

УДК 662.749

Е.С. Павлуша, Ю.Ф. Патраков, Н.И. Фёдорова

ЛАБОРАТОРНАЯ ПОЛУПРОТОЧНАЯ УСТАНОВКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ТВЁРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) является одним из перспективнейших термохимических методов переработки твёрдых горючих ископаемых (ТГИ). В условиях СКФЭ в ТГИ происходит растворение находящихся в порах органических соединений, а также уменьшается прочность взаимодействия между отдельными фрагментами органического вещества ТГИ за счет донорно-акцепторных связей, что приводит к деполимеризации и разрушению исходной надмолекулярной структуры. Термрастворение протекает при более высокой температуре ($380\text{--}450^\circ\text{C}$) и помимо деполимеризации сопровождается крекингом молекулярных структур.

Растворитель, находящийся в сверхкритическом состоянии, характеризующимся критическими температурой и давлением, обладает уникальной способностью извлекать из твёрдых и пористых структур растворимые компоненты. В настоящее время сверхкритические растворители широко используются во многих отраслях промышленности [1].

Установки СКФЭ могут быть представлены в двух основных вариантах: периодического и непрерывного действия. В зависимости от целей исследований выбирается тот или иной вариант установки [2]. Установка периодического действия представляет собой автоклав (изолированный от внешних условий реактор), заполненный анализируемой пробой и растворителем, и помещённый в печь, нагрев которой контролируется блоком термопрограммирования. Давление проводимого в автоклаве процесса зависит только от термодина-

мической условий внутри автоклава, т. е. от количества растворителя и температуры, до которой нагревается автоклав. Существенный недостаток установки периодического действия – получение экстракта в одной температурной точке и возможность вторичных превращений продуктов термодеструкции при длительном нагреве образца. Следовательно, для получения экспериментальной кривой зависимости степени превращения органической массы ТГИ от температуры, необходимо проводить серию опытов при различных температурах, что достаточно трудоемко. Преимущества описанной установки полупроточного типа:

-исследуемый образец загружается один раз на весь опыт;

-растворитель циркулирует непрерывно, выводя продукты реакции из реакционной зоны;

-экстракты отбираются на всём температурном интервале через определённый промежуток времени (в зависимости от

скорости нагрева печи);

-экспериментальные точки получаются на всём температурном интервале за один опыт.

На рис. 1. приведена принципиальная схема установки СКФЭ непрерывного действия [3,4]. В реактор (5) загружается исследуемый образец, предварительно измельчённый до размера частиц менее 0,2 мм, после чего установка СКФЭ проверяется на герметичность. Нагрев реактора (5) осуществляется электропечью (6), снабженной терморегулятором (7). Температура раствора измеряется регистратором температуры (8) с помощью термопары, помещенной в термокарман по центру реактора (5), это позволяет регистрировать температуру, при которой происходит процесс экстракции. Нагревательный элемент электропечи (6) – никромовая спираль размещается на керамических стержнях, помещаемых по периметру реактора в керамическом корпусе. Снаружи корпус закрыт дополнительной изоляцией.

Растворитель насосом (1)

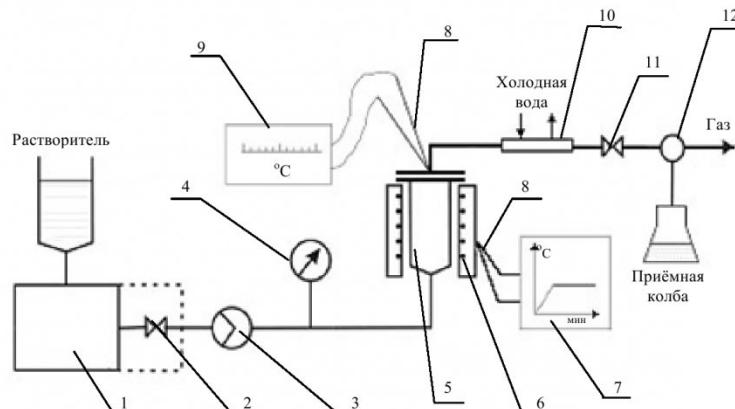


Рис. 1. Принципиальная схема установки СКФЭ: 1 – жидкостной насос; 2 – запорный кран насоса; 3 – обратный клапан; 4 – манометр; 5 – реактор; 6 – электропечь; 7 – терморегулятор; 8 – термопары; 9 – регистратор температуры; 10 – водяной холодильник; 11 – регулировочный вентиль; 12 –газоотделитель

под давлением, контролируемым по манометру (4), через регулирующий вентиль (10), подается в нижнюю часть реактора (5), где происходит его нагрев до данной температуры, от разогретых стенок реактора (5).

Растворитель, проходя через слой образца, экстрагирует выделяющиеся в результате термолиза органические компоненты и через внутреннюю фильтрующую перегородку, препятствующую уносу исследуемой пробы, удаляется из высокотемпературной зоны. Горячий раствор охлаждается в водяном прямоточном холодильнике (9), после которого регулирующим вентилем (10) давление сбрасывается до атмосферного. Далее охлажденный раствор, пройдя газоотделитель (11), собирается в пробоотборнике. Обратный клапан (3) при периодической работе насоса препятствует выбросам растворителя из высокотемпературной реакционной зоны. Запорный вентиль насоса (2) служит для отключения подачи растворителя в аварийных ситуациях.

Принципиальная схема реактора представлена на рис. 2. Реактор представляет собой аппарат высокого давления, который изготовлен из нержавеющей стали с толщиной стенок 3 мм, и состоит из корпуса

(1), двух фланцев (2) и крышки (3), совмещенной с патроном (5) для агрегации образца, а также имеющей штуцер для отвода продуктов экстракции (8) и карман для термопары (4).

Патрон (5) представляет собой коаксиально расположенные перфорированные цилиндры с закрепленными на них фильтрующими перегородками (внутренняя – из пористой металлокерамики (9), внешняя – из мелкоячеистой сетки (10)), в кольцевое пространство которых тонким слоем (2-3 мм) загружается исследуемый образец (фракция 0,1-0,5 мм). Далее осуществляется сборка реактора, посредством точного совмещения его крышки (3) и корпуса (1), герметичность достигается с помощью фланцевого соединения. Для чего корпус реактора (1) вкручивается в нижний фланец (2), и крышка реактора (3) верхним фланцем (2) равномерно притягивается крепежными гайками (7) к корпусу (1). Уплотнение между корпусом (1) и крышкой (3) достигается без применения прокладок методом «конус-сфера».

Данная установка может быть использована не только для оживления ТГИ, но и для получения различных компонентов из твердых пористых структур или растительного

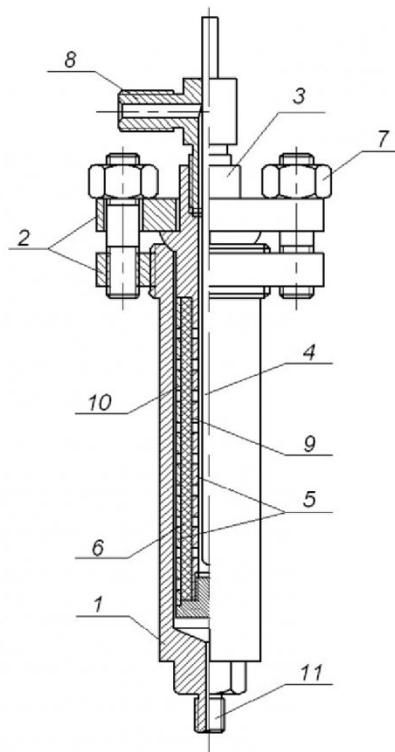


Рис. 2. Принципиальная схема реактора: 1 – корпус реактора; 2 – фланцы реактора; 3 – крышка; 4 – карман термопары; 5 – перфорированные стенки патрона для образца; 6 – образец; 7 – стяжные гайки; 8 – штуцер для отвода продуктов экстракции; 9 – пористая металлокерамическая мембра; 10 – мелкоячеистая сетка; 11 – штуцер для подачи растворителя.

материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дадашев М.Н., Степанов Г.В., Сверхкритическая экстракция в нефтепереработке и нефтехимии // Химия и технология топлив и масел, 2000.-№1.-С. 13-16.
2. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Альянс, 2005. – 753 с.
3. Коржов Ю. В., Головко А. К., Патраков Ю. Ф. Изучение керогена методом термической экстракции в потоке растворителя // Геохимия, 1995. – № 7. - С. 1030 – 1038.
4. Патраков Ю. Ф., Савельев В. В., Рифферт Е. В., Головко А. К. Неизотермическое оживление в потоке растворителя при изучении органического вещества осадочных пород // Матер. IV Межд. конф. «Химия нефти и газа». – Томск, 2000. – Т. 1. - С. 374 – 379.

□Авторы статьи:

Павлуша
Евгений Сергеевич
- аспирант лаб. химии и химической технологии углей
Института угля и углехимии СО РАН

Патраков
Юрий Фёдорович
- докт. хим. наук, зав. лаб. химии и химической технологии углей
Института угля и углехимии СО РАН

Фёдорова
Наталья Ивановна
- канд. хим. наук, с.н.с. лаб. химии и химической технологии углей Института угля и углехимии СО РАН