

О СОСТАВЕ ГАЗА ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

А. Т. КЫЛЛЬ,

кандидат химических наук

И. И. СТЕПАНОВ,

кандидат технических наук

Директивы XIX съезда КПСС ставят большие и ответственные задачи перед газовой промышленностью Советского Союза. В директивах предусматривается «увеличить за пятилетие, примерно, на 80 процентов добычу природного газа и попутного нефтяного газа, а также производство газа из угля и сланцев. Расширить использование газа для бытовых нужд, применение его в качестве автомобильного топлива и получение из газа химических продуктов».

Известно, что газ является неизбежным продуктом термической переработки горючего сланца по любой схеме.

Эксплуатация камерных печей и шахтных генераторов производится с целью переработки горючего сланца в основном на бытовой и энергетический газ.

Единственной задачей туннельных печей является получение искусственного жидкого топлива переработкой сланцев. Получающийся при этом газ (с выходом 3,5—4,5% от веса исходного сланца) используется только для отопления самих туннельных печей.

Несмотря на то, что в газе туннельных печей содержится большое количество химически ценных углеводородов непредельного ряда ⁽⁵⁾, его состав до сих пор оставался недостаточно изученным.

С развитием в Эстонии газовой промышленности встал вопрос о тщательном исследовании состава сланцевого газа, получаемого при всех системах переработки. Последнее необходимо не только для усовершенствования существующих технологических методов, но и для нужд развивающейся новой технологии переработки сланцев.

Как известно, за последнее десятилетие химическая промышленность на основе природных, нефтяных и коксовых газов сделала большие успехи в области синтеза высокооктановых бензинов, синтетического каучука, спиртов и т. д. Промышленность органического синтеза освоила производство многих синтетических продуктов на основе переработки газов.

Выбор направления переработки газов определяется многими обстоятельствами, из которых наиболее важным является качество исходного сырья, т. е. состав газовой смеси. В случае природного газа, богатого

метаном и этаном, переработка ведется с целью получения этилена, ацетилена или синтез-газа. Процессы алкилирования и полимеризации, связанные с потреблением больших количеств бутан-бутиленовых, пропан-пропиленовых и других газовых смесей неопределенного характера, рациональнее применять к газам пиролиза нефти или твердого топлива.

Общая характеристика газа промышленного полукоксования сланца

Туннельные печи и вращающиеся реторты являются агрегатами для получения сланцевого жидкого топлива, в которых горючий сланец подвергается постепенному нагреву до 450 или 500°. Несмотря на сходные температурные режимы, технологическое оформление процессов в этих агрегатах различно. В туннельной печи циркулирующая парогазовая смесь многократно проходит через перегреватели, где температура значительно выше, чем в туннеле. При переработке сланца во вращающихся ретортах образующаяся парогазовая смесь быстро эвакуируется из горячей зоны. Однако в обоих случаях газ содержит кислые части в виде $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, как продукт начальной стадии разложения сланца, а также в значительных количествах углеводородную часть — продукт более глубокого разложения органической части сланца.

Известно, что при термическом разложении горючего сланца уже при температуре около 250° начинается интенсивное выделение кислых компонентов $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ (2, 3, 4). Пробы газа, взятые из туннельной печи в начале туннеля, где температура еще не успела подняться выше 250°, характеризуются приблизительно 50-процентной концентрацией суммы $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ в газе (по объему). На долю H_2S приходится при этом 15—18%.

По мере перехода к концу туннеля и повышения температуры и степени разложения органической части сланца концентрация углеводородных компонентов в газе повышается; в результате относительное содержание $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ снижается до 25%; на долю H_2S при этом приходится 7—10%.

Таким образом, процесс газообразования в туннельной печи происходит на всем ее протяжении в температурном интервале 250—480°. Подогрев парогазовой смеси в системе калориферов при ее циркуляции также приводит к дополнительному образованию газа. В результате термического разложения сланца полукоксовый сланцевый газ обогащается также неуглеводородными компонентами (H_2 и CO). Однако доля их невелика и составляет вместе (по объему) около 10% (табл. 1 и 2). Последний факт свидетельствует об умеренном температурном режиме полукоксования в условиях туннельной печи.

Итак, основными компонентами газа полукоксования кукурсита являются $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ и углеводороды предельного характера; последние составляют около 30—35% от суммарной газовой смеси.

Средний состав газа на основании многочисленных технических анализов по обеим установкам приведен в табл. 1.

Из-за подсосов воздуха в состав газа включаются значительные количества азота. За счет же органического вещества сланца концентрация азота в газе не может быть выше 0,3—0,5%. Проникающий в туннельную печь и в конденсационную систему кислород воздуха реагирует с продуктами полукоксования.

Из данных табл. 1 видно, что по своему составу газовые смеси принципиально не отличаются друг от друга, за исключением величины подсо-

Средний состав сланцевого полукоксового газа
(по данным технического анализа)

Наименование установки	Температура переработки °C	Содержание компонентов в газе в % (по объему)							
		CO ₂	H ₂ S	C _n H _m	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂
Туннельные печи	450—480	18—25	7—10	20—12	1—2	5—6	4—5	25—30	20—25
Вращающиеся реторты	450	15—20	5—8	6—8	3—5	4—5	4—5	25—20	40—50

сов воздуха и содержания углеводородных компонентов. В газе вращающейся реторты концентрация углеводородов ниже, чем в туннельной печи.

Данные технического анализа, однако, не позволяют судить о характере углеводородной части, так как компоненты C_nH_m и C_nH_{2n+2} дают представление лишь о суммарном содержании олефиновых или парафиновых углеводородов.

Наличие в газе некоторого количества паров газового бензина влечет за собой при проведении технического анализа некоторое завышение данных по содержанию олефинов. Из данных технического анализа не видно, какой углеводородный компонент газа является преобладающим. В настоящей работе анализ газа осуществлялся методом низкотемпературной ректификации (¹). Из газа предварительно удалялись кислые компоненты (CO₂ и H₂S) и производилась осушка его. Далее, газ подавался на конденсацию в ректификационный кубик, охлаждаемый жидким воздухом. Ректификация проводилась в спиральной колонке эффективностью в 10—12 теоретических тарелок.

Схема аппарата позволила разделить газ на фракции C₂, C₃ и C₄, а также на неконденсирующуюся при температуре жидкого воздуха смесь CO, H₂, CH₄ и N₂. Эта смесь анализировалась обычными газоаналитическими методами.

Результаты исследования углеводородной части сланцевого газа

В табл. 2 и 3 приведены средние составы полукоксового газа, определенные на основании результатов глубокого охлаждения и низкотемпературной ректификации.

Из таблиц видно, что углеводородная часть составляет в газе туннельных печей до 35%; при исключении же подсосов воздуха, ее концентрация может достигать 45%. Содержание ее в газе вращающихся реторт несколько ниже.

Предельные углеводороды распределяются в газовой смеси в следующем соотношении (в процентах):

	Туннельная печь	Вращающаяся реторта
CH ₄	9,6	5,5
C ₂ H ₆	8,8	4,5
C ₃ H ₈	4,8	1,9
C ₄ H ₁₀	1,3	1,2
	24,5	13,1

Непредельные углеводороды распределяются в газе в следующем соотношении (в процентах):

	Туннельная печь	Вращающаяся реторта
C_2H_4	3,5	1,9
C_3H_6	4,6	2,0
C_4H_8	1,8	1,6
	9,9	5,5

Таблица 2

Состав газа туннельных печей и вращающихся реторт
(предельные значения)

Компоненты	Содержание в газе (%)	
	туннельной печи	вращающейся реторты
H_2S	7,0—10,0	5,0— 8,0
CO_2	18,0—25,0	15,0—20,0
C_2H_4	3,0— 4,5	1,5— 2,5
C_2H_6	8,0—10,0	3,8— 4,8
C_3H_6	4,0— 5,0	1,9— 2,2
C_3H_8	4,0— 5,0	1,4— 2,1
изо C_4H_8	0,2— 0,3	0,1— 0,2
норм. C_4H_8	1,3— 1,8	1,0— 1,6
C_4H_{10}	1,3— 1,8	1,1— 1,2
CO	6,0— 8,0	3,0— 5,0
H_2	4,0— 6,0	4,5— 7,9
CH_4	8,0—12,0	4,0— 7,5
N_2	20,0—30,0	49,0—52,0
O_2	0,8— 1,2	2,0— 4,0
C_5 и выше	2,0— 3,0	1,5— 3,3

Таблица 3

Усредненный состав полукоксового сланцевого газа *

Компоненты	Газ туннельной печи			Газ вращающейся реторты		
	Обычный состав	За выче- том $N_2 + O_2$	За выче- том CO_2 , H_2S , N_2 и O_2	Обычный состав	За выче- том $N_2 + O_2$	За выче- том CO_2 , H_2S , N_2 и O_2
$CO_2 + H_2S$	23,6	32,3	—	16,6	34,8	—
C_2H_4	3,5	4,8	7,1	1,9	4,1	6,3
C_2H_6	8,8	11,9	17,6	4,5	9,1	13,9
C_3H_6	4,6	6,3	9,3	2,0	4,3	6,6
C_3H_8	4,8	6,5	9,6	1,9	4,0	6,0
изо C_4H_8	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2
норм C_4H_8	1,6	2,2	3,2	1,5	3,2	4,9
C_4H_{10}	1,3	1,8	2,7	1,2	2,6	4,0
CO	7,4	10,0	14,8	4,2	10,6	16,2
H_2	5,6	7,6	11,2	5,2	11,1	17,0
CH_4	9,6	13,0	19,2	5,5	11,3	17,3
N_2	25,2	—	—	50,0	—	—
O_2	1,2	—	—	3,2	—	—
C_5	2,6	3,4	5,0	2,2	4,7	7,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* Средние данные по 10 анализам.

Более ясную картину распределения углеводородных компонентов в сланцевом газе показывает рис. 1, на котором приведены также сравнительные данные по составу нефтяного крекинга-газа⁽⁷⁾. Состав сланцевого газа дан в пересчете, с исключением подсосов воздуха согласно данным табл. 3.

Рис. 1 показывает, что по концентрации углеводородов предельного ряда сланцевый газ напоминает нефтяной газ парофазного крекинга (об-

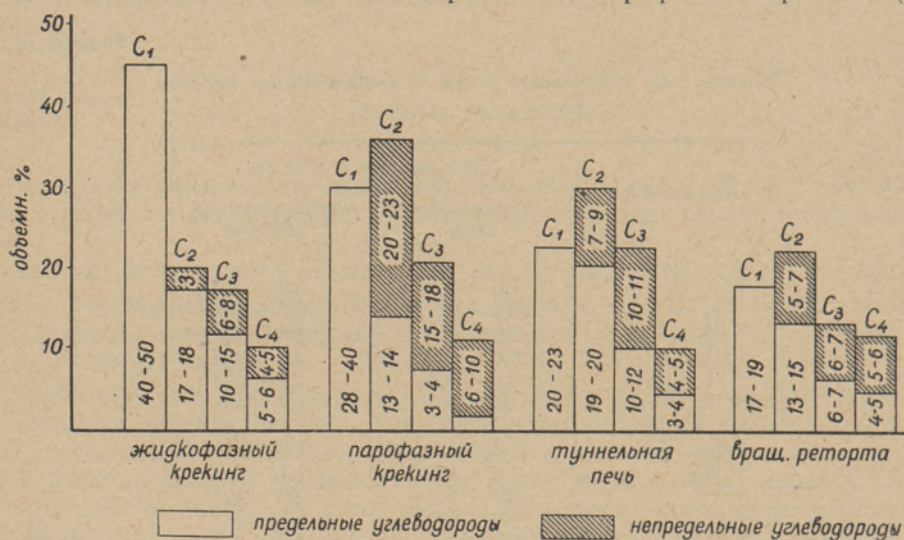


Рис. 1.

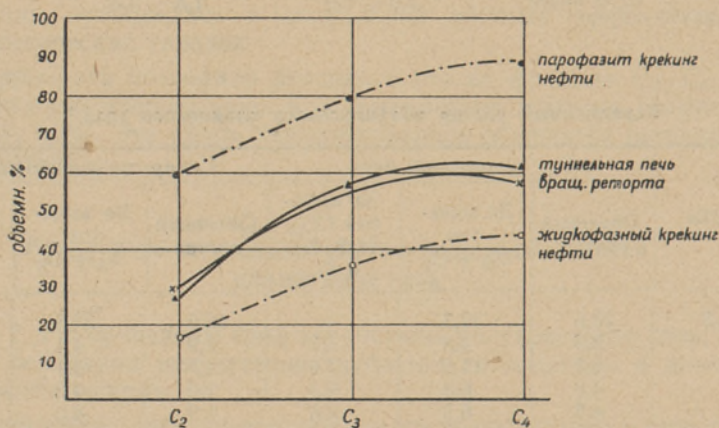


Рис. 2.

щая концентрация предельных в нефтяном газе 55—57% и в сланцевом газе 45—50%).

По концентрации же углеводородов непредельного ряда сланцевый газ, напротив, несколько приближается к нефтяному газу жидкофазного крекинга, в котором содержание непредельных углеводородов составляет 12—16%; содержание этих компонентов в сланцевом газе достигает 22—24%.

Эту особенность можно видеть также на рис. 2. Кривая степени насыщенности углеводородных фракций сланцевого газа проходит между кривыми газов парофазного и жидкофазного крекинга.

Температурный режим в перегревателях туннельной печи способствует крекингу сланцевой смолы. Однако, как и предусмотрено технологией, этот процесс не заходит далеко, и из всех углеводородных компонентов наибольшую концентрацию имеет фракция C_2 , при относительно невысоком содержании C_2H_4 .

Аналогичная картина наблюдается и для полукоксового газа из вращающейся реторты, где условия термического разложения и пиролиза еще более мягкие.

Сланцевый полукоксовый газ содержит больше водорода, чем нефтяной крекинг-газ. Так, в газе парофазного крекинга нефти при 600° водорода содержится 7—9% по объему, тогда как в газе туннельных печей (за вычетом балласта CO_2 , H_2S , N_2 и O_2) его содержится 11,2%, а в газе вращающихся реторт даже 17,0% (табл. 3).

Характерная особенность сланца — при относительно невысоких температурах разлагаться с выделением водорода — обуславливает более низкую концентрацию углеводородов.

При циркуляции парогазовой смеси по системе перегревателей в туннельных печах разложению может подвергаться в известной мере и часть паров смолы. При этом относительное количество углеводородов в газе увеличивается, тем самым снижается концентрация водорода и других компонентов, хотя в абсолютном значении выход водорода из сланца в туннельной печи больше, чем во вращающейся реторте.

Во вращающейся реторте парогазовая смесь эвакуируется из горячей зоны значительно быстрее, чем это происходит в туннельной печи. Ввиду этого в ней исключено дальнейшее разложение смолы и газа.

Выход газа в туннельной печи составляет на сланец 4,5% весовых, тогда как во вращающейся реторте 2,5%, что составляет на 1 т рабочего сланца (при удельном весе газа $1,5 \text{ кг/м}^3$ *), соответственно, $23 \text{ м}^3/\text{т}$ и $17 \text{ м}^3/\text{т}$ (табл. 3) **.

При сравнении газов крекинга нефти и полукоксования кукурузного сланца с целью определения возможности более рационального применения последнего, можно отметить следующее.

1. Сланцевый полукоксовый газ обычно на одну треть состоит из балласта $CO_2 + H_2S$.

2. Неуглеводородные горючие компоненты $CO + H_2$ в нем составляют величину порядка 10—15% (объемных).

3. Действующая технология переработки горючих сланцев связана со значительными подсосами воздуха, вследствие чего трудноустраняемый балласт $N_2 + O_2$ в сланцевом полукоксовом газе составляет значительную величину (20—50%).

Все эти обстоятельства снижают концентрацию ценных углеводородных компонентов в сланцевом газе, по сравнению с нефтяным газом.

4. Фракция C_4 полукоксового сланцевого газа в значительной части состоит из бутан-бутиленовой смеси нормального строения.

На состав газа может оказывать влияние также величина кусков перерабатываемого сланца; однако специальных исследований по этому вопросу еще нет. Туннельные печи используют лишь тщательно отсортированный от мелочи кусковой сланец, тогда как вращающаяся реторта перерабатывает вместе с кусковым сланцем также и сланцевую мелочь.

* Из-за подсосов воздуха в систему печей газ сильно разбавлен азотом, ввиду чего фактически его удельный вес составляет $1,3 \text{ кг/м}^3$.

** Содержание органического вещества в технологическом сланце туннельных печей составляет 31—32%, в технологическом сланце вращающейся реторты — 35—36%.

Возможные пути использования углеводородной части сланцевого газа

В практике нефтеперерабатывающей промышленности для химической переработки используется обычно не весь газ, а фракции, наиболее богатые непредельными углеводородами.

Целесообразно поэтому проследить выход отдельных углеводородных компонентов исходя из перерабатываемой в туннельной печи одной тысячи тонн рабочего сланца с влажностью 10% и содержанием органической части 30—32%.

Выход газа (за вычетом $N_2 + O_2$), в количестве 4,2% от сланца, может составить 26 400 нм³.

Соответственно этому, выход отдельных компонентов непредельного ряда составит:

C_2H_4 ...	1270 нм ³ , или	1600 кг
C_3H_6 ...	1670 " "	3100 "
C_4H_8 ...	690 " "	1730 "
Всего		6430 кг

Пропиленовая фракция при этом является преобладающей, поэтому при химическом использовании полукоксового сланцевого газа более всего следует ориентироваться на эту часть газа.

Наличие в газе больших количеств этана и пропана, (соответственно, 4200 и 3800 кг/1000 м³) позволяет проводить отдельно крекинг газовой смеси с получением дополнительных ресурсов этилена и пропилена. В результате их дальнейшей переработки можно получить либо химические продукты, либо высокооктановое моторное топливо.

Имеется еще одна возможность, которая напрашивается при использовании сланцевого полукоксового газа, — получение жидкого газа⁽⁶⁾.

Подсчет выходов отдельных углеводородных компонентов на 1000 т сланца показывает, что на предельную часть приходится:

CH ...	3430 нм ³ , или	2460 кг
C_2H_6 ...	3160 " "	4260 "
C_3H_8 ...	1720 " "	3780 "
C_4H_{10} ...	475 " "	1260 "
Всего		11 760 кг

Всего, таким образом, вместе с непредельной частью из 1000 т сланца получается 18,2 т углеводородов. Более половины этого количества приходится на фракции C_3 и C_4 , составляющие в общей смеси 9,8 т.

Эту часть можно использовать в качестве жидкого газа для бытовых и технических целей.

Сжиженная газовая смесь с таким составом является оптимальной для указанных целей, так как она более чем на две трети будет состоять из фракций C_3 . Это обстоятельство сможет обеспечить жидкому сланцевому газу требуемое предельное давление как в зимних, так и в летних условиях.

Оставшаяся неконденсированная часть газа, содержащая CH_4 , C_2H_6 и другие компоненты, имеет теплотворную способность свыше 4000 ккал/нм³ и может быть использована на месте как бытовой или энергетический газ.

В настоящее время жидкий газ приобретает все большее значение в качестве бытового топлива, а также в автотранспорте. Он получается преимущественно на базе добычи и переработки нефти. Сланцевый полукоксовый газ, как видно из вышеизложенного, имеет в своем составе

достаточное количество легкоконденсирующихся углеводородных компонентов C_3 и C_4 , необходимых для производства жидкого газа.

Жидким газом можно снабжать окраины городов, где жилые постройки разбросаны на большой площади, а также отдельные поселки и населенные пункты, куда проведение газопровода считается нерациональным.

Выводы

1. Сланцевый полукоксовый газ характеризуется высокой концентрацией кислых компонентов $CO_2 + H_2S$, образующихся главным образом в начальной стадии разложения органической части сланца.

2. Углеводородная часть от C_1 до C_4 составляет около 35—40% газа (по объему), при этом до 30% ее приходится на углеводороды непредельного ряда.

3. Наибольший выход (по весу) имеют фракции этана, пропана и пропилена. Фракция C_2 на 75% состоит из этана.

4. По характеру углеводородной части газ полукоксования сланца сходен с газом крекинга нефти. Кривая степени ненасыщенности у полукоксового сланцевого газа по сравнению с нефтяным газом проходит между кривыми продуктов жидкофазного и парового крекинга.

5. Относительно высокое содержание в газе фракции C_3 позволяет использовать газ полукоксования сланцев для производства жидкого газа.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
15 IV 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Дементьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1951.
2. А. Ф. Добрянский, Горючие сланцы СССР, Гостоптехиздат, 1951.
3. П. К. Когерман, Химия эстонских сланцев, Госхимтехиздат, 1934.
4. И. П. Нихамов и В. П. Цыбасов, Предварительные данные по исследованию гдовских сланцев, «Горючие сланцы» № 3, 1933.
5. H. Raudsepp, Põlevkivi uttegaasid keemiatööstuse toorainena, „Tehnika ajakiri“, nr. 9/10, 1940.
6. А. Ромен и Дж. Краппе, Справочник по бутан-пропану, Гостоптехиздат, 1949.
7. С. Р. Сергиенко, Химическое использование природных и промышленных газов, изд. АН УССР, 1951.