

Х. А. КУНДЕЛЬ, Т. А. ХАЛЕВИНА, Л. И. ПЕТАЯ

СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ КУКЕРСИТА

При нагреве кукерсита с умеренной скоростью летучие продукты лукоксования выделяются в определенной последовательности. Так, до начала процесса смоло- и битумообразования выделяется около 80 % от общего количества пирогенетической воды, а также значительная часть газа, состоящего главным образом из углекислого газа, оксида углерода и сероводорода. Затем газовыделение замедляется, а при деструкции термобитума ускоряется снова [1].

Все фракции смолы, легкие и высококипящие, образуются непосредственно из термобитума независимо друг от друга, однако основная доля легких фракций, богатых парафинами и сернистыми соединениями, выделяется именно в начальной фазе разложения сланца. Обусловлено это не только тем, что при низких температурах тяжелые фракции задерживаются в системе, но и селективным выделением бензиновой фракции на данной стадии процесса [2].

В ходе деструкции органического вещества (ОВ) значительно меняется и групповой состав смолы. Первые ее порции особенно богаты алифатическими углеводородами, среди которых преобладают парафины, при увеличении же степени разложения керогена повышается концентрация олефинов [3]. Аналогичная закономерность характерна и для газообразных углеводородов [4]. Ароматические углеводороды появляются в смоле уже в начале термического разложения ОВ, но их количество значительно увеличивается к концу деструкции [4]. При этом в начале процесса образуются преимущественно одноядерные соединения, а в его конце — компоненты с конденсированными ядрами [5].

По мере повышения степени разложения керогена возрастает концентрация в смоле нейтральных кислородных соединений (НКС), а состав их усложняется: если вначале преобладают алифатические кетоны, то позднее образуется очень сложная смесь кислородсодержащих соединений с более высокой молекулярной массой [4, 5].

Наиболее интенсивное образование фенолов приурочено к ранней стадии термодеструкции при степени разложения 10—15 %, когда выделяются двухатомные фенолы [3]. Среди фенолов в начальной стадии процесса основную массу составляют 5-алкилрезорцины (5-АР), а в последней фазе возрастает доля простых одноатомных фенолов (оксибензолов, нафтолов), тогда как общее содержание фенолов в смоле понижается [5].

Поскольку закономерности образования двухатомных фенолов при термодеструкции кукерсита весьма существенны как в теоретическом, так и в практическом плане, а известные нам литературные данные

имеют полуколичественный характер, мы задались целью определить, как количественный выход 5-АР зависит от степени разложения ОБ сланца.

Опыты по полукоксованию проводили в лабораторной алюминиевой реторте, куда загружали 200 г сланца и нагревали его со скоростью 10 К/мин до различных конечных температур (395, 410, 430, 440, 450 и 520 °С). Для выравнивания разности температур в реторте после достижения конечной температуры в течение 15 мин выдерживали изотермический режим, после чего опыт прекращали. Чтобы получить достаточное для анализа количество смолы, использовали обогащенный сланец со следующими характеристиками, %: $(\text{CO}_2)_M^d$ 4,98, A^d 18,06, условная органическая масса (УОМ) 76,96; Q_6^d 27 340 кДж/кг. Выход смолы и полукокса определяли гравиметрическим методом, а количество воды — после центрифугирования смеси смолы и воды измерением ее объема. Выход газа также фиксировали по объему. Термобитум выделяли из остатка полукоксования экстракцией спиртобензольной смесью. Состав газа определяли методом газовой хроматографии по ГОСТ 14920-79, групповой состав смолы — по методике [6], технический анализ твердого нерастворимого остатка полукоксования проводили по методике [7].

На основе приведенных в таблицах 1 и 2 данных рассчитаны выходы летучих продуктов, а также групповой состав смолы и компонентный — газа полукоксования и 5-АР в отдельные температурные интервалы (табл. 3).

В выбранных нами условиях образование термобитума было максимальным при температуре около 410 °С, а интенсивное смолообразование пришлось на интервал от 430 до 450 °С. Выделение пирогенетической воды заметно опережает выделение газа, а последнее, в свою очередь, — выделение смолы. Так, до температуры 410 °С образуется 76 % от общего количества воды разложения, в то время как для газа и смолы соответствующие значения составляют 36 и 17 %.

Образующийся на начальной стадии разложения газ состоит главным образом из сероводорода и оксидов углерода. Названные компо-

Образование продуктов полукоксования
в зависимости от конечной температуры опыта

Таблица 1

Показатель	Конечная температура опыта, °С					
	395	410	430	440	450	520
Выход продуктов полукоксования на сухое вещество, %:						
Газ и потери	2,3	3,2	5,4	6,4	7,0	9,0
Вода разложения	1,1	2,8	3,2	3,6	3,6	3,7
Смола	5,4	9,0	20,8	33,3	43,3	54,1
Термобитум	12,8	19,1	17,3	15,3	12,1	0,4
Твердый остаток	78,4	65,9	53,3	41,4	34,0	32,8
Выход на УОМ, %:						
Смола	7,0	11,7	27,0	43,3	56,3	70,3
Термобитум	16,6	24,8	22,5	19,9	15,6	0,5
Выход газа при 20 °С и 101,3 кПа на сухое ве- щество, м ³ /т	14,8	20,9	35,7	43,1	47,6	63,8
Выход летучих продуктов от их максимального количества, %:						
Газ	25,7	35,9	60,6	71,3	78,0	100,0
Вода разложения	28,6	75,7	86,3	96,2	97,8	100,0
Смола	10,0	16,6	38,4	61,5	80,0	100,0
Степень разложения керогена, %:						
По выходу летучих продуктов	13,1	22,5	44,0	64,8	80,8	100,0
По выходу термобитума и летучих продуктов	32,1	50,7	69,5	87,2	98,2	100,0

Характеристика продуктов полукоксования кукерсита при разных конечных температурах опыта

Показатель	Конечная температура опыта, °С					
	395	410	430	440	450	520
Групповой состав смолы, %:						
Парафины	8,2	7,3	6,9	5,3	4,1	3,3
Олефины	13,3	10,0	10,1	7,0	5,4	4,3
Ароматические углеводороды						
НКС	30,3	31,9	32,4	37,0	38,4	38,5
Фенолы	31,0	32,5	33,2	34,1	35,7	38,3
Содержание 5-АР в фенолах, %	17,2	18,3	17,4	16,6	16,4	15,6
Содержание 5-АР в фенолах, %	5,8	10,6	12,9	13,0	10,9	10,2
Распределение 5-АР в зависимости от длины боковой цепи, %:						
C ₀ —C ₂	40,8	31,3	30,5	32,0	32,0	32,1
C ₃ —C ₄	10,1	11,1	9,1	8,8	8,5	8,1
C ₅ —C ₈	39,9	44,8	45,6	45,2	44,5	44,8
C ₉ —C ₁₄	7,4	10,5	11,8	11,0	12,0	12,0
C ₁₅ —C ₁₇	1,8	2,3	3,0	3,0	3,0	3,0
Элементный состав смолы, %:						
C	77,75	79,11	81,09	82,95	83,02	83,04
H	11,10	10,87	10,31	10,26	10,35	10,40
S	1,96	1,30	1,01	0,86	0,73	0,69
O+N	9,19	8,72	7,59	5,93	5,90	5,87
Элементный состав термобитумаа, %:						
C	71,82	76,31	76,60	77,57	78,35	78,41
H	7,95	8,39	8,00	7,54	7,51	7,50
S	0,72	0,67	0,62	0,57	0,55	0,53
O+N	19,51	14,63	14,78	14,32	13,15	13,12
Состав газа полукоксования, % (по объему):						
CO ₂	37,8	37,2	36,4	32,8	30,8	23,9
CO	12,0	10,8	9,7	9,5	9,2	8,5
H ₂ S	27,8	21,1	14,5	13,9	12,9	10,3
H ₂	1,4	2,0	2,6	3,1	3,4	3,7
Метан	6,2	8,7	11,2	13,7	15,0	19,2
Этан	4,1	6,4	8,8	8,8	9,4	12,0
Пропан	2,1	3,4	4,7	4,8	4,5	5,1
Прочие алканы	2,5	3,0	3,5	3,6	3,6	3,7
Этен	1,3	1,6	1,9	1,9	2,7	3,5
Пропен	2,1	2,6	3,1	4,1	4,4	5,7
Прочие алкены	2,7	3,2	3,6	3,8	4,1	4,4
Содержание в твердом остатке полукоксования, %:						
A ^d	20,2	25,7	29,3	48,3	49,1	53,0
(CO ₂) _M ^d	5,0	6,5	7,4	11,6	11,7	10,9
УОМ	74,8	67,8	63,3	40,1	39,2	36,1

ненты составляют 78 % от объема газа, полученного до 395 °С, и 70 % — до 410 °С. По мере повышения температуры увеличивается содержание углеводородных компонентов в газе и повышается его теплота сгорания. К концу процесса увеличивается удельный вес непредельных углеводородов, а также первых членов гомологических рядов (метана, этана, этилена).

В начальной фазе выделяется смола с высоким содержанием алифатических углеводородов и сернистых соединений. По данным газовой хроматографии, НКС, образующиеся в тот период, представлены алифатическими кетонами. По мере завершения процесса в групповом составе смолы повышается содержание ароматических углеводородов, а состав НКС усложняется. Смола, выделяющаяся выше 450 °С, практически не содержит ни алифатических углеводородов, ни алифатических кетонов.

Интересная закономерность наблюдается при выделении фенолов. Уже первые порции смолы содержат их в значительных количествах, но представлены они главным образом одноатомными фенолами. Мак-

симум выделения фенолов приходится на температурный интервал 395—410 °С, что соответствует 13—22-процентной степени разложения керогена, рассчитанной по выделению летучих продуктов. Судя по резкому увеличению концентрации 5-АР в суммарных фенолах, этот максимум обусловлен селективным выделением двухатомных фенолов. С углублением процесса деструкции содержание фенолов в смоле и 5-АР в фенолах постепенно снижается, а выше 440 °С концентрация 5-АР резко падает. В 5-АР, выделяющихся с первыми порциями смолы, относительно мало высококипящих гомологов. Очевидно, в это время температура в реторте недостаточно высока для полной перегонки высококипящих компонентов смолы. Но такое фракционирование 5-АР наблюдается лишь в самом начале деструкции: выше 400 °С состав гомологов 5-АР остается практически неизменным.

Таблица 3

Характеристика летучих продуктов полукоксования, выделяющихся в различных температурных интервалах

Показатель	Температурные интервалы, °С						
	100—395	395—410	410—430	430—440	440—450	450—520	100—520
Доля летучих продуктов, %:							
Все компоненты	13,1	9,3	21,6	20,8	16,0	19,2	100,0
Газ	25,7	10,2	24,6	10,8	6,7	22,0	100,0
Вода разложения	28,5	47,2	10,5	10,0	1,6	2,2	100,0
Смола	10,0	6,6	21,8	23,1	18,5	20,0	100,0
Фенолы	11,0	8,4	23,3	22,7	18,7	15,9	100,0
5-АР	6,2	14,0	33,9	29,3	6,5	10,1	100,0
Групповой состав смолы, %:							
Углеводороды:							
алифатические	21,5	10,9	16,7	4,6	0,1	0,1	7,6
ароматические	30,3	34,2	32,8	44,5	43,2	39,1	38,5
НКС	31,0	34,7	33,8	35,6	41,1	48,6	38,3
Фенолы	17,2	20,2	16,7	15,3	15,6	12,2	15,6
Содержание 5-АР в фенолах, %							
	5,8	16,6	14,8	13,3	3,3	6,4	10,2
Распределение 5-АР по длине боковой цепи, %:							
C ₀ —C ₂	40,8	27,0	30,0	34,7	32,3	32,9	32,1
C ₃ —C ₄	10,1	11,5	8,0	8,3	4,2	4,5	8,1
C ₅ —C ₈	39,9	47,1	46,0	44,5	45,8	47,5	44,8
C ₉ —C ₁₇	9,2	14,4	16,0	12,5	17,7	15,1	15,0
Состав газа полукоксования, % (по объему):							
CO ₂	37,8	35,7	35,3	14,8	12,6	3,4	23,9
CO	12,0	7,9	8,2	8,7	6,1	6,3	8,5
H ₂ S	27,8	5,0	5,2	10,7	3,8	2,8	10,3
H ₂	1,4	3,4	3,4	5,4	6,6	4,7	3,7
Углеводороды:							
насыщенные	14,9	37,8	37,9	44,7	46,8	62,0	40,0
непредельные	6,1	10,2	10,0	15,7	24,1	20,8	13,6
Удельная теплота сгорания газа, МДж/м ³ :							
высшая	24,78	37,55	37,54	45,34	49,16	56,04	40,98
низшая	23,02	34,57	34,55	41,74	43,67	51,50	37,82

Таким образом, смола, выделяющаяся на самой ранней (10 % от общего количества) и на конечной стадии процесса (40 %), содержит минимальное количество двухатомных фенолов, а основная их часть (около 80 %) выделяется на средней стадии термодеструкции кукурсита.

Итак, для термического разложения кукурсита характерна ярко выраженная селективность выделения летучих продуктов полукоксования, которая обусловлена двумя разными процессами. Первый из них представляет собой простой физический процесс перегонки образовавшихся жидких продуктов разложения керогена. Хотя по четкости

разделения он и уступает простой дистилляции сланцевой смолы, все же некоторое фракционирование смолы в ходе деструкции заметно. Например, около 90 % образовавшегося до 395 °С бенз(а)пирена задерживается в остатке полукоксования, и только при достижении температуры 500 °С он практически полностью переходит в паровую фазу [8].

Другой причиной изменения состава летучих продуктов в ходе деструкции ОВ является непрерывное изменение его химической структуры в результате реакций разложения [2]. Температурное воздействие вызывает в керогене внутримолекулярные перегруппировки, ведущие к термостабилизации структуры и связанные с разрывом термолабильных химических связей и отщеплением отдельных структурных фрагментов с образованием преимущественно циклической структуры. Подобные изменения, непрерывно протекающие под влиянием возрастающей температуры, характерны не только для твердой фазы, но еще в большей степени для промежуточной жидкоподвижной массы.

На самой ранней стадии термодеструкции отщепляются наименее термостойкие кислород- и серосодержащие функциональные группировки, чем обуславливается своеобразный состав газа полукоксования и высоко содержание серы (около 2 %) в первых порциях смолы. Затем разрушаются алифатические участки керогена, и выделяющаяся смола обогащается соединениями с длинными боковыми цепями. Удаление из керогена фрагментов, богатых водородом, вызывает циклизацию и ароматизацию оставшейся части ОВ, и к концу процесса выделяется смола со значительным содержанием ароматических соединений.

В ряде случаев эти два процесса взаимно усиливают действие друг друга. Оба они содействуют выделению низкокипящей, богатой алифатическими углеводородами фракции смолы на начальной стадии процесса и высококипящей, состоящей преимущественно из полициклических углеводородов и циклических кислородных соединений фракции в конечной фазе деструкции.

Реакции термостабилизации могут привести к синтезу новых структурных фрагментов, отсутствующих в исходном керогене. Одной из таких групп соединений, образование которых требует определенной предварительной перестройки ОВ, являются двухатомные фенолы. Незначительное содержание 5-АР в первых порциях смолы и их селективное выделение в узком интервале изменения степени разложения керогена свидетельствуют о том, что они образуются из неароматических фрагментов керогена, вероятнее всего из поликетометиленовых цепей [9].

Избирательность рассмотренных процессов не является достаточной для полного разделения групповых компонентов летучих продуктов, однако при отборе парогазовой смеси отдельными порциями, в соответствии с отдельными стадиями термодеструкции кукурсита, можно получать газовые смеси и фракции смолы, сильно различающиеся химическим составом и физико-химическими свойствами.

Отбирая отдельно ту часть газа полукоксования, которая образуется на начальной стадии термодеструкции и составляет 20—30 % от общего количества, получим газовую смесь, которая на 70—78 % (по объему) состоит из сероводорода и оксидов углерода и имеет удельную теплоту сгорания (высшую) 25—28 МДж/м³. Остальная часть газа содержит уже 68—71 % углеводородов и водорода и характеризуется более высокой удельной теплотой сгорания — 42—43 МДж/м³. Очевидно, такое разделение имеет смысл только в том случае, когда не применяют газовый теплоноситель и созданы условия, которые обес-

печивают предотвращение разложения карбонатов минеральной части сланцев.

Отвод образующейся на определенной стадии процесса парогазовой смеси в отдельную конденсационную систему позволит получать две фракции смолы, сильно различающиеся по концентрации некоторых классов соединений. По сравнению с суммарной смолой одна из этих фракций будет отличаться высоким содержанием определенных групповых компонентов, а другая — почти полным их отсутствием. Такое перераспределение возможно, например, для алкилрезорцинов, сернистых соединений, полициклических ароматических углеводородов.

Следовательно, имеется принципиальная возможность сочетать в одном агрегате термическую переработку горючего сланца с разделением смолы на две или большее количество фракций, обогащенных определенными компонентами. Для ее реализации из известных установок по термопереработке твердых топлив лучше всего подошли бы туннельные печи. К сожалению, названные агрегаты для промышленной переработки сланцев уже не используются. Тем не менее при разработке новых процессов не следует упускать из виду эту интересную возможность, основанную на общих закономерностях процесса термодеструкции горючих сланцев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хисин Я. И. Термическое разложение горючих сланцев. — Л., 1948. С. 21—25.
2. Аарна А. Я., Липпмаа Э. Т. Термическое разложение сланца-кукерсита // Тр. Таллин. политех. ин-та. 1958. Вып. 97. С. 3—38.
3. Аарна А. Я. Об изотермическом разложении прибалтийского сланца // Ж. прикл. химии. 1955. Т. 28, № 10. С. 1138—1142.
4. Эйзен О., Риккен Ю. О химическом составе жидких продуктов, образующихся при низкотемпературном термическом разложении керогена // Изв. АН ЭССР. Хим., Геол. 1967. Т. 16, № 2. С. 108—115.
5. Уров К. Э. Термическая деструкция сланца-кукерсита в вакууме // Химия тв. топлива. 1976. № 5. С. 33—38.
6. Биттер Л. А., Мурд А. Г., Кундель Х. А. Ускоренное определение выхода и состава продуктов полукоксования сланцев // Горючие сланцы / ЭстНИИНТИ. 1978. № 12. С. 12—16.
7. Кундель Х. А., Петая Л. И. Термогравиметрический анализ горючих сланцев в воздушной среде // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 4. С. 373—378.
8. Кундель Х. А., Ефимов В. М., Халевина Т. А. Закономерности образования бенз(а)пирена при термической деструкции горючих сланцев // Там же. 1984. Т. 1, № 4. С. 408—413.
9. Лилле Ю. Э., Биттер Л. А., Кундель Х. А. О сходстве в структуре сланцевых и природных алкилрезорцинов // Химия тв. топлива. 1972. № 6. С. 137—138.

Научно-исследовательский
Институт сланцев
г. Кохтла-Ярве

Представил Т. А. Пурре
Поступила в редакцию
18.12.1987

SELECTIVE EVOLUTION OF VOLATILE PRODUCTS BY THERMAL DECOMPOSITION OF KUKERSITE

At moderate heating the evolution of volatile products upon thermal decomposition of kukersite proceeds with high selectivity. Collecting the retorting gas (20—30 % of total volume) evolved in the beginning of the process separately two entirely different parts are obtained. One part is made up of 70—78 % of H₂S, CO and CO₂, the other of 68—71 % of hydrocarbons and hydrogen, while its specific heat of combustion (max) is 42—43 MJ/m³. The first portions of shale oil (10 % of total volume) are characterized by the presence of high boiling fraction, high sulfur content and low concentration of carcinogens. In the end of retorting shale oil (40 %) is evolved abundant in high boiling aromatic and heterogenic compounds and scarce in phenols. In the middle stage of retorting shale oil (50 %) is evolved comprising 80 % of all diatomic phenols.

The selective evolution of volatile products is conditioned by a joint action of two processes, viz. distillation of the shale oil formed and a continuous change of the structure of thermal decomposition residue as a result of its thermal stabilization reactions.

*Oil Shale Research Institute
Kohtla-Järve*