

УДК 662.67+665.452

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

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ САПРОМИКСИТОВОГО УГЛЯ БАРЗАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В СРЕДЕ БЕНЗОЛА С ДОБАВКОЙ ЭТИЛОВОГО СПИРТА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Одной из перспективных технологий получения жидких продуктов из твердых горючих иско-паемых может быть экстракция при сверхкритических условиях. Для определения оптимальных режимов термического растворения твердых горючих иско-паемых важным является повышение выхода жидких продуктов, что может быть достигнуто внедрением в структуру фрагментов органического вещества наибольшего количества водорода.

Анализ литературных данных свидетельствует, что в процессах сверхкритического растворения более эффективными должны быть растворители, которые наряду с высокими экстракционными свойствами одновременно являются донорами водорода [1-6]. Например, авторами в работах [4-6] показано, что ожигание бурых углей протекает в среде низших алифатических спиртов без применения катализаторов и молекулярного водорода, причем конверсия ОМУ зависит от водорододонорной способности спиртов. Однако следует отметить, что исходные спирты исполняют роль не только растворителей и доноров водорода, но и активно участвуют в алкилировании угольного вещества.

Задача проведенного исследования – определить влияние состава растворителя на качественные и количественные характеристики жидких продуктов в процессе термического растворения барзасского сапромикситового угля при сверхкритических условиях.

В качестве объекта исследования использовали керновую пробу угля, характеристика которой приведена в табл. 1.

Высокотемпературную сверхкритическую флюидную экстракцию (СКФЭ) осуществляли на лабораторной полупроточной установке при давлении 15 МПа [7]. Для уменьшения влияния диффузионных процессов и вторичного крекинга образующихся жидких продуктов использовали оригинальную конструкцию экстракционного аппарата. Образец угля (фракция крупностью 0.063-0.1 мм) в количестве 5 г загружали тонким слоем (2-3 мм) в кольцевое пространство между двумя коак-

сиально расположеными цилиндрическими пористыми перегородками, помещаемыми в реактор высокого давления. В качестве фильтрующего материала использовали металлокерамическую пластину толщиной 0.25 мм с размером пор 5-10 мкм, что практически исключало унос твердых частиц образца потоком растворителя. Насосом высокого давления растворитель подавали со скоростью 2.5 мл/мин, и после предварительного нагревателя он поступал равномерно по всей высоте загрузки от горячих стенок через слой образца к центру реактора и далее в холодильник, чем обеспечивалось быстрое (15-20 с) удаление раствора из высокотемпературной зоны. Нагрев реактора проводили в термопрограммируемых условиях от комнатной температуры до 500<sup>0</sup>С со скоростью 2.5<sup>0</sup>С/мин. Отбор экстрактов осуществляли в интервале температур от 200 до 500<sup>0</sup>С через каждые 25<sup>0</sup>С.

В качестве растворителя использовали бензол как относительно термически стабильное и химически инертное вещество, а также бинарную смесь бензол+этанол в массовом соотношении 10:1.

Общую степень конверсии органического вещества угля (ОМУ) в жидкие и газообразные продукты рассчитывали по зольности исходного образца и твердого остатка после экстракции. Выход жидких продуктов (конденсирующихся в условиях эксперимента) в каждой точке исследуемого интервала температур определяли как отношение суммы масс экстрагируемых продуктов (асфальтенов и мальтенов) в выбранной точке к органической массе исходной навески образца. Мальтены разделяли на смолы и масла с помощью колоночной хроматографии на силикагеле [8]. Суммарный выход легколетучих (неконденсирующихся в условиях эксперимента) и газообразных продуктов определяли по разнице общей степени конверсии ОВ и выхода жидких продуктов при конечной температуре процесса. Погрешность однотипных определений составляла ±1.5-2%.

ИК-спектры смол, выделенных из жидких продуктов, регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфраком-ФТ-801» в области 400-

Таблица 1. Характеристика барзасского сапромикситового угля

Технический анализ, %			Элементный состав, % на daf			Атомное отношение	
W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C	H	(O+N+S)	H/C	O/C
1,4	35,5	48,1	81,0	7,7	11,3	1,14	0,10

Таблица 2. Изменение общей степени конверсии, суммарного выхода жидких, легколетучих и газообразных продуктов от состава растворителя при СКФЭ барзасского сапромикситового угля при 500°C

Среда	Общая степень конверсии, %ОМУ	Выход жидких продуктов, %ОМУ	Групповой состав жидкого продукта, % масс.				Выход легколетучих и газообразных продуктов, %ОМУ
			Пре-асфальтены	Асфальтены	Смолы	Масла	
Бензол	58,6	46,8	14,9	17,4	26,4	41,2	11,8
Бензол+спирт	60,0	52,7	нет	9,2	40,5	50,3	7,3

4000 см<sup>-1</sup>. При определении оптической плотности полос в качестве базовой линии принимали прямую, проведенную между максимумами пропускания в области 650 и 1800 см<sup>-1</sup>. Затем оптическую плотность нормировали по оптической плотности полосы в области 1460 см<sup>-1</sup> [9]. Хромато-массспектрометрический анализ масляных фракций проводили на приборе 19091S-433 фирмы "Agilent" в области 15-500 а.е.м.; капиллярная колонка *HP-5MS* (5%-дифенил-95% диметилсилоксан) 30 м x 0.25 мм x 0.25 мкм; газ носитель – гелий.

Приведенные в табл. 2 результаты СКФЭ барзасского угля показывают, что добавка этанола к растворителю при конечной температуре процесса не приводит к значимому изменению общей степени конверсии, однако наблюдается снижение выхода легколетучих и газообразных веществ при одновременном увеличении количества образующихся жидких продуктов.

На рис.1 (а) приведены кинетические кривые зависимости выхода жидких продуктов от температуры в среде бензола и спирто-бензола. Из приведенных данных видно, что на первой стадии I процесса до температуры порядка 300°C, где тер-

мическое разложение органического вещества угля (ОМУ) незначительно, изменение состава растворителя не оказывается на величине извлекаемых жидких продуктов.

Во второй стадии II, характеризующейся переходом бензола во флюидное состояние и началом основного термического разложения ОМУ, в интервале температур 375-450°C наблюдается максимальный прирост выхода жидких продуктов, и добавление спирта к бензолу способствует его увеличению. Скорость процесса образования растворимых продуктов повышается в среднем на 15% (рис.1, б).

Изменение состава растворителя оказало существенное влияние на групповой состав жидких продуктов, образующихся при СКФЭ барзасского сапромикситового угля в среде спирто-бензола (табл. 2). Установлено, что в его составе отсутствуют высокомолекулярные вещества в виде пре-асфальтенов, снижается доля асфальтенов (практически в 2 раза), при одновременном увеличении доли смол (в 1.5 раза) и масел (в 1.2 раза).

Известно, что термическая деструкция органического вещества углей начинается с диссоциации слабых связей и образования активных ради-

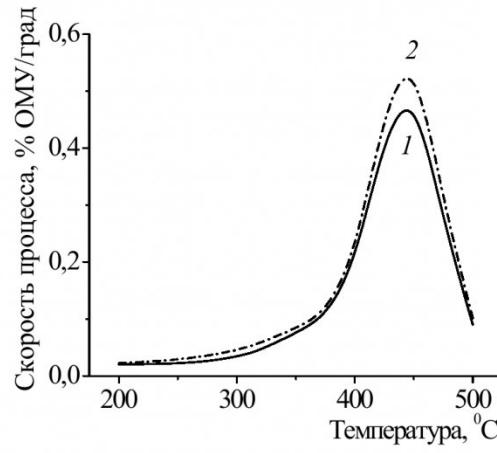
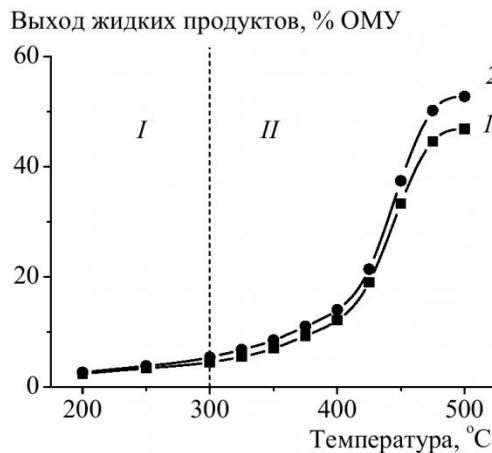


Рис. 1. Зависимость выхода жидких продуктов (а) и скорости их образования (б) от температуры процесса СКФЭ барзасского сапромикситового угля при давлении 15 МПа в среде бензола (1) и смеси бензола и этанола (2). Стадия I и II

Таблица 3. Характеристика асфальтенов жидкого продукта СКФЭ барзасского сапромикситового угля

Среда	Температурный интервал, °C	Элементный состав, % на daf			Атомное отношение	
		C	H	O+S+N	H/C	O/C
Бензол	350-450	85,2	7,7	7,1	1,08	0,06
	450-500	86,1	6,2	7,7	0,86	0,07
Бензол+спирт	350-450	83,5	7,6	8,9	1,10	0,08
	450-500	85,0	6,5	8,5	0,92	0,08

Таблица 4. Характеристика смол жидкого продукта СКФЭ барзасского сапромикситового угля

Среда	Температурный интервал, °C	Элементный состав, % на daf			Атомное отношение	
		C	H	O+S+N	H/C	O/C
Бензол	350-450	79,3	8,6	12,1	1,30	0,11
	450-500	81,3	8,4	10,3	1,23	0,09
Бензол+спирт	350-450	78,4	8,7	12,9	1,33	0,12
	450-500	79,0	8,9	12,1	1,35	0,11

кальных частиц, стабилизация которых приводит к образованию растворимых соединений, а рекомбинация - высокомолекулярных веществ, не растворяющихся в органических растворителях [10]. Следовательно, введение в реакционную систему растворителя, способного за счет своих алкилирующих или водорододонорных свойств взаимодействовать с образующимися радикалами, будет способствовать повышению степени конверсии ОМУ в жидкие продукты. Протеканием подобного рода процессов и объясняется увеличение выхода жидкого продукта в процессе СКФЭ горючих сланцев при замене части бензола этиловым спиртом. При этом можно предположить, что применение в качестве растворителей соединений – доноров водорода, в частности этанола, должно отразиться на содержании водорода в жидким продукте.

Из данных табл. 3 и 4 видно, что фракции асфальтенов и смол, выделенных из жидкого продукта СКФЭ барзасского угля при использовании спирто-бензольной смеси, характеризуются более высоким атомным отношением H/C и O/C.

Обогащение водородом асфальтенов и смол жидкого продукта может быть обусловлено двумя причинами [4,11,12]: во-первых, перераспределением водорода между твердым остатком и жидким продуктом в процессе сверхкритического растворения; во-вторых, химическим взаимодействием

между фрагментами органического вещества и растворителем. В нашем случае передача водорода от растворителя образующемуся жидкому продукту может быть связана как с гидрирующей способностью этилового спирта, так и алкилированием фрагментов органической массы угля.

Дополнительным подтверждением этому являются результаты ИК-спектрального анализа смоляных фракций жидких продуктов СКФЭ в различных средах барзасского угля. Во всех спектрах смол наблюдается достаточно интенсивное поглощение на частотах 2950, 2930, 2860, 1460 и 1380  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующее алифатическим структурам. Поглощение на частотах 760, 820, 860, 1030 и 1600  $\text{cm}^{-1}$  свойственно ароматическим соединениям.

Структурный параметр  $A_{2930}/A_{1600}$ , отражающий долю алифатических фрагментов в составе смол по отношению к ароматическим группам, и структурный параметр  $A_{2930}/A_{1690}$ , отражающий долю алифатических фрагментов по отношению к кислородсодержащим группам, в среде спирто-бензола уменьшаются в высокотемпературной области процесса. Это свидетельствует о том, что в области основного разложения в растворимые продукты преимущественно превращаются алифатические фрагменты ОМУ (табл. 5).

Величина отношения  $A_{1380}/A_{1460}$  показывает относительную разветвленность алкильных цепей.

Таблица 5. Спектральные характеристики смол жидкого продукта, полученного при СКФЭ в различных средах барзасского сапромикситового угля

Среда	Температурный интервал, °C	Структурный параметр					
		$A_{2930}/A_{1600}$	$A_{2930}/A_{1690}$	$A_{720}/A_{1460}$	$A_{1380}/A_{1460}$	$A_{1600}/A_{1460}$	$A_{1600}/A_{720}$
Бензол	350-450	2,08	10,00	0,51	0,63	0,75	1,47
	450-500	1,51	10,20	0,43	0,67	0,72	1,66
Бензол+спирт	350-450	1,98	7,91	0,88	0,59	0,64	0,73
	450-500	1,44	8,12	0,89	0,61	0,69	0,78

Замена части растворителя этанолом приводит к небольшому снижению этого показателя (табл. 5).

Поглощение в длинноволновой ИК-области при  $720\text{ cm}^{-1}$  соответствует метиленовым группам в парафиновых цепях. При сравнении спектров выясняется, что во всех температурных интервалах при использовании спирто-бензольного растворителя длинных алкильных цепей в смоляных фракциях образуется больше (табл. 5).

Результаты хромато-масс-спектрального анализа масляной фракции жидкого продукта СКФЭ барзасского угля при различном составе растворителей приведены на рис. 2. Видно, что в масляной фракции жидкого продукта, полученного в среде бензола, в основном содержатся алифатические углеводороды (в низкотемпературной области порядка 80%). Добавка этанола к растворителю приводит к увеличению их содержания при уменьшении доли ароматических углеводородов (до 8%) в высокотемпературной области процесса ( $475-500^{\circ}\text{C}$ ).

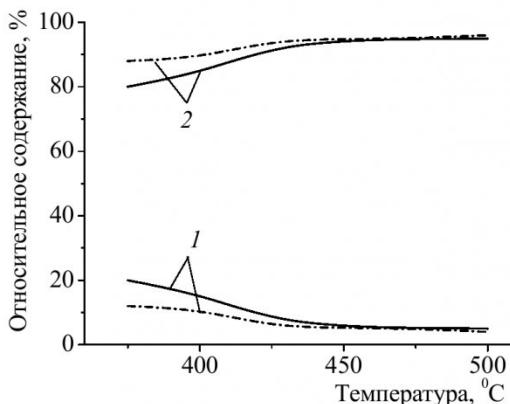


Рис. 2. Температурная зависимость группового состава масляной фракции в процессе СКФЭ сапромикситового угля Барзасского месторождения: ароматических (1), алифатических (2) в среде бензола (—) и смеси бензола и этанола (---) при давлении 15 МПа.

Алифатические углеводороды в масляной фракции жидкого продукта в преобладающем количестве содержат *n*-алканы и *n*-алкены. Распределение *n*-алканов в зависимости от длины их цепей представлено на рис. 3. Основными компонентами в них являются парафины от  $C_{11}$  до  $C_{28}$ . Добавка этанола к растворителю приводит к некоторому изменению их молекулярно-massового распределения, в масляной фракции отмечается повышенное содержание парафиновых углеводородов состава от  $C_{12}$  до  $C_{16}$ .

Установленные изменения в составе фракций жидких продуктов, полученных при сверхкритическом термическом растворении барзасского уг-

ля в среде смеси бензола и этанола, косвенно подтверждают наличие процессов внедрения фрагментов спирта (реакции алкилирования, алcoxилирования, гидрогенизации) в состав образующихся продуктов.

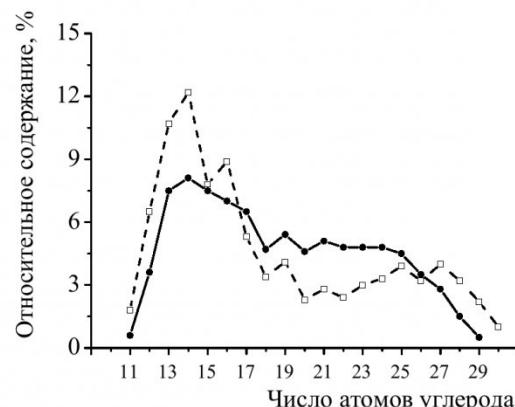


Рис. 3. Кривые распределения *n*-алканов по длине их цепей в масляной фракции, выделенной из жидкого продукта в процессе СКФЭ сапромикситового угля Барзасского месторождения в интервале температур  $350-450^{\circ}\text{C}$ : в среде бензола (—) и смеси бензола и этанола (---) при давлении 15 МПа.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что добавка этанола к бензолу при сверхкритическом растворении сапромикситового угля Барзасского месторождения не приводит к значимому изменению общей степени конверсии, однако снижается выход легколетучих и газообразных веществ, при одновременном увеличении количества образующихся жидких продуктов.

Изменение состава растворителя оказало существенное влияние на групповой состав жидких продуктов. Установлено, что в его составе отсутствуют высокомолекулярные вещества в виде преасфальтенов, снижается доля асфальтенов (практически в 2 раза), при одновременном увеличении доли смол (в 1.5 раза) и масел (в 1.2 раза).

Полученные данные имеют практический интерес при разработке экстракционных технологий переработки горючих сланцев, выбору растворителей в процессе сверхкритического ожигания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта №106 «Конверсия нетрадиционных источников углеводородов (природные битумы, горючие сланцы, угли) в сверхкритических флюидах»

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шейндин А.Е. Перспективы использования новых нетрадиционных методов переработки твердых горючих ископаемых // А.Е. Шейндин, И.В. Калечиц, В.Г. Липович // Химия твердого топлива,

1986. - №2. - С. 3-13.

2. Губин С.П. О суперкритическом растворении углей Канско-Ачинского бассейна / С.П. Губин, В.М. Кирилец, В.И. Меньшов, Е.М. Рыжков, Е.Я. Плонский // Докл. АН СССР, 1983. - Т. 268. - №5. - С. 1129-1131.

3. Тарабанько В.Е. Изучение роли метанола в процессе каталитической гидрогенизации угля / В.Е. Тарабанько, Н.М. Иванченко, Н.Г. Береговцова, Е.Д. Корниец, П.Н. Кузнецов, Б.Н. Кузнецов // Химия твердого топлива, 1986. - №6. - С. 72-76.

4. Тегай Ф. Термическое растворение бурых углей в низших алифатических спиртах / Ф. Тегай, В.В. Алиулин, Е.Я. Плопский, В.М. Кирилец // Химия твердого топлива, 1983. - №5. - С. 92-95.

5. Кирилец В.М. Суперкритическое растворение бурых углей Канско-Ачинского бассейна / В.М. Кирилец, С.П. Губин, В.И. Меньшов, Е.Я. Плопский // Химия твердого топлива, 1984. - №4. - С. 73-77.

6. Успенский А.С. Суперкритическое растворение петрографических составляющих бурого угля / А.С. Успенский, Е.Я. Плопский, В.А. Шпак, Н.В. Тайшина, В.М. Кирилец // Химия твердого топлива, 1987. - №5. - С. 69-74.

7. Павлуша Е.С. Лабораторная полупроточная установка высокотемпературной сверхкритической флюидной экстракции твердых горючих ископаемых / Е.С. Павлуша, Ю.Ф. Патраков, Н.И. Федорова // Вестник КузГТУ, 2006. - № 6.2. - С. 118-119.

8. Практикум по технологии переработки нефти / Под ред.. Смидович Е. И., Лукашевич И.П. - М.: Химия, 1978. - 288 с.

9. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Л. Недра, 1971. 140 с.

10. Гюльмалиев А.М. Современное состояние проблемы взаимосвязи структуры и свойств органической массы углей / А.М. Гюльмалиев, С.Г. Гагарин, Т.Г. Гладун, Г.С. Головин // Химия твердого топлива, 2000. - №6. - С. 3-50.

11. Текай Ф. Алкилирование в процессе суперкритического растворения бурых углей в низших алифатических спиртах // Ф. Текай, Е.Д. Корниец, В.И. Меньшов, А.И. Рубайло, и др. // Химия твердого топлива, 1985. - №3. - С. 80-84.

12. Меньшов В.И. Изучение взаимодействия бурых углей со спиртами в суперкритическом состоянии методом меченых атомов / В.И. Меньшов, В.М. Кирилец, Н.В. Чернецкая и др. // Химия твердого топлива, 1988. - №2. - С. 109-114.

Авторы статьи:

Федорова  
Наталья Ивановна  
– канд. хим. наук, с.н.с.(Институт  
углемехими и химического материа-  
ловедения СО РАН)  
Тел. (384-2) 452063

Патраков  
Юрий Федорович  
– докт. хим. наук, ведущий научный  
сотрудник (Институт угля СО РАН)  
e-mail: [yupat@icc.kemsc.ru](mailto:yupat@icc.kemsc.ru)

Павлуша  
Евгений Сергеевич  
– аспирант Институт угля СО РАН  
Тел. (384-2) 452063

**УДК 54-386:[546.11+546.763]:547-318**

**Т.Г. Черкасова, И.В. Исакова, Е.В. Черкасова**

## **ПРЯМОЙ СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АНИОННЫХ (ИЗОТИОЦИАНАТО) ХРОМАТНЫХ(III) КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМИЯ**

Гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия и тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III) аммония (соли Рейнеке) – анионные комплексные соединения – могут рассматриваться как источники металлогигандов, в частности, ионов хрома(III), молекул аммиака и роданидных групп, в прямом синтезе двойных комплексных солей (ДКС), а также служить платформой, обеспечивающей благоприятные условия для формирования трехмерных надмолекулярных структур, в процессах самосборки которых активное участие принимают водородные связи.

Целью данной работы являлось получение и исследование анионных (изотиоциана-

то)хроматных(III) комплексов с катионами  $\epsilon$ -капролактамия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)  $\epsilon$ -капролактамия  $[H(\epsilon-C_6H_{11}NO)_2]_3[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$  (**I**) получен прямым синтезом из смеси водных растворов 3,10 г (0,01 моль) соли Рейнеке и 2,26 г (0,02 моль)  $\epsilon$ -капролактама при pH 2 в виде осадка и высушен на воздухе. Выход 70 %.

Гекса(изотиоцианато)хромат(III)  $\epsilon$ -капролактамия  $[H(\epsilon-C_6H_{11}NO)_2]_3[Cr(NCS)_6]$  (**II**) выделен в виде осадка смешиванием водных растворов (pH 3) 5,89 г (0,01 моль) комплексной соли