

Р. И. ГЛОНТИ, Л. Н. КВИТКОВСКИЙ,
Е. Т. АСТАХОВА

СТУПЕНЧАТЫЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ КОЦЕБИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Среди горючих сланцев (ГС) из более чем 50 месторождений Советского Союза наилучшим образом изучены ГС Эстонии, где к тому же накоплен значительный опыт их переработки [1].

Ведутся работы по детальному изучению свойств и созданию новых технологий переработки ГС перспективных месторождений Карпат [2], Белоруссии [3] и Поволжья [4]. Они нацелены в основном на получение жидкого или газообразного энергетического топлива для действующих тепловых электростанций. В меньшей степени сланцы исследуются как сырье для химической промышленности и моторных топлив. Однако в этом направлении разработаны методы, позволяющие получать максимальный выход жидких и газообразных продуктов безотносительно их химического состава [5].

Принятая в качестве стандартной методика термического разложения ГС в алюминиевой реторте аналогична использовавшейся ранее методике анализа нефтей под названием «перегонка до кокса» [6], когда изучаемое вещество в течение продолжительного времени находится в зоне высоких температур. При этом высокомолекулярные органические соединения разрушаются. Та часть продуктов, температура кипения которых больше, чем температура в реакционной зоне, остается в реакторе и подвергается дальнейшей деструкции. В конечном итоге такой многоступенчатый последовательный крекинг приводит к образованию большого количества газа, а также неопредельных углеводородов и органических соединений в жидких продуктах сланцевой смолы. В то же время для получения альтернативной нефти необходимо проводить термический пиролиз сланцев в мягких условиях, получая максимальный выход жидких продуктов, которые в дальнейшем следует квалифицированно перерабатывать в моторные топлива.

В публикуемой статье ГС Коцебинского месторождения оцениваются как потенциальный источник для получения альтернативной нефти.

Экспериментальная часть

Изучены пробы ГС Коцебинского месторождения I—V пластов. Образцы измельчали и отбирали фракцию $(0,5-1,0) \times 10^{-3}$ м, которую просушивали и хранили при P/P_s 0,3.

Образцы подвергали пиролизу в трубчатом кварцевом реакторе, вертикально расположенном в обогревателе. Реактор переходил в холодильник, к которому был подсоединен охлаждаемый приемник жидких продуктов пиролиза. На выходе из приемника имелся обратный холодильник, который далее соединялся с дрекселем, заполнен-

ным 10 %-ным раствором щелочи. На выходе из дрекселя были установлены газовые часы или подсоединен газометр для отбора газа пиролиза.

В реактор загружали порядка 80 г образца сланца. В верхней и нижней части реактора помещали слой кварцевой насадки. Через реактор подавали поток инертного газа с целью получить направленный паровой поток и снизить парциальное давление продуктов пиролиза, что в совокупности сокращало время пребывания продуктов разложения в зоне высоких температур и значительно уменьшало вторичную деструкцию.

Для первичной характеристики жидких продуктов пиролиза ГС по аналогии с методами исследования нефтей использовали фракционную разгонку. Ввиду небольшого количества получаемых жидких продуктов пиролиза нами был разработан хроматографический метод определения фракционного состава жидких нефтеподобных продуктов, который заключался в графическом интегрировании хроматограммы, записанной в таком режиме, когда время выхода компонента является линейной функцией его температуры кипения при атмосферном давлении.

В нашем случае хроматограммы были получены на хроматографе «Хром-5»: колонка длиной 1,5 м, заполненная неподвижной фазой SE-30 на хроматоне; программированный подъем температуры со скоростью 3 °С/мин при начальной температуре 50 °С. Указанный режим выбран в результате многочисленных испытаний разных неподвижных фаз и режимов применительно к большому количеству индивидуальных углеводородов и органических соединений. Рассчитанные кривые истинных температур кипения (ИТК) сравнивали с ИТК, полученными на стандартных аппаратах.

Выход жидких продуктов при пиролизе коцебинских горючих сланцев, %

Показатель	Температура, °С		
	300	400	500
Выход из сланца:			
Вода	5,20	6,20	5,96
Смола	—	5,18	9,20
Выход экстракта из полукокса:			
<i>n</i> -Гексановый	1,12	4,80	2,78
Бензольный	Следы	3,19	1,93
Ацетоновый	0,23	0,59	0,66
Метилэтилкетонный	0,72	0,83	0,19
Метилэтилкетонный	0,17	0,19	—

При нагреве сланцев в инертной среде до 300 °С выделяется главным образом вода, в которой, как показал анализ, отсутствуют органические соединения. Следовательно, удаляется адсорбированная вода. Однако при такой температуре происходят процессы деструкции многих органических веществ. Не исключено, что и органическая масса сланца тоже частично разлагается, но образовавшиеся продукты имеют высокую температуру кипения и не удаляются из сланца.

Дальнейший нагрев приводит к появлению относительно низкокипящих светлых продуктов, которые быстро окрашиваются на свету вначале в светло-коричневый, а потом в темно-коричневый цвет. Затем с обильным образованием газа выделяется основная масса жидких продуктов коричневого цвета. В пределах 500 °С выделение жидких и газообразных продуктов практически прекращается. Такая

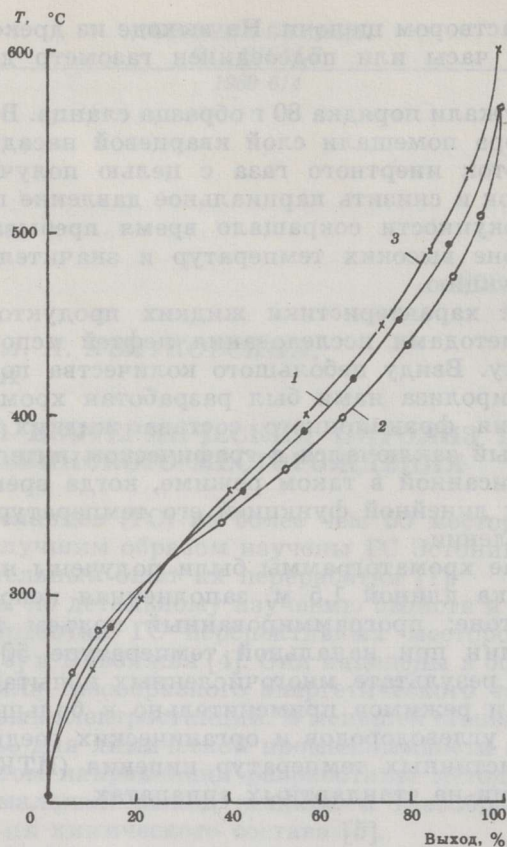


Рис. 1
Кривые ИТК ацетонового (1), бензольного (2) и метилэтилкетон-ового (3) экстрактов смолы ГС, прогретых до 300 °С

картина наблюдается при медленном повышении температуры в реакционной зоне — порядка 10—15 °С в час.

С целью охарактеризовать продукты, получаемые в начальный период деструкции, в период наибольшего разложения и в конце процесса, пиролиз сланцев был проведен при трех температурах: 300, 400 и 500 °С до прекращения выделения газа и жидких продуктов, в том числе и воды.

Как уже отмечалось, при таких условиях могут образовываться продукты деструкции, которые удаляются из зоны реакции в виде паров, а также жидкие продукты, которые стекают в приемник. Кроме того, часть высокомолекулярных продуктов деструкции адсорбируется полукоксом и остается в зоне реакции. Поэтому после того, как выделение жидких и газообразных продуктов при указанных температурах прекращалось, образовавшийся полукокк выгружали из реактора (признаков жидкости на нем не наблюдалось), помещали в экстрактор Сокслета и экстрагировали из него адсорбированную органическую массу сначала *n*-гексаном, а затем бензолом, ацетоном и метилэтилкетонном. Для сравнения была проведена аналогичная экстракция исходного сланца, просушенного до 200 °С, которая не дала никакого экстракта.

Нагрев сланца до 300 °С (таблица; рис. 1). При нагреве до 300 °С удаляется практически вся адсорбированная вода и начинается деструкция органической массы ГС. По-видимому, идет отрыв фрагментов, которые адсорбируются сланцем и не удаляются из зоны реакции.

При дальнейшей экстракции этого образца в аппарате Сокслета разными растворителями вымывается заметное количество смолы — 1,12 % на сланец. Уместно отметить, что *n*-гексаном экстрагируются только следовые количества образовавшейся смолы, а бензолом — около 20 %. Основная масса смолы экстрагируется полярными растворителями — ацетоном и метилэтилкетонем. Это свидетельствует о том, что периферийные фрагменты — весьма полярные вещества.

Как следует из рис. 1, где представлены кривые ИТК полученных экстрактов, начало кипения экстрактов примерно одинаковое и находится в пределах 190—230 °С, что значительно ниже, чем температура в реакционной зоне. До 300 °С выкипает от 17,6 до 21,1 % образовавшейся смолы — количества ощутимые, поддающиеся определению, но не удаляющиеся из зоны реакции. Средняя температура кипения экстрактов, отвечающая 50 %-ному выкипанию, составляет 360—380 °С. Основная масса экстрактов (90 %) выкипает до 480—500 °С.

Все экстракты, полученные из сланца, нагреваемого до 300 °С, являются стабильными и в этих условиях деструкции не подвергаются, что было подтверждено термообработкой различной продолжительности.

Нагрев сланца до 400 °С (таблица; рис. 2) приводит к значительной деструкции его органической массы. Выход смолы составляет 5,18 %. В этом опыте нагрев сланца от 300 до 400 °С осуществляли в течение 2 ч. При этом скорость выделения смолы нарастала при приближении к температуре 400 °С, затем резко падала, и через 5—6 ч выделе-

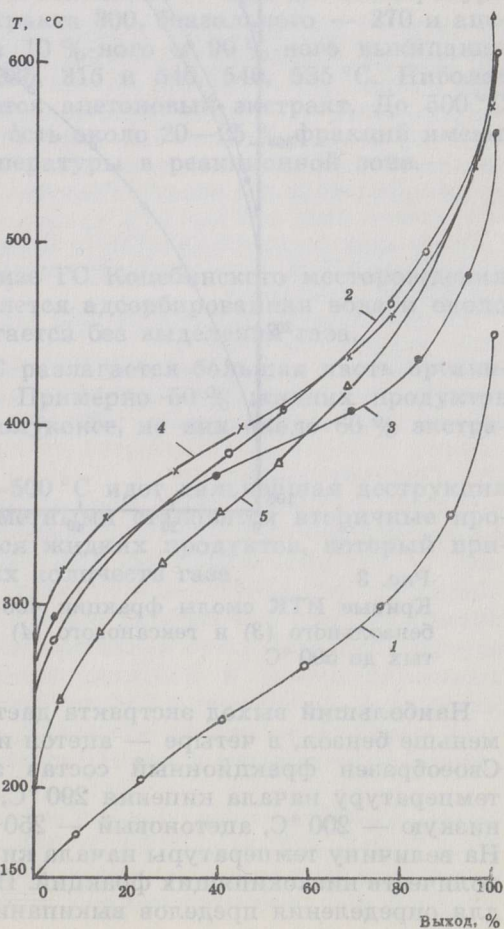


Рис. 2
Кривые ИТК смолы фракции 300—400 °С (1) и ацетонового (2), бензольного (5), гексанового (4) и метилэтилкетонного (3) экстрактов смолы ГС, прогретых до 400 °С

ние смолы практически прекращалось. Температура начала кипения полученной при этом смолы равна 150 °С. До 180 °С выкипает 13,3 % и до 350 °С — 92,3 %. Полученная смола содержит 79 % фракции, по фракционному составу отвечающей дизельному топливу. До 400 °С выкипает 97,3 % смолы, то есть температуру кипения выше температуры в реакционной зоне имеет менее 3 % фракций.

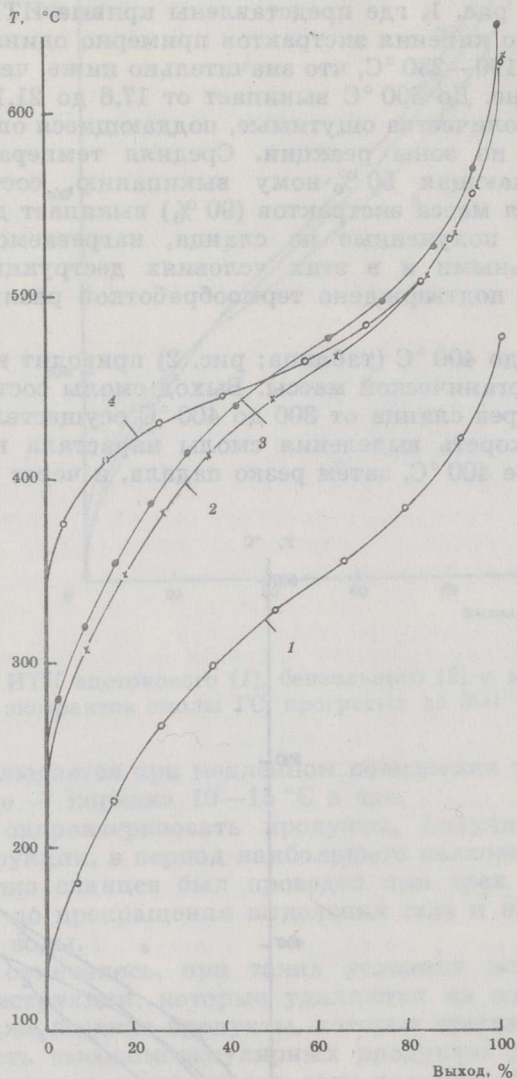


Рис. 3

Кривые ИТК смолы фракции 400—500 °С (1) и ацетонового (2), бензольного (3) и гексанового (4) экстрактов смолы ГС, прогретых до 500 °С

Наибольший выход экстракта дает *n*-гексан, примерно в шесть раз меньше бензол, в четыре — ацетон и совсем мало — метилэтилкетон. Своеобразен фракционный состав экстрактов: *n*-гексановый имеет температуру начала кипения 290 °С, тогда как бензольный — самую низкую — 200 °С, ацетоновый — 250 и метилэтилкетон — 270 °С. На величину температуры начала кипения влияет наличие небольших количеств низкокипящих фракций. Поэтому более характерной точкой для определения пределов выкипания будет температура выкипания

10 % фракции, которая для экстрактов *n*-гексана, бензола, ацетона и метилэтилкетона равна 335, 270, 310 и 315 °С. Как видим, здесь разница меньше, но тенденция полностью сохраняется.

Следующая характеристика экстрактов — процент их выкипания до температуры 400 °С, то есть до температуры пиролиза, при которой они должны были бы выйти из зоны реакции. Как следует из рис. 2, сохраняя принятый выше порядок, имеем следующие значения: 45,6, 60,3, 50,3 и 62,3 %. Следовательно, экстракты содержат значительные количества компонентов, которые имеют температуру кипения ниже 400 °С, но обладают сильными адсорбционными свойствами по отношению к полукоксу. Второй характеристической точкой, определяющей температурные пределы выкипания фракции, будет температура выкипания 90 %, которая для указанных экстрактов составляет 500, 510, 520 и 460 °С, то есть здесь отмеченная выше тенденция нарушается. Наиболее ширококипящей фракцией является бензольный экстракт.

Нагрев сланца до 500 °С (таблица; рис. 3) приводит к выделению из образца в аналогичных условиях наибольшего количества смолы — 9,20 % на сланец. Температура начала кипения смолы составляет 140 °С, до 180 °С выкипает 8,0 % и до 350 °С — 62,0 %. Температура конца кипения смолы равна 480 °С, что на 20 °С ниже температуры в реакционной зоне.

Из полученного полукокса органическую массу экстрагировали *n*-гексаном, бензолом и ацетоном. В общей сложности экстрагировалось 2,78 % на сланец, причем *n*-гексаном — 1,93 %. Температура начала кипения гексанового экстракта 300, бензольного — 270 и ацетонового — 240 °С, температура 10 %-ного и 90 %-ного выкипания составляет соответственно 405, 335, 315 и 540, 540, 535 °С. Наиболее высококипящей фракцией является ацетоновый экстракт. До 500 °С выкипает примерно 75—80 %, то есть около 20—25 % фракций имеют температуру кипения выше температуры в реакционной зоне.

Выводы

1. При многоступенчатом пиролизе ГС Коцебинского месторождения при температуре до 300 °С удаляется адсорбированная вода и около 10 % органической массы разлагается без выделения газа.
2. При нагреве сланца до 400 °С разлагается большая часть органической массы — порядка 80 %. Примерно 50 % жидких продуктов деструкции адсорбированы на полукоксе, из них около 66 % экстрагируется *n*-гексаном.
3. В интервале температур 400—500 °С идет дальнейшая деструкция органической массы сланца. Заметными становятся вторичные процессы — крекинг образовавшихся жидких продуктов, который приводит к выделению значительных количеств газа.

1. Поконова Ю. В., Файнберг В. С. Сланцехимия. — М., 1985. (Итоги науки и техники. Сер. Технология органических веществ. Т. 10.)
2. Порфирьев В. В., Гринберг И. В. Менилитовые сланцы Карпат. — Киев, 1963.
3. Проблемы комплексного использования горючих сланцев Белорусской ССР. — Минск, 1983.
4. Комплексное использование многосернистых сланцев СССР : Тематич. обзор. — М., 1985.
5. Ефимов В. М., Дойлов С. К., Кундель Х. А. и др. Сравнительная характеристика и опытная переработка горючих сланцев различных месторождений // Проблемы полукоксования кускового горючего сланца. Таллинн, 1978. С. 27—51.
6. Рыбак В. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. — М., 1962.

Львовский политехнический институт

Представил К. Э. Урлов

Поступила в редакцию

21.11.88

R. I. GLONTY, L. N. KVITKOVSKY, E. T. ASTAKHOVA

STEPWISE ISOTHERMAL PYROLYSIS OF KOTSEBINSK SHALES

The present paper deals with stepwise isothermal pyrolysis of Kotsebinsk shales and their liquid products. The pyrolysis was carried out in a vertical reactor, in inert medium and at 300, 400 and 500 °C till segregation the liquid phase was complete. Then the organic mass contained in semicoke was extracted with *n*-hexane, benzene, acetone and methylethylketone in the Soxlet apparatus. The initial step of destruction takes place up to 300 °C. Organic mass is adsorbed by semicoke and is not removed from the reaction zone. The oil yield is 5.2 %, total extract yield 1.12 %.

By pyrolysis up to 400 and 500 °C, the water yield is 6.2 and 5.96 %, that of oil 5.18 and 9.20 %, respectively. The total extracts yield from semicoke is 4.80 and 2.78 %, respectively.

The most valuable products (oil and gas) are mainly formed over the temperature range of 350—450 °C.

The fractional composition of the products obtained was determined chromatographically. The boiling point of oil and extracts is 150 and 200—250 °C, the end point of boiling being 450—480 and 600—650 °C, respectively.

Lvov Polytechnical Institute