

苏联石油工业部

全苏页岩加工科学研究所

頁岩加工产物的 化学与工学

第二集

石油工业出版社

苏联石油工业部
全苏頁岩加工科学研究所

頁岩加工產物的 化学与工学

第二集

蘇聯石油工業部研究所翻譯組譯

石油工业出版社

內 容 提 要

本書是根据苏联全苏頁岩加工科学研究所关于頁岩研究文集第三卷选譯的。

本書主要包括波羅的海沿岸頁岩有机物官能团的試驗和分析方法，該地区頁岩在各种干餾爐中分解反应过程的各种性狀，以及頁岩加工条件的选择等方面的論文。

本書对我国研究工作者在研究頁岩及其化学加工产品方面有很重要的参考价值。

МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
ТРУДЫ ВСЕСОЮЗНОГО НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬНОГО
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОДУКТОВ

ПЕРЕРАБОТКИ СЛАНЦЕВ

根据苏联国立石油燃料科技書籍出版社 (ГОСПТЕХИЗДАТ)

1955年列宁格勒版翻譯

統一書号：15037·579

頁 岩 加 工 產 物 的

化 学 与 工 学

第 二 集

撫順頁岩油研究所翻譯組譯

石油工业出版社出版 (社址：北京六鋪炕石油工業部內)

北京市書刊出版業營業許可証出字第053號

石油工业出版社印刷厂印刷 新华書店發行

850×1188 $\frac{1}{2}$ 开本 * 印張4 $\frac{3}{4}$ * 117千字 * 印1-3,000册

1959年1月北京第1版第1次印刷

定价10.0.70元

目 录

波罗的海沿岸頁岩有机物中官能团的定性 和定量測定試驗.....	1
波罗的海沿岸頁岩有机物在預先用化学試 剂对其官能团作用后的热分解試驗.....	6
波罗的海沿岸頁岩热分解时的可塑状态.....	11
波罗的海沿岸頁岩有机物在低温干餾时的分解热.....	30
頁岩焦对水汽的反应性能.....	35
热解条件对頁岩气体中硫化氢含量的影响.....	47
酚类在《醋酸丁酯-頁岩焦油下水》系統中的分配	52
頁岩中矿物性二氧化碳的快速測定法.....	63
連續向流抽提塔的操作.....	67
旋轉悬浮层的气体动力学基础.....	90
关于发生爐式頁岩干餾爐中水蒸汽分解的問題.....	105
室式爐中頁岩块度的分布.....	121
在发生爐式頁岩干餾爐中使用含氧蒸汽吹风的經驗.....	128
在柯赫特拉-雅尔維城工厂气体发生爐 中卡什比尔頁岩加工的試驗.....	139

波罗的海沿岸頁岩有机物中官能团的 定性和定量測定試驗*

C.C. 西蒙諾夫 Ю.И. 科尔尼洛娃

Б.Е. 古列維奇 Н.С. 奥尔洛娃

波罗的海沿岸頁岩有机物中除含碳及氢之外，还含有10—11%的氧和2—3%的硫、氮和氯；由此推测油母成份中的氧及其他杂原子是与碳和氢結合着的。氧和碳及氢結合的方式理論上有下列几种可能：羰基，羟基（醇和酚）、羧基、酯（或交酯）、酐基、醚基（包括所有具醚氧原子者）的官能团。很难想象在所研究的複杂有机物中那一个前述官能团存在的可能性；想必所有这些官能团都可能以各种比例存在，而大部分則是成酸和成酸官能团。

在有关波罗的海沿岸頁岩的科学技术文献中，实际上还没有任何关于上述含氧官能团的定性和定量的数据，虽然这样的工作具有不可置辯的理論和实际意义。

在有关波罗的海沿岸頁岩組成的研究著作里的一篇报告中 H.A. 奥尔洛夫和 O.A. 拉脫欽柯〔1〕敘述了关于用重氮甲烷甲基化的方法測定已除去碳酸鹽的頁岩中羟基含量的試驗；同时他們測出了2.04%的羟基。由于用这种甲基化方法測得的是羟基（醇、酚和酸）的总含量，究竟这些可能的羟基中那些受到了甲基化还不清楚；因而究竟油母中所含的是那几种也就不知道。从只找出少量羟基說明，或者很可能是測定不完全，或者在頁岩有机物中氧主要是以某些其他形式存在着。

K.Я. 魯特斯〔2〕根据半焦化气体中二氧化碳和一氧化碳含量及焦油中酚含量的計算得出結論認為，在頁岩有机物中含有25%酸、40%羰基化合物和20%酚。由于这些数据是根据間接的指标用計算方法获得的，它們未必能被認為是可靠的，何况計算方法

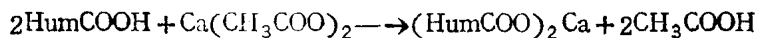
* 参加試驗工作的还有实验員 A.И. 尼柯拉耶娃与 A.C. 傑尼索娃。

本身就帶有完全隨意和沒有充份根據的性質。

鑑於上述情況，我們進行了官能團的直接定性測定和相對的定量測定試驗。官能團的精確定量測定在現在未必是可能的，因為適當的方法還沒有被研究出，並且也不能獲得處在高度分散狀態中的頁岩有機物。

含氧官能團的定性和相對的定量測定採用已經通用的方法。

羧基的定量採用與醋酸鈣離子交換的通用方法。眾所周知，腐植酸羧基的氫能和醋酸鹽甚至某些礦酸鹽進行離子交換反應〔3〕，就在這一性能的基础上產生了腐植酸羧基的定量測定法，當以醋酸鈣為試劑時發生下列反應：



生成的游离醋酸用鹼滴定，並算出羧基的含量。

曾推測到在頁岩油母中能含有能進行類似離子交換反應的游离羧基，我們就用上述方法處理它。

稱取從連巴舍夫斯基和普洛斯庫爾雅柯夫法〔4〕浮選頁岩而得到的濃縮物2克，加入50毫升5%醋酸鈣溶液，同時平行地以蒸餾水作空白試驗，保持三天後從每一試料中取出一部份以酚酞作指示劑用鹼滴定之。

加蒸餾水的試料是中性的，而中和有醋酸鈣的試料則用了1毫升濃度為0.004676克當量的KOH溶液。根據上述鹼消耗量可知，1克頁岩有機物含0.0021克游离羧基（相當於1克有機物消耗0.047毫克當量鈣）。考慮到析出的游离醋酸可能與濃縮物的碳酸鹽反應，因而影響羧基的測定結果；因此在平行試料中加入10毫升濃度為0.003647克當量的鹽酸，所得結果證實前述假設是正確的。

對於加水的試料，其中碳酸鹽不可能分解，但當反滴定时也用了3毫升鹼，而對於加醋酸鈣的試料則用了7毫升。進行相應的計算後，我們得到由於離子交換反應的結果1克有機物與0.006565克或0.326毫克當量鈣相化合；換算成羧基時，得出頁岩有機物中羧基的含量約為1.5%。

因此确定了油母中有羧基存在，并测定了它的相对含量，用其他一些鹽类（鉄、鋁等）也能得到相似的结果。

羧基的定性测定及相对含量的测定采用维尔里誘在吡啶中乙酐化的方法，这时羧酸的羧基不会被乙酐化，所以所得分析结果只包括酚和中性醇类的羧基。过去曾对預先用鹽酸处理过的浓缩物及頁岩油母的变体进行过测定。

用鹽酸处理过的頁岩浓缩物在乙酐化前含灰5.82%，乙酐化后含灰5.84%。羧基的量为有机物的3.7%（重量）。用碱酒精溶液处理并用鹽酸洗滌过的頁岩浓缩物中羧基含量为有机物的3.2%（重量）。

因此可以断定，有机浓缩物中含3.2—3.7%的羧基。

在浅色变体中发现羧基为1.29—1.30%，在这一变体中灰的含量在乙酐化前为4.43%，在乙酐化后为4.45%。

在深色变体中发现羧基为1.49—1.67%，十次测定的羧基平均含量（对变体的有机物）为1.55%。

頁岩油母的浅色和深色变体中羧基的测定采用改进的什脫拉赫苯肼法。

两种变体都只含少量的羧基：浅色变体0.42—0.46%，而深色变体0.27—0.30%。

碱酒精溶液对有机物作用的数据^①有很大意义，这些数据說明波罗的海沿岸頁岩油母含有大量的酸和成酸官能团；当与碱酒精溶液作用时，頁岩油母很快变色，即使在冷的时候也变成几乎是黑色的深褐色。过去曾处理过不同灰份含量的原浓缩物及变体（浅色的及深色的）。

有机物系用苛性鈉和苛性鉀酒精溶液在預先抽出空气的封閉管中处理的，試驗在以开水浴加热和室温下进行。

对于原浓缩物、浅色和深色变体，碱的极限吸收量按每克有

① С.С.西蒙諾夫, Ю.Н. 柯尔尼洛娃 “碱酒精溶液对波罗的海頁岩有机物的作用” ВНИПС論文集。

机物計算为：原濃縮物0.113克或2.03 毫克当量 KOH；浅色变体0.123克或2.11毫克当量KOH；深色变体0.083克或1.49毫克当量 KOH。

在不加热的情况下进行反应时也得到同样数值，只是反应的完成需要較长的時間。

頁岩有机物吸收碱这一事实說明前者除含羧基外，还含有現在还没有确定但是具有酸(酚的羟基)或成酸(酸酐、酯、内酯)性质的其他官能团，同时这些官能团的量很大。

关于頁岩有机物中官能团含量的上列引証数据不能被認為是肯定的，而必須再行測定。但尽管如此，从認識这种複杂物质性质的观点出发，它們还是具有很大的原則意义。

第一，各种官能团的发现結束了把波罗的海沿岸頁岩有机物作为化学惰性物质的固定概念；所得数据也揭露了頁岩在不同温度条件下和与不同試剂接触时特殊行为的原因。頁岩热分解特别是在較低温度（380—400°C以前）时的特性和所得产物的本性也可以用官能团的轉化和分解来解釋。

第二，也是最重要的，官能团的定性和定量測定对于頁岩油母及其热分解机理的更深刻的研究開闢了新的可能和拟出了方法手段。在頁岩油母有机物分解的初級形态的机理中沒有官能团决定性的参加是不能設想的；它們在分解时放出水、一氧化碳、二氧化碳、氢及其他产品等。知道了油母中官能团的性质后，显然有可能利用某种化学試剂和官能团相互作用来限制它們在热分解时的活性，可以推想在这种情况下由于某些官能团的活性降低将获得另一些产物或者产物的比例将发生变化。这种作用的初步試驗和所得結果有另一篇論文中^①来介紹。

已进行的研究結果使我們能够說明頁岩有机物的特性乃是化学活泼的高分子有机化合物的複杂混合物，这些化合物大多是环

① C.C. 西蒙諾夫, B.E. 古列維奇 “波罗的海沿岸岩頁有机化合物在預先用化学試剂对其官能团作用后的热分解試驗” 在本文集第6頁。

状结构、碳氢含量彼此接近、含有不同比例的带杂原子的各种官能团、一般不溶于中性有机溶剂。

文 献

1. Орлов Н. А., Радченко О. А. ХТТ, V, № 6, 506, 1934.
2. Лютс К. Я. Der estländische Brennschiefer-Kukersit seine Chemie, Technologie und Analys, стр. 77—78, 1934.
3. Сысков К. Н., Кухаренко Г. Л. «Зав. лаб.», № 1, 1947.
4. Стадников Г. Л. Химия угля, ГНТИ, 1932.
5. Рембашевский А. Г., Проскуряков В. А. «За экономию топлива», № 12, 1951.

波罗的海沿岸頁岩有机物在預先用化学

試剂对其官能团作用后的热分解試驗

C.C. 西蒙諾夫 B.E. 古列維奇

研究可燃性頁岩及其他固体燃料的热分解問題，具有理論和实际的意义；沒有这些工作就不可能合理地組織一些技术过程如煤、泥煤以及頁岩的焦化、气化和半焦化。

从理論方面來說，研究燃料热分解过程的意义在于根据分解产物可以近似的了解原可燃性矿物的性质和結構，并以此結合其他研究方法得到的結果就有可能找出在自然条件下这些可燃性矿物複雜的生成过程的解釋。

温度对有机物的作用决定于該有机物的热安定性，受到温度作用的物質的組成和結構愈複雜，則分解、異构化和合成等过程愈容易发生，在有机物实际热分解过程中，这些过程往往是以一定方式配合的。

当頁岩、泥煤、褐煤和烟煤等含有大量杂原子的有机物分解时，温度作用的机理是更加複雜了，这时显然发生着一种过程和其他过程的重叠；同时在温度作用的最初阶段，有杂原子参加的轉化占优势，而在较后阶段即在更高的温度或在更长的热作用下，則主要是有碳键参加的过程。

在杂原子化合物的热分解过程中可以認為官能团起着特別活泼的作用，它在很大程度上决定着有机物分解的一般机理和所得产物的性质。

在热加工过程中，一部份杂原子团或官能团裂解而放出分解的最終产物（水、一氧化碳、二氧化碳、硫化氢等），而另一部份則发生了根本变化（如分解生成其他更安定的官能团，異构化等）。在任一情况下被分解的物質分子中都发生了結構的变化，而这些变化的深度和特性則是由時間和温度作用的程度所决定的。

改变热力学条件后，实验者可以达到原来物质转化的任意深度，直到其完全转化为最终产物（一氧化碳、水、碳和氢）为止；在所有热力学条件变更的情况下，均将获得分解产物，它们在或大或小的程度上彼此间量和质均有所不同，从而也产生对物质分解机理不同的影响；换言之，在每一有机物分解的情况下，热力学条件的改变所导致的结果，既不能与以前也不能后来过程阶段深度时的结果相比较，也就是说导致于只符合于严格一定条件的唯一结果。

在本文中介绍的试验说明化学研究者有可能控制组成复杂和有杂原子存在的特殊有机物的热分解过程在同一热力学条件下。

我们认为，从研究这样复杂的有机物，如页岩油母的本性和研究这样复杂的过程如页岩油母的热分解的方法学观点来说，这一问题的真正解决具有极大的意义。

由于杂原子官能团参加了分解产物的生成，应该了解其在热分解时转化的深度和方向；要达到这一目的只有在这样情况下才是可能的，即如果能利用化学试剂以某种方式作用于某一官能团，从而抑制其在分解时的活性，例如羟基的氢可以用甲基或乙醛基置换，羧基或酚基（羟基）的氢可以用金属置换等等。对于别的官能团也可以这样作用。

原来的和预处理过的有机物在同一条件下的热分解应该生成不同的产物，在同一热力学条件下但物质的某些官能团①先用不同的化学试剂作用而将其稳定后得到的分解产物的进一步比较能够更近与更深的了解原来有机物的结构和其分解机理。

为了验证上述理论见解，曾将下列油母浓缩物试料在铝皿中以标准条件进行半焦化；这些浓缩物的含氧官能团先用化学试剂处理以将其稳定，试料是根据波罗的海沿岸页岩油母中现在大家

① C.C.西蒙诺夫、Ю.Н.柯尔尼洛娃、B.E.古列维奇及H.C.奥尔洛娃“波罗的海页岩有机物中官能团的定性和定量测定试验”本论文集第1页。

都知道含有的这些官能团来制备的。

1. 用連巴舍夫斯基与普洛斯庫尔雅柯夫〔1〕浮选法所制得有机物的原浓缩物；

2. 用醋酸酐在吡啶中乙酰化的原浓缩物；

3. 用 3 % 碱酒精溶液处理的原浓缩物；

4. 用碱酒精溶液处理再用 5 % 鹽酸处理过的原浓缩物；

5. 用碱酒精溶液及鹽酸处理并經乙酰化的原浓缩物。

上述試料的特性列在表 1 中。

用各种化学試剂处理过的頁岩試料的特性

表 1

試料 編号	水份, 重量%	灰份, 重量%	礦物性CO ₂ 重 量 %	元素組成、重量%		
				C	H	O+N+S
1	1.69	8.70	0.83	79.30	9.56	11.14
2	1.16	6.26	0.00	75.62	8.99	15.39
3	1.76	12.40	0.83	78.68	9.34	11.98
4	1.47	6.54	0.00	74.60	9.27	16.13
5	1.29	7.11	0.00	76.57	9.18	14.23

用不同化学試剂处理过的頁岩試料半焦化产物产率的数据列在表 2 中。

用不同化学試剂处理过的頁岩試料半焦化產物的產率
(对有机物的重量%)

表 2

干 餾 產 物	試 样				
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
热 解 水	6.24	6.30	8.25	6.00	3.50
焦 油	64.70	64.40	52.60	60.20	64.50
中 性 產 物	49.60	52.80	49.20	41.60	53.10
酸 性 產 物	15.10	11.60	3.30	18.60	11.40
半焦+气体+損失	35.20①	33.30①	45.80①	36.00①	35.40①

① 对原試料重量%。

所得焦油的特性組成和某些性質的数据列在表 3 中。

用不同化学试剂处理过的頁岩試料加工所得焦油的性質

表 3

試料 編號	比重, d_{20}^{40}	中性和酸性產物 含量, 重量%		元素組成, 重量%		
		中 性	酸 性	C	H	O+S+N
1	0.9692	76.7	23.3	84.65	9.54	5.81
2	0.9806	82.1	17.9	82.64	9.76	7.60
3	0.9412	93.7	6.3	87.90	10.40	1.70
4	0.9532	68.2	31.8	85.48	10.20	4.32
5	0.9797	82.5	17.5	83.66	10.09	6.25

所得半焦化产物的产率和质量的初步数据說明波罗的海沿岸頁岩有机物的官能团預先用不同化学试剂处理, 結果使半焦化产物在質和量上都产生不同。

例如在經基乙醯化的情况下获得了較多的中性液体产物, 同时在焦油中杂原子的量也显著增多。与此同时酸性产物的产率降低了, 而中性物質的皂化值在頁岩原来濃縮物的焦油中等于14, 現在則升高到90。

連續用碱酒精溶液和鹽酸处理, 打开了酐和酯官能团, 而使得中性液体产物的产率降低和酸性产物的产率增高。

酸性官能团上的氢用鉀或鈉置換时, 焦油中酸性物質的含量就降低很多, 可是中性部份的量保持不变, 只是含有較少的杂原子; 这时气体和半焦的产率大为增高, 这在理論根据上也是符合的。

所得数据还不足以对油母結構和分解机理下任何最后結論; 可是这些数据表明官能团在油母分解过程中有非常大的活性, 而且利用特种试剂作用予这些官能团有降低这种活性的可能性。

此外, 上述要把热分解的複杂有机物的官能团預先稳定的方法給化学工作者展开了更广泛的可能性来認識这些物質; 因为它已有可能在不改变主要热力学条件(温度及压力)时变更分解的机理。

應該預測, 对类似頁岩油母的複杂有机物在正常热分解过程

中所得的全部分解产物，和对于先将这些物质中的官能团稳定后再热分解过程中所得的全部分解产物作进一步更详细的研究比较将得出很有意义的结果；这些结果能够带来很多关于上述复杂有机物及其热分解过程的新概念。

文 献

1. Рембашевский А. Г. и Проскуряков В. А. «За экономию топлива», № 12, 1951.

波罗的海沿岸頁岩热分解时的可塑状态

Я.И. 瓦伊什金

从頁岩干餾和造气厂爐組的維護經驗說明，由于頁岩变成可塑状态常常破坏爐子操作的技术規程，因此頁岩的可塑性質具有重大的意义。

根据預备試驗曾肯定了，当波罗的海沿岸頁岩热分解时，視条件的不同可以視察到少少膨胀或者完全不膨胀的現象；这样就可能采用最簡單和可靠的方法——針入度法，来研究頁岩的可塑性質。

曾研究过下列因素对頁岩可塑状态的影响：1)加热速度；2)粉碎程度；3)頁岩中有机物的含量。

实 驗 部 份

实验所用頁岩的組成如下：

$w_p = 5.8\%$ ， $\Delta c = 40.3\%$ ， $CO_2^c = 9.5\%$ ，有机物的含量对于頁岩为 50.2% ①。

研究頁岩可塑性質所用的仪器（針入度計）如图 1 所示。

仪器是一直立的管状电爐³，內径42毫米，高320毫米；爐中装有一直径1.3/10毫米、长290毫米的鋼管⁴。管子的下端为一螺旋堵头¹⁶，而上端有20毫米伸入黃銅筒²的下孔中，并用特制螺釘将其

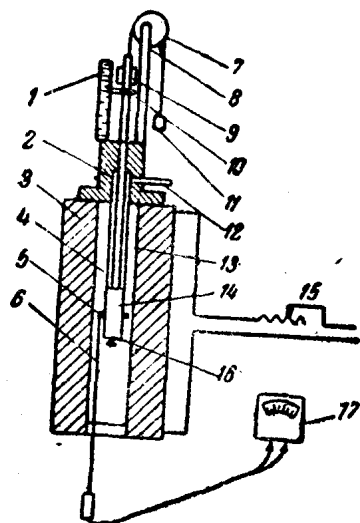


圖 1 針入度計

- 1—标尺；2—黃銅筒；3—电爐；4—装料管；5—热电偶支点；6—热电偶；7—滑輪；8—滑輪支柱；9—負荷；10—指針；11—平衡錘；12—气体放出管；13—鋼針；14—頁岩；15—可变电阻；16—螺旋堵头；17—毫伏計。

① 所用頁岩与測定波罗的海頁岩热分解时的收縮与膨胀所用者相同，見本論文集原文第44頁。

夾住；黃銅筒高170毫米，直徑42毫米，與蓋住爐孔的銅蓋為一個整體；在黃銅筒的中間有一穿透的二階孔，下階直徑13.5毫米，高20毫米，上階直徑4毫米，通過黃銅筒的這個中心孔插入直徑3.5毫米的軸；其下端為長60毫米磨光的鋼針。

試驗所用的針直徑為3.5毫米，在黃銅筒的下部從垂直於筒高的方向兩面鉆孔：一個孔用以放入固定鋼管用螺絲，另一孔用以裝入氣體放出小管¹²。針的鋼軸的上端用綫通過滑輪⁷與平衡錘¹¹連接，錘的重量恰和鋼軸相等。在軸上裝有能沿刻有毫米分度的直綫標尺，滑動的指針¹⁰。在軸的上端加有負荷⁹（50或100克）。從管子外面在相當於所試頁岩試料中心的位置裝有熱電偶支點，熱電偶從爐子底部進入。在已擰入堵頭的鋼管底上撒一層厚15毫米的砂子，用以吸收從上面流下的焦油以防止螺絲損壞；在砂子上面分三次（每次 $\frac{1}{3}$ ）裝入50毫米厚的頁岩，並且在每裝入一份頁岩後將其搗固，為此在鋼管中插入加有500克負荷的鋼軸（直徑9毫米），頁岩在此負荷作用下保持30秒鐘。當全部頁岩（50毫米厚）加入後從約150毫米高处將鋼軸向頁岩投落十次進行最後的搗固，將這樣裝好的管子放入爐中，並給電。

在進行的試驗中控制了：1)沉陷深度（毫米），2)針的沉陷速度（毫米/分）。在所有試驗中當研究加熱速度對頁岩可塑性質的影響時，在300°C以前以每分鐘10°的速度升溫，而從300°到實驗終了則按對該試驗所規定的升溫速度（10°/分，5°/分或2°/分）升溫。

粉碎程度的影響是用三個頁岩樣品研究的：1)粉末（顆粒大小0.0—0.5毫米），2)細粒（顆粒大小1—2毫米）和3)粗粒（顆粒大小2—5毫米）。在以後的敘述和表中為了簡短和明瞭起見，保留這三種試驗所用頁岩樣品的條件名稱。

試驗結果

純頁岩的試驗

粉末頁岩 粉末頁岩的試驗結果列在表1、2、3和圖2

中。在这些試驗中只有加热速度是变换因子。

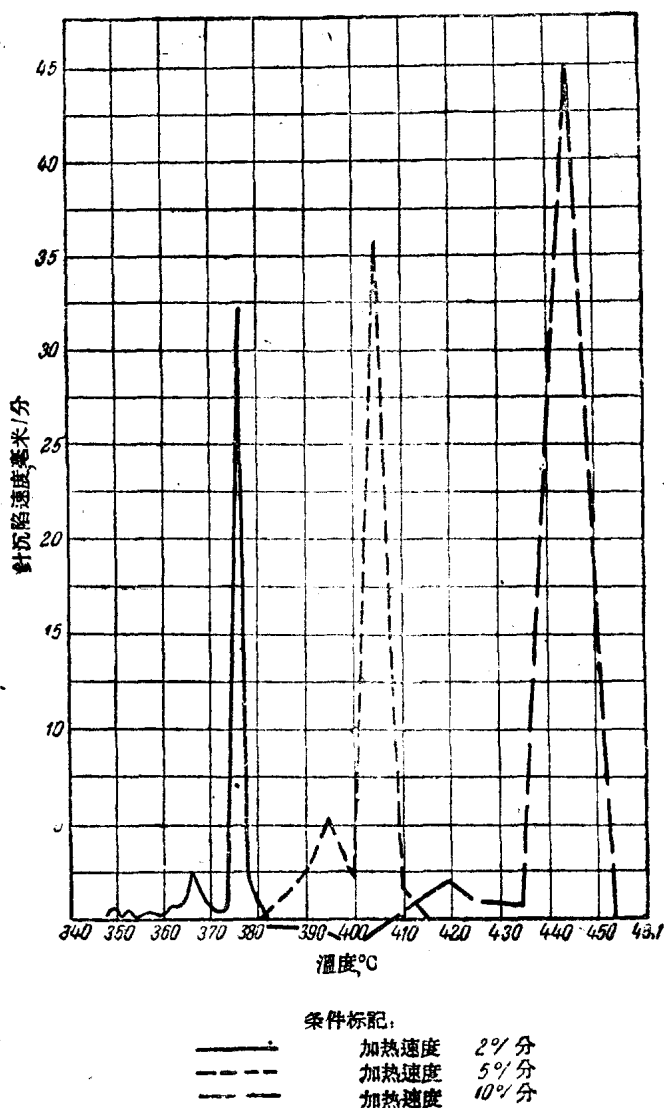


图2 粉末頁岩在轉入可塑状态时的流动度与加热速度的关系。

横标: 温度°C。

縱标: 針沉陷速度, 毫米/分。