

К. УРОВ, Н. СТАРОСТИНА
Ада ЛИСТРЕМ, В. ВЫСОЦКАЯ

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ ПОЛУКОКСОВАНИЕ КУКЕРСИТА

(Представил О. Эйзен)

В работе [1] исследовалось влияние скорости нагрева в интервале 5—50 °С/мин на выход и состав продуктов термического разложения кукерсита. Ниже, в дополнение к имеющимся ранее сведениям, приводятся данные о термической деструкции концентрата сланца в условиях высокоскоростного (около 10⁵ °/мин) нагрева.

Флотационный концентрат кукерсита (%: влага 1,1; зола 9,5; углекислота карбонатов 1,0) подвергали высокоскоростному полукоксуванию на установке и по методу Энергетического научно-исследовательского института им. Г. М. Кржижановского, описанному в [2], в потоке азота. Температура стенки реактора составляла 500°, теплоносителя 560°, продолжительность пребывания пылевидного сланца в реакторе — 0,13 с. Смолу полукоксувания обесфеноливали и разделяли на групповые компоненты методом тонкослойной хроматографии по методике [3], тонкослойные фракции анализировали газохроматографически с применением колонок различной полярности. Таким же образом исследовали смолу, полученную в сравнительном опыте полукоксувания концентрата сланца в стандартных условиях (по ГОСТу 3168—66). Данные о выходе пирогенетической воды и смолы вместе с характеристикой последней в сравнении со смолой полукоксувания сланца в реторте Фишера приведены в табл. 1, состав газа полукоксувания (без теплоносителя) приведен в табл. 2. Газохроматографический анализ показал, что алифатические углеводороды смолы высокоскоростного полукоксувания кукерсита отличаются от соответствующей группы соединений в смоле, образующейся при медленном нагреве, не только низким содержанием их, но и сдвигом концентрационного максимума *n*-алканов от C₇ к C₁₂ (рис. 1), а также очень низким содержанием α -олефинов (отношение *n*-1-алкены : *n*-алканы составляют 0,36 : 1 вместо 0,79 : 1 в смоле стандартного режима) и повышенной относительной концентрацией *n*-2-алкенов (особенно C₁₁ и C₁₃), по сравнению с *n*-1-алканами. Во фракции алкилпроизводных бензола исследовавшейся смолы максимум концентрации приходится на соединения C₁₅ и C₁₆, т. е. аналогично алифатическим углеводородам концентрационный максимум сдвинут в область соединений с более высокой молекулярной массой. Состав конденсированных ароматических углеводородов мало зависит от скорости нагрева. Своеобразием алифатических кетонов в смоле высокоскоростного полукоксувания (рис. 2), является то, что *n*-2-алканонов в них меньше, чем изомеров с иным расположением карбонильной группы при большей средней длине цепи кетонов. Фенолы исследовавшейся смолы отличаются от присутствующих в стандартной смоле низким содержанием одноатомных фенолов; состав

Таблица 1

Характеристика смол полукоксования кукурсита при различной скорости нагрева

Показатели	Высокоскоростное полукоксование	Полукоксование при стандартном режиме
Выход на кероген, вес. %		
вода разложения	8,9	5,0
смола + газбензин	55,2	65,3
Характеристика смолы:		
плотность Q_4^{20}	1,0058	0,9385
показатель преломления n_D^{20}	1,5608	1,5221
Элементный состав, вес. %:		
углерод	82,7	82,9
водород	9,7	10,2
сера	0,7	0,8
кислород + азот (по разности)	6,9	6,1
атомное отношение Н/С	1,41	1,48
Групповой химический состав, вес. %		
неароматические углеводороды	6	17
одноядерные ароматические углеводороды	2	7
конденсированные ароматические углеводороды	18	18
нейтральные кислородные соединения	62	35
кислотные соединения	12	23

Таблица 2

Состав газа полукоксования кукурсита при различной скорости нагрева

Режим полукоксования	Компоненты, об. %											Степень предельности углеводородной части $\frac{C_n H_{2n+2}}{C_n H_m}$	Относительная концентрация метана и «тяжелых» углеводородов $\frac{C_1}{C_2 + C_3 + C_4}$
	$CO_2 + H_2S$	CO	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$n-C_4H_{10}$	$изо-C_4H_{10}$	C_2H_4	C_3H_6	$C_4H_8 + C_4H_6$		
Высокоскоростной нагрев	18,5	2,9	1,1	3,3	16,5	12,0	8,2	0,2	8,5	14,4	14,4	1,17	0,04
Стандартный режим нагрева	38,7	6,8	3,7	18,6	11,8	5,1	2,2	0,1	5,9	4,3	2,8	2,82	0,65

5-*n*-алкилпроизводных резорцина обычный. Преобладание в смоле соединений с относительно длинной алифатической цепью объясняется, по всей вероятности, тем, что короткие боковые цепи, характеризую-

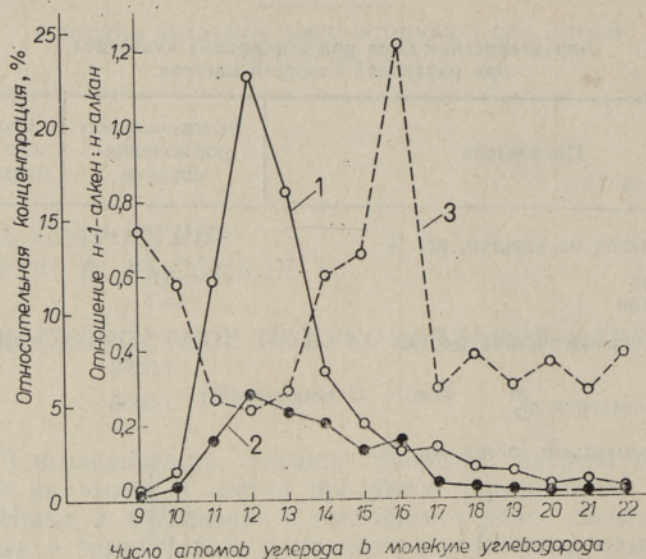


Рис. 1. Распределение по длине цепи n -алканов (1) и $n-1$ -алкенов (2) в смоле высокоскоростного полуокисания кукурсита (% их суммарного содержания) и зависимость величины отношения $n-1$ -алкены: n -алканы от числа атомов углерода в молекуле углеводорода (3).

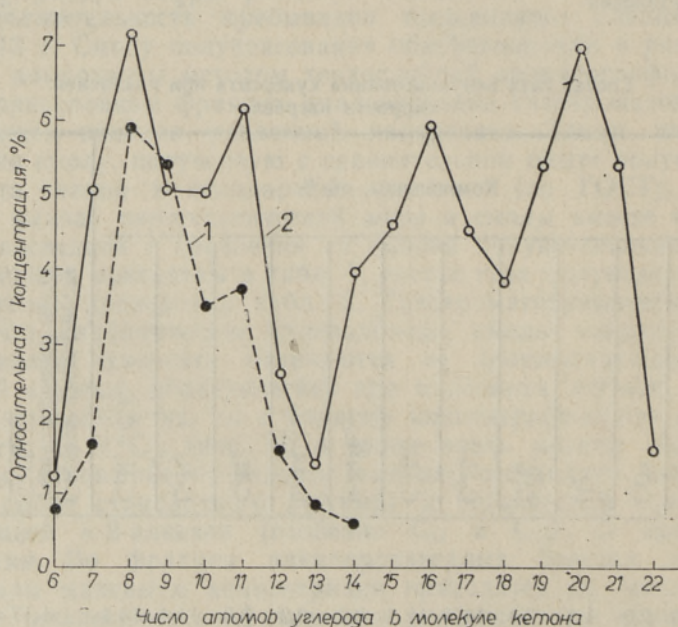


Рис. 2. Распределение по длине цепи метил- n -алкилкетонов (1) и симметричных или близких к ним n -алканов (2) в смоле высокоскоростного полуокисания кукурсита (% их суммарного содержания).

щиеся повышенной термостабильностью, остаются в составе более сложных продуктов деструкции керогена, в частности, кислородсодержащих соединений.

Учитывая повышенную плотность смолы, образующейся при высокоскоростном нагреве, ее обогащенность кислородом и нейтральными кислородными соединениями (табл. 1), сдвиг концентрационного максимума алифатических и моноциклических ароматических углеводородов и алифатических кетонов в более высокомолекулярную область и преобладание в смоле симметричных и близких к ним *n*-алканонов над *n*-2-алканонами, а также низкое содержание одноатомных фенолов, эту смолу можно рассматривать как продукт менее глубокой деструкции керогена, не подвергшийся существенным вторичным превращениям. С другой стороны, судя по атомным отношениям H/C и $(H+O)/C$, исследованная смола является менее предельной, а выход ее на кероген ниже, чем при полукоксовании в реторте Фишера.

Предполагается, что при очень быстром нагреве керогена имеет место спонтанный распад макромолекул без заметного разделения процесса термических превращений на отдельные стадии. При этом циклическое ядро керогена до начала интенсивной фрагментации не успевает ароматизироваться в той же мере, как при медленном нагревании. Недостаточная степень ароматизации керогена, выражающаяся и в низком содержании водорода в газе разложения (табл. 2), не способствует стабилизации предсуществующих в керогене и образующихся в ходе деструкции гидроксильных групп в виде фенольных гидроксидов, в результате чего выход пирогенетической воды высок, а фенолов — низок (табл. 1). В связи с уменьшением роли отщепления кислорода в виде окислов углерода (табл. 2) происходит относительное обеднение смолы водородом, и, вследствие ограниченности ресурсов последнего, — уменьшение выхода смолы. Снижение содержания фенолов в смоле с повышением скорости нагрева отмечалось также в случае каменных [4] и бурых [5] углей.

С представлением о заметной деградации алициклической части керогена и промежуточных продуктов распада до их ароматизации согласуются также данные о низком содержании одноподъядерных ароматических углеводородов в смоле и очень высоком — олефиновых углеводородов (37,3 вместо 9,5% при стандартном режиме нагрева) в газе полукоксования. Известно, например, что углеводороды C_1 — C_5 составляют около половины продуктов термического разложения декалина [6]. В пользу ограниченной роли миграции водорода с ароматизацией углеродного скелета говорит также низкое содержание *n*-1-алкенов в смоле: ранее было показано [7], что формирование этой группы соединений приурочено в основном к стадии заметной ароматизации нелетучего остатка. С другой стороны, образование *n*-2-алкенов, относительная концентрация которых в исследованной смоле выше обычной, легче связать со стадией малоселективного отщепления алкильных заместителей, когда в формировании летучих алифатических углеводородов может участвовать также углерод циклических структур. Интересно, что умеренное повышение скорости нагрева кукурсита приводит к некоторому возрастанию отношения *n*-1-алкены : *n*-алканы в смоле [1] (то же было отмечено и для каменных углей [8]), хотя общие ресурсы *n*-1-алкенов в смоле уменьшаются, как и при высокоскоростном полукоксовании.

Своеобразие термического разложения кукурсита при высокоскоростном нагреве в свете вышеизложенного можно рассматривать как следствие ограниченного развития стабилизационных процессов, играющих видную роль при деструкции как кукурсита [9], так и каменных углей [10] в условиях медленного нагревания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уров К., Клесмент И., Эйзен О. Изучение химического состава смолы скоростного полукоксования кукуерсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1974, т. 23, № 2, с. 99—104.
2. Базарова Л. Н., Тер-Оганесян Г. К. Исследование высокоскоростного пиролиза канско-ачинского угля на установке с газовым теплоносителем. (Н.и. энерг. ин-т. М., 1977; деп. 4 февр. 1978 г., № 439.) — В кн.: Депонированные рукописи (естественные и точные науки, техника). М., 1978, № 5, с. 88.
3. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, v. 91, N 2, p. 705—713.
4. Бронштейн А. П., Макаров Г. Н., Платонов В. В. Влияние условий нагревания на образование кислородсодержащих соединений кузнецких жирных углей. — Хим. тверд. топл., 1974, № 5, с. 20—27.
5. Химия скоростного пиролиза бурых углей. Новосибирск, 1976, с. 62—77.
6. Раковский В. Е., Каганович Ф. Л., Новичкова Е. Л. Химия пироженных процессов. Минск, 1959, с. 176.
7. Уров К. Э. Термическая деструкция сланца-кукуерсита в вакууме. — Хим. тверд. топл., 1976, № 5, с. 33—38.
8. Pichler, H., Schwarz, G. Untersuchung flüssiger und gasförmiger Produkte der Steinkohlenschwelung. II. Zusammensetzung einer Wirbelschicht und eines Fischer-Schwelteers. — Brennstoff-Chemie, 1969, Bd. 50, S. 72—78.
9. Аарна А. Я., Риккен Ю. Т. О механизме низкотемпературного разложения сланца-кукуерсита. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1957, сер. А, № 97, с. 53—67.
10. Синцерова Л. Г., Кекин Н. А. Начальная стадия термохимических превращений веществ каменных углей. — В кн.: Теория и практика подготовки и коксования углей. М., 1976, № 5, с. 76—87.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
3/X 1980

Энергетический научно-исследовательский
институт им. Г. М. Кржижановского

K. UROV, N. STAROSTINA,
Ada LISTRÖM, V. VOSSOTSKAJA

KUKERSIIDI ÜLIKIIRE UTMINE

Kukersiidi kahel erineval kuumutamiskiirusel (5 ja ligikaudu 10^5 °C/min) saadud õlide võrdleva analüüsi andmeil sisaldab ülikiirel utmisel saadav õli vähem alifaatseid (eeskätt *n*-1-alkene) ja ühetuumalisi aromaateid süsivesinikke ning fenooli (12%), kuid rohkem neutraalseid hapnikühendeid (62%), uttegaas aga on rikkam küllastumata süsivesinike poolest (37%), sisaldades tavalisest vähem süsinikoksiidi ja -dioksiidi, vesinikku ning metaani. Oletatakse, et ülikiire utmise produktide omapära on tingitud kerogeeni alitsükliilise osa ulatuslikust lagunemisest enne tema aromatiseerumist.

K. UROV, N. STAROSTINA,
Ada LISTRÖM, V. VOSSOTSKAYA

HIGH-RATE SEMICOKING OF KUKERSITE

With an increase in the rate of heating kukersite from 5 to approximately 10^5 °C/min, the concentration of neutral oxygen-containing compounds in the shale semicoking oil increases up to 62 wt.-% and the content of aliphatic hydrocarbons (*n*-1-alkenes in the first place), alkyl derivatives of benzene and phenols (12 wt.-% in oil) diminishes, the concentration of unsaturated hydrocarbons in the gas produced grows (up to 37 vol.-%), and that of the carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen and methane decreases. It is supposed that the specific character of the shale high-rate heating products is caused by the extensive decomposition of the alicyclic part of kerogen prior to its aromatization.