

В. В. ВАСИЛЬЕВ, Т. А. ПУРРЕ, Н. Н. ВЕТКОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СМОЛЫ,
ПОЛУЧЕННОЙ ПОЛУКОКСОВАНИЕМ КУКЕРСИТА
В ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ ГЕНЕРАТОРАХ**

1. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СМОЛЫ ПО ЭТАПНО И РЕКТИФИКАЦИЕЙ

V. V. VASILYEV, T. A. PURRE, N. N. VETKOV

**COMPOSITION OF THE SHALE OIL
PRODUCED BY SEMICOOKING OF KUKERSITE
IN HIGH CAPACITY RETORTS**

**1. FRACTIONATION OF SHALE OIL
BY MULTI-STEP LABORATORY RECTIFICATION**

Генераторы большой единичной мощности (пропускной способностью 1000 т сланца в сутки и более), которые освоены в ПО «Сланцехим», приняты в качестве базового агрегата для полукоксования кускового сланца в сланцеперерабатывающей промышленности. Вырабатываемая в них смола рассматривается как основное сырье для выпуска сланцесмоляных химических и топливных продуктов. Смола, получаемая при полукоксовании кукерсита в агрегатах такого типа, но со значительно меньшей пропускной способностью (до 300 т/сут), изучена многими исследователями. По данным работ Зеленина, Аарна, Райдсеппа, Эйзена, Лилле, Клесмента и других авторов сложилось довольно хорошее представление о её физико-химических свойствах и химическом групповом составе, о её фенольных соединениях. Идентифицировано более 450 индивидуальных соединений, преимущественно в легких фракциях смолы. И всё же этого недостаточно для того, чтобы полностью оценить химический потенциал генераторной смолы и её фракций, в первую очередь средних и среднетяжелых, как специфического сырья для современных химических продуктов. Кроме того, поскольку технология полукоксования сланца в высокопроизводительных генераторах полностью не моделируется по процессу в малых генераторах, можно ожидать некоторых различий в составе и свойствах смолы.

Поэтому нами предпринято изучение смолы сланца-кукерсита современными методами анализа с целью получить дополнительные данные о химическом составе генераторной смолы, в частности её средних фракций, кипящих до 350 °С. В первой части работы, представленной в настоящей статье, рассмотрены возможности предварительного разделения смолы на узкокипящие фракции путем её четкой ректификации; во второй части будут приведены результаты исследования полученных узких фракций хроматографическими и спектральными методами.

Фракционирование с помощью вакуумной ректификации является наиболее простым и широко распространенным методом разделения сложных смесей органических соединений в аналитической технике [1]. Во многих случаях оно успешно использовалось при предварительном разделении сланцевой генераторной смолы на относительно широкие фракции, выкипающие в пределах около 50 К [2, 3]. Получение же узкокипящих фракций сланцевой смолы представляет собой значительно более сложную задачу. Ведь необходимо учитывать как малую термическую стабильность смолы, так и наличие большого количества молекулярных комплексов, образующихся посредством водородной связи, которые препятствуют фракционированию смолы прямо по температурам кипения составляющих её компонентов [4]. Поэтому мы начали со всестороннего изучения схемы ректификации смолы в несколько этапов с повторным фракционированием широких фракций на более узкие.

Таблица 1. Основные расходные и режимные показатели работы ГГС-6 ПО «Сланцехим» 3—4 декабря 1987 г.
Table 1. Operational data of GGS-6, PA "Slantsekhim" (December 3—4, 1987)

Показатель	Генератор №	
	1	2
Переработано сланца, т/сут	982	768
Удельный расход, м ³ /т:		
воздуха	354	384
обратного газа	605	647
Температура (средняя), °С:		
в центральной горячей камере	860	803
в боковых горячих камерах	785	752
в газосливах	235	245
перед воздушными холодильниками	95	99
газа после отделения конденсации	34	
Удельный выход газа, м ³ /т	413	
Остаточное содержание смолы в полукорке, %	0,3	0,6
Соотношение смол:		
тяжелая/легкосредняя (в процентах)	29/71	
Выход смолы (сухой, без удаления механических примесей), на сухой сланец, %	18,0	

Представительная проба (31,5 л) легкосредней смолы была отобрана на газогенераторной станции № 6 (ГГС-6) ПО «Сланцехим» (табл. 1). Предварительно эту пробу подвергли простой разгонке в обычной лабораторной установке при остаточном давлении 0,4—0,6 кПа (3—5 мм рт. ст.) и температуре в кубе до 270 °С. Дистиллята отбрали 14,4 л, что составляет 45,8 % от исходной смолы. На остаток пришлось 52,2, а воды было 2 %.

Упомянутый дистиллят был разогнан на четыре широкие фракции на лабораторной установке «Автодест-600» (ФРГ), снабженной ректификационной колонкой насадочного типа с разделительной способностью около 35 теоретических тарелок. Эта операция, которая рассматривалась нами как первый этап ректификации, проводилась при остаточном давлении наверху колонны при отборе фракции № 1 — 8, № 2 — 3,3, № 3 — 0,8 и № 4 — 0,09 кПа (или соответственно 60, 25, 6 и 0,7 мм рт. ст.) и при флегмовом числе 1. Суммарный выход фракций составил 86 % от разделявшегося дистиллята, или 39,4 % в пересчете на исходную легкосреднюю смолу.

Вторым этапом было фракционирование широких фракций на той же ректификационной установке. Каждая широкая фракция была разогнана с получением пяти подфракций, а остаток добавляли к следующей фракции, то есть остаток первой широкой фракции добавляли к широкой фракции № 2, остаток второй — к широкой фракции № 3 и т. д. Каждую подфракцию в свою очередь ректифицировали на той же установке с отбором малых фракций (каждая объемом 25 мл), а остаток добавляли к следующей подфракции. Это рассматривалось как третий этап ректификации.

Таблица 2. Отбор узких фракций при поэтапной вакуумной ректификации легкосредней генераторной смолы (температуры отбора (ТО), °С, приведены в пересчете на атмосферное давление)

Table 2. Temperatures of multi-step vacuum rectification of middle-light shale oil into narrow cuts (calculated for the atmospheric pressure)

Широкие фракции (1-й этап), № и интервал ТО, °С	Подфракции (2-й этап)		Узкие фракции (3-й этап)		Средние пределы выкипания узких фракций без учета первых, К	
	Обозначение	Интервал ТО	Обозначение	Интервал ТО		
				первых фракций (1.1.1, 1.2.1, и т. д.)		остальных фракций (1.1.2—1.1.18, 1.2.2.—1.2.20 и т. д.)
1						
110—225	1.1	90—175	1.1.1—1.1.18	60,5—98,8	98,8—162,7	3,8
	1.2	175—192	1.2.1—1.2.20	140,0—155,0	155,0—187,7	1,7
	1.3	192—203	1.3.1—1.3.23	178,0—189,0	189,0—204,1	0,7
	1.4	203—218	1.4.1—1.4.22	196,0—200,0	200,0—213,6	0,7
	1.5	218—227	1.5.1—1.5.15	160,0—215,0	215,0—226,0	0,8
2						
225—265	2.1	158—238	2.1.1—2.1.20	151,1—195,5	195,5—224,5	1,6
	2.2	238—241	2.2.1—2.2.24	190,0—223,0	223,0—240,0	0,7
	2.3	241—258	2.3.1—2.3.24	200,0—238,8	238,8—251,3	0,6
	2.4	258—266	2.4.1—2.4.24	200,0—245,3	245,3—261,0	0,7
	2.5	266—275	2.5.1—2.5.18	246,0—252,5	252,5—267,5	0,9
3						
265—330	3.1	210—275	3.1.1—3.1.20	206,0—251,7	251,7—290,5	2,0
	3.2	275—297	3.2.1—3.2.23	272,0—280,0	280,0—304,2	1,1
	3.3	297—320	3.3.1—3.3.24	274,0—284,9	284,9—300,5	0,7
	3.4	320—323	3.4.1—3.4.24	290,0—299,0	299,0—326,0	1,2
	3.5	323—330	3.5.1—3.5.16	246,0—303,8	303,8—333,2	2,0
4						
330—370	4.1	300—340	4.1.1—4.1.19	300,0—315,0	315,0—338,0	1,4
	4.2	340—350	4.2.1—4.2.22	270,0—317,0	317,0—338,0	1,0
	4.3	350—355	4.3.1—4.3.14	260,0—307,0	307,0—340,0	2,5
	4.4	355—360				
	4.5	360—370				

На втором этапе соответствующие подфракции были отобраны и на третьем этапе разделены при одинаковых значениях остаточного давления. Так, подфракции с 1.1 по 1.3 получены и разделены при остаточном давлении 8 кПа (60 мм рт. ст.), с 1.4 по 2.3 — при 3,3 кПа (25 мм рт. ст.), с 2.4 по 3.3 — при 0,8 кПа (6 мм рт. ст.) и с 3.4 по 4.5 — при 0,09 кПа (0,7 мм рт. ст.). На втором этапе ректификацию вели при флегмовом числе 1, на третьем — при 9. Всего было получено 370 узких фракций, их температурные характеристики приведены в табл. 2. Весь ректификат составил 34,3 % от исходной смолы. Это меньше, чем получено из исходной смолы путем простой вакуумной дистилляции (45,8 %), хотя он и ректификат отбирались до одинаковой конечной температуры, равной 370 °С в пересчете на атмосферное давление. Это обусловлено поэтапностью ректификации, а также и тем, что

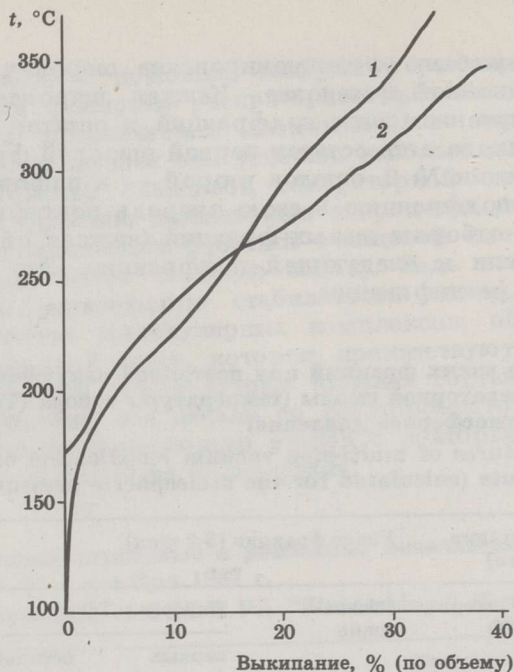


Рис. 1. Кривые выкипания легкосредней генераторной сланцевой смолы при ректификации (1) и дистилляции по Энглеру (ГОСТ 2177-82) (2)

Fig. 1. Boiling curves for middle-light shale oil: 1 — rectification, 2 — Engler distillation

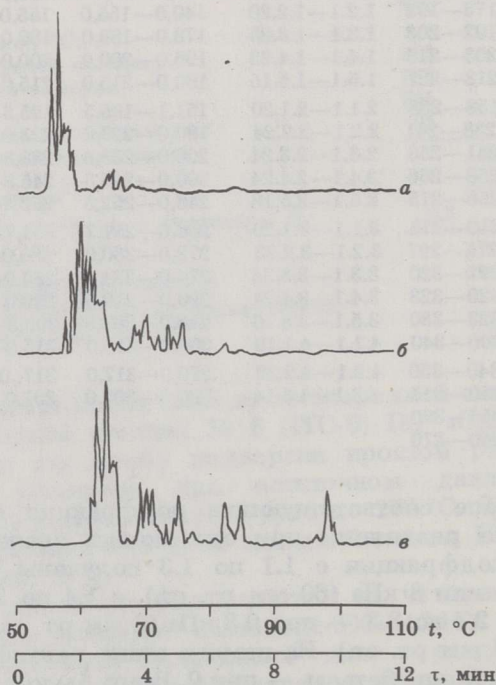


Рис. 2. Хроматограммы узких фракций генераторной сланцевой смолы: а — 1.2.13 (интервал выкипания 181,2—182,4 °С), б — 1.3.2 (189,0—192,5 °С), в — 1.3.16 (199,5—200,1 °С)

Fig. 2. Chromatograms of narrow cuts of middle-light shale oil: а — 1.2.13 (boiling range 181.2—182.4 °С), б — 1.3.2 (189.0—192.5 °С), в — 1.3.16 (199.5—200.1 °С)

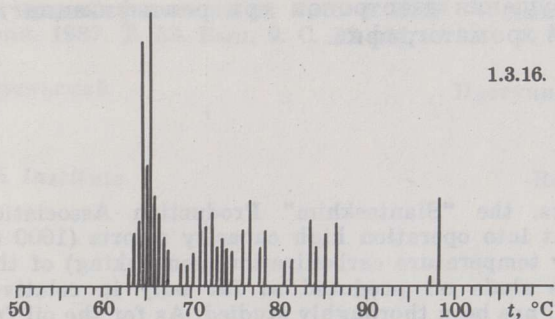
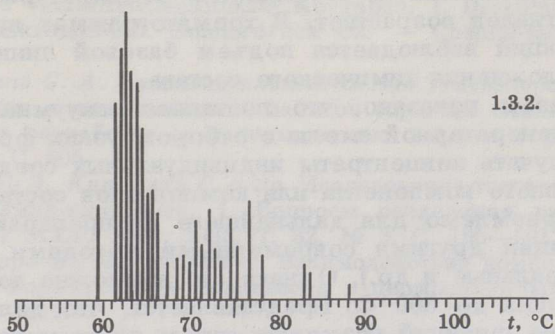
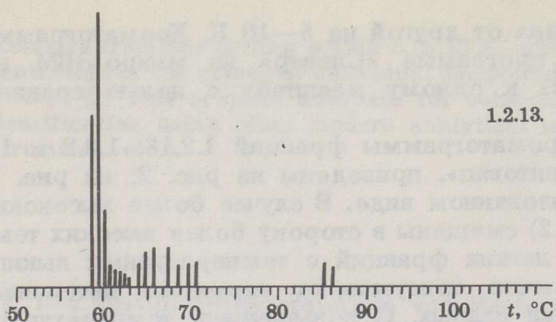


Рис. 3. Формализованные хроматограммы узких фракций генераторной сланцевой смолы

Fig. 3. Histographic chromatograms of narrow cuts of middle-light shale oil

состав азеотропных смесей при ректификации существенно сдвигается в сторону обогащения труднолетучими компонентами. Из рис. 1, где приведена, в пересчете температур на 101,3 кПа (760 мм рт. ст.), кривая ректификации, видно, что около 60 % смолы, выкипающей при температурах выше 370 °С, недоступно для ректификации в условиях установки «Автодест-600». Для сравнения дается кривая разгонки той же исходной легкосредней смолы по Энглеру (при атмосферном давлении, по ГОСТ 2177-82).

Для контроля четкости отбора узких фракций снимались их хроматограммы на приборах «Фрактовап» (капиллярная полярная колонка, неподвижная фаза — карбовакс), «Хром-5» (капиллярная полярная колонка ФФАП) и «Мега» (неполярная капиллярная колонка ОВ-1). В результате выявлено, что компонентный состав узких фракций существенно изменяется, если их температуры кипения различаются на 5—10 К. Внутри этого интервала наблюдается плавное изменение соотношения компонентов. Поэтому для дальнейших анализов были выбраны фракции, которые по температурам кипения

отличаются одна от другой на 5—10 К. Хроматограммы были формализованы по программе «Спектр» на микро-ЭВМ «Эпл II-Е» для приведения их к одному масштабу с целью сравнения между собой [5].

Типичные хроматограммы фракций 1.2.13, 1.3.2 и 1.3.16, снятые на приборе «Фрактовап», приведены на рис. 2; на рис. 3 даны они же, но в формализованном виде. В случае более высококипящих фракций сигналы (рис. 2) смещены в сторону более высоких температур. В хроматограммах легких фракций с температурами выкипания примерно до 300 °С обычно присутствуют несколько интенсивных сигналов и два-три десятка слабых. С повышением температуры кипения фракций число сигналов возрастает. В хроматограммах наиболее высококипящих фракций наблюдается подъем базовой линии, что является признаком усложнения химического состава.

Таким образом показано, что поэтапная вакуумная ректификация кукерситной генераторной смолы с отбором узких фракций дает возможность получать концентраты индивидуальных соединений, в которых доля главного компонента или компонентов составляет 10—30 %, что вполне приемлемо для дальнейшего их препаративного деления и идентификации другими современными методами (хроматографические, спектральные и др.). Однако это возможно только для фракций, выкипающих до 300 °С. Представляется, что дальнейшее, более тонкое деление фракций возможно путем их химической модификации для разрушения азеотропов при ректификации или применения препаративной хроматографии.

Summary

In recent years, the "Slantsekhim" Production Association (Kohtla-Järve, Estonia) has put into operation high capacity retorts (1000 t/day) to produce shale oil by low temperature carbonization (semicoking) of the Baltic oil shale (kukersite). The shale oil produced so far only in relatively small retorts (max. 300 t/day) has been thoroughly studied. As for the oil from high-capacity retorts, however, additional characterization is required to assess it as a feedstock for liquid fuels and specialty chemicals.

The goal of this work (Part 1) was to evaluate possibilities of preliminary fractionation of shale oil by vacuum rectification to obtain narrow distillation cuts for subsequent chromatographic and spectrometric studies. The shale oil examined in this study was the middle-light shale oil sample obtained from Retort Station No. 6 (GGS-6) of the PA "Slantsekhim" (See Table 1; Fig. 1). Initially, a wide boiling distillate (up to 370 °C) was separated from the middle-light crude shale oil (45.8 %) and subjected to repeated fractionation in a laboratory "Autodest" — 600 vacuum rectification column (F. R. G.).

In the first fractionation step, the total wide boiling distillate was separated into four distillation cuts (Table 2). During the distillation procedure the column head pressure was lowered from 8 to 0.09 kPa. In the second step the relatively wide boiling cuts obtained (Nos. 1—4) were separated into five sub-fractions each (See Table 2, cuts 1.1—1.5, 2.1—2.5, 3.1—3.5 and 4.1—4.5). In the third step this procedure was followed by separation of sub-fractions into narrow cuts boiling, as a rule, within max. 2 K (See Table 2). The separation of sub-fractions 1.1 to 1.3 was accomplished at a column head pressure of 8 kPa, fractions 1.4 to 2.3 at 3.3 kPa, 2.4 to 3.3 at 0.8 kPa and 3.4 to 4.5 at 0.09 kPa.

The number of narrow fractions obtained totalled 370. The efficacy of fractionation was evaluated by using chromatographic techniques. "Fractovap" (polar capillary column, Carbowax), "Chrom-5" (FFAP polar capillary column) and "Mega" (OV-1 non-polar capillary column) chromatographs were used.

The typical chromatograms obtained on "Fractovap" of narrow shale oil fractions are given in Figs. 2 and 3. It is shown that, as rule, the same compounds

are detected in successive fractions boiling within 5 to 10 K, whereas in separate fractions the concentration of the principal individual compound (or compounds) is as high as 10 to 30 %. This is quite adequate for subsequent preparative separation and identification using other modern analytical techniques (chromatography, spectrometry, etc.).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hermann Stage*. Das Destillationslaboratorium von Heute für analytische, präparative und verfahrenstechnische Aufgaben. 1. Destillationseinrichtungen für den Mikromaßstab. Sonderdruck C2. — *Chemie-technik* 1. (1972). S. 263—272.
2. *Эйзен О. Г., Ранг С. А.* Индивидуальный состав углеводородов сланцевых смол. Разработка и использование запасов горючих сланцев // Тр. 1-го Симп. ООН по разработке и использованию запасов горючих сланцев. Таллинн, 1970. С. 505—510.
3. *Арро Я., Грюнер Э., Кивирахк С. и др.* Исследование тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита. 1. Вопросы разделения суммарной смолы // Изв. АН ЭССР. Хим. 1983. Т. 32, № 3. С. 195—201.
4. *Мельдер Л., Арро Я., Меглицкая О.* Взаимодействие компонентов сланцевой смолы. 2. Формирование равновесия в промышленных процессах // Там же. С. 215—219.
5. *Потапов В. В., Васильев В. В., Русинов Л. А.* Автоматизация качественного анализа органических веществ по их масс- и ЯМР ^{13}C -спектрам // Заводская лаборатория. 1987. Т. 53. Вып. 9. С. 23—25.

Научно-исследовательский
институт сланцев
г. Кохтла-Ярве

*Oil Shale Research Institute
Kohvila-Järve*

Поступила в редакцию
31.10.89

Received 31.10.89