

Тема 8. Механизм термического разложения керогена

В данной теме рассматривается механизм термического разложения керогена.

1. Общие положения

Согласно [1] кероген кукурсита имеет алифатическую структуры и ее основным элементом является длинная прямая цепь с нечетным числом атомов углерода (фрагменты насыщенных и ненасыщенных жирных кислот от исходного макромолекулы органического вещества). Установлено также наличие поликарбонильных структур в виде циклов. Основными мостиками, соединяющих структурные единицы керогена в макромолекуле являются сложноэфирные и простые эфирные группы [2]. Характерные особенности керогена кукурсита определяют его поведение в процессе его термического разложения - относительно низкая термическая стабильность его макромолекулы, высокая реакционная способность первичных продуктов разложения и высокая вероятность их ароматизации [3]. Согласно последним исследованиям ЯМР [4], макромолекула керогена имеет отношение алифатических ароматических атомов углерода примерно 4-5. В данной модели эмпирическая формула керогена кукурсита



согласно которому элементного состава керогена должно быть, %: С - 76,9, Н - 9,7; О - 10,7, S - 1,9, N - 0,2, Cl - 0,5 и атомное отношение Н / С 1,515.

По сравнению с другими твердыми горючими ископаемыми органическое вещество горючих сланцев отличается повышенным содержанием водорода и тем самым, лучшей способностью переходить в жидкие и газообразные продукты при термическом разложении: выход летучих 50-95%; смолы 15-75%.

С увеличением содержания в керогене углерода, возрастает и содержание водорода, а соотношение С/Н составляет 7,5 - 9,5.

По этому показателю горючие сланцы близки к нефти: нефть 6,0-7,5; торф – 9,0-11,0; бурые угли – 11,0-15,0; каменные угли – 13,0-20,0. Содержание кислорода в керогене может колебаться от 5 до 30%.

Азот является постоянным компонентом керогена и составляет 0,5-5,0%. Содержание серы колеблется в пределах от долей процента до 8,0-11,0%. На долю минеральной составляющей горючих сланцев приходится, как правило, его большая часть. Основным объемом составляют известковые, глинистые и кремнистые минералы.

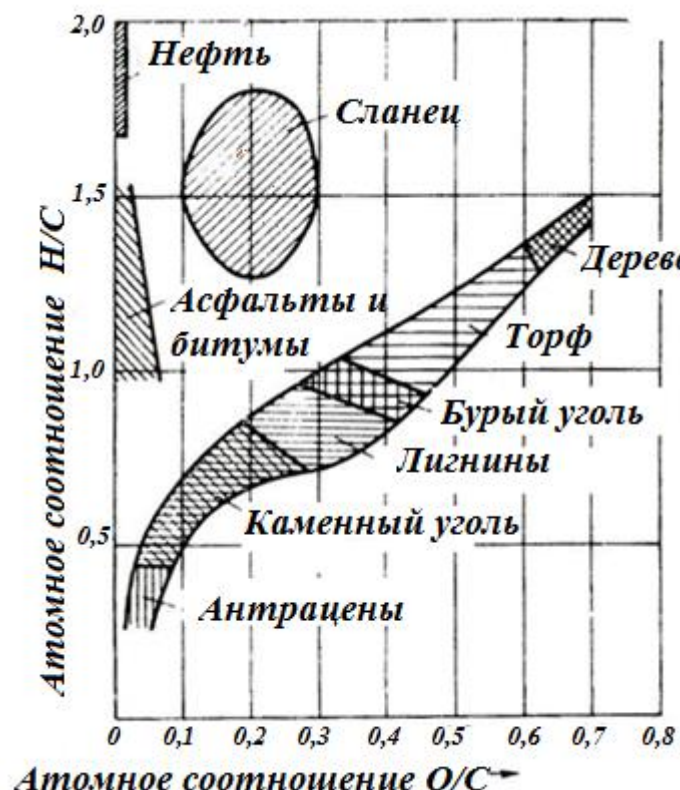


Рис.1

Горючие сланцы, богатые органикой осадочные породы принадлежат к группе *сапропеля*. Они не имеют определенного геологического определения, ни конкретных химических формул. Горючий сланец содержит более низкий процент органического вещества, чем уголь. В сланце отношение органического вещества минеральных веществ находится примерно между 0.75:5 и 1.5:5. В то же время, органического вещества в сланца имеет атомное соотношение водорода и углерода (H/C) примерно от 1,2 до 1,8 раза ниже, чем для нефти и около 1,5 до 3 раз выше, чем для углей.

Горючие сланцы большинства месторождений относятся к низкокалорийным топливам, выход смолы составляет менее 10%. «Горючий сланец - не сланцевая глина, и он не содержит нефть».

Термический крекинг и пиролиз углеводородов

Термическое разложение макромолекулы карбогена подчиняется основным закономерностям тепловой деструкции полимеров с принципиально сходными структурными признаками:

1. Совмещение во времени различных стадий распада макромолекулы карбогена и в результате одновременно формируются как «первичные летучие», так и вязко-пластинчатый термобитум и нелетучий остаток- предшественник кокса.

2. Активное развитие вторичных реакций термостабилизации, которые возможно связаны с циклизацией (ароматизацией) « обрывков» макромолекулы и поликонденсацией с участием обнажившихся активных функциональных групп.

Исходя из этого, конечный выход и состав летучих при термической переработке горючих сланцев в большей степени зависят от сравнительной скорости «первичных» актов деструкции и вторичных термо стабилизирующих реакций, как в целом процессе, так и на отдельных его стадиях. В свою очередь эти процессы определяются термодинамической характеристикой процесса – скоростью нагрева и конечным температурным уровнем нагрева.

Первичной стадией термического разложения является *деполимеризация* макромолекул керогена. При этом сланец переходит в пластическое состояние, образуя своеобразный продукт — *термобитум*. Продукты расщепления макромолекулы имеют разные размеры. «Мелкие осколки» (преимущественно CO, CO₂ и т.д.) покидают систему в виде газов и паров. Но в основной массе продукты первичного разложения керогена состоят из «крупных обломков» макромолекулы.

Температурный потенциал системы в условиях термобитуминизации недостаточен ни для дистилляции (испарения) продуктов разложения, ни для их дальнейшей деструкции. Образовавшиеся «крупные осколки» макромолекулы радикалы вступают во взаимодействие с другими радикалами, основным результатом которого является образование более крупных, относительно термостабильных молекул.

Таким образом, последующему разложению при повышении температуры подвергаются главным образом не первичные обломки макромолекулы керогена, а продукты их *термической стабилизации и уплотнения*.

Механизм дальнейших термических превращений.

Образование основных продуктов термодеструкции органической части : газа, воды, легкой и тяжелой смолы - происходит взаимосвязанно и одновременно, причем активную роль играют процессы не только деструкции, но и уплотнения молекул.

Образование *термобитума* и переход сланца в пластическое тестообразное состояние создаёт определённые технологические трудности при термической переработке сланца. При этом крупный кусок сланца (75-120 мм) никогда не удастся равномерно прогреть одновременно целиком до температур разложения.

При нагревании на поверхности куска образуется микрizona полукоксования толщиной всего несколько миллиметров. Зона разложения передвигается со скоростью 20—30 мм/ч (в зависимости от температурного потенциала и теплофизических свойств сланца) от периферии к центру куска. Таким образом, кусковой сланец в процессе разложения неоднороден по структуре и составу: часть его состоит из неразложенного сланца, часть — из твердого остатка перегонки, и только на небольшом участке куска протекают реакции распада.

Поэтому целиком в пластическое состояние способен переходить лишь мелкозернистый сланец (класс ниже 15—25 мм), что и затрудняет его переработку в агрегатах обычного типа.

Технологические факторы влияния на термическую переработку сланца

Важнейшими факторами, влияющими на выход и свойства продуктов перегонки сланца, являются температура, скорость и способ нагрева, а также условия эвакуации парогазовой смеси.

Термическое разложение сланца может осуществляться либо в изотермических либо в неизотермических условиях. В промышленных агрегатах имеют место оба варианта, причем изотермический и неизотермический нагрев подчиняются разным закономерностям.

В первом случае температура греющей среды остается постоянной во времени и от ее значения зависят результаты процесса. Максимальный выход смолы наблюдается при температуре внешней среды 500—600° С. Переработка при температурах выше и ниже этого значения приводит к понижению выхода жидких продуктов. Снижение выхода при высоких температурах сопровождается увеличением степени ее уплотнения и возрастанием выхода газа.

При неизотермическом нагреве сланца влияние, повышения конечной температуры менее значительно и выражается в образовании дополнительного количества летучих — в основном, газа — за счет разложения твердого остатка.

Скорость нагрева сама по себе в незначительной степени определяет результаты разложения сланца, особенно мелкозернистого. В тех случаях, когда повышение скорости нагрева сопровождается ускорением эвакуации продуктов разложения, наблюдается увеличение выхода летучих и, в частности, жидких продуктов.

Компоненты первичной паро-газовой смеси термолабильны и склонны к дальнейшим термическим превращениям — главным образом, в направлении уплотнения. Отсюда следует правило, не имеющее исключений: ***ускорение эвакуации парогазовой смеси из зоны высоких температур повышает выход смолы и снижает степень ее уплотненности***. Из этого правила вытекает ряд практически важных следствий. В частности, выход смолы повышается, если соблюдаются следующие условия.

1. Перегонка сланца в токе инертного газа (CO_2 , H_2O), ускоряет вывод паро-газовой смеси.
2. Отвод парогазовой смеси через «холодную» сторону слоя позволяет избежать вторичных термических превращений смолы.
3. Снижение размера куска сланца. Каждый кусок, имеющий крупность выше некоторой критической (—15 мм), в тепловом отношении представляет собой при нагреве отдельную противоточную систему. Тепловой поток движется от периферии к центру куска, продукты разложения диффундируют в обратном направлении. При этом паро-газовая смесь, образовавшаяся в более холодном ядре, неизбежно подвергается вторичному пиролизу в

периферийной части куска, имеющей более высокую температуру, что вызывает снижение выхода смолы и сопутствующие этому явления.

4. Снижение температурного потенциала при нагреве кускового сланца (т. е. разницы между температурой наружной поверхности центральной части куска).

В производственных условиях важно избегать преждевременной конденсации смолы на холодном сланце. В этом случае часто наблюдается образование смоляного тумана, отделение которого от паро-газовой смеси связано с известными трудностями.

Условия термического разложения керогена (температура, скорость нагрева, размер частицы и др.) определяют не только конечные результаты, но и механизм процесса деструкции.

Пиролиз керогена приводит к образованию гомологических рядов n -алканов и n -алкенов-1.

Их образование при пиролизе происходит при радикально-цепном распаде длинноцепочечных n -алкильных фрагментов керогена. Сопутствующее этому процессу диспропорционирование n -алкилрадикалов обуславливает равномерное распределение четных и нечетных гомологов соединений данных классов.

1. Схемы термического разложения керогена по К. Лутсу (1936) и А.Ф.Добрянскому (1947)

Кероген



Дезоксидация и термолиз $\Rightarrow$ CO_2 , CO , H_2O , H_2



Пиробитум



Крекинг $\Rightarrow$ CO_2 , CO , H_2O , H_2 , CH_4 , кокс



Смола



Пиролиз $\Rightarrow$ H_2 , CH_4 , C_nH_m , кокс



Лёгкие углеводороды

2. Схемы термического разложения керогена по А.Я.Аарна (1954)

Кероген



Разложение периферийных функциональных групп $\Rightarrow$ CO_2 , H_2S , CO , H_2O , H_2 ,
Разложение кислородных и сернистых связей макромолекулы.



Первичный битум



Низкокипящие фракции смолы $\leftarrow$ Разложение $\Rightarrow$ CO_2 , H_2S , CO , H_2O , H_2 , C_nH_m



Вторичный битум



Разложение кислородных связей

$\text{C-O-C} \Rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, H_2 , CO , CO_2 , кокс



Высококипящие фракции смолы

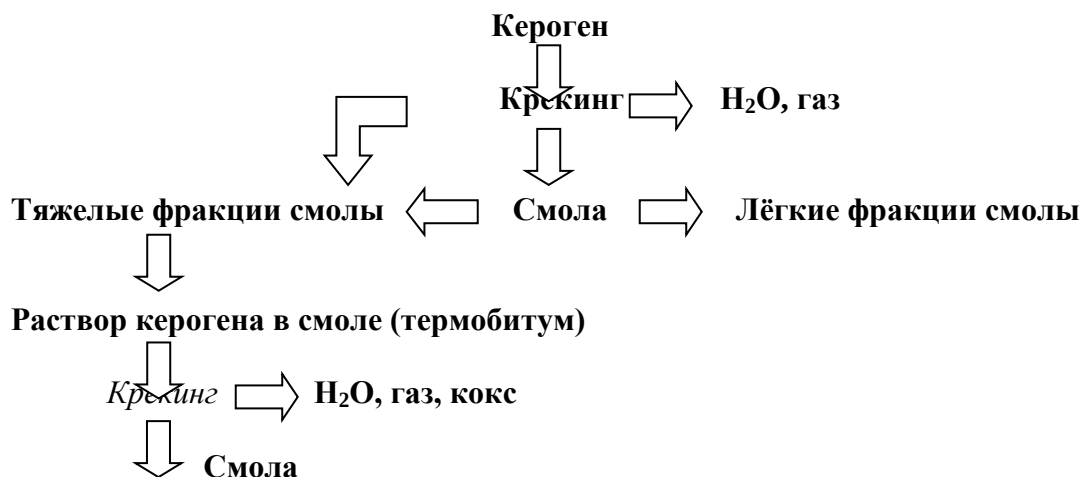


Крекинг углеродных связей $\Rightarrow$ CH_4 , H_2 , кокс

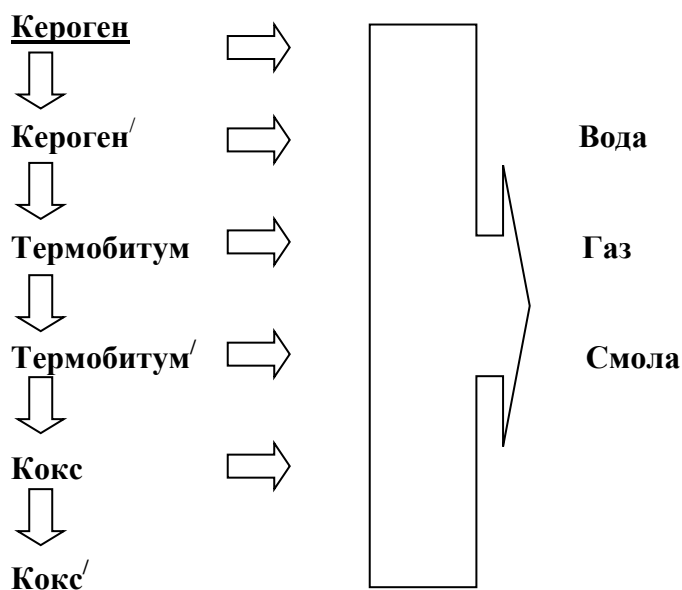


Низкокипящие фракции смолы

3. Схемы термического разложения керогена по А.Л.Митюрёву (1958).



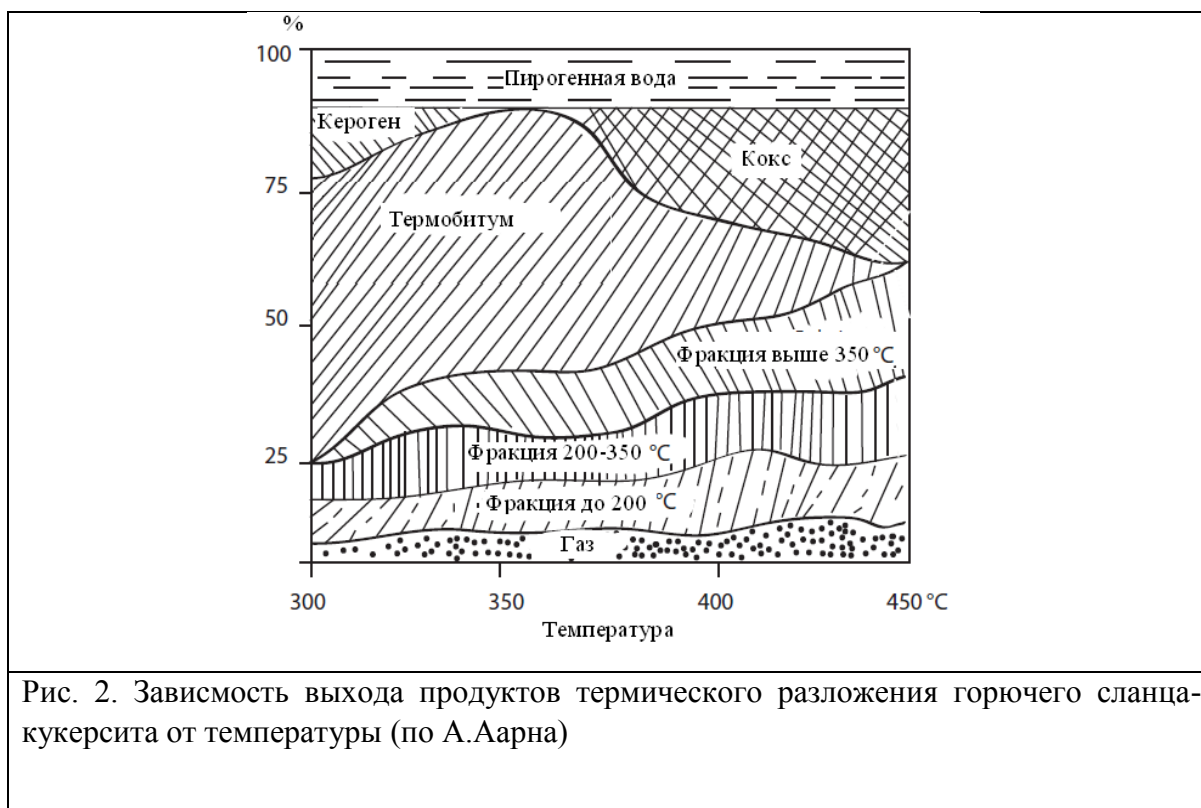
4. Схемы термического разложения керогена по А.Я. Аарна, Э.Т. Лиипмаа (1958).



Не весь кероген превращается в сланцевую смолу. Основной составной частью керогена является углерод (77-78%). Основным элементом, с которым углерод образует жидкие (или газообразные) соединения - углеводороды, является водород. Если в керогене было бы больше водорода, твердый остаток при термическом разложении не образовался бы, но водорода не хватает. Таким образом часть керогена неизбежно превращается в полукоксы, состоящий в основном из углерода.

Стадии термической деструкции керогена горючего сланца

Температура, °C	Процесс
100...105	Выделение механически связанной воды
170...180	Выделяются газы адсорбированные в сланце
270...290	Выделение пирогенетической воды, CO ₂ и SO ₂
325...350	Начало выделения смолы и углеводородных газов
325...390	Образование термобитума
420...450	Активная точка термического разложения
450...500	Полукоксования заканчивается, остаётся полукоксы
>500	Вторичные процессы пиролиза продуктов полукоксования



Можно заключить, что водород, которого в керогене содержится (9-10%), значительно меньше чем углерода, определяет выход смолы. Основная часть органического вещества переходит в жидкую фазу в области температур 325-450 °C, массовая доля ожиженного керогена в этом диапазоне составляет 67,1-81,7 %. Эта область разложения керогена наиболее интересна для процессов смолообразования, поскольку в этом температурном интервале происходит генерация основной доли жидких продуктов (так называемое «нефтяное» или «смоляное» окно).



Таблица 2. Баланс продуктов термического разложения сухого сланца.

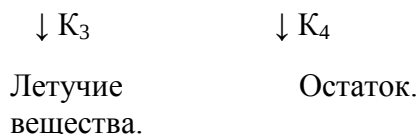
Продукты	В расчёте на сланец		В расчёте на кероген	
	кг/кг	%	кг/кг	%
Смола	0,214	21,4	0,67	67,0
Газ	0,032	3,2	0,10	10,0
Пирогенная вода	0,016	1,6	0,05	5,0
Твердый остаток	0,738	73,8	0,18	18,0
Итого	1,000	100,0	1,000	100,0

3.1 Кинетические закономерности термического разложения сланца-кукерсита

На основании длительных опытов по изотермическому (250- 450°C) разложению кукерсита и изучению "классических" условий полукоксования (до 475-520°C) разработана детальная схема процесса [5,6,7], по которой в начальной стадии разложения образуются низкокипящие фракции сланцевой смолы в связи с разрывом более слабых гетеросвязей по следующей схеме.



Кероген → термобитум → летучие вещества.



Где K₁, K₂, K₄ – являются константами скоростей протекания отдельных реакций.

Суммарная константа скорости реакции разложения керогена $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$. Энергия активации образования летучих веществ температур 275-350°C равной **62.1 ккал/мол.** В результате найдено уравнение, связывающее константу K с температурой реакции T и степенью разложения x.

$$\lg K = 21.36 - (62100/4.56 \cdot T) - 0.0189x \quad (1-1).$$

В работе [5] приводятся результаты исследования кинетики термического разложения сланца-кукерсита с целью определения кинетических параметров, характеризующих все стадии процесса.

Экспериментальные данные обрабатывались по формально- кинетическому уравнению:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \times (1-\alpha)^n \quad (1-2)$$

Где α - доля прореагировавшего вещества ; t – время ; A₀ – предэкспоненциальный множитель; T – температура ; E – энергия активации; n – порядок реакции.

Для расчётов температурных диапазонов (1) интегрировали . При $n \neq 1$ и $\alpha_{t=0} = 0$ получено

$$\alpha = 1 - \left[1 - (1-n) \frac{A_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT(\tau)}\right) d\tau \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (1-3) \quad \text{где}$$

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \text{Const}$$

Известно, что интеграл в выражении (1-3) не берётся в квадратурах, поэтому его обычно разлагают в ряд:

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT(\tau)}\right) d\tau = \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} i! \left(\frac{RT}{E}\right)^i = T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \left[\frac{RT}{E} - 2 \cdot \left(\frac{RT}{E}\right)^2 + 6 \cdot \left(\frac{RT}{E}\right)^3 - \dots \right]$$

Для реакций, к которым относится и термическое разложение сланца, $E \gg RT$, и ряд (1-3) является быстроходящимся (мажорируется рядом факториального типа) и, следовательно,

для практических расчётов можно ограничиться только двумя членами. При $n \neq 1$ было использовано выражение

$$\alpha = 1 - \left\{ 1 - (1-n) \cdot \frac{A_0}{\beta} \left[\frac{RT}{E} - 2 \cdot \left(\frac{RT}{E} \right)^2 \right] \right\}^{\frac{1}{1-n}} \quad (1-4)$$

При $n=1$ интегрирование уравнения (1-2) при условии $\alpha_{t=0}=0$ и с учётом ряда (1-4) приводит к уравнению.

$$\alpha = 1 - \exp \left\{ - \frac{A_0}{\beta} \cdot T \cdot \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \cdot \left[\frac{RT}{E} - 2 \cdot \left(\frac{RT}{E} \right)^2 \right] \right\} \quad (1-5)$$

Это уравнение было использовано при определении кинетических констант.

В работе [22] основное внимание было уделено смоловыделению, смоловыделению с учётом выхода газов и суммарному разложению карбонатов. Отмечено, что среднестатистические кривые сходны для различных пластов, что можно объяснить единой природой и почти постоянным составом органического вещества сланца. Это позволило сделать предположение о едином механизме реакций, вызывающем выход каждого газа при термолизе сланца, и предложить для описания кинетики выхода каждого газа единые кинетические константы. В работе [25] предлагается разбить термолиз сланца на следующие этапы.

1. Чистое смоловыделение, $T = 588-620$ К

$$E = (134 \pm 2) \text{ кДж/моль}, A_0 = (10,5 \pm 0,6) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$$

$$n = 1,0 \pm 0,1. \quad (1-6)$$

2. Смоловыделение с выходом газов, $T = 620-793$ К:

Для чистого смоловыделения – константы

Для C_nH_m

$$E = (168 \pm 0,9) \text{ кДж/моль}, A_0 = (2,4 \pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ с}^{-1},$$

$$n = 0,61 \pm 0,08. \quad (1-7)$$

Для CH_4 :

$$E = (152 \pm 0,7) \text{ кДж/моль}, A_0 = (1,39 \pm 0,09) \cdot 10^8 \text{ с}^{-1},$$

$$n = 0,61 \pm 0,08. \quad (1-8)$$

Для H_2 :

$$E=(97 \pm 0,9) \text{ кДж/моль}, A_0 = (1,80 \pm 0,09) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1},$$

$$n = 0.61 \pm 0,08.$$

Суммарные константы процесс:

$$E=(178 \pm 3) \text{ кДж/моль}, A_0 = (3 \pm 0,4) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$$

$$n = 1,0 \pm 0,1. \quad (1-9)$$

3. Выход отдельных газов, $T = 793 - 973 \text{ K}$:

для C_nH_m – константы (1-7);

для CH_4 – константы (1-8);

для H_2 – константы (1-9);

$$\text{для CO} - E=(131,0 \pm 0,8) \text{ кДж/моль}, A_0 = (7,07 \pm 0,08) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1},$$

$$n = 0.46 \pm 0,06. \quad (1-10)$$

4. Разложение карбонатов с учётом выхода CO, $T = 973 - 1113 \text{ K}$:

для CO – константы (1-10);

для карбонатов – суммарные константы процесс:

$$E=(191,5 \pm 0,9) \text{ кДж/моль}, A_0 = (20 \pm 0,3) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$$

$$n = 0,75 \pm 0,06 \quad (1-11).$$

Таким образом, полученные кинетические параметры могут быть использованы для достаточно достоверного общего описания термического разложения эстонского сланца-кукерсита, независимо от месторождения.

Вопросы для самоповторения

1. Охарактеризуйте понятие «кероген»
2. Классификация керогенов. К какому классу относят эстонские кукерситы?
3. Что показывает соотношение C/H в керогене. Сопоставьте этот показатель с таким же показателем в других топливах-нефте, каменном угле.
4. Дайте схемы термодеструкции керогена

5. Температурные интервалы термодеструкции керогена
6. Баланс продуктов деструкции горючих сланцев-кукерситов
7. Модель кинетики разложения керогена, кинетические константы и методы их определения.

Литература.

1. Ruth Kuldvee. Computerized Sampling in Ion Chromatography and in Capillary Electrophoresis. 1999.
2. Külliki Varvas. Enzymatic Oxidation of Arachidonic Acid in the Coral *Gersemia fruticosa*. 1999.
3. Marina Kudrjašova. Application of Factor Analysis to Thermochromatography and Promotion Studies. 2000.
4. Viia Lepane. Characterization of Aquatic Humic Substances by Size Exclusion Chromatography and Capillary Electrophoresis. 2001.
5. Дериватографические исследования процесса термического разложения горючих сланцев/Х.А.Кундель,Р.Э.Иоонас,В.М.Ефимов,Л.А.Биттер // Химия твёрд.топлива. - 1981.-№1.-с.65-71.
6. Гребенщикова Г.В.,Рогайлин М.И.Методы определения кинетических параметров процесса деструкции твёрдых горючих ископаемых // Химия твёрд.топлива.-1982.-№1.-с.86-90.
7. Захаров В.Ю.,Рундыгин Ю.А.,Шучкин И.А.Кинетика термического разложения горючих сланцев // Горючие сланцы.-1988.-Т.5,№1.-с.74-79.
8. Heide K.Dynamische thermische Analysen Methoden.-Leipzig,1982.-312 s.
9. Аарна А.Я.,Липпмаа Э.Т.Термическое разложение сланца-кукерсита // Тр.Таллинн.политех.ин-та.-1958.-№97.-с.3-27.