

<https://doi.org/10.3176/chem.1987.4.07>

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. KEEMIA
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ХИМИЯ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR. CHEMISTRY

1987, 36, 4

УДК 665.452.2 : 66.092.147

А. МИЛЬК, А. ЭЛЕНУРМ, М. МАРГУСТЕ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЛАНЦЕВЫХ СМОЛ

A. MILK, A. ELENURM, M. MARGUSTE. POLEVKIVIOLIDE KÕRGETEMPERAATUURILINE TÕOTLEMINE

A. MILK, A. ELENURM, M. MARGUSTE. HIGH-TEMPERATURE PROCESSING OF SHALE OILS

(Представил О. Эйзен)

Проблема комплексного использования горючих сланцев может решаться в самых разнообразных аспектах. Один из них — энерготехнологический — базируется на термической переработке прибалтийского сланца-кукерсита в мощных агрегатах и распределении продуктов полукоксования в строгом соответствии с их свойствами, ценностью и народнохозяйственной потребностью Северо-Запада страны в электроэнергии, обогащенном топливе и химическом сырье [1].

Одним из вариантов комплексного энерготехнологического использования кукерсита является высокотемпературная переработка сланцевых смол в целях производства ряда дефицитных газовых и жидких продуктов — низших олефинов, легких ароматических углеводородов, а также метана, водорода и монооксида углерода, смесь которых служит сырьем для синтеза аммиака или метанола.

Характеристика продуктов пиролиза сланцевого бензина из установки с твердым теплоносителем УТТ-500 (плотность ρ_4^{20} 0,810 г/см³) для производства низших олефинов на опытных установках полузаводского масштаба — на трубчатой печи системы «Гипрокаучук» и на установке с перегретым водяным паром производительностью по сырью 2,4—3,5 и 2,5 т/сут соответственно — подробно дана в [2, 3]. На этих установках пиролиз проходит в довольно мягких условиях (при температуре 750—800 °С и времени контакта 0,3—1,0 с).

Характерной особенностью пиролиза сланцевого бензина на установке с перегретым водяным паром является высокая концентрация в пирогазе этилена — свыше 40% об., а также высокий суммарный выход низших олефинов и дивинила — свыше 59% мас. (против 27,8% об. и 46,2% мас. соответственно в трубчатой печи).

Благодаря интенсивному разбавлению сырья водяным паром пиролиз идет с незначительным коксо- и сажеотложением, в результате чего реактор не подвергается закоксовыванию. Кроме того, на установке этого типа допустима переработка и более тяжелых видов сырья.

В целях получения пирогаза с высоким содержанием и выходом водорода, а также монооксида углерода мы провели пиролиз кипящей до 330 °С фракции сланцевой смолы из установки с твердым теплоносителем УТТ-3000 (плотность ρ_4^{20} 0,936 г/см³, элементный состав: С 85,70% и Н 10,27%) на установке лабораторного типа в потоке водяного пара. Пиролизатор представляет собой трубку из нержавеющей стали, длиной 700 мм и диаметром 20 мм, снабженную внешним электрообогревом. Режим процесса: температура в реакционной зоне от 850 до 1100 °С, соотношение водяной пар : сырье около 6 : 1 (по массе), время контакта примерно 1 с.

Характеристика пирогаза представлена в таблице. Как видно, при температуре около 1100 °С в газовые компоненты переходит более 90% от содержащегося в смоле углерода. Расход водяного пара (разлагается в ходе процесса) достигает при этом 750 г/кг смолы.

Характеристика пирогаза

Показатели	Температура опыта, °С				
	850	900	930	1050	1100
Выход пирогаза (от сырья):					
массовый, г/кг	540	785	911	1339	1665
объемный, л/кг	598	928	1087	1730	2150
Состав пирогаза, % об.:					
Н ₂	21,9	29,8	32,2	41,7	42,9
СН ₄	27,2	21,0	16,5	12,7	11,8
СО	16,6	15,3	16,7	22,3	21,7
СО ₂	6,5	6,7	6,7	10,0	11,9
С ₂ Н ₄	24,0	25,4	26,9	12,7	11,5
высшие углеводороды	2,9	1,2	0,4	0,3	—
Н ₂ S	0,9	0,6	0,6	0,3	0,2
Выход компонентов пирогаза, г/кг:					
Н ₂	11,8	24,9	31,3	64,9	82,4
СН ₄	116,6	139,7	128,1	157,5	181,2
СО	124,1	177,5	226,9	482,2	583,2
СО ₂	75,7	122,9	143,1	342,0	502,6
С ₂ Н ₄	180,8	297,0	365,5	277,2	309,1
Переход углерода из сырья в газ, % мас.	40,0	56,0	64,1	76,8	92,0
в том числе:					
СО	6,2	8,9	11,3	24,1	29,2
СО ₂	2,4	3,9	4,6	10,9	16,0
СН ₄	10,2	12,2	11,2	13,8	15,9
С ₂ Н ₄	18,1	29,7	36,6	27,7	30,9

Разлагаясь в ходе процесса, водяной пар принимает непосредственное участие в образовании пирогаза. Он снижает парциальное давление газовых компонентов и содействует протеканию реакции в нужном направлении. С повышением температуры процесса от 850 до 1100 °С выход пирогаза увеличивается более чем втрое. При этом содержание в пирогазе водорода и оксида углерода растет в 2 и 1,4 раза соответственно (таблица). Относительно высокое содержание в пирогазе метана и этилена указывает на то, что при более жестких параметрах процесса (напр., при удлинении продолжительности контакта) или при использовании катализаторов можно добиться дальнейшего разложения указанных компонентов газа, а значит, и еще большего повышения выходов водорода и монооксида углерода (согласно расчетным данным, до 65 и 25% соответственно).

ЛИТЕРАТУРА

1. Тягунов Б. И., Галынкер И. С., Губергриц М. Я., Кореев С. Н., Петухов Е. Ф., Смирнов А. С., Уланен Я. С., Чикул В. И. Энерготехнологическое использование прибалтийских сланцев. — В кн.: Разработка и использование запасов горючих сланцев. Труды I Симпозиума ООН по разработке и использованию запасов горючих сланцев. Таллин, 1970, 394—400.
2. Губергриц М. Я., Мильк А. А., Аранович Ю. В., Волль М. А., Дойлов С. К., Степанов А. В., Степанов И. И. Пиролиз сланцевых бензинов в опытной трубчатой печи. — Химия твердого топлива, вып. 3. М., 1967, 75—77.
3. Гориславец С. П., Кобзарь Н. Д., Мильк А. А., Волль М. А. Пиролиз сланцевого бензина в реакторах смешения с перегретым водяным паром. — Химия твердого топлива, вып. 4. М., 1968, 129—132.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/1 1987