

ПИРОЛИЗ ПЕРВИЧНОЙ СМОЛЫ БУРОГО УГЛЯ ЯРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

К. К. СТРАМКОВСКАЯ

(Представлено проф. докт. техн. наук Геблером И. В.)

В настоящее время достигнуты большие успехи в разработке новых эффективных методов газификации и полукоксования, но вопрос использования и переработки получаемых в указанных процессах жидких продуктов остается все еще не разрешенным. Смолы или дегти, получаемые как побочные продукты при низкотемпературном разложении твердого топлива, приобретают большое значение в народном хозяйстве. Наряду с изучением химического состава и свойств низкотемпературных дегтей, не менее важным для нахождения рациональных методов их использования является изучение превращений, которые способны претерпевать деготь и его фракции при крекинге, пиролизе и гидрогенизации [1].

Целью настоящей работы являлось выявление возможности получения ароматических углеводородов при пиролизе отдельных фракций первичной смолы бурого угля Ярского месторождения Томской области. Указанные бурые угли залегают в третичных угленосных отложениях. Характеристика углей, условия получения полукоксовой смолы и ее химический состав опубликованы нами в работах [2, 3].

Из первичной смолы предварительно был выделен отгон, кипящей до 160°C, в количестве 5,21% по весу. Эта легкая фракция содержала 2,4% оснований, выделенных 20% серной кислотой, 6,3% фенолов, извлеченных 8% раствором едкого натра, 6,7% ароматических соединений, определенных по методу анилиновых точек и 63,8% непредельных. Результаты ректификации очищенного легкого бензина с трехшариковым дефлегматором приведены в табл. 1.

Таблица 1

Выходы продуктов ректификации бензина прямой гонки буроугольной смолы

Наименование фракций	Температурные границы отбора фракций °С	Выход в % от бензина	Удельный вес
Первая капля	40		
Головка	до 78°	10,4	0,784
Бензольно - толуольная	78—108	21,6	0,785
Толуольная	108—113	20,3	0,799
Толуольно - ксилольная	113—135	14,7	0,804
Остаток	выше 137	33,0	0,828

Отбензиненная первичная смола нагревалась в металлической колбе и полученные пары подвергались пиролизу при температурах, колебавшихся в пределах 650—680°C. Выходящие из колбы пары пропускались через слой шамотовых зерен размером 3—5 мм, помещенных в медную трубку. Нагрев трубки с шамотовой насадкой осуществлялся посредством трубчатой электропечи при регулировании температуры в ней.

Жидкие продукты пиролиза конденсировались ступенчато в двух приемниках. В первом приемнике температура колебалась в пределах 50—70°, а во втором — в пределах 20—25°C. Не сконденсировавшиеся пары продуктов пиролиза, выходящие из второго приемника с газом поглощались в колонке активированным углем. Газ собирался в газометре. Скорость пропускания паров смолы через реакционную трубку регулировалась скоростью газовыделения и поддерживалась равной 500—600 см³/мин. Весь процесс пиролиза разбит на две части: 1) пиролиз пародистиллатов, отгоняющихся от смолы до 300°C (пиролиз I) и 2) пиролиз пародистиллатов, отгоняющихся от смолы в пределах температур от 300 до 360° (пиролиз II).

Жидкие продукты пиролиза, сконденсировавшиеся в первом приемнике, в дальнейшем именуется смолой пиролиза, а жидкие продукты, сконденсировавшиеся во втором приемнике именуется легким конденсатом. Остаток в металлической колбе, так называемый кубовый остаток, представлял собой скорее пековый полукокс, чем нек. На шамотовых зернах в медной трубке откладывался кокс, выделяющийся в результате пиролиза углеводородов. Выходы продуктов дистилляции и пиролиза представлены в табл. 2 (взято смолы 1296 г.) .

Таблица 2

Наименование продуктов	Выход в граммах	Выход в проц. от смолы
1	2	3
Продукты пиролиза I		
С м о л а	422,87	32,63
Легкий конденсат	141,10	10,92
Г а з	136,00	10,51
Продукты пиролиза II		
С м о л а	198,43	15,33
Легкий конденсат	14,70	7,15
Г а з	47,00	3,64
Жидкие продукты пиролиза I и II, поглощенные активированным углем	25,20	1,96
Кубовый остаток	96,00	7,43
Кокс от крекинга и потери	71,64	5,54
Легкий бензин прямой гонки	67,26	5,21
В о д а	73,50	5,68
Всего	1 296	100

Жидкие продукты пиролиза анализировались на содержание фенолов и оснований. Кроме того, от жидких продуктов пиролиза отгонялись фракции, кипящие до температуры 150°C, названные легким бензином пиролиза. Последний подвергался ректификации с трехшариковым дефлегматором. Результаты анализов приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Характеристика жидких продуктов пиролиза			
№ п.п.	П а р а м е т р ы	Легкий конденсат I и II пиролиза	Смола пиролиза I
1	2	3	4
1.	Удельный вес	0,904	1,006
2.	Основания в % весовых	6,47	0,23
3.	Фенолы в % весовых	17,5	31,00
4.	Выход очищенного конденсата от оснований и фенолов:		
	а) на исходный конденсат в %	76,6	69,8
	на исходную смолу	9,25	23,8
5.	Удельный вес после очистки от фенолов и оснований	0,876	0,965
6.	Выход легкого бензина пиролиза	37,4	7,25%

Выход бензина пиролиза в процентах на исходную первичную смолу:	
из легкого конденсата	4,52
из смолы пиролиза I	2,37
из смолы пиролиза II	1,24
поглощено активированным углем	1,96
Всего	10,09

Таблица 4

Фракционный состав легкого бензина пиролиза
(первая капля при температуре 40°C)

Наименование фракции	Температурные пределы отбора фракции, °C	Удельный вес	Выход в % от всего бензина пиролиза
Головка	до 78	0,706	17,6
Бензольно-толуольная	78—108	0,792	15,3
Толуольная	108—113	0,818	14,0
Толуольно-ксилольная	113—135	0,829	9,9
Остаток и потери	выше 135	0,854	43,2

Суммарное содержание непредельных и ароматических определялось 100-проц. серной кислотой, взятой в количестве трех объемов на один объем фракции. Обработка серной кислотой велась при охлаждении и встряхивании в течение 20 минут. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Содержание непредельных и ароматических соединений в легких фракциях

Бензин	Название фракции	Температурные пределы отбора фракции, °C	Количество ароматических и непредельных в % по объему
Прямой гонки	Бензин до разгонки	до 150	70,5
	Бензольно-толуольная	78—108	71,3
	Толуольная	108—113	71,9
Пиролиза	Бензин до разгонки	до 150	86,1
	Бензольно-толуольная	78—108	92,4
	Толуольная	108—113	92,0
	Толуольно-ксилольная	113—135	94,2
	Головка	до 78	83,0

Определение непредельных в указанных фракциях проводилось взбалтыванием 2 объемов 80-проц. серной кислоты с одним объемом фракции в течение 10 минут при охлаждении. Таким методом найдено непредельных в бензине пиролиза 19%, в бензольно-толуольной фракции 20%. При вычитании из суммы непредельных и ароматических непредельных получено ароматических в бензине пиролиза 67,1%, а в бензольно-толуольной фракции 72%.

Выходы продуктов в расчете на первичную смолу в весовых процентах приведены в табл. 6.

Таблица 6

№ п.п.	Название продуктов	Из бензина прямой гонки	Из бензина пиролиза	Всего
1.	Бензина прямой гонки	—	—	5,21
2.	Бензин пиролиза	—	—	10,09
3.	Головка, кипящая до 78°	0,55	1,77	2,82
4.	Бензольно-толуольная фракция (78—108°)	1,13	1,54	2,67
5.	Толуольная фракция (108—113°)	1,06	1,41	2,47
6.	Толуольно-ксилольная фракция (113—135°С)	0,77	1,00	1,77
7.	Фенолы	0,32	12,31	12,63
8.	Основания	0,12	0,78	0,91
9.	Газ	—	—	14,15

В настоящее время основная цель промышленных пиролизных установок направлена на получение толуола и непредельных углеводородов. Исходным сырьем для пиролизных заводов является керосин, потребность в котором в настоящее время и без того огромна. По данным М. А. Далина [4], при пиролизе керосина термического крекинга выход толуольной фракции (108—113°) получается 3—3,2% от сырья с содержанием ароматических углеводородов порядка 80%. При пиролизе первичной смолы Ирского бурого угля, в указанных в данной работе условиях, оказалось возможным получить толуольную фракцию в количестве 2,47% от первичной смолы (табл. 6) с содержанием ароматических соединений около 75%. Принятые температурные условия (650—680°) являются недостаточно жесткими для получения большого выхода газа, но полученный газ содержит непредельных соединений до 54,5%. Это при общем выходе газа в 14% от первичной смолы газообразных непредельных составит 7,7 весовых проц. при коксообразовании порядка 5,5%. Если учесть, что на современных пиролизных установках выход этилена составляет 7—8% от исходного керосина [4], то возможно, что процесс пиролиза первичной смолы с целью получения толуола и непредельных углеводородов окажется рентабельным.

Выводы

1. Установлены выходы продуктов пиролиза первичной буроугольной смолы и фракционный состав легких погонов жидких продуктов пиролиза.
2. Определено содержание фенолов в жидких продуктах пиролиза и их выход в процентах от первичной смолы.
3. Найден выход газа пиролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ланин В. А. Химическая переработка топлива. Труды II всесоюзного совещания по искусственному жидкому топливу и технологическим газам. Издание АН СССР, 18, 1957.
2. Геблер И. В. и Страмковский В. Ф. Известия Томского политехнического института, 64, 275, 1948.
3. Геблер И. В. и Страмковская К. К. Известия Томского политехнического института, 64, 290, 1948.
4. Далин М. А. и другие. Химическая переработка нефтяных углеводородов. Труды всесоюзного совещания по комплексной химической переработке нефтяных газов. Издание АН СССР, 97, 1956.