

М. Я. ГУБЕРГРИЦ, И. И. РОХТЛА, А. А. ЭЛЕНУРМ,
А. М. МЯСОЕДОВ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛЕГКИХ СМОЛЯНЫХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ СЛАНЦА С ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ В АГРЕГАТАХ УТТ-3000 И УТТ-500

В комплексе работ по испытанию метода термической переработки зернистого сланца-кукерсита на установке с твердым теплоносителем в агрегатах УТТ-3000, входящих в состав опытной энерготехнологической установки на Эстонской ГРЭС, в последние годы исследованы смоляные продукты, выработанные при относительно стабильных режимах. Эти результаты сопоставляются с аналогичными данными, полученными в ходе предпромышленного балансового испытания процесса на УТТ-500 при переработке так называемого низкокалорийного сланца, с целью прогнозировать показатели работы большого агрегата.

Наиболее подробно нами были исследованы легкие фракции суммарной сырой смолы, выкипающие до температуры 150 °С и в интервале 150—200 °С. Как известно, их химический состав наиболее чувствителен к изменениям условий термической переработки в УТТ.

Экспериментальная часть

Основные физико-химические показатели суммарных смол (плотность, содержание кислых компонентов, элементный состав (определяли на С—Н—N-анализаторе фирмы «Хьюлет-Паккард»)) устанавливали стандартными методами. Фракцию с пределом кипения 150 °С ректифицировали из суммарной сырой смолы при атмосферном давлении; разгонку с ректификацией для выделения фракции, выкипающей при 150—200 °С, осуществляли в вакууме (остаточное давление 30 мм рт. ст., в случае более высококипящих фракций — 5 мм рт. ст.). Разделительная способность ректификационной колонки составляла 30 теоретических тарелок. Температуру кипения пересчитывали для условий нормального атмосферного давления по методике Д. Коллера [1].

Полученные фракции разделяли хроматографически на силикагеле марки КСМ (0,100—0,316 мм), соотношение массы силикагеля и смолы 15 : 1, выгеснитель — этанол.

Отдельные группы соединений анализировали методом капиллярной газовой хроматографии на приборе «Хром-31» (ЧССР): пламенно-ионизационный детектор; 50-метровая колонка из нержавеющей стали внутренним диаметром 0,25 мм; неподвижная фаза — сквала, газ-носитель — аргон; ступенчатое программирование температуры в интервале от 30 до 60 °С в случае фракции, выкипающей до 150 °С, и в интервале от 80 до 100 °С в случае фракции, выкипающей в пределах 150—200 °С. Температуру повышали после выхода *n*-октана и *n*-додекана. Хроматограммы идентифицировали по индексам Кова-

Таблица 1

Характеристика исходного сланца и процесса термической переработки

Показатель	УТТ-3000	УТТ-500
Исходный сланец, %		
Q_8^d , ккал/кг	2340	2460
$(CO_2)_M^d$	22,42	20,27
A^d	49,56	50,30
$100 - [A^d + (CO_2)_M^d]$	28,02	29,43
S_i^d	1,60	1,84
Термическая переработка		
Температура, °С:		
в верхней части АФТ	790	830
твердого материала на выходе из реактора	470	480
Суммарный выход смолы:		
на сухое вещество сланца, кг/т	122,7	120,8
на условное ОВ сланца, %	43,5	43,5

Таблица 2

Характеристика суммарных смоляных продуктов, %

Показатель	УТТ-3000	УТТ-500
Плотность, ρ_4^{20}	1,0158	0,9350
Элементный состав:		
С	83,56	83,62
Н	9,21	9,88
С	0,76	0,67
Содержание кислых компонентов		
	23,82	12,60
Фракционный состав:		
До 150 °С	4,26	16,30
150—200 °С	3,27	6,52
200—250 °С	4,52	10,29
250—300 °С	10,77	12,29
Выше 300 °С	77,18	54,60

ча [2—5]. Как формальные условия проведения, так и показатели испытания для УТТ-3000 и для УТТ-500 в основном сходны (табл. 1). Исключение составляла лишь несколько меньшая температура в аэрофонтанной топке (АФТ) (790 °С) в большом агрегате, что, казалось бы, должно обуславливать расхождения в формальных суммарных показателях, хотя на деле мы имеем почти одинаковый выход смолы на сухой сланец при совершенно идентичных показателях ее выхода на условное органическое вещество (ОВ) сланца.

Однако различия в температурном режиме переработки вполне отчетливо и непосредственно отражаются на общей характеристике суммарных смоляных продуктов (табл. 2). Прежде всего это большая плотность суммарной смолы из УТТ-3000 и меньшее содержание в ней суммы легких (выкипающих до 200 °С) и средних (выкипающих в интервале 200—300 °С) фракций — соответственно 7,5 и 15,3%. При этом выход тяжелой фракции, выкипающей при температуре выше 300 °С, оказывается почти в полтора раза больше, чем для смолы из УТТ-500. Эта группа явлений обусловлена, очевидно, менее

активным развитием в реакторе УТТ-3000 термоконверсии летучих вследствие менее значительного подогрева теплоносителя, чем на малой установке.

Вторая особенность технологического процесса в УТТ-3000 — ослабление вторичных термохимических взаимодействий парогазовой смеси продуктов термического разложения сланца (ПГС), особенно их кислой части, с теплоносителем, которые столь специфичны для более значительного подогрева последнего в условиях УТТ-500 и повышенной степени разложения в нем карбонатов минеральной части. Это ослабление заметно проявляется не только в том, что содержание кислых компонентов (фенолов) в суммарной смоле из больших агрегатов существенно больше, но и в том, что содержание (O+N+Cl) в их элементном составе тоже больше (хотя и менее заметно — до 6,47% против 5,83%).

Высказанные соображения подтверждаются графической интерпретацией зависимости подавляющей части указанных показателей от температуры подогрева теплоносителя в АФТ T_T (рисунки 1 и 2).

На рисунках приведены отдельные экспериментальные точки для смолы из УТТ-3000 (недостаточное их число не позволяет построить кривые) и построенные на основе достаточно большого количества данных кривые, отражающие закономерные тенденции процесса в УТТ-500 при ее эксплуатации в разных режимах. Несмотря на некоторый разброс этих точек, в какой-то степени обусловленный изменениями масштаба и аппаратурно-конструктивного оформления некоторых звеньев установок, видна общая и единая для обоих агрегатов тенденция.

Прежде всего это относится к графикам, характеризующим зависимость от T_T выхода легкой, средней и тяжелой фракций (рис. 1) и плотности суммарных смол (рис. 2, а).

Закономерные изменения физико-химических характеристик суммарной смолы наглядно подтверждают высказанные выше соображения о роли термоконтактного пиролиза ПГС и тенденции к ее некото-

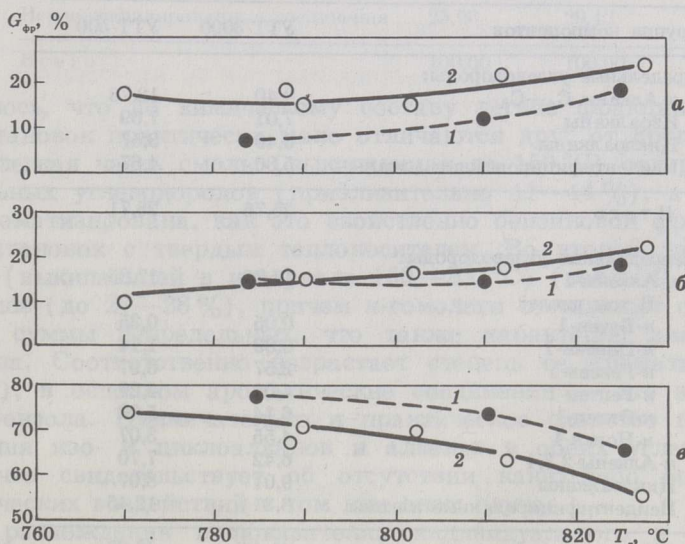


Рис. 1

Выход фракций G_{fr} суммарной смолы, выкипающих до 200 °С (а), в интервале 200—300 °С (б) и при температуре выше 300 °С (в), как функция температуры подогрева теплоносителя T_T : 1 — УТТ-3000, 2 — УТТ-500

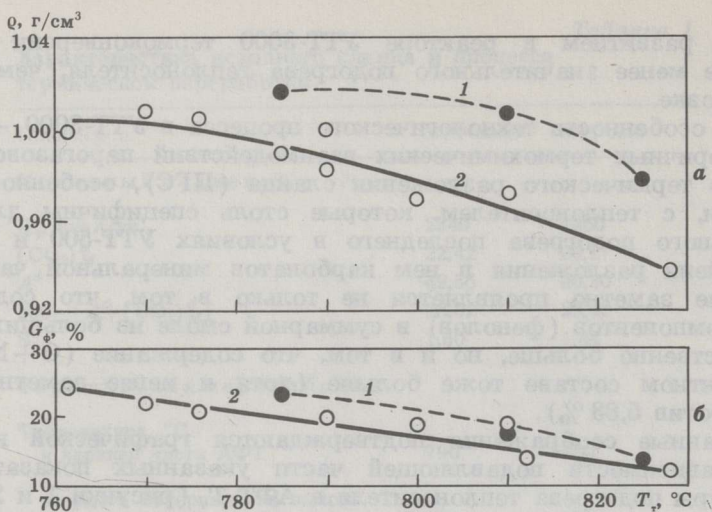


Рис. 2

Зависимость плотности суммарной смолы ρ_4^{20} (а) и содержания в ней кислых компонентов G_a (б) от температуры подогрева теплоносителя T : 1 — УТТ-3000, 2 — УТТ-500

рому ослаблению в условиях УТТ-3000. Изменение же интенсивности хемосорбционных процессов в реакторе, связанных с повышением температурного потенциала теплоносителя, косвенно характеризуется специфическим уменьшением содержания кислых компонентов в суммарной смоле (рис. 2, б).

Результаты исследования группового и индивидуального химического состава обеих выделенных фракций представлены в таблицах

Таблица 3

Групповой и индивидуальный состав фракции, выкипающей до 150 °С, %

Группа компонентов	УТТ-3000	УТТ-500
Предельные углеводороды:		
n-Алканы C ₄ —C ₉	9,40	12,78
Изоалканы	7,01	7,69
Циклоалканы	3,49	3,57
Неидентифицированные алканы	5,86	4,67
Итого	25,76	28,71
Непредельные углеводороды:		
n-Алкены-1	17,70	17,85
В том числе:		
n-Бутен-1	0,05	0,35
n-Пентен-1	0,33	1,14
n-Гексен-1	2,57	3,97
n-Гептен-1	4,06	4,29
n-Октен-1	6,14	5,03
n-Нонен-1	4,55	3,07
n-Алкены-2,3,4	6,42	7,70
Циклоалкены	9,01	8,07
Неидентифицированные алкены	8,31	12,45
Итого	41,44	46,07
Ароматические углеводороды — бензол и его производные		
	18,36	14,63
Неидентифицированные соединения		
	14,44	10,59
Всего	100,00	100,00

3 и 4 в несколько сокращенном виде, поскольку каждая из групп включает значительное число индивидуальных компонентов, содержание которых в большинстве случаев весьма невелико: так, в составе первой фракции, выкипающей до 150 °С, идентифицированы 84 соединения, которые в сумме составляют примерно 71 % (см. данные о неидентифицированных компонентах в каждой группе). В качестве примера, в обеих таблицах расписан индивидуальный состав наименее сложной подгруппы — *n*-алкенов-1.

Таблица 4

Групповой и индивидуальный состав фракции
с пределами кипения 150—200 °С, %

Группа компонентов	УТТ-3000	УТТ-500
Предельные углеводороды:		
<i>n</i> -Алканы C _n —C ₁₂	9,12	12,86
Неидентифицированные алканы	7,08	6,26
Итого	16,20	19,12
Непредельные углеводороды:		
<i>n</i> -Алкены-1	14,32	12,79
В том числе:		
<i>n</i> -Нонен-1	0,63	0,48
<i>n</i> -Децен-1	6,31	6,04
<i>n</i> -Ундецен-1	4,70	4,34
<i>n</i> -Додецен-1	2,68	1,93
<i>n</i> -Алкены-2,3,4,5	10,37	10,71
Неидентифицированные алкены	3,87	3,73
Итого	28,56	27,23
Ароматические углеводороды:		
Производные бензола	16,15	11,82
Неидентифицированные	13,16	12,71
Итого	29,31	24,53
Неидентифицированные соединения	25,93	29,12
Всего	100,00	100,00

Оказалось, что по химическому составу легкие фракции смолы из обеих установок практически мало отличаются друг от друга. В обоих случаях легкая часть смолы (выкипающая до 150 °С) содержит много непредельных углеводородов (приблизительно 41—44 %), а также заметно ароматизирована, как это свойственно бензиновой фракции смолы из установок с твердым теплоносителем. Во второй части легкой фракции (выкипающей в интервале 150—200 °С) (табл. 4) доля алкенов меньше (до 27—28 %), причем *n*-гомологи составляют около половины от суммы непредельных, что также характерно для продукта этого типа. Соответственно возрастает степень ее ароматизации (до 24—29 %), в основном ароматические соединения — это алкилпроизводные бензола. Примечательно и практическое сходство показателей содержания изо- и циклоалканов и алкенов в обеих углеводородных смесях, что свидетельствует об отсутствии каких-либо специфических каталитических воздействий в том или ином случае.

Итак, расхождения в показателях индивидуального и группового химического состава для смол из обеих установок не настолько велики, чтобы отражать какие-либо принципиальные различия в условиях формирования легкой части смоляных продуктов. Отметим только, что в установке меньшего масштаба пиролитическому разложению подвергается большая доля суммарной смолы из состава ПГС, причем эти превращения не связаны с изменением механизма термоллиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коллеров Д. К., Жигенская В. А. Диаграмма для пересчета температур кипения сланцевых продуктов // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Вып. 3. Л., 1955. С. 86—89.
2. Брянская Э. Н., Захарченко В. А., Петров А. А. Калибровочные смеси алканов состава C_6-C_8 для расшифровки хроматограмм бензиновых фракций // Нефтехимия. 1966. № 5. С. 784—787.
3. Hively R. A., Hinton R. E. Variation of the retention index with temperature on squalane substrates // J. Gas Chromatogr. 1968. V. 6, N 4. P. 208—214.
4. Soják L., Hrivňák J., Majer P. Capillary gas chromatography of linear alkenes on squalane // Anal. Chem. 1973. V. 45, N 2. P. 125—134.
5. Soják L., Janák J., Rijks J. A. Capillary gas chromatography of alkylbenzenes // J. Chromatogr. 1977. V. 135. P. 71—84.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию

10.06.88

Институт химии

Академии наук Эстонии

г. Таллинн

Государственный научно-исследовательский

энергетический институт им. Г. М. Кржижановского

г. Москва

M. J. GUBERGRITS, I. J. ROHTLA, A. A. ELENURM,
A. M. MYASOYEDOV

COMPARISON OF LIGHT OIL PRODUCTS FROM OIL SHALE RETORTING IN SOLID HEAT CARRIER UNITS UTT-3000 AND UTT-500

A comparison of some general characteristics of shale oil (yield and density of the raw tar, its elementary and fractional composition, content of phenolic components) from the solid heat carrier units of different capacity is presented. Also, data on the group and individual composition of light oil fractions (up to 150 and 150—200 °C) rectified from the total raw tar are discussed.

It is shown that due to the more severe thermal pretreatment of the solid heat carrier (shale ash) in the technological furnace of the unit with a capacity of 500 t shale per day the secondary pyrolytic decomposition processes of volatiles in the reactor occur more extensively as compared with those of the raw tar taking place in the reactor of the unit UTT-3000 at a relatively lower furnace temperature.

The light oil fractions from both the units are practically similar in chemical composition.

Despite the differences in the quantities of light fractions in the tars produced the pyrogenic decomposition processes of volatiles occur after the same reaction mechanism.

Estonian Academy of Sciences,

Institute of Chemistry

Tallinn

Krzhizhanovski State Power Research Institute

Moscow