

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Е. В. РАКОВСКИЙ и Г. Н. МАКАРОВ

**К ВОПРОСУ ОБРАЗОВАНИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ  
В ПРОЦЕССЕ КОКСОВАНИЯ УГЛЕЙ**

*(Представлено академиком Н. П. Чижевским 15 V 1948)*

Исследования процессов термической переработки углей установили, что каменноугольная смола является вторичным продуктом; она получается пиролизом первичной смолы, выделяющейся при нагревании угольной шихты до 500—550°С; затем эта первичная смола, нагретая в печи до 700—800°, ароматизируется и переходит в типичную каменноугольную смолу.

Только единичные авторы (например Фукс и др.) принимают, что образование ароматизированных смол является этапом разложения, следующим за полукоксованием — процессом распада вещества угля.

Далее, ряд исследователей считает, что процессы перехода первичной смолы в высокотемпературную аналогичны процессам пиролиза нефтяных дистиллатов, осуществляемых на нефтегазовых заводах, и поэтому принимают во внимание только максимальную температуру процесса и время пребывания летучих в зоне этих температур, причем всегда отмечалось, что наличие некоторого количества кокса необходимо для полного пиролиза.

Проведение пиролиза первичных смол не давало удовлетворительных результатов, так как при этом получались небольшие выходы легкокипящих жидких продуктов, а большое коксообразование делало весь процесс совершенно нерентабельным. Эти исследования установили, что при пиролизе первичных смол выход жидких продуктов, выкипающих до 180°, не превышает 6—10% на первичную смолу, в то время как при коксовании углей выход этой фракции достигает 15—17% в пересчете на первоначальную смолу (1—3).

Удовлетворительного объяснения различия процессов пиролиза первичной смолы, протекающих в камере коксовой печи и на обычных пиролизных установках, дано не было, так как при рассмотрении этих процессов принималось во внимание только время пребывания в печи летучих и максимальная температура процесса. Совершенно без рассмотрения оставлялась роль контакта паров смолы с коксом и взаимодействия их с газами полукоксования.

При коксовании углей в коксовой печи летучие продукты полукоксования движутся к ядру загрузки и затем, поднимаясь вверх, подвергаются пиролизу в шапке коксового пирога и в подсводовом пространстве. Таким образом, пиролиз первичной смолы происходит в атмосфере газа и при наличии контактного действия кокса.

С целью выяснения влияния газов на процесс перехода первичных смол в высокотемпературную и установления основных физико-химических факторов этого процесса был изучен процесс пиролиза первичных смол в токе газов на укрупненной лабораторной установке

таким образом, чтобы все время до выхода в конденсационную аппаратуру пары первичной смолы находились в соприкосновении с газами и коксом.

Возможные влияния газа на процесс пиролиза могут заключаться в следующем:

1. Подача постороннего газа изменяет при прочих равных условиях время пребывания летучих продуктов в зоне высоких температур.

2. Газ изменяет концентрацию исходного сырья и продуктов пиролиза.

3. Газ, если он не нейтрален, может оказывать химическое действие на процесс пиролиза.

Первые два положения характеризуют изменение физических условий проведения процесса и могут быть исследованы при изучении пиролиза в токе инертного газа.

Химическое действие газов в процессе может быть определено проведением пиролиза в токе углеводородных газов.

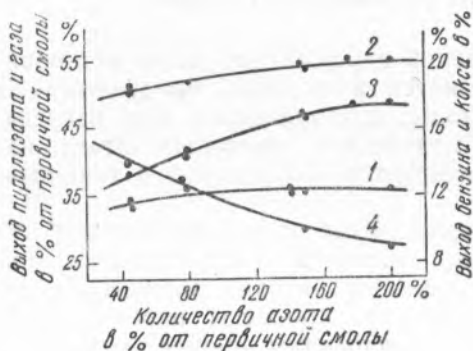


Рис. 1. Выход продуктов пиролиза в зависимости от количества азота (температура опытов 720° С). 1 — пиролизат, 2 — газ, 3 — бензин, 4 — кокс + потери

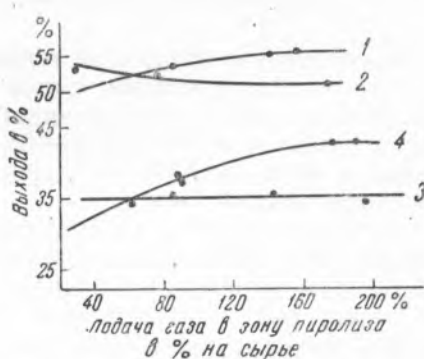


Рис. 2. Выход пиролизата и газа при пиролизе в токе азота и обратного газа. 1 — газ (в токе азота), 2 — газ (с рециркуляцией газа), 3 — пиролизат (в токе азота), 4 — пиролизат (с рециркуляцией газа)

Пиролиз в токе азота, проведенный в интервале температур 680—720°, показал следующее (рис. 1):

а) Увеличение количества подаваемого в реактор азота приводит к некоторому увеличению выхода газа и уменьшению коксообразования. Выход конденсируемого пиролизата не изменяется, но изменяется фракционный состав его.

б) При разбавлении азотом растет содержание непредельных в газе и в жидких продуктах пиролиза.

в) Наблюдаемые закономерности объясняются подавлением реакции конденсации и полимеризации непредельных осколков разложения смолы до карбоидов и кокса, т. е. процесс уплотнения останавливается на своих первых стадиях.

Более сильно сказывается влияние углеводородных газов. Здесь на первом этапе опять протекает реакция неглубокой конденсации продуктов расщепления. Так, увеличение ввода обратного газа с 29 до 170 вес. % к исходной смоле повышает выход пиролизата на 36% и бензина на 63%. Такое повышение выхода конденсирующихся продуктов сопровождается подавлением коксообразования, которое уменьшается на 57%.

Сравнение результатов пиролиза в токе азота и углеводородных газов показывает, что в случае пиролиза в токе углеводородных газов последние вступают в реакции, протекающие при пиролизе (рис. 2).

При подаче одного и того же количества обратного газа и азота при соблюдении всех прочих равных условий выход пиролизата на 23% и выход бензина на 32% больше в случае применения углеродородных газов, нежели азота. Выход газа и кокса в первом случае меньше, соответственно, на 10 и 29%.

Выводы. Таким образом, влияние газов на процесс пиролиза первичных смол несомненно, и исследования установили, что процесс образования летучих продуктов коксования не ограничивается лишь влиянием времени пребывания в печах летучих и температуры процесса; не меньшую роль в процессах образования каменноугольной смолы играют реакции, в которых принимают участие газы, в атмосфере которых протекает процесс.

Все приведенное устанавливает, что в процессе коксования реакции пирогенетического синтеза играют отнюдь не второстепенную роль. Они главным образом и определяют химическую природу конечных продуктов процесса.

Поступило  
30 IV 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Д. Петров, А. В. Лозовой и Е. А. Пожилецова, Хим. тверд. топлива, 5—6, 389 (1932). <sup>2</sup> А. Добрянский и М. Белопольский, там же, 8, 892 (1936). <sup>3</sup> М. Тиличев, К. Курындин и К. Селеджиев, там же, 1, 46 (1937).