

6
A-2
Министерство высшего образования СССР

МОСКОВСКИЙ ТОРФЯНОЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

В. Д. РЕБРОВ

**Изучение процессов образования
высококалорийного газа при пиролизе
торфяного дегтя и его компонентов**

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
член-корреспондент АН БССР,
доктор технических наук, профессор
В. Е. РАКОВСКИЙ

Москва — 1954

ВВЕДЕНИЕ

I

Советский Союз стоит на первом месте в мире по добыче и использованию торфа.

В настоящее время торф рассматривается не только как энергетическое топливо, но и как химическое сырье.

Наиболее важным промышленным методом энергохимического использования торфа является газификация, при которой получается низкокалорийный газ и в качестве побочного продукта — деготь.

Из первичных дегтей — торфяной деготь обладает наибольшей сложностью состава. В него входят углеводороды различных классов, кислородные соединения кислого и нейтрального характера, азотистые продукты и, кроме того, содержится значительное количество высокомолекулярных продуктов уплотнения — карбоидов и смол.

При переработке такого дегтя может быть получен весьма разнообразный ассортимент ценных химических продуктов: воска, фенолы, пиридиновые основания, пеки, электродный кокс, высококалорийный газ, в том числе этилен, и различные антисептики.

В настоящее время переработка торфяного дегтя может осуществляться по следующим трем направлениям:

1. Путем дистилляции с последующей переработкой полученных масел и пека на отдельные технические продукты.

2. Путем гидрогенизации с целью получения жидкого моторного топлива.

3. Путем термического расщепления при пиролизе с получением высококалорийного газа и ароматизированных жидких продуктов.

Первое направление изучено в наибольшей мере и получило промышленное оформление в схеме «Инсторфа» по переработке торфяных дегтей.

Метод гидрогенизации дает возможность перевести в бензин значительную часть дегтя (до 60—65%), но является весьма громоздким и в силу этого неприемлемым для существующих масштабов добычи торфяного дегтя.

Третье направление до настоящего времени практически не исследовалось, если не считать небольшого числа работ, посвященных пироленному разложению отдельных фракций торфяного дегтя.

В решениях XIX съезда КПСС по пятому пятилетнему плану указывается на необходимость дальнейшего развития газовой промышленности, расширения использования газа для бытовых нужд и по-

72460

лучения из него химических продуктов. Одновременно с этим указывается на необходимость всемерной интенсификации технологических процессов, неуклонного повышения рентабельности промышленных предприятий, изыскания и использования в этих целях всех существующих резервов.

Таковыми резервами может явиться использование торфяных дегтей с целью получения высококалорийного газа для местных нужд и для последующего выделения из него этилена для химической промышленности.

Получение высококалорийного газа из собственного сырья на торфяных газостанциях открывает широкие возможности интенсификации наиболее ответственных технологических процессов основных производств, получающих сейчас лишь низкокалорийный газ. Кроме того это позволит поднять материально-бытовые условия жизни населения путем использования газа для бытовых нужд.

Если учесть, что в текущем пятилетии выработка торфяного дегтя должна достигнуть 100—120 тыс. тонн/год и до настоящего времени он практически не используется в должной мере, то станет ясным, что данное направление переработки дегтя на газ является вполне перспективным.

Изучение пиролиза торфяного дегтя, помимо практической ценности, представляет значительный теоретический интерес. Это позволит установить ряд закономерностей в распаде сырья весьма сложного состава и резко отличающегося от нефтепродуктов, обычно используемых для получения высококалорийного газа. Тем самым будут расширены наши представления о возможных направлениях термического распада органического вещества еще не исследованных жидких горючих.

В связи с изложенным и выполнена настоящая диссертационная работа, имевшая целью комплексное изучение процессов образования высококалорийного газа при распаде как торфяного дегтя в целом, так и основных групп соединений, входящих в его состав.

В результате экспериментальной работы были выявлены динамика и оптимальные условия распада дегтя; дана общая оценка данному виду сырья, как источнику получения высококалорийного газа и освещена роль и удельное значение отдельных частей дегтя в процессе распада.

II

Пиролиз является одним из путей термического воздействия на органическое вещество с целью изменения его состава и превращения в несколько новых.

Переработка различных жидких горючих путем пиролиза получила значительное развитие и наиболее распространена в нефтяной промышленности с целью получения ароматизированных углеводородов, а также и газа в качестве сырья для органического синтеза.

По современным представлениям, термический распад является сложным процессом, протекающим преимущественно путем последовательных цепных реакций с образованием ряда промежуточных соединений и свободных радикалов. Одновременно с разрушением исходного продукта идут вторичные процессы, ведущие к образованию

более сложных веществ. Таким образом при пиролизе имеется единство реакций распада и синтеза.

По существующим взглядам, способность к разрушению различных соединений в том или ином месте определяется прочностью связей отдельных атомов в исходной молекуле.

Решающее воздействие на распад оказывают внешние факторы: температура, давление, время нагрева, катализаторы, а при пиролизе сложных систем из различных веществ также и взаимное воздействие отдельных компонентов в смеси.

Пирогенный распад индивидуальных соединений, особенно углеводородов, широко освещен в отечественной и иностранной литературе.

Наиболее полное изложение теоретических основ и практических данных по пирогенному распаду дано в монографиях А. Ф. Добрянского, С. С. Наметкина, М. Д. Тиличеева, С. Н. Обрядчикова, Эглоффа, Херда, Н. А. Буткова и других авторов.

Значительные работы в этой области были выполнены крупнейшим русским ученым академиком Н. Д. Зелинским и его сотрудниками.

В области термодинамики и кинетики распада ценные исследования были проведены советскими учеными А. В. Фростом, А. И. Динцесом и В. Г. Моором.

Русским же ученым, в лице А. А. Летнего, принадлежит еще с 1877 г. приоритет переработки нефти путем пиролиза на ароматические продукты.

В значительно меньшей мере освещен в литературе пирогенный распад сложных систем, состоящих из различных групп соединений, причем особенно это относится к сырью не нефтяного происхождения.

Распад отдельных дистиллатов торфяного дегтя исследовался советскими учеными, главным образом в 30-х годах, в связи с выявлением различных источников получения жидкого моторного топлива. К числу наиболее полных работ, посвященных этим вопросам, относятся исследования отечественных ученых: В. А. Ланна, Б. К. Климова, А. Ф. Добрянского и М. Белопольского, Р. С. Яковлева, В. Е. Раковского, М. В. Булочникова, К. К. Дубровая, Г. Е. Фридмана, К. С. Липовской, В. И. Забавина, И. А. Михайлова, А. П. Захарова и других авторов.

Получение высококалорийного газа в подавляющем большинстве этих работ рассматривалось как сопутствующее основному направлению процесса и подробно не исследовалось. Распад же дегтя в целом и выявление роли его составных частей в образовании высококалорийного газа в выполненных работах не затрагивался.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I

В настоящей работе с целью получения наиболее достоверных количественных и качественных показателей весь комплекс исследований был проведен в сопоставимых условиях эксперимента на дегте и количественно выделенных из него отдельных групп соединений.

Вся экспериментальная работа была разбита на 5 этапов, в которых изучались следующие вопросы:

1. Распад дегтя при различных температурах и скоростях питания установки сырьем.
2. Повторный распад жидких продуктов.
3. Распад дегтя в присутствии паров воды.
4. Распад составных частей дегтя.
5. Сравнительный распад дегтя и нефтяного сырья.

Экспериментальная работа была выполнена на обычной лабораторной установке непрерывного действия из муфельной печи с кварцевой трубкой, диаметром 22 мм и длиной 700 мм. Особое внимание было уделено равномерности подачи сырья в реакционную трубку.

Для этой цели был специально сконструирован питательный кубик, который соединялся с ресивером для сжатого воздуха. Это позволяло поддерживать постоянство давления в кубе независимо от снижения уровня жидкости в нем, чем и обеспечивалась равномерность подачи сырья на пиролиз.

В каждой серии опытов изучалось влияние одной переменной величины, а остальные показатели, характеризовавшие работу установки, оставались неизменными.

Материальные выходы продуктов распада и расход сырья учитывались путем взвешивания аппаратуры установки до и после опыта.

Выход газа определялся по газовым часам; показатели пересчитывались на нормальные условия.

Анализ газообразных продуктов распада проводился на приборе «ТИ» и методом низкотемпературной ректификации.

В качестве сырья был принят типичный торфяной деготь, полученный при промышленной газификации переходного торфа средней степени разложения. Характеристика дегтя приведена в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристика дегтя

| № п/п. | Наименование показателей | Показатели |
|--------|---|------------|
| 1 | Удельный вес при 25°C | 1,023 |
| 2 | Вязкость по Энглери при 80°C | 2,58 |
| 3 | Коксуемость по Конрадсону | 10,69 |
| 4 | Температура застывания в °C | 38 |
| 5 | Температура вспышки в °C | 117 |
| 6 | Влажность в % | 1,6 |
| 7 | Содержание карбоидов % | 3,6 |
| 8 | Содержание асфальтенов % | 20,60 |
| 9 | Содержание восков и парафинов в % | 11,70 |
| 10 | Содержание фенолов в % | 17,40 |
| 11 | Содержание карбоновых кислот в % | 0,70 |
| 12 | Содержание пиридиновых оснований в % | 2,70 |
| 13 | Содержание нейтральных масел в % | 36,6 |
| 14 | Глубина отбора масел при перегонке на голом огне до кокса % | 63,50 |

II

На первом этапе работы был проведен пиролиз дегтя при температурах от 500 до 900°C и скоростях подачи сырья на установку в пределах 14—100 грамм / час.

Во время опытов была выявлена динамика распада дегтя в зависимости от степени нагрева, установлено воздействие времени нагрева на глубину распада, определен выход и качество газа.

В результате опытов было установлено, что:

1. Распад дегтя протекает наиболее интенсивно при температурах 660—700°C и длительности нагрева сырья от 6,5 до 18 секунд. Наилучшие результаты по выходу газа и количеству потенциального тепла, переходящего из дегтя в газ, получались при 685°C и длительности нагрева сырья в течение 7 секунд.

2. Наибольшее содержание непредельных соединений в газе было найдено при 660°C и длительности нагрева сырья в течение 11 секунд.

3. С ростом температуры пиролиза коксообразование непрерывно увеличивалось, выход жидких продуктов падал, а весовой выход газа сперва возрастал при нагреве до 685°C, затем стабилизировался при температурах 685—760°C и далее вновь падал.

4. Воздействие температуры на выход газа, кокса и жидких продуктов при распаде дегтя показано на графике 1.

5. Воздействие температуры на выход отдельных компонентов газа показано на графике 2.

6. Время нагрева дегтя оказывало существенное воздействие на глубину распада. С увеличением длительности нагрева значительно возрастало коксообразование и выход водорода. Выход непредельных соединений и газа в целом увеличивался до некоторого максимума и далее снижался.

Зависимость между этими величинами показана в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Зависимость между длительностью нагрева и выходами кокса, водорода и непредельных соединений при неизменной температуре распада (660°C)

| № п/п. | Длительность нагрева сырья в секундах | Выхода продуктов распада в % на деготь | | | |
|--------|---------------------------------------|--|---------|-------------------------|-------------|
| | | кокс | водород | непредельные соединения | газ в целом |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | 7,5 | 10,20 | 0,205 | 14,70 | 32,00 |
| 2 | 11,0 | 13,50 | 0,405 | 17,40 | 35,40 |
| 3 | 18,0 | 16,20 | 0,520 | 15,20 | 35,50 |
| 4 | 45,0 | 23,00 | 0,965 | 12,60 | 29,00 |

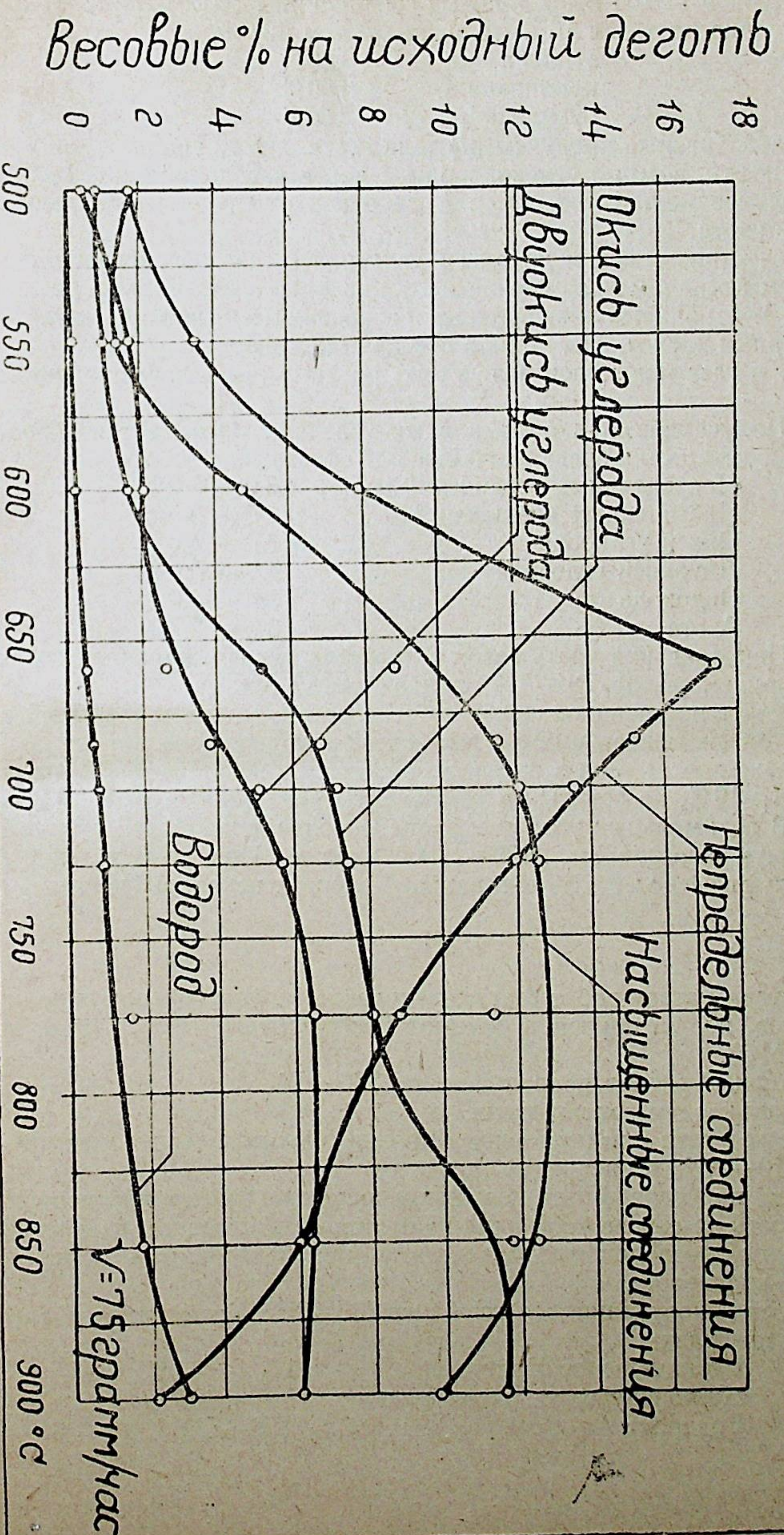
7. В оптимальных условиях распада из дегтя получалось:

газа 35—40% на сырье
жидких продуктов 45—50% на сырье
кокса 10—12,5% на сырье

Объемный выход газа был 300—375 м³/тонну сырья.

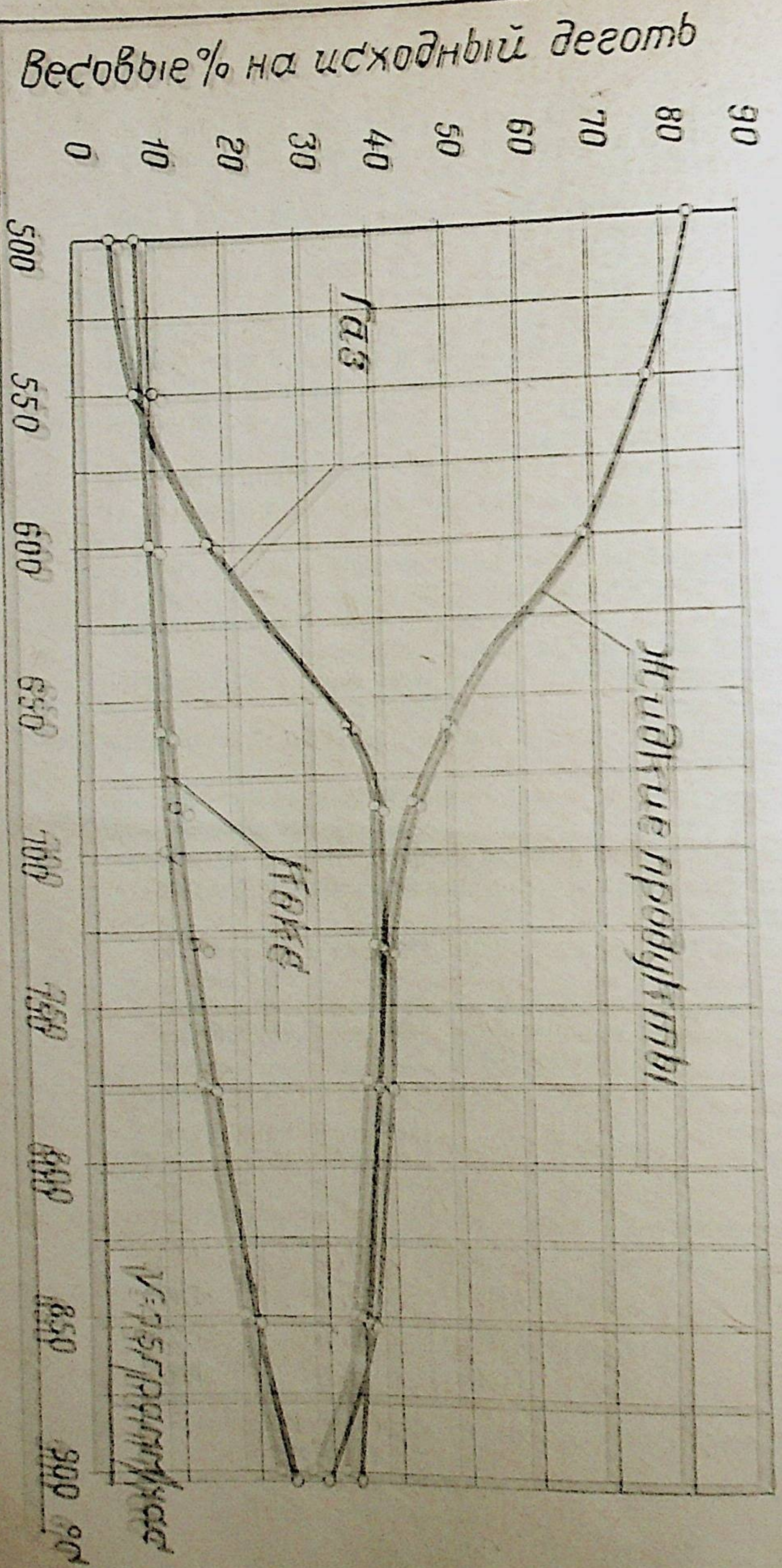
ЗАВИСИМОСТЬ

ВЫХОДОВ КОМПОНЕНТОВ ГАЗА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ



ЗАВИСИМОСТЬ

ВЫХОДОВ ПРОДУКТОВ ВЕЩЕСТВА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ



8. Весовой выход непредельных соединений в оптимальных условиях распада достигал 16% на деготь, в том числе:

| | |
|-----------|-------|
| этилена | 6,60% |
| пропилена | 6,60% |
| бутилена | 2,80% |

9. Газообразные продукты распада дегтя, в отличие от газов пиролиза нефти, помимо углеводородной части и водорода содержали значительное количество окиси и двуокиси углерода и небольшие примеси азота.

Присутствие окиси и двуокиси углерода в газе обуславливалось глубоким распадом ядер фенолов и их производных, а также разложением нейтральных кислородных соединений и высокомолекулярных жирных кислот, входящих в состав восков дегтя.

Азот в газе получался вследствие распада азотистых продуктов дегтя.

10. Получавшиеся в оптимальных условиях распада газообразные продукты имели следующий средний состав:

| | |
|-------------------------|------------|
| Непредельных соединений | 26,0—33,0% |
| Насыщенных соединений | 26,5—33,5% |
| Окиси углерода | 13,0—14,0% |
| Двуокиси углерода | 4,0—5,0% |
| Водорода | 18,0—14,0% |
| Азота | 3,0—3,7% |

11. Непредельная часть газов содержала этилен, пропилен и бутен, причем свыше 50—75% приходилось на этилен.

В составе насыщенной части, помимо метана, были найдены этан, пропан, бутан, пентан и более высокомолекулярные соединения.

Содержание метана в насыщенной части было 75—84%, этана около 11—16%, на остальные компоненты приходилось от 5 до 9%.

12. В оптимальных условиях распада получавшийся газ имел теплотворную способность 9600—11000 ккал/м³. При этом в газ переходило от 44 до 47% потенциальной энергии исходного дегтя.

III

На втором этапе работ был исследован повторный распад жидких продуктов, получавшихся в оптимальных условиях пиролиза дегтя (при 685°C).

Повторный распад проводился при 760—850°C.

Результаты опытов показали:

1. Выход газа при повторном пиролизе был небольшим и не превышал 10—11% на исходные продукты.

2. Газ, полученный при повторном пиролизе, имел теплотворную способность не свыше 4000 ккал/м³ и состоял в основном из метана и водорода, непредельные соединения присутствовали в незначительном количестве.

3. Состав получавшегося газа при 760—850°C колебался в следующих пределах:

| | |
|-------------------------|-------------|
| Непредельных соединений | 1,3 — 2,1% |
| Насыщенных соединений | 11,85—22,2% |
| Водорода | 58—68,5% |

| | |
|---------------------------|-------------|
| Окиси углерода | 12,50—14,2% |
| Двуокиси углерода и азота | 2,26—4,30% |

4. Выход кокса при повторном пиролизе колебался в пределах 45,5—52,0% на исходные продукты.

Вследствие этого суммарный выход кокса при пиролизе дегтя и жидких продуктов возрастал почти в 3 раза по сравнению с тем, что получалось при распаде одного дегтя.

Увеличение выхода газа в этих условиях не превышало 13—15%.

На этом же этапе были проведены опыты по ступенчатому распаду дегтя.

На первой ступени деготь подвергался пиролизу при 500—660°C. Полученные при этом жидкие продукты на второй ступени подвергались пиролизу при 685 и 760°C.

Целью опытов являлось нахождение такого режима ступенчатого распада дегтя, при котором можно было бы достигнуть наибольших выходов пропилена и бутилена при одновременном максимуме газообразования в целом.

На основе проведенных опытов было установлено, что наиболее благоприятные результаты получились при нагреве в первой ступени до 660°C, а во второй до 760°C.

В таблице 3 приведены сравнительные результаты распада дегтя в две ступени и одну при оптимальной температуре 685°C.

Таблица 3

Сравнительные результаты распада дегтя в одну и две ступени

| № п/п. | Наименование | Выхода в % к показателям одноступенчатого пиролиза при 685°C | | |
|--------|-------------------------|--|--------------------------|-------------------------|
| | | первая ступень при 660°C | вторая ступень при 760°C | суммарно за обе ступени |
| 1 | Газ | 89,0 | 20,0 | 109,0 |
| 2 | Кокс | 84,0 | 128,0 | 212,0 |
| 3 | Непредельные в газе | 111,0 | 4,0 | 115,0 |
| 4 | Этилен в газе | 81,0 | 6,5 | 87,5 |
| 5 | Пропилен и бутен в газе | 139,0 | — | 139,0 |

Таким образом ступенчатый распад позволил значительно увеличить выход гомологов этилена; выход газа же в целом, в том числе непредельных соединений, изменялся незначительно. Коксообразование резко возрастало и в абсолютных цифрах повышалось от 12,40 до 26,40%.

Из таблицы видно, что основной прирост выходов пропилена и бутилена падает на первую ступень за счет снижения температуры распада с 685 до 660°C.

Поэтому при необходимости получать максимум этих продуктов пиролиз дегтя следует вести в одну ступень при 660°C. Уменьшение выходов газа в целом при этом по сравнению с режимом работы при 685°C будет небольшим.

Повторный и ступенчатый пиролиз дегтя из-за высокого коксообразования проводить нецелесообразно.

На третьем этапе проводился пиролиз дегтя в присутствии паров воды.

Количество подававшегося пара в среднем было около 30%, считая на деготь.

Пиролиз с паром проводился при 660—850°C.

В результате опытов было установлено, что присутствие пара оказывает значительное воздействие на распад дегтя; в наибольшей мере это воздействие проявляется при 685—760°C и сказывается в торможении вторичных реакций уплотнения и конденсации.

Присутствие пара сдвигало оптимальную температуру распада дегтя в более высокотемпературную зону и значительно суживало температурные пределы, в которых наблюдалась стабилизация весовых выходов газа.

Оптимальная температура распада дегтя в присутствии пара была 730°C.

По сравнению с обычным распадом дегтя в оптимальных условиях присутствие пара привело к:

1. Увеличению весового выхода газа на 30%; выхода непредельных соединений на 50—60%, а пропилена и бутилена на 138%.

2. Снижению коксообразования на 23—35% и уменьшению выхода водорода на 24%.

3. Влияние пара на изменение выходов насыщенных соединений и окиси углерода было незначительным.

4. На объемный выход газа пар оказывал незначительное воздействие.

5. Динамика газо- и коксообразования в присутствии пара в зависимости от температуры распада представлена на графике 3.

6. Изменение объемного содержания отдельных компонентов газа и его теплотворной способности в присутствии пара и без него представлено в таблице 4.

Таблица 4

Влияние пара на состав газообразных продуктов распада

| № п/п. | Температура распада | Наличие пара | Содержание в газе горючей части в объемных % | | | | Теплотворная способность ккал/м ³ |
|--------|---------------------|--------------|--|----------------------------------|----------------|-------|--|
| | | | C _n H _m | C _n H _{2m+2} | H ₂ | CO | |
| 1 | 660°C | без пара | 29,00 | 30,18 | 18,40 | 14,10 | 10660 |
| | | с паром | 32,00 | 28,42 | 17,60 | 13,90 | 10560 |
| 2 | 685°C | без пара | 20,50 | 34,06 | 25,90 | 13,70 | 8740 |
| | | с паром | 32,00 | 31,44 | 14,10 | 14,60 | 10880 |
| 3 | 730°C | без пара | 14,60 | 38,28 | 27,40 | 13,70 | 7980 |
| | | с паром | 23,80 | 34,08 | 2,08 | 13,50 | 9740 |
| 4 | 770°C | без пара | 12,90 | 35,12 | 32,50 | 12,90 | 7260 |
| | | с паром | 20,60 | 29,55 | 25,85 | 15,90 | 7950 |
| 5 | 800°C | без пара | 11,75 | 30,65 | 38,00 | 13,50 | 6430 |
| | | с паром | 15,70 | 29,20 | 34,20 | 13,80 | 7400 |
| 6 | 850°C | без пара | 1,52 | 23,31 | 59,00 | 11,00 | 4710 |
| | | с паром | 7,30 | 20,56 | 52,00 | 14,90 | 5380 |

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДОВ ПРОДУКТОВ РАСПАДА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, В ПРИСУТСТВИИ ПАРА

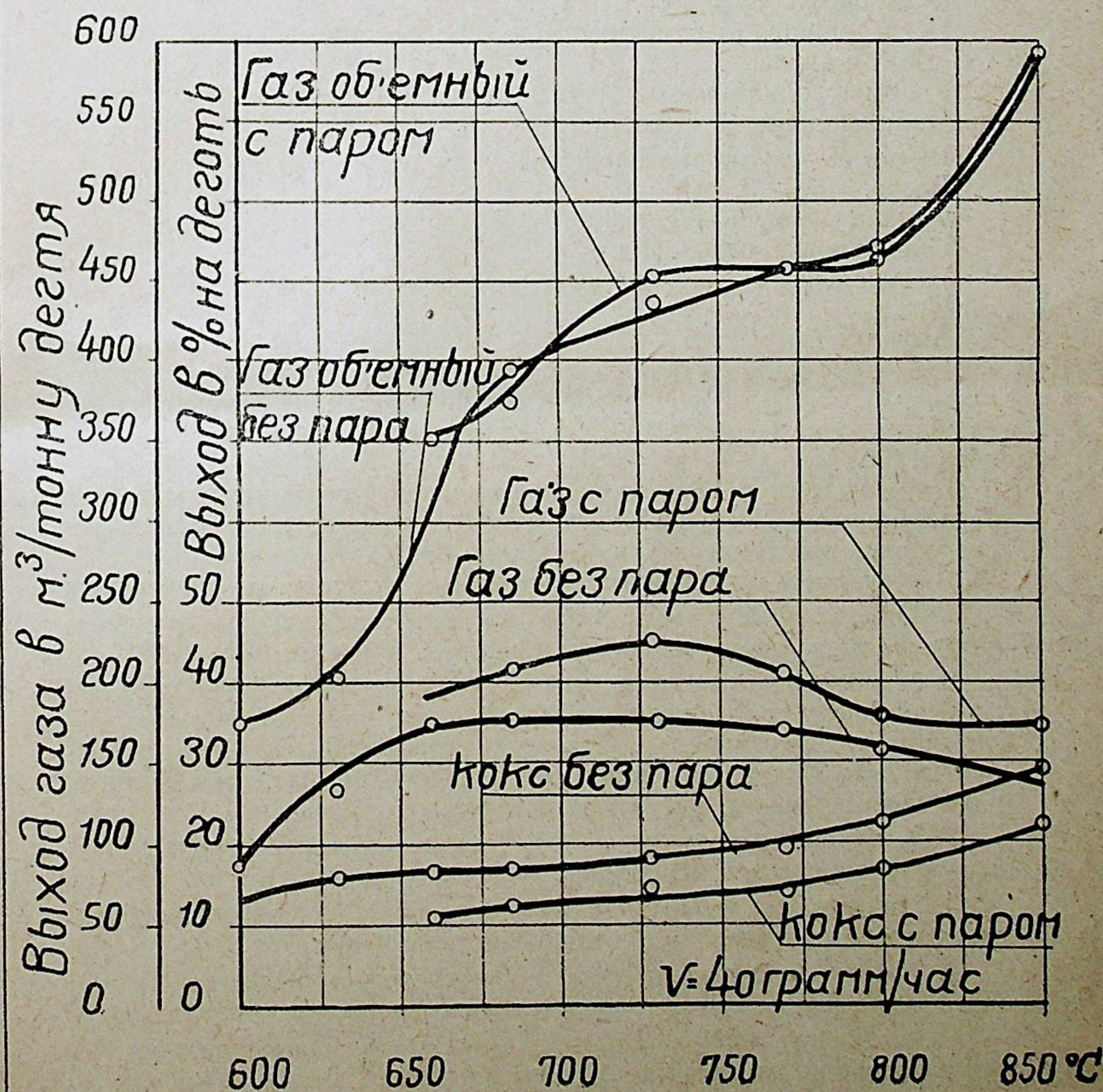


График № 3

Из таблицы видно, что как и в случае весовых выходов, присутствие пара сказывалось на увеличении содержания в газе непредельных соединений и уменьшении водорода.

Содержание насыщенных соединений и окиси углерода практически не изменялось при пиролизе до 800°C.

7. Благодаря увеличению выхода газа и его теплотворной способности в присутствии пара общее количество потенциального тепла дегтя, переходящего в газ, увеличивалось на 28% по сравнению с тем, что имело место при обычном пиролизе.

IV

На четвертом этапе проводились опыты по распаду отдельных составных частей торфяного дегтя.

Исследованию было подвергнуто 40 образцов различных продуктов и в том числе:

Углеводородная часть дегтя в целом и отдельные группы соединений, входящих в ее состав.

Высокомолекулярные парафины.

Воска.

Фенолы различных фракций.

Пиридиновые основания.

Нейтральные и кислые масла различных фракций.

Пек.

Асфальтены.

Кроме того для сопоставления проводился в аналогичных условиях распад некоторых индивидуальных продуктов: карболовая кислота, ортокрезол, пирокатехин, бензол, толуол, ксилол, уксусная кислота и другие.

Пиролиз всех продуктов проводился при оптимальных условиях распада самого дегтя 685°C и для ряда образцов дополнительно исследовался при температурах от 600 до 850°C.

В результате проведенных опытов было установлено следующее:

1. Оптимальные температуры распада основных компонентов дегтя и самого дегтя совпадают и лежат в пределах 660—700°C.

2. Наибольшие выходы газа и наименьшее коксообразование было у насыщенных соединений углеводородной части дегтя, высокомолекулярных парафинов и восков. Выхода и составы газа из этих продуктов были идентичны с тем, что получалось при распаде нефтяного пиролизного сырья и нефтяного парафина.

Газообразные продукты состояли из насыщенных и ненасыщенных углеводородов и водорода.

3. При распаде углеводородной части дегтя получались наибольшие выходы непредельных соединений и водорода.

4. Наименьшие выходы газа и непредельных соединений в нем были установлены при распаде кислородосодержащих соединений.

Газообразные продукты распада этих соединений содержали, помимо водорода, насыщенных и ненасыщенных углеводородов, значительное количество окиси углерода.

5. Образование окиси углерода при пиролизе компонентов дегтя происходит главным образом за счет распада одноатомных фенолов, их производных и нейтральных кислородных продуктов. Двуокись углерода образуется при распаде многоатомных фенолов, низкомолекулярных карбоновых кислот и восков.

6. Коксообразование при распаде фенолов и их производных возрастало с увеличением температуры кипения этих соединений.

Для фенолов и их производных, выкипавших в пределах 180—360°C, коксообразование было в 2—2,5 раза больше, чем у углеводородной части с теми же границами кипения.

7. Было показано, что распад восков, хотя в состав их и входит кислород, протекает отлично от остальных кислородосодержащих продуктов дегтя. В качественном и количественном отношении распад восков протекал аналогично разложению парафинов. Это обуславливалось тем, что удельное значение карбоксильной группы в молекуле восков было весьма невелико и характер распада лимитировался длиной углеводородной цепью.

8. Распад основных соединений дегтя — пиридиновых оснований — протекал с такими же показателями, как и кислой части. Разница заключалась лишь в том, что в газообразных продуктах было установлено присутствие заметных количеств азота и коксообразование было несколько большим.

9. При распаде кислородосодержащих соединений дегтя в непредельной части газов пиролиза превалировал на 85—90% этилен.

При распаде углеводородной части и восков в непредельной части газа обнаруживалось значительное количество пропилена и бутилена — до 40—45% объемных.

10. Влияние температуры на газообразование компонентов дегтя во всех случаях сказывалось в увеличении объемного выхода газа, снижении его удельного веса и относительном росте наиболее стойких углеводородов — метана и этилена. Одновременно с этим возрастал абсолютный и относительный выход водорода и в большинстве случаев окиси углерода.

11. Было установлено, что температурная зона стабилизации весовых выходов газа тем шире, чем неоднороднее данный компонент. Наибольшая зона наблюдалась у самого дегтя и наименьшая у восков и парафинов.

12. Распад остатков от переработки дегтя-пека и асфальтенов сопровождался наибольшим коксообразованием.

При 685°C выход кокса был для пека — 33%, асфальтенов — 28—29%.

Количественные результаты опытов по основным компонентам дегтя представлены на диаграммах 4, 5 и 6.

На пятом этапе были проведены сравнительные опыты по распаду дегтя, его компонентов и нефтяного сырья.

В качестве нефтепродуктов использовались нефтяное пиролизное сырье, состоявшее на 96% из насыщенных углеводородов и парафинистая нефть удельного веса 0,846.

Сравнение газообразования было проведено при 600—850°C.

СРАВНЕНИЕ

ВЫХОДА ГАЗА ИЗ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ ДЕГТЯ
ПРИ 685°C

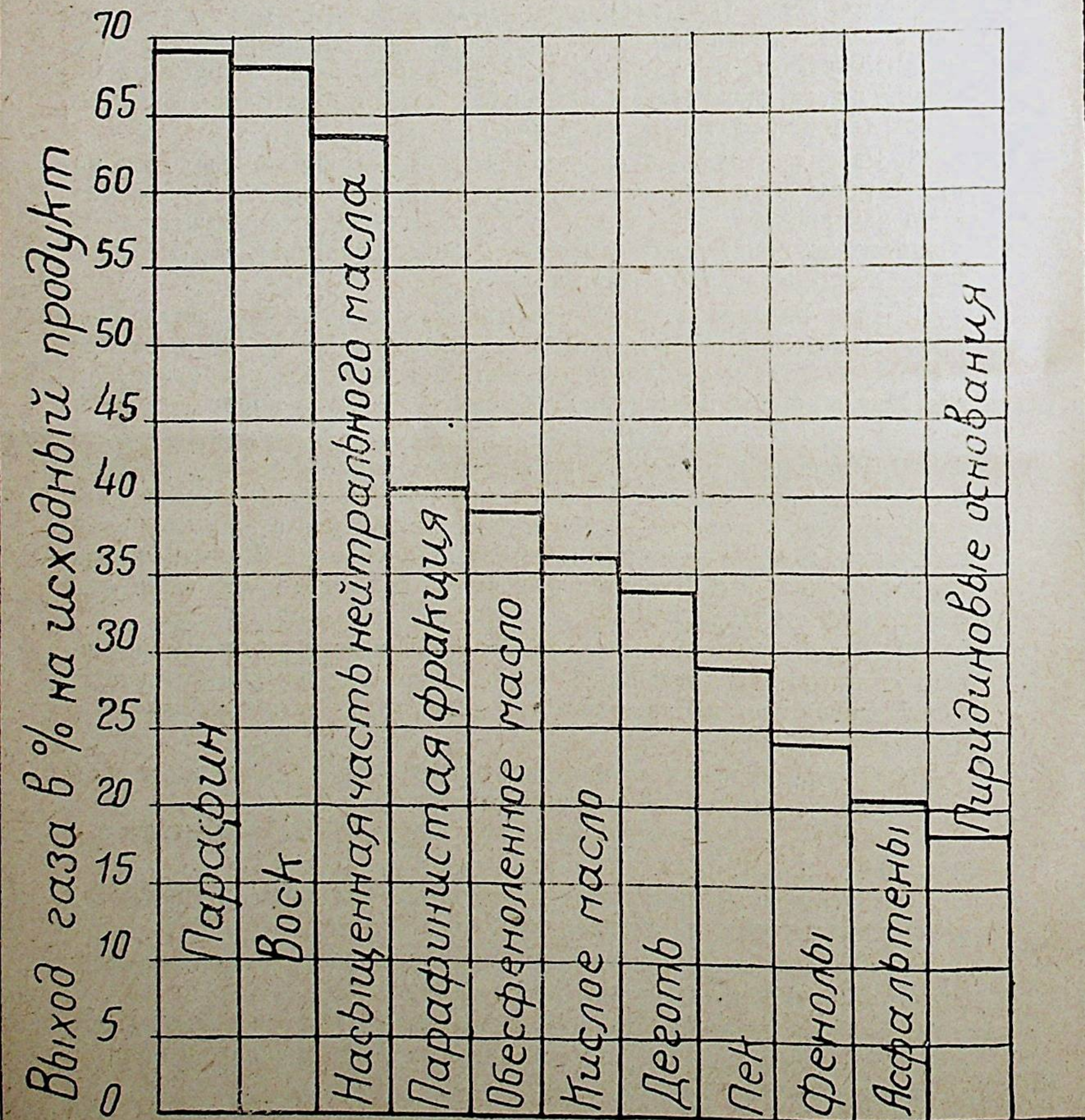


Диаграмма № 4

СРАВНЕНИЕ

ВЫХОДА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЗА
ИЗ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ ДЕГТЯ, ПРИ 685°C

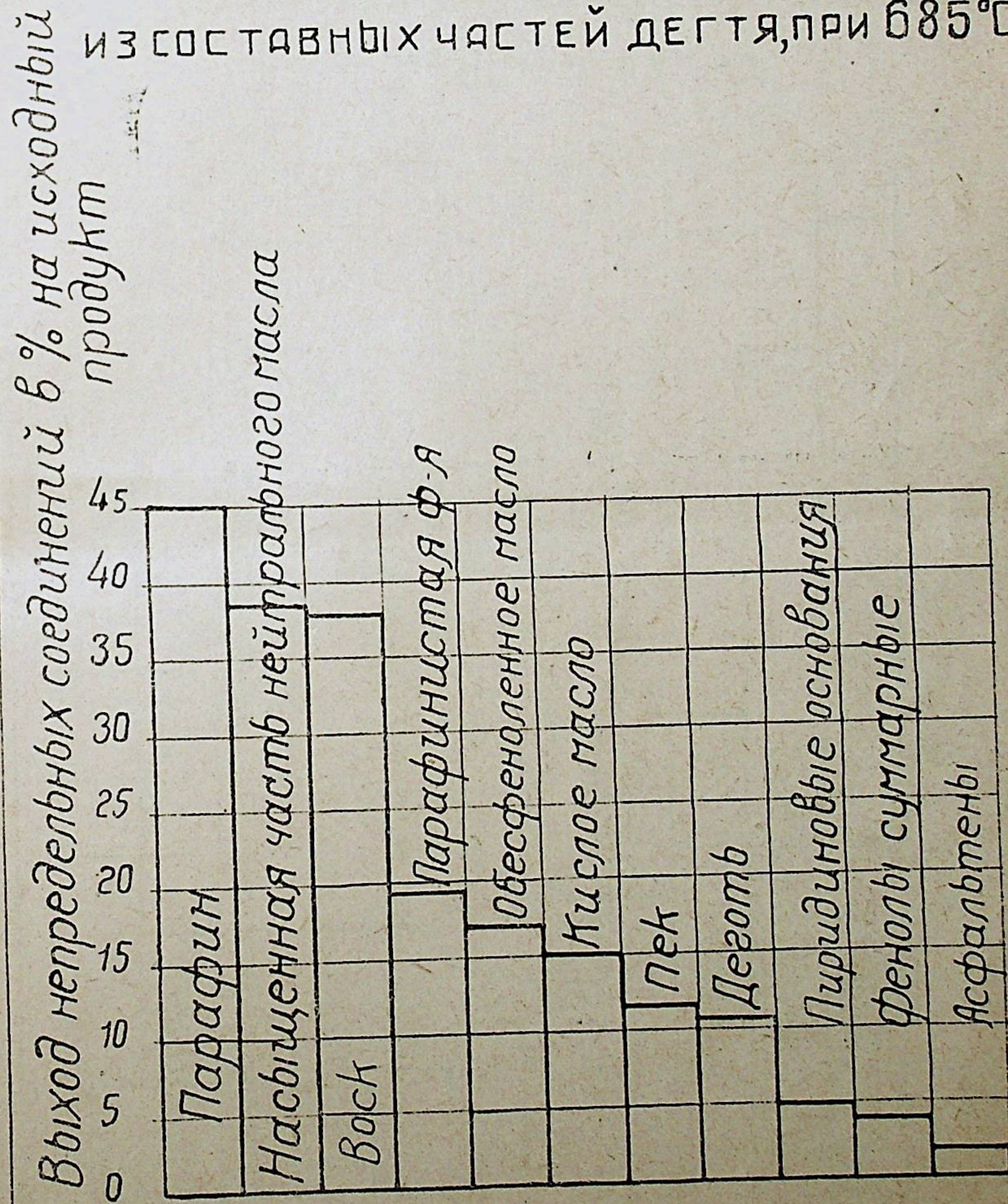
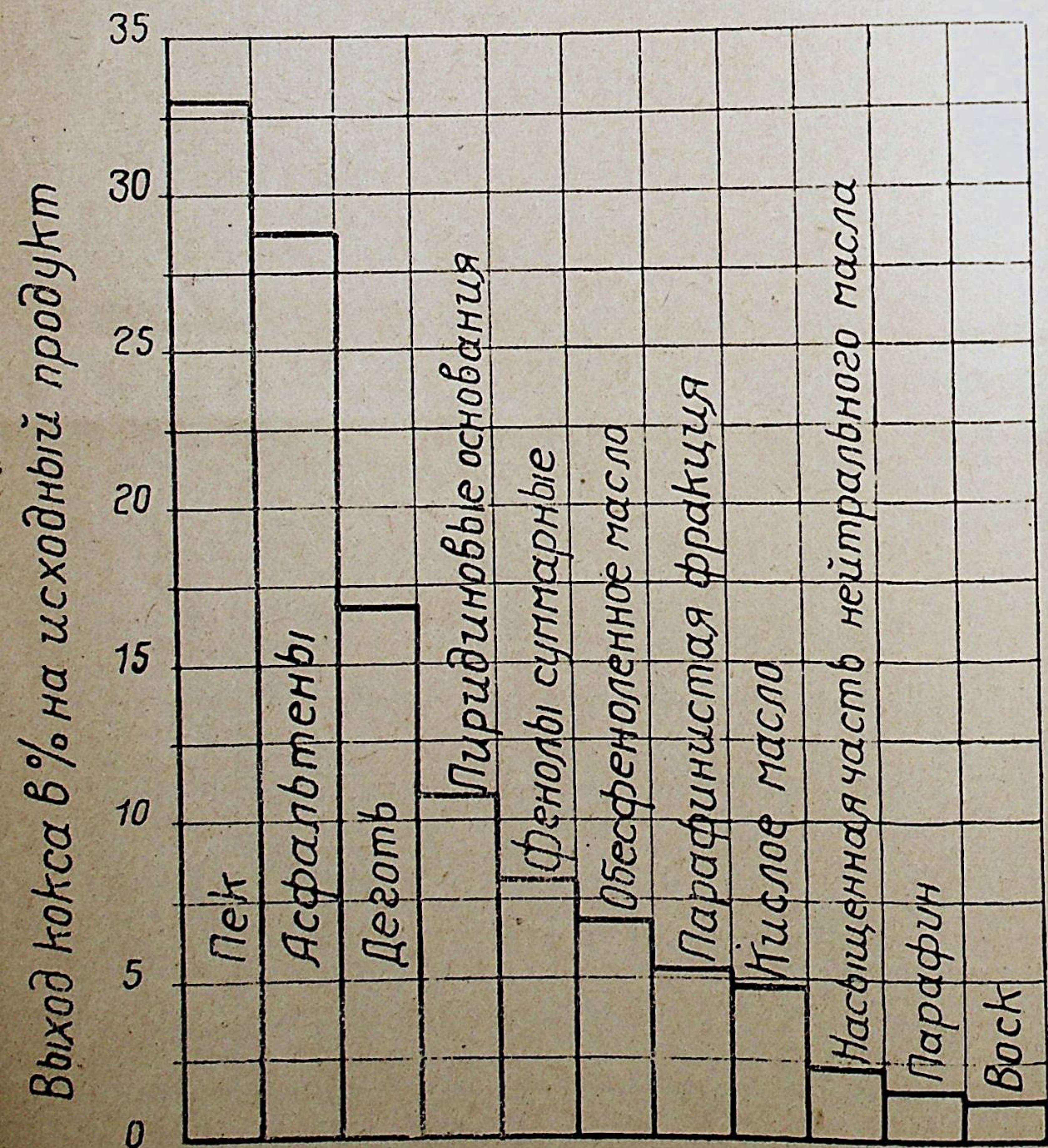


Диаграмма № 5

СРАВНЕНИЕ

ВЫХОДА КОКСА ИЗ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ
ДЕГТЯ, ПРИ 685°C



На основе проведенных опытов было установлено:
1. Оптимальные условия распада в отношении образования высококалорийного газа из дегтя и нефтяного сырья различались весьма незначительно.

2. Из компонентов торфяного дегтя — насыщенная углеводородная часть, воска и высокомолекулярные парафины распадались наиболее сходственно с исследованными нефтяными продуктами.

3. Уменьшение выхода непредельных соединений в газе из дегтя, по сравнению с нефтепродуктами, было почти пропорциональным содержанию в нем углеводородной части.

4. В целом при пиролизе нефтепродуктов получалось в 1,5—1,6 раза больше газа, чем из дегтя.

5. Коксообразование при распаде дегтя было в 2—8 раз большим, чем у нефтепродуктов, что является следствием его состава и, в первую очередь, присутствия высокомолекулярных продуктов уплотнения — карбоидов и смол.

ВЫВОДЫ

В результате проведенной работы:

1. Изучена закономерность распада составных частей дегтя и дегтя в целом при 500—900°C.

Установлено, что пиролиз дегтя протекает гораздо сложнее, чем нефтепродуктов, и определяется, в первую очередь, соотношением и составами углеводородных и кислородосодержащих соединений, входящих в его состав.

2. Установлено, что все исследованные компоненты дегтя при 685°C подвергаются вполне заметному распаду и являются источниками образования газа.

3. Выявлены приближенные количественные показатели, характеризующие удельное значение основных частей дегтя в образовании высококалорийного газа.

4. Показано, что углеводородная часть дегтя при распаде оказывает наибольшее влияние на выход непредельных соединений и водорода в газе.

При распаде этой части получают и наибольшие выходы газа в целом.

Присутствие кислородосодержащих продуктов в дегте в большей мере сказывается при распаде на коксообразовании.

Доля газов, образующихся за счет распада этих соединений, весьма невелика — около 10—12% от общего выхода из дегтя в целом.

5. Установлено, что распад торфяных восков протекает с значительным сходством с распадом парафинов.

6. Показано, что на коксообразование дегтя решающее значение оказывает присутствие в нем высокомолекулярных продуктов уплотнения — карбоидов и смол.

7. Установлено, что распад самого дегтя наиболее благоприятно протекал при 685°C и времени нагрева сырья в течение 7 секунд.

Наибольший выход непредельных соединений в газе был при 660°C и времени нагрева 11 секунд.

72460.

8. Показано, что из дегтя в оптимальных условиях может быть получено:

газа около 35—40%, считая на деготь жидких продуктов 45—50%, считая на деготь. Коксообразование при этом колебалось в пределах 10,0—12,5%. Объемный выход газа был 300—375 м³/тонну.

9. Установлено что состав получавшихся в оптимальных условиях газообразных продуктов распада из дегтя, колебался в следующих пределах:

| | |
|-------------------------|-------------|
| непредельных соединений | 26,0—33,0 % |
| насыщенных соединений | 26,5—33,5 % |
| оксида углерода | 13,0—14,0 % |
| двуоксида углерода | 4,0— 5,0 % |
| водорода | 18,0—19,0 % |
| азота | 3,0—3,70 % |

10. Соотношение между компонентами непредельной части газа колебалось:

| | |
|----------|---------------|
| этилен | 47,0 —78,50 % |
| пропилен | 15,80—38,8 % |
| бутилен | 5,70—14,3 % |

11. Установлено, что весовой выход непредельных соединений из дегтя достигал в оптимальных условиях — 16,0% и разбивался следующим образом:

| | |
|-----------|--------|
| этилена | 6,60 % |
| пропилена | 6,60 % |
| бутилена | 2,80 % |

12. Было показано, что теплотворная способность газа из дегтя в оптимальных условиях распада колебалась в пределах 9600—11000 ккал/м³.

В газ при этом переходило от 44 до 47% потенциального тепла дегтя.

13. Выявлена положительная роль водяного пара в процессе распада дегтя. Ввод в зону распада около 30—35% пара позволяет снизить на 23—35% коксообразование, поднять на 30% выход непредельных соединений и увеличить до 58% переход потенциального тепла дегтя в газ.

14. Установлена нецелесообразность повторного и ступенчатого пиролиза для дегтя.

Таким образом, проведенное исследование позволило выявить закономерности распада дегтя и его составных частей, а также установить роль отдельных компонентов в образовании высококалорийного газа.

В целом работа показала, что торфяной деготь может служить источником получения значительных количеств высококалорийного газа.