

YANAR ŞİSTLƏRİN TEMPERATURU PROQRAMLAŞDIRILMIŞ PİROLİZİ**H.M.Kərimov, S.M.Həsənova, K.Y.Əcəmov***Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası*

Yanar şistlərin temperaturu proqramlaşdırılmış pirolizi tədqiq edilmiş, piroliz məhsullarının tərkibi xromatografik üsulla öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, parçalanma məhsullarında alken / alkan nisbəti reaksiya zonasında üzvi maddənin qatılığından və temperaturdan asılıdır. Müxtəlif zaman intervalları və temperaturlarda əmələ gələn n-parafin və 1-olefin fraksiyalarının tərkibindəki karbohidrogenlərin C sayına görə paylanması öyrənilmişdir.

Dünyada enerji istehlakının yüksələn xətlə artımı əsas enerji ehtiyatlarının, ilk növbədə neft və qazın sürətli tükənməsi ilə müşayiət olunur. Ənənəvi enerji ehtiyatlarının tükənməsinin labüdlüyü, yanacaq və enerji istehsalı üçün yeni xammal mənbələri axtarışlarını şərtləndirir. Bu xüsusiyyət, neftə əsaslanmayan xammal əsasında energetik və mühərrik yanacaqları, həmçinin neft-kimya sintezi üçün müxtəlif monomerlər istehsalı texnologiyaları işlənilib hazırlanmasını zəruri edir. Bu baxımdan, qeyri-neft mənşəli xammallardan tərkib və xassələrinə görə təbii qaz və neft məhsullarına yaxın olan məhsulların alınmasının mümkünlüyü, neft-kimya və enerji istehsalı üçün mühüm əhəmiyyətə malikdir [1, 2].

Neftə alternativ ola biləcək üzvi xammal mənbələri arasında ehtiyatlarının həcmi, energetik xassələri və texnoloji xüsusiyyətləri baxımından yanar şistlər mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bu nöqtəyi-nəzərdən yanar şistlər yaxın gələcəkdə təbii qaz və neft məhsullarını qismən əvəz edə biləcək perspektiv üzvi və texnoloji xammal növlərindən hesab edilir. Dövrü ədəbiyyat və patent araşdırmaları göstərir ki, yanar şistlərin yanacaq-energetika və neft-kimya sənayesində tətbiqi ən aktual problemlərdən biridir [3].

Yanar şistlər neft və təbii qazdan sonra Azərbaycanın ən böyük karbohidrogen ehtiyatları mənbəyidir. Bu ehtiyatlardan səmərəli istifadə olunması, alternativ yanacaq və enerji mənbələrinin ölkə iqtisadiyyatının enerji və neft-kimya məhsulları ilə təmin olunmasına cəlb edilməsi prosesində önəmli addım kimi qiymətləndirilməlidir.

Azərbaycanda 80-ə qədər yanar şist yatağı və təzahürləri mövcud olmasına baxmayaraq, onlardan yalnız bir neçəsi sənaye əhəmiyyətinə malikdir [4]. Təqdim edilən işdə Cəngiçay yanar şistlərinin pirolizi prosesi və alınan uçuca birləşmələrin tərkibi tədqiq edilmişdir.

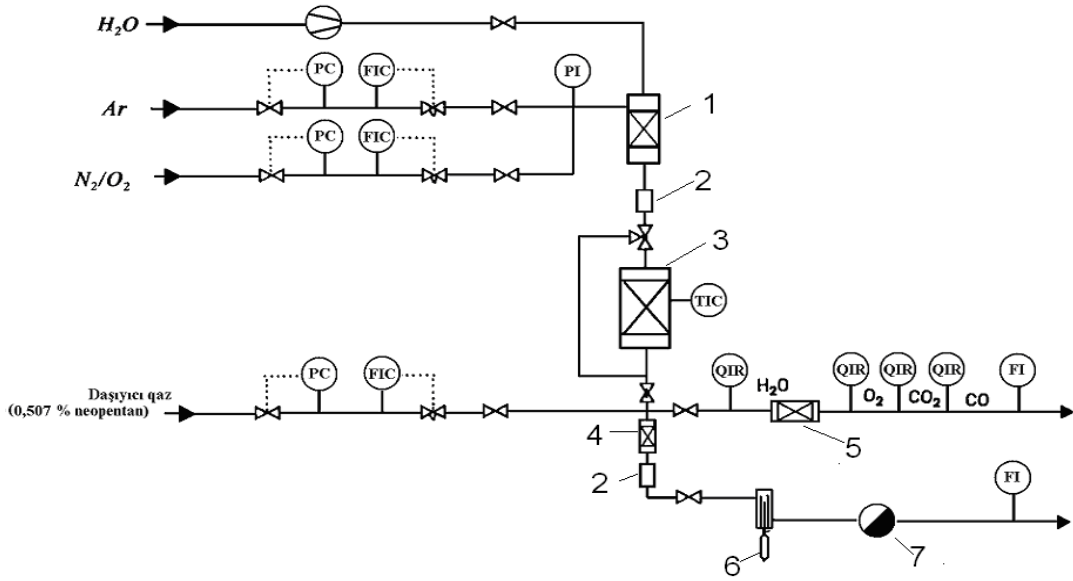
TƏCRÜBİ HİSSƏ

Pirolizə məruz ediləcək yanar şist nümunələri laboratoriya dəyirmanında üyüdülmüş və > 0,1 mm fraksiya daimi kütləyə qədər 105 °C temperaturda azot atmosferində qurudulur.

Laboratoriya təcrübə qurğusunun sxemi şəkl. 1 -də göstərilmişdir. Piroliz reaktoru 400 mm x 15 mm polad qıraf və daxili diametri 10 mm olan kvarts reaksiya borusundan ibarətdir. Tədqiq olunan 2 qram şist nümunəsi kvarts tozu (0,1 - 0,25 mm) ilə qarışdırılır və reaksiya borusunda yerləşdirilir. Piroliz zonasında temperaturun ölçülməsi üçün termocüt nümunə layının mərkəzində yerləşdirilir.

Nümunə yerləşdirilmiş reaksiya borusu, temperaturun artım sürəti proqramlaşdırıla bilən polad qıraf – sobaya yerləşdirilir. Reaksiya zonasında temperatura nəzarət, reaksiya borusunda yerləşdirilmiş üç termocüt vasitəsi ilə həyata keçirilir. Prosesin gedişi zamanı temperatur göstəriciləri çoxkanallı yazıcı ilə qeyd olunur. Proses zamanı reaksiya zonası boyunca temperaturlar fərqi 1°C-dən böyük olmamasına nəzarət edilir. Proses dəqiqədə 2°C sürətlə qızdırılmaqla 80 ml/dəq sərfələ verilən arqon axınında həyata keçirilir. Piroliz zonasından xaric olan reaksiya məhsullarına standart maddə kimi 20 ml/dəq miqdarında 0,507% -li neopentan qarışdırılır. Reaktordan xaric olan məhsul axınından analiz üçün şüşə ampullara nümunələr götürülür.

Bunun üçün əvvəlcədən hazırlanmış vakuumlanmış şüşə ampullar nümunə götürmə tərtibatına yerləşdirilir və xüsusi dəstəklə ampulun uc hissəsi qırılır. Reaksiya məhsulları içərisinə sorulduqdan sonra uc hissədən qaynaq edilərək ampul qapadılır [5].



Şəkil 1. Laboratoriya təcrübə qurğusunun sxemi:

1 – qarışdırıcı buxarlandırıcı, 2 – filtr-süzgəc, 3 – reaktor, 4 – qarışdırıcı, 5 – adsorber, 6 – nümunə götürmə tərtibatı, 7 – soyuducu.

Piroliz məhsulları Hewlett Packard (HP – 6890) qaz xromatoqrafında analiz edilmişdir. Daxili diametri 0,25 mm, uzunluğu 100 m olan kapilyar kolon metil silikonla (OV-1) doldurulmuşdur. Daşıyıcı qaz kimi hidrogendən istifadə edilmişdir. Detektorun temperaturu 350 °C, injektorun temperaturu 290 °C təşkil etmişdir.

Analiz edilən qarışıqların komponentlərinin vəsfi eyniləşdirilməsi, saxlanma zamanına görə kompüterin yaddaşına yerləşdirilmiş verilənlərə əsasən müəyyən edilmişdir (ChemiStation - xromatoqrafik məlumatların qeydiyyatı və işlənməsi sistemi).

Xromatoqramların kəmiyyət şərhini daxili standart üsulu ilə həyata keçirilmişdir. Analiz edilən qarışıqın hər hansı i komponentinin miqdarı c_i (%) (çıxım, kütlə %) aşağıdakı düsturla hesablanmışdır:

$$C_i = \frac{k_i \cdot Q_i}{k_{st} \cdot Q_{st}} \cdot 100r \quad (1)$$

burada k_1 və k_{st} – komponent və daxili standartın piklərinin sahələrinə düzəliş əmsalları; Q_i və Q_{st} – komponent və daxili standartın piklərinin sahələri, mm^2 ; r – daxili standartın kütləsinin analiz olunan qarışıqın kütləsinə nisbətidir.

Məhsulların əmələ gəlmə sürəti aşağıdakı düsturla hesablanmışdır

$$v = \frac{\Sigma Q - Q_{st}}{Q_{st}} \cdot m_c, \quad (2)$$

burada m_c – daxili standart axınında karbonun kütlə sürəti, $mg/dəq$ aşağıdakı formulla hesablanmışdır

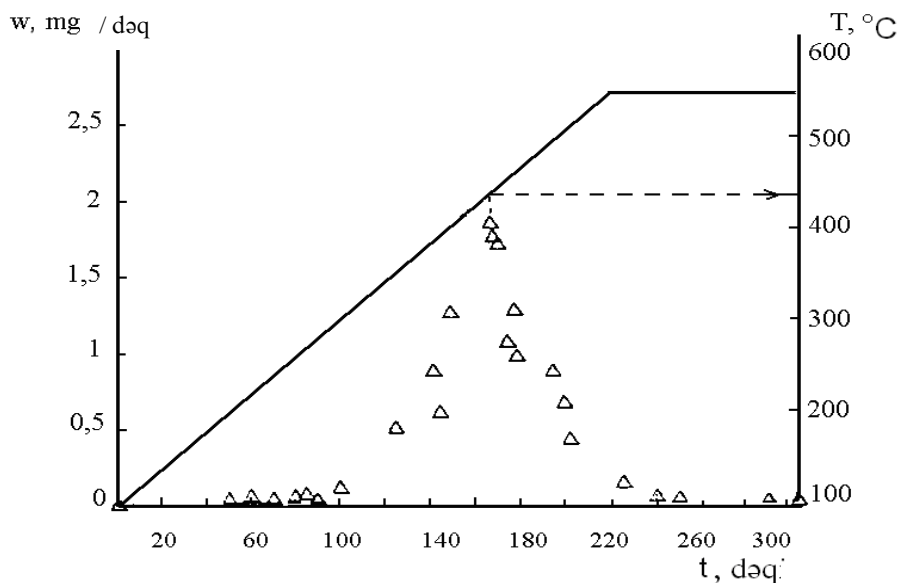
$$m_c = n \cdot N_c \cdot M_c / 1000 \quad (3)$$

burada n – neopentanın molyar sürəti, $mol/dəq$; M_c – karbonun atom kütləsi, $12 g/mol$; N_c – neopentan molekulunda karbon atomlarının sayı (5); ΣQ – xromatoqramdakı piklərin sahələrinin cəmidir, mm^2 .

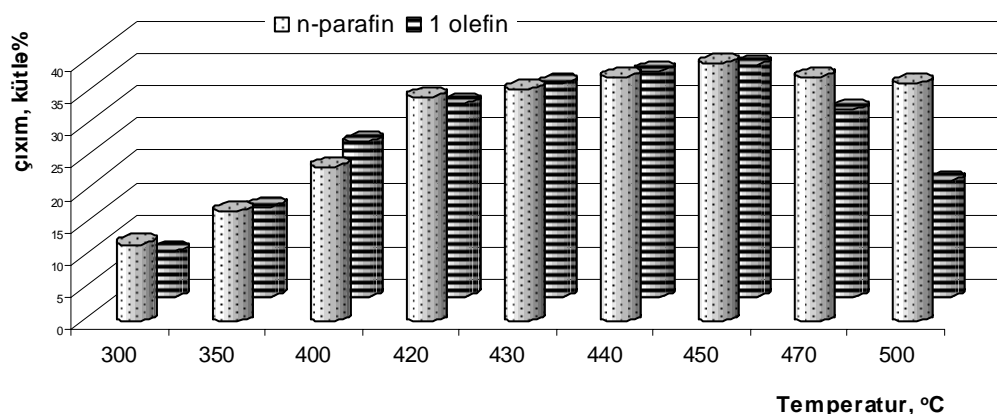
NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Temperatur və zamandan asılı olaraq yanar şist nümunələrinin məcmu piroliz məhsullarının əmələ gəlmə sürətləri şəkl. 2-də göstərilmişdir. Şəkillərdən görüldüyü kimi TPP zamanı parçalanma məhsullarının maksimum əmələ gəlmə sürəti 440 °C temperaturda müşahidə olunur.

Piroliz prosesi ərzində müxtəlif zaman intervallarında əmələ gələn reaksiya məhsullarının xromatoqramlarında 1-olefinlər və n-parafinlərə məxsus cüt piklər müşahidə olunur. Prosesin temperaturundan asılı olaraq 1-olefin və n-parafinlərin çıxımları (kütlə %) şəkl. 3-də göstərilmişdir.

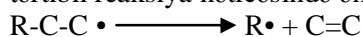


Şəkil 2. Yanar şistlərin TPP zamanı məcmu reaksiya məhsullarının əmələ gəlmə sürətinin temperatur və zamandan asılılığı

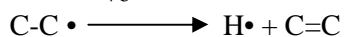


Şəkil 3. Yanar şistlərin TPP məhsullarında 1-olefin və n-parafinlərin miqdarı

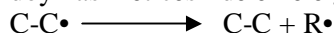
Şəkillərdən görüldüyü kimi, tədqiq olunan temperatur intervalında n-parafinlərin çıxımı 1-olefinlərin çıxımından yüksəkdir. Bu parçalanma prosesinin mexanizmi ilə əlaqədardır. Belə ki, etilen iki bir tərtibli reaksiya, etan isə bir iki tərtibli reaksiya nəticəsində əmələ gələ bilər;



və



Etan etil radikalının hidrogenlə doyması nəticəsində əmələ gəlir



Bir tərtibli reaksiyalar üçün hesablanmış aktivləşmə enerjisi 126 – 147 kJ/mol, iki tərtibli reaksiyalar üçün isə 42 kC/mol təşkil edir [6, 7].

Reaksiyaların radikal mexanizmi iki ehtimal irəli sürməyə imkan verir:

1. Parçalanma məhsullarında alken / alkan nisbəti reaksiya zonasında üzvi maddənin qatılığından asılıdır. Belə ki, alkenlər monomolekulyar, alkanlar isə bimolekulyar reaksiya nəticəsində əmələ gəldiyi üçün, prosesin baş verdiyi təsirsiz qaz axınında, qaz fazada üzvi maddənin qatılığının

azalması alken/alkan nisbətinin artmasına səbəb olur.

2. Parçalanma məhsullarında alken / alkan nisbəti piroliz zonasında temperaturdan asılıdır. Belə ki, alkenlərin əmələ gəlməsi üçün aktivləşmə enerjisi alkanlarınkindən böyükdür. Alkenlərin miqdarı temperatur yüksəldikcə artmağa meyillidir.

Alınmış nəticələr bu ehtimalları doğruluğunu sübut edir. Şək. 3-dən görüldüyü kimi 1-olefinlərin çıxımı yüksək temperaturlarda artıma daha meyillidir. Yüksək temperaturlarda n-parafin karbohidrogenlərinin əsas hissəsini metan təşkil edir. Müəyyən olunmuşdur ki, Cəngiçay yanar şistin TPP zamanı 440 °C-də 1-olefin və n-parafinlərin çıxımı reaksiyanın uçucu məhsullarının müvafiq olaraq 35 və 40 %-ni təşkil edir.

Cəngiçay yanar şisti üçün maksimal məhsul çıxımı temperaturunda (440 °C) uçucu maddələrin 18 % -ni $C_1 - C_3$ karbohidrogenləri təşkil edir. Piroliz prosesinin sonunda bu rəqəm 61 % -ə qədər yüksəlir. Qeyd etmək lazımdır ki, C_2 qazlarının əmələ gəlmə sürətləri C_1 və C_3 qazlarından böyükdür və bu qanunauyğunluq tədqiq edilən digər yanar şist nümunələrində də müşahidə olunur [8].

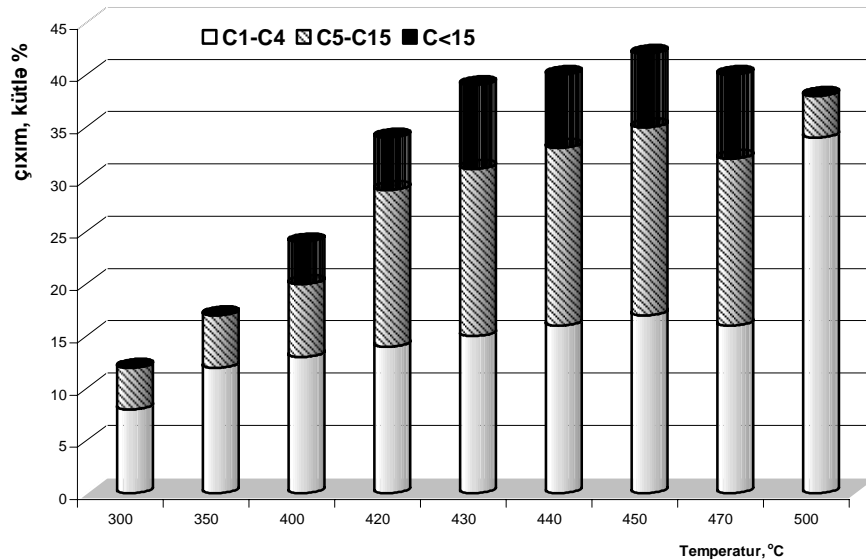
Piroliz temperaturundan asılı olaraq n-parafin və 1-olefinlərin çıxımı şək. 4 və 5-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, 400-450°C

intervalında kerogenin parçalanması maksimum sürətlə gedir və bu zaman pirolizin uçucu məhsullarının 30 - 40 %-ni n-parafinlər təşkil edir. Piroliz prosesinin sonunda bu göstərici 61 %-ə qədər yüksəlir. Yüksək temperaturlarda n-parafinlərin əsas hissəsini kiçik molekullu birləşmələr – qazlar təşkil edir.

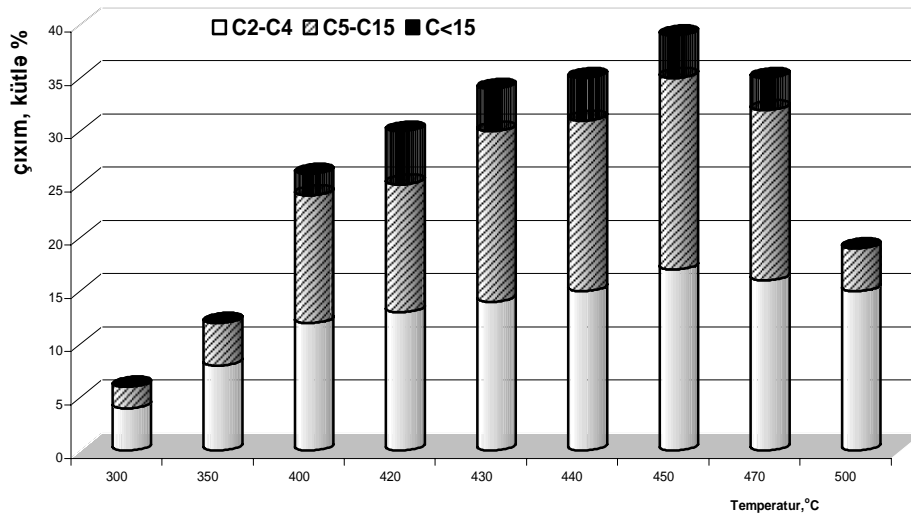
Temperaturdan asılı olaraq tədqiq edilən yanar şist nümunələrinin pirolizi zamanı 1-olefinlərin əmələgəlmə sürətləri müxtəlifdir. Maksimal məhsul çıxımı temperaturunda 1-olefinlərin çıxımı 27 % təşkil edir. Temperaturun yüksəlməsi 1-olefinlərin çıxımının azalmasına səbəb olur.

Yanar şistlərin pirolizi zamanı qaz, maye və sülb n-parafinlər əmələ gəlir. TPP zamanı əmələ gələn n-parafinlər C atomlarının sayına görə təsnif edilmiş və qaz ($C_1 - C_4$), maye ($C_5 - C_{15}$) və sülb ($C_{>15}$) karbohidrogenləri halında qruplaşdırılmışdır.

Piroliz zamanı müxtəlif zaman intervalları və temperaturlarda əmələ gələn n-parafin və 1-olefin fraksiyalarının tərkibindəki karbohidrogenlərin C sayına görə paylanmasının tədqiqi göstərir ki, əmələ gələn n-parafinlərin əsas hissəsini qaz parafinlər ($C_1 - C_4$) təşkil edir. Məsələn, 350 °C -də reaksiya məhsullarının 25 %-i n-parafinlər təşkil edir ki, bunun da 60% -i qaz parafinlərdən ibarətdir.



Şəkil 4. Yanar şistlərin pirolizindən alınan n-parafinlərin çıxımının temperaturdan asılılığı



Şəkil 5. Yanar şistlərin pirolizindən alınan 1-olefinlərin çıxımının temperaturdan asılılığı

Normal qaz parafin karbohidrogenlərinin çıxımı piroliz temperaturu yüksəldikcə (450–500 °C) artır. Maksimal məhsul əmələ gəlmə temperaturunda yanar şistin parçalanmasından əmələ gələn karbohidrogenlərin 41 % -ni n-parafin karbohidrogenləri təşkil edir ki, bunlardan 41 % qaz ($C_1 - C_4$), 44 % maye ($C_5 - C_{15}$) və 15 % sülb ($C_{>15}$) parafinlərdir.

Tədqiq edilən bütün temperatur intervalında əmələ gələn 1-olefinlərin böyük hissəsini qaz olefinlər ($C_2 - C_4$) təşkil edir. Məsələn, 350 °C -də piroliz məhsullarının 14 %-i 1-olefinlər təşkil edir ki, bunun da 71% -i qaz 1-olefinlərdən ibarətdir. 1-olefinlərin çıxımı temperatur yüksəldikcə (450 – 500 °C) artır.

Maksimal məhsul əmələ gəlmə temperaturunda Cəngiçay yanar şistin parçalanmasından əmələ gələn karbohidrogenlərin 35 %-ni 1-olefin karbohidrogenləri təşkil edir ki, bunlardan 42 % qaz, 45 % maye və 13 % sülb olefinlərdir.

Piroliz məhsullarının tərkibində digər karbohidrogenlərlə müqayisədə metanın nisbətən yüksək miqdarı həm kiçik həm də yüksək temperaturalarda müşahidə edilir. Bunun izah edilməsi üçün kerogenin termiki parçalanması prosesi nəzərdən keçirilməlidir.

Yanar şistlərin kerogeninin termiki parçalanması məhsulları iki pillədə reallaşan ardıcıl reaksiyalar nəticəsində əmələ gəlir. Birinci pillə nisbətən kiçik temperaturalarda kerogenin bitum (kerobitum) və kiçik molekullu karbohidrogenlərə parçalanması ilə reallaşır. Bitumun təkrar parçalanması nəticəsində, ikinci pillədə qaz və maye reaksiya məhsullarının, həmçinin ağır

fraksiyaların əmələ gəlməsi baş verir. Temperaturun yüksəlməsi (>500°C) nəticəsində ağır fraksiyalar kiçik molekullu karbohidrogenlər və koks qalıqına çevrilir.

Beləliklə, yanar şistlərin pirolizi zamanı parçalanma məhsullarının maksimal miqdarı 440 °C-də müşahidə olunur və tərkibində C_5-C_{15} karbohidrogenləri üstünlük təşkil edir. Daha kiçik temperaturalarda piroliz məhsullarının tərkibi C_1-C_4 karbohidrogenlərinin yüksək miqdarı ilə xarakterizə olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, optimal piroliz temperaturunda əmələ gələn 1-olefinlərin tərkibində maye fraksiya üstünlük təşkil edir. Yanar şistlərin piroliz məhsullarında n-alkan və 1-olefinlərin paylanması qanunauyğunluğu II tip kerogenə malik yanar şistlər üçün xarakterik paylanma ilə yaxşı uzlaşma nümayiş etdirir.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Кузнецов Д.Т. Горючие сланцы мира. М.: Недра. 1975. 366 с.
2. Ballice L., Yuksel M., Saglam M., Schulz H. // Fuel. 1996. V. 75. N 4. P. 453.
3. Горючие сланцы восточной части Азербайджанской ССР, в кн. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР / Под. ред. Н. И. Погребнова. Т. 11. М.: Недра. 1976. С. 399.
4. Алиев А. А., Белов И. С., Ибад-заде А. Д. // Geologiya İnstitutunun Əsərləri. 2003. № 3. S.5.
5. Schulz H., Böhringer W., Kohl C., Rahman N. Entwicklung and Anwendung der Kapillar GC Gesamtprobentechnik für Gas/ Dampf

- Vielschtoffgemische. Hamburg, Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlenchemie e.V. 1984. S. 4.
6. Kerimov H.M. // Journal of Applied Chemistry, Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2004. V. 77. №. 6. P. 1007.
7. Керимов Х.М. // Химия твердого топлива. 2004. № 1. С. 18.
8. Керимов Х. М. // Жур. прикладной химии. 2004.Т. 77. Вып. 6. С.1021.

ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРУЕМЫЙ ПИРОЛИЗ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Х.М. Керимов, С.М. Гасанова, К.Ю.Аджамов

Исследован температурно-программируемый пиролиз горючих сланцев. Изучен состав продуктов пиролиза хроматографическим методом. Установлено, что соотношение алканы / алкены в продуктах разложения зависит от температуры и концентрации органических веществ в реакционной зоне. Изучение распределения n-парафинов и 1-олефинов в продуктах пиролиза показало, что оно характерно для горючих сланцев с керогеном второго типа (смешанный морской - континентальный генезис)

TEMPERATURE-PROGRAMMED PYROLYSIS OF OIL SHALES

H.M.Kerimov, S.M.Hasanova, K.Y. Adjamov

Temperature-programmed pyrolysis of Oil shales has been explored. Composition of pyrolysis products has been examined by chromatographic method, which found that the alkanes / alkenes ratio in the products of decomposition depend on temperature and concentration of organic matters in the reactionary zone. Study into distribution of n-paraffins and 1-olefines in pyrolysis products by quantity of carbon atoms showed that the observable distribution is in line with kerogen of the second type (mixed sea - continental genesis) characteristic for oil shale.