

<https://doi.org/10.3176/oil.1991.1.02>

UDC 553.983.002.61 : 543.82

A. SUMBERG, K. UROV

THE EFFECT OF QUARTZ ON THE YIELD AND COMPOSITION OF KUKERSITE SEMICOKING PRODUCTS

A. СУМБЕРГ, К. УРОВ

ВЛИЯНИЕ КВАРЦА НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ КУКЕРСИТА

The present work is part of the research into oil shale, carried out at the Institute of Chemistry, Estonian Academy of Sciences, with a view to establishing the effect of oil shale mineral compounds on the thermal decomposition of its organic matter (OM) [1—6]. In this work the authors have studied the effect of quartz on kukersite semicoking using model mixtures. If the mineral components, such as clayey [1, 4] and carbonate rocks [2, 3], pyrite [5, 6] are characterized by certain catalytic and/or chemical activity, then experiments with quartz as inert material were aimed at determining the "background effect" of mineral additive (passive sorption on its surface, dilution effect, change of heat transmission conditions, etc.).

Table 1. Characteristics of initial model mixtures and the yield of semicoking products, %

Таблица 1. Характеристика исходных модельных смесей и выход из них продуктов полукоксования, %

Indices	Sample							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Analytical moisture W^a	0.1	0.2	0.6	0.9	1.0	1.4	1.6	1.7
Ash A^d	95.8	90.1	75.8	60.8	50.2	36.2	20.5	9.3
Organic matter (100 — A^d)	4.2	9.9	24.2	39.2	49.8	63.8	79.5	90.7
Yield of semicoking products on dry mixture:								
Oil	2.5	5.1	13.2	21.2	27.1	34.2	45.6	50.1
Pyrogenetic water	0.4	0.6	1.4	2.9	3.4	4.4	4.9	6.2
Semicoke	96.1	92.5	81.4	67.6	58.6	47.8	33.4	22.4
Gas (by difference)	1.0	1.8	4.0	8.3	10.9	13.6	16.1	21.3

Table 2. Characteristics of semicoking oils

Таблица 2. Характеристика смол полукоксования

Indices	Sample							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Density ρ_{20}^4	1.000	1.004	0.984	0.973	1.000	0.944	0.943	0.966
Chemical group composition, %:								
Hydrocarbons:								
Nonaromatic	13.9	13.5	15.5	17.0	13.6	15.7	15.1	15.6
Aromatic	26.1	28.5	28.6	25.7	26.7	27.6	27.6	26.8
Heteroaromatic compounds:								
Neutral	43.0	44.1	40.8	42.5	45.7	41.0	41.3	42.0
Acid	17.0	13.9	15.1	14.8	14.0	15.7	16.0	15.6

Table 3. Characteristics of some group compounds comprised in semicoking oils
 Таблица 3. Характеристика некоторых содержащихся в смолах полукоксования групп соединений

Indices	Sample							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Carbon preference index of <i>n</i> -alkanes	1.30	1.23	1.25	1.32	1.36	1.34	1.29	1.33
Concentration ratios:								
(<i>n</i> -alkanes C ₁₀ —C ₁₇):								
: (<i>n</i> -alkanes C ₁₈ —C ₂₂)	10.61	9.46	13.38	12.52	10.41	16.13	10.54	11.13
(<i>n</i> -1-alkenes C ₁₀ —C ₂₂):								
: (<i>n</i> -alkanes C ₁₀ —C ₂₂)	0.60	0.55	0.64	0.55	0.53	0.67	0.61	0.51
(<i>n</i> -1-alkanones C ₆ —C ₁₀):								
: (<i>n</i> -1-alkanones C ₁₁ —C ₁₇)	0.92	0.71	1.03	1.19	1.22	1.31	0.83	1.31
2-Methylnaphthalene:								
: phenanthrene	3.48	1.88	2.18	3.13	3.00	2.93	2.62	2.58
<i>o</i> -Cresol : <i>n</i> -heptyl-resorcinol	1.53	1.11	1.31	1.31	1.66	1.30	1.62	1.38

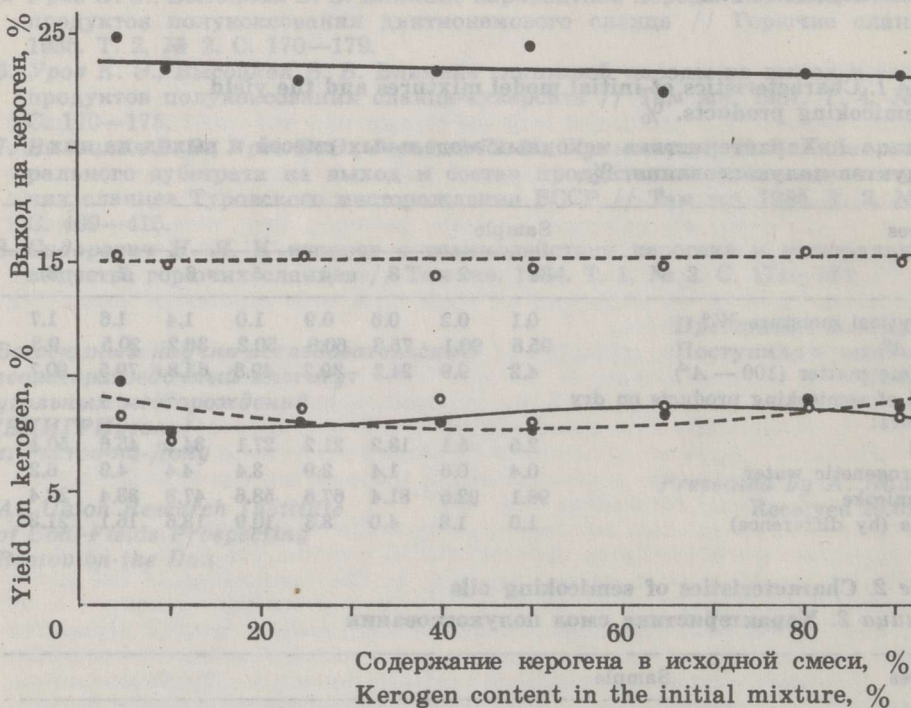


Fig. 1. Dependence of the semicoking products yield, kerogen basis, on its concentration in the initial mixture: 1 — oil; 2 — gas; 3 — semicoke; 4 — pyrogenetic water

Рис. 1. Зависимость выхода продуктов полукоксования в расчете на кероген от его содержания в исходной смеси для полукоксования: 1 — смола; 2 — газ; 3 — полукокк; 4 — вода разложения

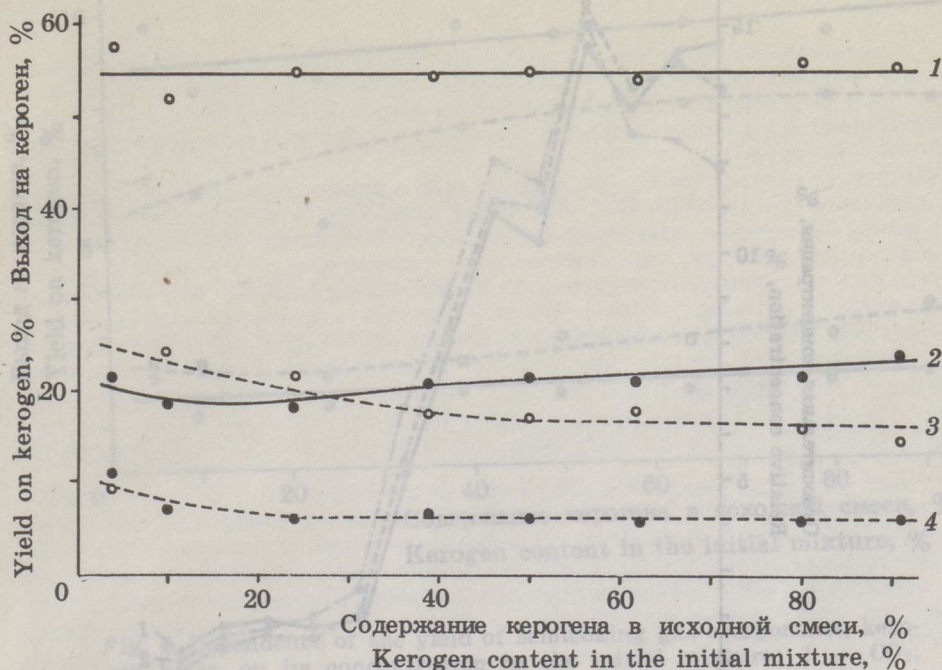


Fig. 2. Dependence of the yield of semicoking oil group components, kerogen basis, on its concentration in the initial mixture: 1 — neutral heteroatomic compounds; 2 — aromatic hydrocarbons; 3 — phenols; 4 — nonaromatic hydrocarbons

Рис. 2. Зависимость выхода групповых компонентов смолы полукоксования на кероген от его содержания в исходной смеси для полукоксования: 1 — нейтральные гетероатомные соединения; 2 — ароматические углеводороды; 3 — фенолы; 4 — неароматические углеводороды

In experiments, kukersite flotation concentrate (%: W^a 1.7; A^d 9.3; $(CO_2)_M^d$ 0.2) and a 0.09—0.13 mm quartz sand fraction previously treated with 10% HCl solution, washed with distilled water until elimination of chloride ions and heated at 500°C to constant weight were used. The OM content of the model mixture ranged from 4.2 to 90.7% (Table 1). Semicoking was performed in an aluminium retort by electric heating; the heating regime was chosen according to Fisher Assay. Oils obtained were dephenolized by treatment with 10% aqueous NaOH and separated into chemical group compounds on silica gel by thin-layer chromatography. The thin-layer oil fractions were subject to gas chromatographic analysis.

As shown in Fig. 1, quartz, unlike the previously studied oil shale mineral components [1—6], does not practically affect the semicoking products yield on kerogen basis. However, in case of mixtures with a very low OM content, the yield of semicoke and pyrogenetic water on kerogen tends to increase. This is due to the secondary processes related with the cracking of oil adsorbed on the surface of the solid residue.

The related changes in the oils composition (Table 2) and group components yield (Fig. 2) are also insignificant. In any case, no correlation between the concentration of kerogen in the initial mixture for semicoking and the group composition of oil has been established so far.

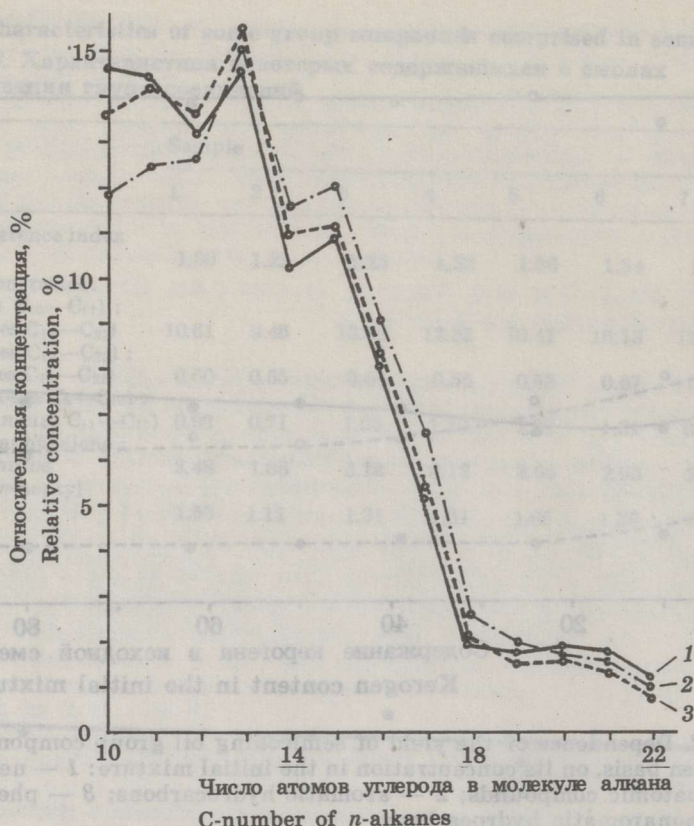


Fig. 3. Distribution of *n*-alkanes of semicoking oil according to the chain length at different kerogen concentrations in the initial mixture (1 — 4.2 %, 2 — 39.2 %, 3 — 90.7 %)

Рис. 3. Распределение *n*-алканов смол полукоксования по длине цепи при различном содержании керогена в исходной смеси (1 — 4,2 %, 2 — 39,2 %, 3 — 90,7 %)

The same applies to the individual composition of oil, for the characterization of which, for example, the distribution of *n*-alkanes according to the chain length (Fig. 3) and the carbon preference index have been determined and concentration ratios calculated (Table 3).

The concentration of kerogen in the initial mixture affects neither the composition of semicoking gas (Table 4) nor the yield of its individual components on kerogen (Fig. 4). However, it is of interest that in the hydrocarbon part of gas, the saturation level and the methane to heavier hydrocarbon ratio increases with diluting the initial mixture with quartz (Table 4). Hence, an increase in the concentration of mineral components in the model mixture for semicoking leads to intensification of secondary destruction processes.

The data obtained suggest that the effect of quartz on the yield and composition of kukersite semicoking products is negligible. This is indicative of the leading role of sorption and catalytic mechanisms of oil shale mineral components affecting the thermal destruction of its OM. The other factors (change of heat transmission conditions, degree of dilution of a vapour-gas mixture, etc.) are evidently not so important.

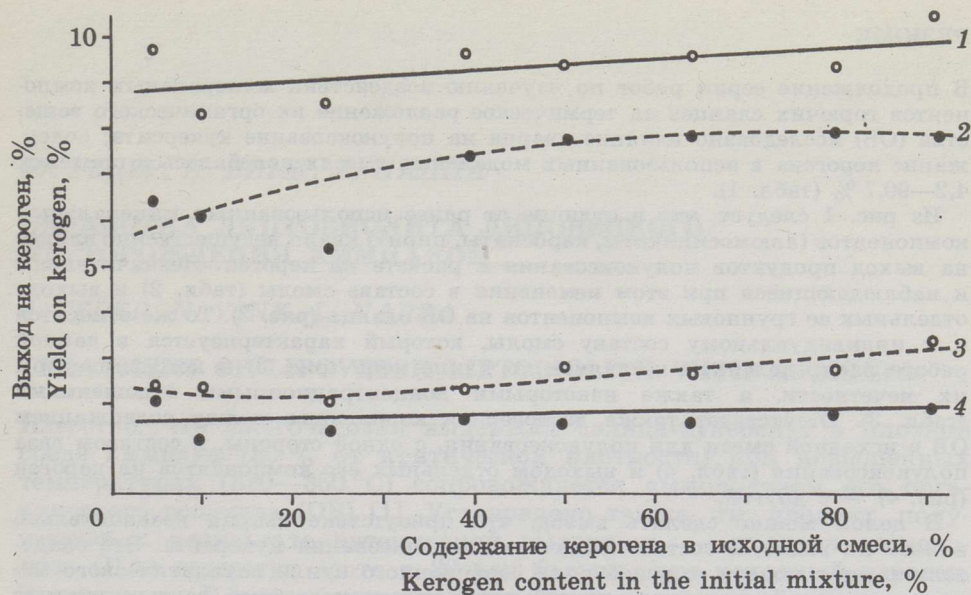


Fig. 4. Dependence of the yield of semicoking gas components, kerogen basis, on its concentration in the initial mixture: 1 — CO₂; 2 — hydrocarbons; 3 — H₂S; 4 — CO

Рис. 4. Зависимость выхода некоторых компонентов газа полукоксования в расчете на кероген от его содержания в исходной смеси: 1 — CO₂; 2 — углеводороды; 3 — H₂S; 4 — CO

Table 4. Composition of semicoking gas

Таблица 4. Состав газообразных продуктов полукоксования

Indices	Sample							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration, % by volume (calculated on air free gas):								
CO ₂	34.9	34.5	39.1	36.5	33.9	35.7	33.6	35.3
CO	13.8	8.7	10.7	10.6	9.4	9.3	10.3	10.3
H ₂	1.4	1.9	1.3	1.9	1.5	1.8	2.6	1.6
H ₂ S	11.9	13.0	11.7	10.0	14.5	11.9	11.8	15.1
CH ₄	19.2	20.1	16.2	16.5	14.4	14.4	15.7	14.0
C ₂ H ₆	7.9	9.0	10.2	10.5	10.0	10.3	9.6	9.1
C ₂ H ₄	2.0	1.9	2.4	2.2	2.6	2.1	2.3	2.2
C ₃ H ₈	2.9	4.2	3.0	2.4	5.2	5.1	4.8	4.5
C ₃ H ₆	3.3	3.9	2.8	5.3	4.8	5.3	5.1	4.8
C ₄ H ₁₀	1.5	1.8	1.5	2.3	2.1	2.3	2.4	1.8
C ₄ H ₈	1.2	1.0	1.1	1.8	1.6	1.8	1.8	1.3
Concentration ratios (by volume):								
saturated hydrocarbons :								
: unsaturated hydro-								
carbons								
	4.85	5.16	4.90	3.41	3.52	3.49	3.53	3.54
methane : hydro-								
carbons C ₂ —C ₄								
	1.02	0.92	0.77	0.67	0.55	0.54	0.60	0.59

РЕЗЮМЕ

В продолжение серии работ по изучению воздействия минеральных компонентов горючих сланцев на термическое разложение их органического вещества (ОВ) исследовано влияние кварца на полукоксование кукерсита; содержание керогена в использованных модельных смесях колебалось в пределах 4,2—90,7 % (табл. 1).

Из рис. 1 следует, что в отличие от ранее использованных минеральных компонентов (алюмосиликаты, карбонаты, пирит) кварц несущественно влияет на выход продуктов полукоксования в расчете на кероген. Незначительны и наблюдающиеся при этом изменения в составе смолы (табл. 2) и выходе отдельных ее групповых компонентов на ОВ сланца (рис. 2). То же относится и к индивидуальному составу смолы, который характеризуется в данной работе распределением *n*-алканов по длине цепи (рис. 3) и коэффициентом их нечетности, а также некоторыми концентрационными отношениями (табл. 3). Отсутствует также достоверная корреляция между содержанием ОВ в исходной смеси для полукоксования, с одной стороны, и составом газа полукоксования (табл. 4) и выходом отдельных его компонентов на кероген (рис. 4) — с другой.

В целом можно сделать вывод, что присутствие кварца незначительно влияет на выход и состав продуктов полукоксования кукерсита. Это свидетельствует в пользу ведущей роли сорбционного и/или каталитического механизма воздействия минеральной части горючих сланцев на термическую деструкцию их ОВ; другие возможные факторы (изменение условий теплопередачи, степень разбавления парогазовой смеси и т. п.), очевидно, имеют подчиненное значение.

REFERENCES

1. *Высоцкая В., Уров К.* Влияние минеральной части диктионемового сланца на выход и состав продуктов его термического разложения // Изв. АН ЭССР. Хим. 1983. Т. 32, № 4. С. 246—251.
2. *Уров К. Э., Высоцкая В. В.* Влияние карбонатной породы на выход и состав продуктов полукоксования диктионемового сланца // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 2. С. 170—180.
3. *Высоцкая В. В., Уров К. Э.* Влияние карбонатов на выход и состав продуктов полукоксования кукерсита на примере модельных смесей // Там же. 1986. Т. 3, № 3. С. 313—318.
4. *Уров К. Э., Высоцкая В. В.* Влияние глинистой породы на выход и состав продуктов полукоксования сланца-кукерсита // Там же. 1987. Т. 4, № 2. С. 170—175.
5. *Высоцкая В., Уров К.* Влияние пирита на выход и состав продуктов полукоксования горючих сланцев. 1. Диктионемовый сланец ЭССР // Изв. АН ЭССР. Хим. 1988. Т. 37, № 4. С. 241—247.
6. *Высоцкая В., Уров К.* Влияние пирита на выход и состав продуктов полукоксования горючих сланцев. 2. Сланец-кукерсит // Там же. 1989. Т. 38, № 1. С. 6—10.

*Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn*

*Институт химии
Академии наук Эстонии
Таллинн*

Received 18.05.90

Поступила в редакцию
18.05.90