

<https://doi.org/10.3176/oil.1992.1.02>

УДК 553.983.002.61

И. Ф. БЛЯХИНА, К. Э. УРОВ

ВЛИЯНИЕ ВТОРИЧНЫХ РЕАКЦИЙ НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЛАНЦА

I. BLYAKHINA, K. UROV

INFLUENCE OF SECONDARY REACTIONS ON THE YIELD AND COMPOSITION OF SHALE SEMICOKING PRODUCTS

По своему составу сланцевая смола не является в условиях полукоксования термодинамически равновесной системой [1, 2], и, следовательно, процессы ее вторичного преобразования должны протекать в течение всего времени пребывания парогазовой смеси и удержавшейся в установке жидкой смолы в горячей зоне. Это, очевидно, имеет место и при термической переработке горючих сланцев в промышленных агрегатах, и при их полукоксовании в лабораторных условиях (анализ по Фишеру, ГОСТ 3168-66). Имеются данные о том, что перегонка по Фишеру не обеспечивает ни максимального выхода смолы, ни ее действительной первичности [3—5], целый ряд показателей (наивысшая скорость разложения керогена, рентгеноструктурные и ЭПР-параметры твердого остатка, экстремумы на кривых ДТГ и др.) имеют для горючих сланцев предельные значения при более низкой температуре, чем 520 °С, принятые в качестве конечной температуры стандартного полукоксования [6—8]. При этом реакции, протекающие на завершающем этапе полукоксования, часто неблагоприятно сказываются на показателях процесса и качестве получаемых продуктов; например, интенсифицируются нежелательные реакции разложения карбонатов [9], возрастает содержание канцерогенных соединений в смоле [10].

С целью более детального уяснения существа процессов формирования и преобразования продуктов термической деструкции горючих сланцев на последней стадии полукоксования в настоящей работе исследовано влияние конечной температуры нагрева (в интервале 400—520 °С) на выход и состав продуктов термоллиза двух образцов нижнеэоценовых горючих сланцев Узбекистана (Джамское месторождение).

Исследовавшиеся образцы были отобраны в центральной части месторождения из ненарушенного разреза в нижней части сузакских слоев с глубины 213,3—213,4 (образец 1) и 214,6—214,7 м (образец 2).

Опыты проводили в лабораторной алюминиевой реторте с электрообогревом, придерживаясь режима подъема температуры согласно ГОСТ 3168-66, до конечной температуры 400, 430, 460, 490 и 520 °С с последующей изотермической выдержкой при этой температуре в течение 20 мин. Анализ полученных продуктов проводили аналогично [4].

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что исследовавшийся джамский сланец отличается повышенной сернистостью и низким содержанием карбонатов. По данным рентгенодифрактометрического

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов горючего сланца Джамского месторождения, %
Table 1. Characterization of the Dzhami deposit oil shale samples investigated, %

| Показатель Indices | Образец 1 Sample 1 | Образец 2 Sample 2 |
|--|-----------------------|-----------------------|
| Влага аналитическая Analytical moisture W^a | 4,6 | 4,2 |
| На сухое вещество On the dry substance | | |
| Зольность Ash A^d | 66,9 | 53,4 |
| Углекислота карбонатов Carbon dioxide $(CO_2)_M^d$ | 0,6 | 0,3 |
| Сера общая Sulphur, total S_t^d | 2,8 | 3,1 |
| Сера пиритная Sulphur of pyrite S_S^d | 1,8 | 1,2 |
| Основная органическая масса Organic matter $[100 - A^d - (CO_2)_M^d]$ | 32,5 | 46,3 |
| На органическую массу On the organic matter | | |
| Углерод Carbon C^o | 53,5 | 59,2 |
| Водород Hydrogen H^o | 5,6 | 6,2 |
| Сера Sulphur S^o | 3,1 | 4,1 |
| Азот Nitrogen N^o | 1,7 | 1,7 |
| Кислород (по разности) Oxygen (by difference) O^o | 36,1 | 28,8 |

анализа*, наиболее характерными компонентами его минеральной матрицы являются монтмориллонит и монтмориллонит-гидрослюда (27—43 % от кристаллической части) и кварц (15—25 %), присутствуют также кальцит, каолинит, пирит, апатит, доломит, полевые шпаты и гипс. Несмотря на низкую точность определения элементного состава керогена по данным анализа небогатенного сланца, в минеральной части которого содержится значительное количество алюмосиликатов, ясно, что, наряду с высоким содержанием гетероэлементов, органическое вещество (ОВ) этого сланца отличается также низким атомным отношением Н/С (для обоих образцов 1,26), что указывает на вероятность пониженного выхода смолы полукоксования в расчете на кероген.

Данные о выходе продуктов термической деструкции из исследованных образцов сланца при различных конечных температурах нагрева приведены в табл. 2, в пересчете на ОВ сланца — на рис. 1. Если в интервале 400—460 °С с повышением конечной температуры выход смолы на кероген существенно возрастает (на 5,6 и 11,4 % соответственно для образцов 1 и 2), то в области 460—520 °С он снижается соответственно на 0,9 и 1,0 % (3,8 и 3,2 % отн.). В этой же области снижается также выход беззольного вещества твердого остатка деструкции (на 3,4 и 2,5 % соответственно на ОВ образцов 1 и 2) и пирогенетической воды (по 0,9 % на кероген), тогда как весовой выход газа возрастает (на 5,2 и 4,4 % соответственно на ОВ образцов 1 и 2). Таким образом, единственным продуктом деструкции, выход которого возрастает при конечной температуре выше 460 °С, является газ термо-

* Анализ проведен К. Р. Утсалом.

Таблица 2. Выход продуктов термоллиза на сухой сланец, %
 Table 2. Yield of the thermal destruction products on dry shale, %

| Продукт Products | Образец 1 Sample 1 | | | | | Образец 2 Sample 2 | | | | |
|--|---|------|------|------|------|-----------------------|------|------|------|------|
| | Конечная температура нагрева, °C Final temperature, °C | | | | | | | | | |
| | 400 | 430 | 460 | 490 | 520 | 400 | 430 | 460 | 490 | 520 |
| Смола Oil | 5,8 | 7,1 | 7,6 | 7,8 | 7,3 | 9,3 | 13,5 | 14,6 | 14,2 | 14,1 |
| Вода разложения Pyrogenetic water | 2,6 | 3,4 | 3,8 | 3,9 | 3,5 | 3,6 | 2,7 | 4,4 | 4,5 | 4,0 |
| Твердый остаток Solid residue | 87,0 | 83,5 | 81,9 | 81,6 | 80,8 | 79,0 | 75,2 | 73,2 | 72,3 | 72,1 |
| Газ и потери (по разности) Gas (by difference) | 4,6 | 6,0 | 6,7 | 6,7 | 8,4 | 8,1 | 8,6 | 7,8 | 9,0 | 9,8 |

лиза; в совокупности с данными о снижении выхода смолы это однозначно указывает на ведущую роль реакций крекинга в этом интервале температур. Несомненно, и здесь из ОВ нелетучего остатка генерируется определенное количество смолы, но реакции ее распада преобладают, что в итоге ведет к уменьшению выхода смолы. Поэтому вторичной деградации должна подвергаться значительно бóльшая доля смолы, чем это вытекает из суммарного баланса.

Более высокий максимальный выход смолы из образца 2 по сравнению с образцом 1 (соответственно 31,5 и 23,4 % на кероген), несмотря на одинаковую величину атомного отношения Н/С в ОВ этих сланцев,

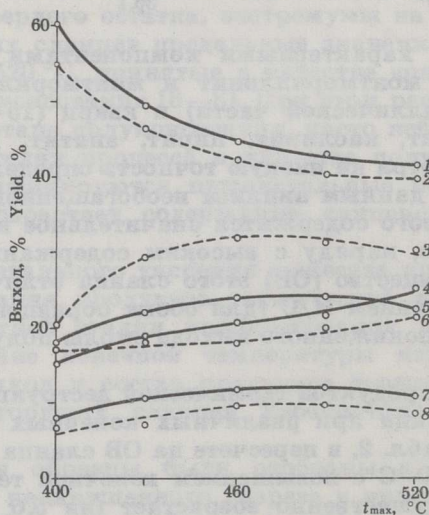


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов термоллиза на кероген от конечной температуры нагрева (t_{max}) образцов 1 (кривые 1, 4, 5, 7) и 2 (кривые 2, 3, 6, 8): 1, 2 — органическое вещество нелетучего остатка деструкции; 3, 5 — сланцевая смола; 4, 6 — газообразные продукты; 7, 8 — пирогенетическая вода

Fig. 1. Dependence of the thermal destruction products yield (kerogen basis) on the final temperature (t_{max}) for samples 1 (curves 1, 4, 5, 7) and 2 (curves 2, 3, 6, 8): 1, 2 — organic matter in the destruction solid residue; 3, 5 — shale oil; 4, 6 — gaseous products; 7, 8 — pyrogenetic water

вполне согласуется с представлением о подавляющем, в общем случае, воздействии минеральных веществ сланцев на смолообразование [11].

Из данных о групповом химическом составе полученных смол следует, что он заметно зависит от конечной температуры термолиза (табл. 3; рис. 2). В завершающей фазе полукоксования (460—520 °С) имеет место новообразование практически только би- и полициклических ароматических углеводородов (УВ), выход которых на кероген возрастает здесь для образцов 1 и 2 соответственно на 4,1 и 5,2 % (50,6 и 46,8 % отн.), тогда как выход УВ других классов и гетероатомных соединений снижается. Генерация ароматических УВ с конденсированными ядрами также свидетельствует о возрастании роли реакций преобразования первичной смолы в этом интервале температур.

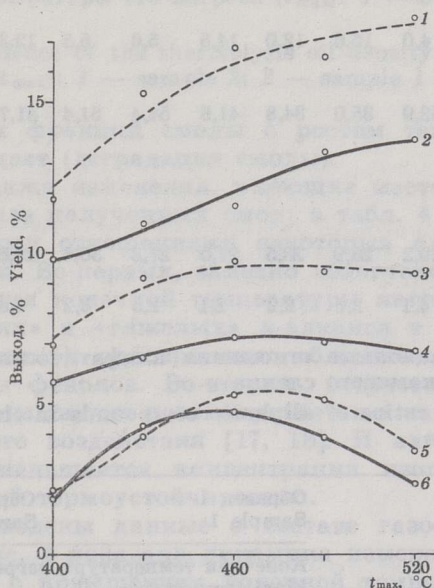


Рис. 2. Зависимость выхода групповых компонентов смолы термического разложения сланца образцов 1 (кривые 2, 4, 6) и 2 (кривые 1, 3, 5) от конечной температуры их нагрева (t_{\max}): 1, 2 — ароматические углеводороды; 3, 4 — гетероатомные соединения; 5, 6 — неароматические углеводороды

Fig. 2. Dependence of the oil group compounds yield (kerogen basis) on the final temperature (t_{\max}) for samples 1 (curves 2, 4, 6) and 2 (curves 1, 3, 5): 1, 2 — aromatic hydrocarbons; 3, 4 — heteroatomic compounds; 5, 6 — nonaromatic hydrocarbons

Дискуссионным является вопрос о том, протекают ли вторичные процессы термической трансформации смол полукоксования в парогазовой [12, 13] или жидкой [14—16] фазах; указывается, что вследствие быстрой эвакуации смоляных паров из системы их существенный крекинг маловероятен [16]. И по нашему мнению, интенсивное образование полициклических ароматических УВ (а не производных бензола, типичных продуктов парофазного крекинга) свидетельствует в пользу приоритета жидкофазных реакций, в частности деструкции первичной смолы, сорбированной на поверхности твердого остатка разложения.

Своеобразно изменение плотности смолы с повышением конечной температуры переработки (рис. 3): вначале она возрастает (усиление

Таблица 3. Групповой химический состав смол термоллиза, %
Table 3. Chemical group composition of the thermolysis oils, %

| Групповой компонент Group components | Образец 1 Sample 1 | | | | | Образец 2 Sample 2 | | | | |
|--|---|------|------|------|------|-----------------------|------|------|------|------|
| | Конечная температура нагрева, °C Final temperature, °C | | | | | | | | | |
| | 400 | 430 | 460 | 490 | 520 | 400 | 430 | 460 | 490 | 520 |
| Углеводороды: Hydrocarbons: | | | | | | | | | | |
| Неароматические Nonaromatic | 9,8 | 19,8 | 22,5 | 14,8 | 10,1 | 9,3 | 13,8 | 14,5 | 17,0 | 10,7 |
| Одноядерные арома- тические Mononuclear aromatic | 4,0 | 15,6 | 12,0 | 14,5 | 5,6 | 5,5 | 12,3 | 19,0 | 15,1 | 5,0 |
| Полициклические аро- матические Polycyclic aromatic | 52,9 | 35,0 | 34,8 | 41,6 | 54,4 | 51,4 | 41,7 | 35,2 | 37,5 | 53,5 |
| Гетероароматические соеди- нения: Heteroaromatic compounds: | | | | | | | | | | |
| Нейтральные Neutral | 29,2 | 26,9 | 28,5 | 27,0 | 27,3 | 30,6 | 28,6 | 28,3 | 28,2 | 29,4 |
| Кислотные Acid | 4,1 | 2,7 | 2,2 | 2,1 | 2,6 | 3,2 | 3,6 | 3,0 | 2,2 | 1,4 |

Таблица 4. Концентрационные отношения алифатических соединений
в смолах термоллиза джамского сланца
Table 4. Concentration ratios of aliphatic compounds in the Dzhami shale
thermal destruction oils

| Отношение концентраций Concentration ratio | Образец 1 Sample 1 | | Образец 2 Sample 2 | | |
|--|---|------|-----------------------|------|------|
| | Конечная температура нагрева, °C Final temperature, °C | | | | |
| | 400 | 520 | 400 | 520 | |
| <i>n</i> -Алканы C ₁₂ -C ₁₇ : <i>n</i> -алканы C ₁₈ -C ₂₇ <i>n</i> -Alkanes C ₁₂ -C ₁₇ : <i>n</i> -alkanes C ₁₈ -C ₂₇ | | 0,56 | 1,10 | 1,09 | 1,31 |
| <i>n</i> -1-Алкены C ₁₂ -C ₁₇ : <i>n</i> -1-алкены C ₁₈ -C ₂₇ <i>n</i> -1-Alkenes C ₁₂ -C ₁₇ : <i>n</i> -1-alkenes C ₁₈ -C ₂₇ | | 0,47 | 1,10 | 1,09 | 1,43 |
| <i>n</i> -1-Алкены C ₁₂ -C ₂₇ : <i>n</i> -алканы C ₁₂ -C ₂₇ <i>n</i> -1-Alkenes C ₁₂ -C ₂₇ : <i>n</i> -alkanes C ₁₂ -C ₂₇ | | 0,21 | 0,24 | 0,27 | 0,32 |
| Изопренаны C ₁₃ -C ₂₀ : <i>n</i> -алканы C ₁₃ -C ₂₀ Isoprenoids C ₁₃ -C ₂₀ : <i>n</i> -alkanes C ₁₃ -C ₂₀ | | 0,31 | 0,22 | 0,47 | 0,27 |
| Изопренаны C ₁₃ -C ₁₈ : изопренаны C ₁₉ -C ₂₀ Isoprenoids C ₁₃ -C ₁₈ : isoprenoids C ₁₉ -C ₂₀ | | 1,53 | 2,49 | 2,68 | 3,00 |
| Пристан (C ₁₉) : фитан (C ₂₀) Pristane (C ₁₉) : phytane (C ₂₀) | | 0,50 | 0,54 | 0,42 | 0,47 |
| Ди- <i>n</i> -гексилкетон (C ₁₃) : ди- <i>n</i> - ундецилкетон (C ₂₃) Di- <i>n</i> -hexylketone (C ₁₃) : di- <i>n</i> - undecylketone (C ₂₃) | | 2,30 | 3,76 | 1,00 | 2,36 |

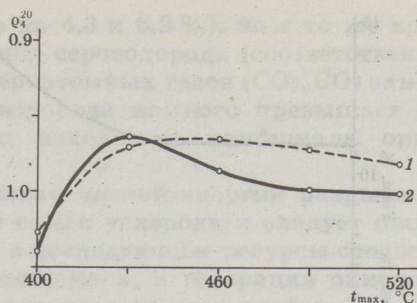


Рис. 3. Зависимость плотности смолы термоллиза (Q_4^{20}) сланца от конечной температуры его нагрева (t_{\max}): 1 — образец 2; 2 — образец 1

Fig. 3. Dependence of the thermolysis oil density (Q_4^{20}) on the final temperature (t_{\max}): 1 — sample 2; 2 — sample 1

отгонки тяжелых фракций смолы с ростом температурного потенциала), затем падает (деградация смолы).

Характерны также изменения, имеющие место в индивидуальном химическом составе полученных смол; в табл. 4 это иллюстрируется концентрационными отношениями некоторых алифатических соединений и их групп. Во-первых, заметно облегчение этой части смолы по мере повышения конечной температуры нагрева (отношение концентраций «легких» и «тяжелых» *n*-алканов и *n*-1-алкенов, изопреноидных УВ, кетонов); одновременно облегчается также состав ароматических УВ и фенолов. Во-вторых, возрастает роль алкенов по сравнению с алканами, что рассматривается в качестве критерия глубины термического воздействия [17, 18]. И наконец, по сравнению с *n*-алканами уменьшается концентрация изопренов, известных своей более низкой термостойкостью.

В табл. 5 приведены данные о составе газообразных продуктов термоллиза; на рис. 4 показана динамика изменения их весового выхода на кероген с повышением конечной температуры нагрева. На завершающем этапе полукоксования (460—520 °С) имеет место новообразование газообразных УВ (их выход на ОБ образцов 1 и 2 воз-

Таблица 5. Состав газообразных продуктов термоллиза в пересчете на безвоздушный газ, об. %

Table 5. Composition of the thermolysis gaseous products (air-free gas basis), vol.-%

| Компонент Components | Образец 1 Sample 1 | | | | | Образец 2 Sample 2 | | | | |
|--------------------------------|---|------|------|------|------|-----------------------|------|------|------|------|
| | Конечная температура нагрева, °С Final temperature, °C | | | | | | | | | |
| | 400 | 430 | 460 | 490 | 520 | 400 | 430 | 460 | 490 | 520 |
| CO ₂ | 14,7 | 19,8 | 17,0 | 12,5 | 15,4 | 13,3 | 15,5 | 16,5 | 11,2 | 14,2 |
| CO | 4,9 | 3,8 | 4,3 | 3,9 | 2,1 | 4,3 | 4,8 | 4,4 | 4,3 | 3,3 |
| H ₂ | 3,7 | 3,5 | 6,6 | 11,7 | 5,6 | 4,6 | 6,7 | 10,4 | 13,3 | 5,1 |
| H ₂ S | 68,4 | 60,7 | 54,8 | 50,9 | 57,2 | 65,6 | 59,9 | 50,8 | 50,0 | 53,6 |
| CH ₄ | 4,0 | 5,4 | 8,0 | 10,7 | 8,9 | 7,4 | 6,9 | 8,8 | 11,2 | 11,8 |
| C ₂ H ₆ | 1,6 | 2,6 | 3,6 | 4,4 | 5,3 | 1,7 | 2,8 | 3,8 | 4,2 | 5,5 |
| C ₃ H ₈ | 0,8 | 1,0 | 1,6 | 1,4 | 1,5 | 0,8 | 0,9 | 1,7 | 1,6 | 2,1 |
| C ₄ H ₁₀ | 0,2 | 0,6 | 0,6 | 0,7 | 1,1 | 0,3 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,7 |
| C ₂ H ₄ | 0,3 | 0,9 | 1,1 | 1,6 | 1,1 | 0,7 | 0,7 | 1,0 | 1,3 | 1,2 |
| C ₃ H ₆ | 1,0 | 1,0 | 1,6 | 1,4 | 1,4 | 0,8 | 0,8 | 1,4 | 1,4 | 1,8 |
| C ₄ H ₈ | 0,4 | 0,7 | 0,8 | 0,8 | 0,4 | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 0,8 | 0,7 |

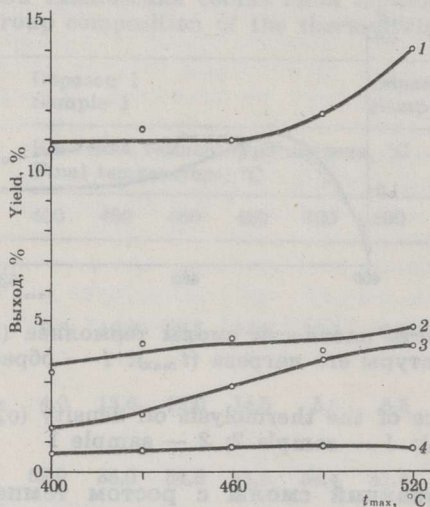


Рис. 4. Зависимость выхода компонентов газа термоллиза на кероген от конечной температуры нагрева (t_{max}) сланца (средние данные по образцам 1 и 2): 1 — сероводород; 2 — двуокись углерода; 3 — углеводороды; 4 — окись углерода

Fig. 4. Dependence of the thermolysis gas compounds yield (in wt.-% on kerogen) on the final temperature (t_{max}) (average values for samples 1 and 2 are given): 1 — hydrogen sulphide; 2 — carbon dioxide; 3 — hydrocarbons; 4 — carbon monoxide

Таблица 6. Характеристика твердых остатков термодеструкции, %
 Table 6. Characterization of the thermolysis solid residues, %

| Показатель Indices | Образец 1 Sample 1 | | | | | Образец 2 Sample 2 | | | | |
|---|-----------------------|------|------|------|------|-----------------------|------|------|------|------|
| | 400 | 430 | 460 | 490 | 520 | 400 | 430 | 460 | 490 | 520 |
| Влага аналитическая Analytical moisture | 1,6 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,9 | 1,7 | 1,6 | 1,9 | 1,8 | 2,4 |
| На сухое вещество On the dry substance | | | | | | | | | | |
| Зольность Ash | 76,4 | 77,7 | 79,3 | 79,4 | 79,7 | 63,6 | 67,3 | 69,1 | 70,1 | 71,0 |
| Углерод Carbon | 14,8 | 13,3 | 12,7 | 12,4 | 12,5 | 24,9 | 21,6 | 20,9 | 20,0 | 20,2 |
| Водород* ¹ Hydrogen* ² | 1,2 | 0,9 | 0,7 | 0,7 | 0,6 | 1,1 | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 0,7 |
| Азот Nitrogen | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,8 | 0,6 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,8 |
| Сера пиритная Sulphur of pyrite | 1,2 | 1,0 | 0,6 | 0,3 | отс. | 0,9 | 0,5 | 0,5 | 0,3 | отс. |

*¹ За вычетом водорода аналитической влаги.

*² Exclusive of analytical moisture hydrogen.

растает соответственно на 4,3 и 6,2 %), но в то же время существенно повышается также выход сероводорода (соответственно на 30 и 29 %), хотя выход других гетероатомных газов (CO_2 , CO) заметно не меняется. При этом выход сероводорода намного превышает его максимально возможное количество исходя из потенциала органической серы в сланце.

Вследствие относительно низкой энергии разрыва связи C—O формирования двуокиси и окиси углерода и следует ожидать на начальной стадии термоллиза; в последующем ресурсы соответствующих группировок в керогене истощаются, и генерация окислов углерода затухает. Однако связь углерод—сера еще слабее. Ранее было показано, что при полукоксовании сланцев из серы пирита и водорода летучих продуктов термодеструкции керогена образуется значительное дополнительное количество сероводорода [19—21], что, по-видимому, имеет место и в данном случае. Результаты настоящей работы указывают на то, что немаловажным источником водорода при этом может быть пирогенетическая вода. Действительно, в заключительной фазе полукоксования (начиная с конечной температуры 460°C) она частично как бы исчезает (суммарный выход на кероген снижается — табл. 2; рис. 1), по всей видимости, расходуясь на реакцию с пиритом. Установлено, что такая реакция на самом деле может иметь место [22].

Подтверждением вышесказанного служат и данные о составе твердого остатка деструкции (табл. 6), в котором по мере повышения конеч-

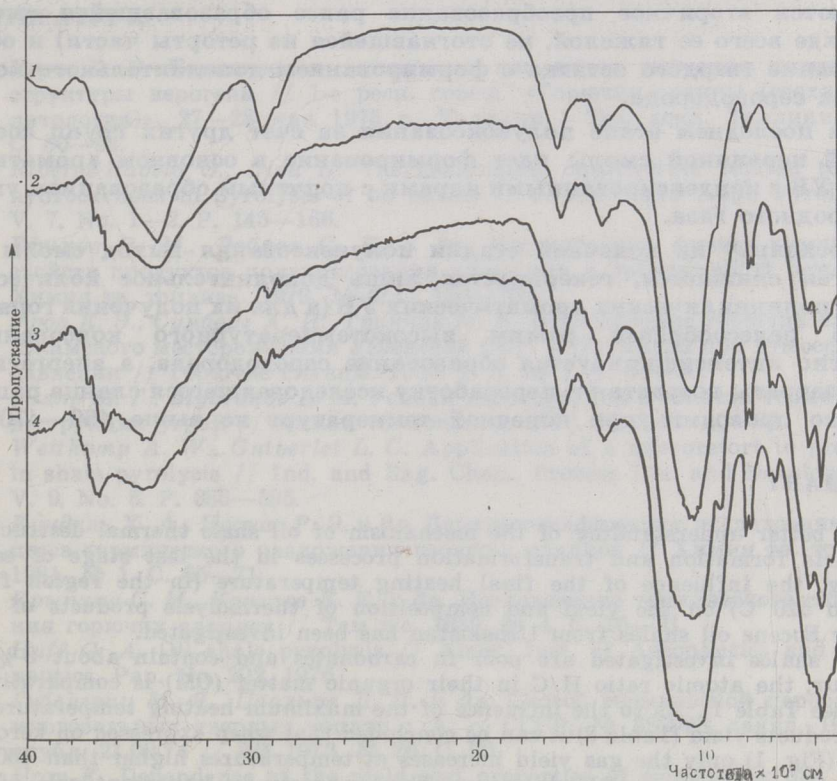


Рис. 5. Инфракрасные спектры твердых остатков термической деструкции образца 1 при различных конечных температурах нагрева: 1 — исходный; 2 — 400°C ; 3 — 460°C ; 4 — 520°C

Fig. 5. Infra-red spectra of the sample 1 thermal destruction solid residues: 1 — initial shale; shale heated up to the final temperature; $^\circ\text{C}$; 2 — 400; 3 — 460; 4 — 520

ной температуры нагрева содержание пиритной серы снижается вплоть до полного отсутствия.

Подобно тому, как начиная с конечной температуры нагрева 460°C стабилизируется выход беззольного вещества нелетучего остатка в расчете на кероген (рис. 1), начиная с этого рубежа не наблюдается также существенных изменений в зольности твердого остатка и степени его обуглероживленности (табл. 6). Все же, судя по инфракрасным спектрам (рис. 5), в которых отношение интенсивностей полос поглощения $1620\text{--}1630$ и $780\text{--}800\text{ см}^{-1}$, характерных для ароматических структур, к интенсивности собственной алифатическим фрагментам полосы $2920\text{--}2930\text{ см}^{-1}$ продолжает возрастать, процессы преобразования твердого остатка полностью не прекращаются. В целом же можно считать, что при достижении температуры $440\text{--}460^{\circ}\text{C}$ полукокк в основном сформировался, выделение из него летучих веществ, за исключением потери серы пирита в виде сероводорода, затухает.

В итоге проделанной работы можно констатировать следующее:

1. Для исследовавшегося среднеазиатского нижнеэоценового горючего сланца режим полукоксования по ГОСТ 3168-66 действительно не обеспечивает ни получения наивысшего выхода сланцевой смолы в расчете на кероген, ни ее максимально возможной первичности. Наиболее высокий выход смолы достигается при конечной температуре термоллиза $460\text{--}470^{\circ}\text{C}$.

2. Основными процессами на завершающей стадии полукоксования являются вторичное преобразование ранее образовавшейся смолы (прежде всего ее тяжелой, не отогнавшейся из реторты части) и обессеривание твердого остатка с формированием дополнительного количества сероводорода.

3. На последнем этапе полукоксования за счет других групп соединений первичной смолы идет формирование в основном ароматических УВ с конденсированными ядрами с попутным образованием углеводородного газа.

4. Поскольку на конечной стадии полукоксования выход смолы на кероген снижается, генерируется лишь дополнительное количество би- и полициклических ароматических УВ (а для их получения гораздо более целесообразен режим высокотемпературного коксования), заметно интенсифицируется образование сероводорода, а энергетические затраты возрастают, переработку исследовавшегося сланца рационально проводить при конечной температуре не выше $460\text{--}470^{\circ}\text{C}$.

SUMMARY

For a better understanding of the mechanism of oil shale thermal destruction products formation and transformation processes in the last stage of semicoking, the influence of the final heating temperature (in the region from 400 to 520°C) on the yield and composition of thermolysis products of two Lower Eocene oil shales from Uzbekistan has been investigated.

The shales investigated are poor in carbonates and contain about 3% of sulphur, the atomic ratio H/C in their organic matter (OM) is comparatively low (see Table 1). As to the influence of the maximum heating temperature on the products yield (Table 2) it can be concluded that when expressed on kerogen basis (Fig. 1) only the gas yield increases at temperatures higher than 460°C , while the oil yield on OM decreases. This suggests an important role of oil destruction processes in the final stage of semicoking.

As to the composition of the oil formed (Tables 3 and 4) and of its group compounds yield on kerogen it is evident that only aromatic hydrocarbons with fused rings are formed in the final phase of semicoking at the expense of the other oil components (Fig. 2). The density of the oils obtained (Fig. 3) shows a tendency to increase in the beginning of the temperature region under

review (acceleration of oil heavy fractions distillation), later it diminishes (destruction of oil).

In the temperature region of 460—520 °C gaseous hydrocarbons and hydrogen sulphide are formed (Table 5; Fig. 4), the latter probably being a result of the reaction of pyrite with water. Indeed, with increasing final temperature the content of pyritic sulphur in the solid residue decreases to its complete disappearance (Table 6). At the same time, the yield of pyrogenetic water on kerogen basis also decreases (Table 2; Fig. 1). Infra-red spectra (Fig. 5) indicate that in the interval of 400—520 °C some rearrangement of the solid residue structure continues, though the semicoke essential features are formed already by 460 °C (Table 6).

As a result of the work carried out the following conclusions can be drawn:

1. In the case of the shales investigated Fischer Assay guarantees neither maximum oil yield on kerogen basis nor its true primary nature. The highest oil yield is obtained when the shale is heated up to 460—470 °C.
2. The main processes in the last stage of semicoking are the secondary reactions of transformation of the oil formed earlier and desulphurization of the solid residue with the formation of an additional amount of hydrogen sulphide. Aromatic hydrocarbons with fused rings are also formed here from other compounds of shale oil.
3. As the oil yield on kerogen basis decreases in the final stage of semicoking, the gas obtained is enriched in hydrogen sulphide and energy consumption increases. It is expedient, when processing the shales investigated, not to heat them above 460—470 °C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уров К. Э. Термическая деструкция как метод изучения химической структуры керогена // 1-е респ. совещ. «Горючие сланцы (геохимия и литология)», 27—28 мая 1975 г., Таллинн : Тез. докл. Таллинн, 1975. С. 50—54.
2. Riveros-Ravelo O., Dieu H. Thermodynamic equilibrium related to light hydrocarbons in pyrolysis of oil shales // J. Anal. and Appl. Pyrol. 1984. V. 7, No. 1—2. P. 145—166.
3. Ефимов В. М., Дойлов С. К. и др. Исследование физико-химических свойств продуктов полукоксования кукуерита в лабораторной реторте // Химия тв. топлива. 1979. № 2. С. 150—160.
4. Уров К. Э., Сумберг А. И., Гринчак М. В. Исследование горючих сланцев Джамского месторождения Узбекской ССР. 3. Термолиз при атмосферном давлении // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 1. С. 44—50.
5. Скляр М. Г., Шустиков В. М. Успехи исследований в области термической деструкции углей // Химия тв. топлива. 1970. № 2. С. 30—39.
6. Weitkamp A. W., Gutberlet L. C. Application of a microretort to problems in shale pyrolysis // Ind. and Eng. Chem. Process Des. and Develop. 1970. V. 9, No. 3. P. 386—395.
7. Кундель Х. А., Иоонас Р. Э. и др. Дериватографическое исследование процесса термического разложения горючих сланцев // Химия тв. топлива. 1981. № 1. С. 65—71.
8. Крыпина С. М., Ковалев К. Е. и др. Исследование термического разложения горючих сланцев // Там же. 1989. № 4. С. 16—21.
9. Huff G. A. Oil shale pyrolysis // Amer. Inst. of Aeronautics and Astronautics. Pap. No. 202. 1976.
10. Губергриц М. Я., Паальме Л. П. и др. Способ термической переработки многозольных твердых топлив : А. с. СССР, № 385993, заявл. 19.07.71, опубл. 21.09.74 // БИ 1973, № 26, С. 90.
11. Уров К. Dependence of the yield and properties of semicoking oils on the mineral content and composition of oil shales // Intern. Conf. on Oil Shale and Shale Oil, May 16—19, 1988, Beijing, China : Proceedings. P. 319—326.
12. Tyler R. J. Flash pyrolysis of coals. 1. Devolatilization of a Victorian brown coal in a small fluidized-bed reactor // Fuel. 1979. V. 58, No. 9. P. 680—686.
13. Galloway T. R. The challenge of efficiently retorting very nonuniform beds of oil shale rubble // In situ. 1979. V. 3, No. 4. P. 279—283.

14. *Campbell J. H., Koskinas G. H. et al.* Oil shale retorting: effect of particle size and heating rate on oil evolution and intraparticle oil degradation // *Ibid.* 1978. V. 2, No. 1. P. 1—47.
15. *Burnham A. K., Richardson J. H., Coburn T. T.* Pyrolysis kinetics for Western and Eastern oil shale // 17th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., Los Angeles. 1982, August 8—12 : Proceedings. V. 2. P. 912—917.
16. *Yang Huan S., Sohn Hong Yong.* Mathematical analysis of the effect of retorting pressure on oil yield and rate of oil generation from oil shale // *Ind. and Eng. Chem. Process Des. and Develop.* 1985. V. 24, No. 2. P. 274—280.
17. *Jacobson I. A., Decora A. W., Cook G. L.* Retorting indexes for oil shale pyrolysis from ethylene-ethane ratios of product gas // *Rept. Invest. Bur. Mines. U.S. Dep. Inter.* 1974. No. 7921.
18. *Coburn T. T., Bozak R. E. et al.* Correlation of shale oil 1-alkene/*n*-alkane ratios with process yield // *Anal. Chem.* 1978. V. 50, No. 7. P. 958—962.
19. *Высоцкая В., Уров К.* Влияние пирита на выход и состав продуктов полукоксования горючих сланцев. 1. Диктионемовый сланец ЭССР // *Изв. АН ЭССР. Хим.* 1989. Т. 37, № 4. С. 241—247.
20. *Высоцкая В., Уров К.* Влияние пирита на выход и состав продуктов полукоксования горючих сланцев. 2. Сланец-кукерсит // *Там же.* 1989. Т. 38, № 1. С. 6—10.
21. *Сумберг А. И., Высоцкая В. В. и др.* К вопросу о каталитическом влиянии пирита в процессах термической деструкции горючих сланцев // Всесоюз. симп. «Проблемы катализа в углехимии». Донецк, 21—27 мая 1990 г.: Тез. докл. С. 53—55.
22. *Levy J. H., White T. J.* The reaction of pyrite with water vapour // *Fuel.* 1988. V. 67, No. 10. P. 1336—1339.

Поступила в редакцию
04.01.91

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн,
Эстонская Республика
Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn,
Estonian Republic

Received 4 January 1991