established that with increasing phenolic groups content (estimated in the region 3360—3400 cm^{-1}) that of carbonyl-containing ones (estimated in the 1700—1750 cm^{-1} region) decreases. At the same time, the difference in molecular mass between extracts from the first up to the last test tube increases to 13 % (Fig. 4). It was concluded that rearrangement of some structural units in the kerogen structure during extraction takes place.

So, this paper confirms a supposition that the phenolic compounds formation of kukersite kerogen liquefaction is accompanied by rearrangement of structural units which contain the enolized β -polyketomethylene chains. Judging by the extract yield, it becomes obvious that liquefaction of oil shale fines with special extractants (aromatic hydrocarbons) should be considered an alternative to the fluidized-bed semicoking procedure only in supercritical conditions of the proper extractant.

Presented by A. J. Aarna
Received 27.02.80

Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn