

К ВОПРОСУ О ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОМ ПИРОЛИЗЕ САПРОПЕЛИТОВ

Р. К. ШАХБАЗОВ и В. Г. КАШИРСКИЙ

Показана принципиальная возможность осуществления высокоскоростного термоокислительного пиролиза сапропелита на воздушном дутье с целью получения сырья для промышленности органического синтеза.

Для интенсификации процесса и повышения выхода целевых продуктов рекомендуется ввод в зону реакции ограниченного количества кислорода совместно с исходным топливом.

Исследовано влияние температуры процесса пиролиза на образование олефиновых и ароматических углеводородов. Найдено, что максимальный суммарный выход этиленовых и бензольных углеводородов имеет место при скоростном нагреве частиц до $780 \div 820^\circ\text{C}$.

С развитием промышленности органического синтеза особую актуальность приобретает задача увеличения ресурсов углеводородного сырья, широко используемого в производстве каучуков, смол, пластических масс, волокон и других синтетических материалов.

Исследованиями одного из авторов установлено [1], что многие виды твердого топлива характеризуются более высоким ароматическим потенциалом, чем нефти. Опыты по получению этиленовых и бензольных углеводородов [2], а также ацетилена [3] путем высокотемпературной термической переработки твердого топлива проверены и за рубежом.

Особый интерес представляет технологическое использование твердого топлива сапропелитового происхождения, органическое вещество которого характеризуется более высоким содержанием водорода, чем органика топлива гумусовой природы. Лабораторными опытами на экспериментальном стенде непрерывного действия [4] показана возможность совместного получения этиленовых и бензольных углеводородов путем пиролиза сапропелита одного из месторождений СССР в пылевидном состоянии. Развивая эти исследования, мы изучили термоокислительный режим высокоскоростного пиролиза сапропелитов.

Ранее исследован термоокислительный пиролиз суммарной смеси летучих продуктов термической переработки эстонского сланца [5] и найдены некоторые параметры термоокислительного пиролиза летучих продуктов, обеспечивающие повышение выхода олефиновых углеводородов.

На наш взгляд, целесообразнее воздействовать окислителем на исходное топливо, так как совмещение термического и окислительного воздействия на первичные деструктивные процессы позволит интенсифицировать их и, при более простом аппаратурном оформлении процесса, обеспечить благоприятное диспропорционирование органического вещества между продуктами пиролиза. В частности, дегидрирующее действие окислителя может способствовать образованию как непредельных, так и ароматических углеводородов [6].

Целью данной работы было выявление температурных условий для совмещенного получения олефинов и ароматики при осуществлении окислительного режима переработки этого топлива на ограниченном воздушном дутье.

В статье изложены результаты опытов по высокоскоростному термоокислительному пиролизу сапропелита Кимовского углерезаза подмосковного бассейна. Его состав (в % на сухое вещество): А = 14,6; С = 64,98; Н = 7,86; N = 0,65; (О + S) = 12,11; $S_{\text{общ.}} = 2,71$; $W^* = 3,2 \div 4,49$.

Опыты проводились на лабораторной установке непрерывного действия, описанной в [4], при температуре стенки реактора 900, 950, 1000, 1050°C.

Пылевидный сапропелит с размерами частиц до 0,25 мм подается в смесительную камеру шнековым питателем со скоростью $25 \div 27$ г/мин. К смесительной камере установки подведен сжатый воздух, и в трубчатый реактор пылевидное топливо поступает в виде потока гомогенной газовой взвеси в воздухе. Удельный расход воздуха в наших опытах составлял $380 \div 400$ мл на килограмм сухого топлива, что соответствует расходу кислорода $130 \div 140$ г на килограмм горючей массы.

Время пребывания частичек в реакторе 0,7 сек; при этом условная скорость нагрева их превышает $1500^\circ\text{C}/\text{сек}$.

Материальные балансы опытов приведены в таблице 1.

Из продуктов, перечисленных в таблице материальных балансов, наиболее интересны для дальнейшего использования пиролизный газ и пиробензол.

Представление о влиянии температурного режима пиролиза на выход и состав пиролизного газа дают таблица 2 и график 1, на котором весовой выход компонентов пирогаза показан в зависимости от температуры процесса.

Пиролизный газ, полученный с применением ограниченного количества воздушного дутья, содержит от 38 до 52% балластных компонентов. Тем не менее, благодаря высокому содержанию углеводородных газов, теплота сгорания его достигает $14,6 \cdot 10^3 \div 16,7 \cdot 10^3$ кдж на кубометр. Возможность разностороннего энергетического применения такого газа несомненна. Однако, более эффективным может быть использование пиролизного газа, как источника для получения олефинов.

Таблица 1

Материальные балансы опытов (на 1 кг рабочего топлива)

Температура стенки реактора, °С	900	950	1000	1000
Температура пиролиза	710	760	810	870
Приход				
Топливо (г)	1000	1000	1000	1000
Воздух (г)	517	522	552	517
Всего (г)	1517	1522	1522	1517
Расход в граммах				
Газ	770	815	860	835
Кокс	480	453	425	445
Пирогенетическая вода + смола	174	169	165	147
Привес активированного угля	84	82	82	75
(в том числе пиробензол)	(41)	(43,5)	(45)	(41,2)
Всего (г)	1508	1519	1532	1502

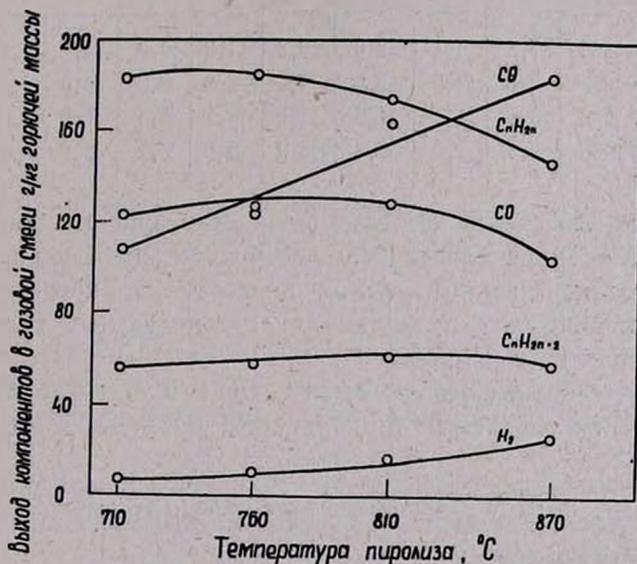


Рис. 1.

Как видно из графика рисунка 1, при термоокислительном пиролизе сапропелита суммарный выход этиленовых углеводородов составляет 180—150 г на килограмм горючей массы, а их весовое содержание в газе достигает 20%. При столь значительной концентрации извлечение этиленовых углеводородов из пиролизного газа будет вполне рентабельным. В промышленных условиях термоокислитель-

ный пиролиз, по-видимому, целесообразнее осуществлять на обогащенном кислородом дутье с расходом кислорода около 100—120 г на килограмм горючей массы. Отдельные опыты, проведенные нами с уменьшенным до 80—100 г расходом окислителя, позволили повысить выход олефинов до 240 г на килограмм горючей массы сапропелита. При этом получен газ следующего состава: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} = 11,1\%$; $\text{C}_4\text{H}_8 = 1,5\%$; $\text{C}_2\text{H}_4 = 8,4\%$; $\text{C}_2\text{H}_6 = 15,1\%$; $\text{CO} = 10,3\%$; $\text{H}_2 = 10,8\%$; $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} = 11,1\%$; $\text{N}_2 = 31,7\%$.

Сопоставляя эти данные с анализами пирогаза, приведенными в таблице 2, нетрудно заметить, что с повышением температуры процесса общий выход олефинов несколько уменьшается с относительным увеличением доли этилена в их составе. Режим термоокислительного пиролиза сапропелита с высокоскоростным нагревом частиц до 750—800°C можно квалифицировать, как этиленовый.

Таблица 2

Выход и состав пиролизного газа

Температура стенки реактора, °C	Температура потока на выходе из реактора, °C	Выход газа на горючую массу, л/кг	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$	C_2H_6 , C_4H_8	C_2H_4	CO	H_2	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	N_2	γ $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	Q_{H}^{P} $\frac{\text{кДж}}{\text{м}^3}$
900	710	805	7,8	4,1	12,0	10,8	11,2	10,0	44,0	1,147	$16,7 \cdot 10^3$
950	760	878	7,3	2,9	12,5	11,3	12,8	9,2	44,0	1,12	$16 \cdot 10^3$
1000	810	995	6,6	1,5	11,3	13,2	19,7	8,8	38,9	1,031	$14,8 \cdot 10^3$
1050	870	1000	5,3	1,2	9,8	13,9	29,0	8,1	32,7	0,926	$14,6 \cdot 10^3$

Особенно важным показателем, характеризующим процесс высокоскоростной термоокислительной деструкции пылевидного сапропелита, является повышенный выход пиробензола, который в наших опытах адсорбировался в колонке с активированным углем и затем отгонялся с перегретым паром.

Выход и основные физико-химические константы этого продукта, полученного при различных температурах, показаны в таблице 3.

Таблица 3

Выход и характеристика пиролизного бензола

Температура стенки реактора, °C	Температура потока на выходе из реактора, °C	Выход %		d_4^{20}	n_D^{20}	$S_{\text{обш.}}$ %	Интерцепт рефракции
		на массу сухого топлива	на горючую массу топлива				
900	710	3,7	4,2	0,8716	1,4981	1,65	1,0626
950	760	4,3	5,0	0,8787	1,4980	1,98	1,0583
1000	810	4,65	5,4	0,8878	1,5002	2,4	1,0563
1050	870	4,45	5,2	0,8956	1,5040	2,48	1,0562

Данные таблицы свидетельствуют о том, что в составе пиролизного бензола преобладающим компонентом являются моноциклические ароматические углеводороды. Интерцепт рефракции, найденный по значениям d_4^{20} и n_D^{20} для пиробензола, образовавшегося при скоростном нагреве частиц до 710°C , соответствует величине этого показателя, типичной для ароматических углеводородов (1,0627). Некоторое снижение рефрактометрической разности в пиробензолах, полученных при более высоких температурах пиролиза, обусловлено, по-видимому, влиянием сернистых соединений, содержание которых в пиробензоле с повышением температуры пиролиза возрастает.

Более полное представление о качестве пиролизного бензола дают результаты разгонки его на ректификационной колонке.

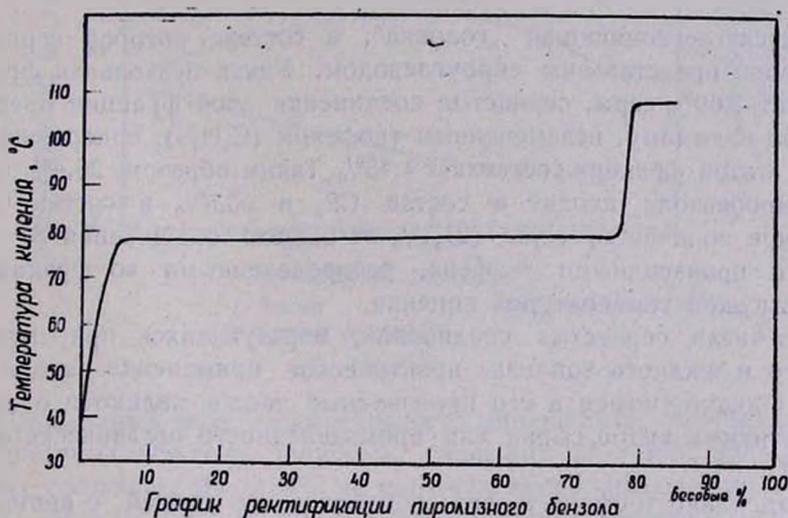


Рис. 2.

На рисунке 2 приводится график разгонки пиролизного бензола, полученного при оптимальном по выходу этого продукта режиме пиролиза (температура реактора 1000°C , температура потока за реактором 810°C).

Характеристика выделенных фракций приводится в таблице 4.

Как видно из графика и таблицы 4, при ректификации пиробензола термоокислительного режима пиролиза выделяется 76% бензольной фракции, выкипающий в узком температурном интервале ($79-80^\circ\text{C}$) и около 4% толуольной фракции. Выход бензольной фракции, отнесенный к горючей массе переработанного сапропелита, составляет 4,1%, что значительно превосходит выход бензольных углеводородов, получаемых при пиролизе или каталитической переработке нефтепродуктов [7].

Большой интерес представляет распределение серы по фракциям пиролизного бензола. Наиболее высоким содержанием серы (34,04%)

Таблица 4

Выход и характеристика фракций пиролизного бензола

Пределы кипения °С	Выход на исходный бензин %	d_4^{20}	n_D^{20}	S, %
30—60	1,9	0,9482	1,4989	34,04
60—79	5,68	0,8825	1,4962	4,93
79—80	75,68	0,8887	1,5020	1,69
80—85	1,19	фракция мала	1,5049	7,20
95—109	4,81	0,8745	1,4979	1,74
остаток	7,01	0,9148	1,5080	4,07

отличается легкокипящая „головка“, в составе которой сернистые соединения представлены сероуглеродом. Узкая бензольная фракция содержит 1,69% серы, сернистые соединения этой фракции представлены, по-видимому, незамеченным тиофеном (C_4H_4S), содержание которого в этой фракции составляет 4,43%. Таким образом, 26,4% общей серы пиробензола входит в состав CS_2 и 53,5% в состав C_4H_4S . Остальное количество серы (21,1% от общего содержания S) представлено производными тиофена, распределенными во фракциях с более высокой температурой кипения.

Из числа сернистых соединений, образующихся при пиролизе твердого и жидкого топлива, практическое применение находят H_2S и CS_2 . Однако тиофен и его производные также являются одним из перспективных видов сырья для промышленности органического синтеза [8].

Выделение тиофена и его гомологов из смесей с ароматическими углеводородами, представляет большие трудности. Процессы обессеривания жидких продуктов пиролиза в их современном технологическом оформлении основаны на разрушении тиофенового кольца и связывании серы в соединения, легко выделяемые из смеси углеводородов. При высоком содержании тиофенов в исходном продукте такая технология крайне нерациональна, так как приводит к уничтожению ценного сырья. Выделение тиофена из смеси и с бензолом методом кристаллизации-сепарации оказалось невозможным, вследствие образования твердых растворов его с тиофеном [8].

Большой интерес представляет предложенный Карпухиным и Никитенко [9] метод выделения тиофена из бензольных фракций путем сульфирования с последующим гидролизом тиофен-2-сульфоислоты. Авторы показали возможность получения тиофена при содержании его в бензольной фракции от 1,66 до 7,63%.

Применение этого метода для выделения тиофена из бензольной фракции сапропелитового пиробензола, содержащей более 4% C_4H_4S , позволит не только расширить ресурсы сырья для органического синтеза, получаемого на основе высокоскоростного пиролиза многосернистого сапропелита, но и существенно понизит себестоимость производства чистых продуктов.

Зависимость выхода бензольных и этиленовых углеводородов от температурного режима пиролиза показана на графике рисунка 3. Как видно из этого графика, наиболее высокий суммарный выход этих ценных соединений получен при скоростном нагреве частиц до 780—810°C. Этот температурный режим рекомендуется принять при разработке промышленного технологического процесса переработки сапропелитов.

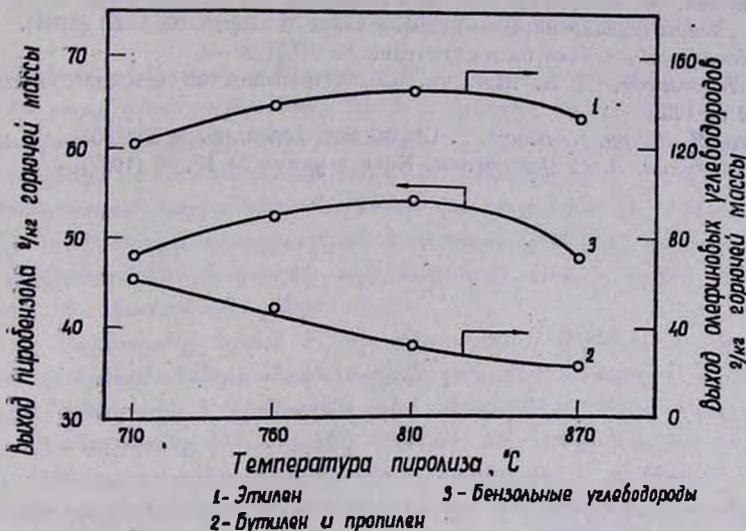


Рис. 3.

Пылевидный кокс подмосковного сапропелита, полученный при исследованных режимах пиролиза, содержит 28 ÷ 30% золы, выход летучих составляет 19 ÷ 24% на горючую массу, низшая теплота сгорания — $Q_{Н}^{р} = 23 \cdot 10^3 \div 25 \cdot 10^3$ кдж/кг; он вполне приемлем как хорошее энергетическое топливо для сжигания в топках котлоагрегатов.

Саратовский политехнический институт

Поступило 10 XI 1965

ՄԱՊՐՈՊԵԼԻՏՆԵՐԻ ԶԵՐՄՕՔՍԻԴԻԶ ՊԻՐՈԼԻԶԻ ՀԱՐՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ռ. Կ. ՇԱՀԱԶՈՎ և Վ. Գ. ԿԱՇԻՐՍԿԻ

Ա մ փ ո փ ո մ

Հետազոտված է մերձմոսկովյան սապրոպելիտի շերմօքսիդիչ պիրոլիզը, մասնիկները փայրկրանում ավելի քան 1500°C տաքացնելու արագության պայմաններում:

Պարզված է տաքացման վերջնական շերմաստիճանի ազդեցությունը գազի և պիրոլիզային բենզոլի ելքի և բաղադրության վրա: Ցույց է տրված, որ պիրոբենզոլի և ստորին օլեֆինների առավել գումարային ելքը ստացվում է մասնիկները մեծ արագությամբ մինչև 780—810° տաքացնելիս:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Каширский, Химическая промышленность № 2, 11 (1965).
2. R. S. Montgomery, D. L. Desner, J. C. Mackey, Ind. Eng. Chem., 51, № 10, 159 (1959).
3. G. Kröger, K. D. Rao, Brennstoffchemie, 46, № 5, 129 (1965).
4. В. Г. Каширский, Н. Б. Лобачева, Изв. АН СССР, ОТН, Энергетика и транспорт. № 1, 96 (1963).
5. А. А. Мильк, С. К. Дойлов, М. Я. Губергриц, И. С. Галькер, Б. И. Тягунов, Сб. „Энерготехнологическое использование топлива“, № 4, 53 (1964).
6. В. Г. Каширский, Заявка на изобретение № 94531/23—4.
7. К. П. Лавровский, Д. В. Макаров, Сб. „Производство бензола“. Госхимиздат. 1962 г., 125.
8. А. Тодзо, Н. Эцууро, К. Кацую, J. Chem. Soc. Japan, 66, № 2 (1963).
9. П. П. Карпунин, А. Г. Никитенко, Кокс и химия № 10, 36 (1962).