

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 ископаемых может быть экстракция при сверхкритических условиях. Для определения оптимальных режимов термического растворения твердых горючих ископаемых 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 ожигение 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 ядерную пробу угля, характеристика которого 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 расположенными 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 500⁰С со скоростью 2.5 ⁰С/мин. Отбор экстрактов осуществляли в интервале температур от 200 до 500⁰С через каждые 25⁰С.

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 «Инфралюм-ФТ-801» в области 400-

Таблица 1. Характеристика барзасского сапромикситового угля

Технический анализ, %			Элементный состав, % на <i>daf</i>			Атомное отношение	
W ^a	A ^d	V ^{daf}	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 500⁰С

Среда	Общая степень конверсии, %ОМУ	Выход жидких продуктов, %ОМУ	Групповой состав жидкого продукта, % масс.				Выход легколетучих и газообразных продуктов, %ОМУ
			Пре-асфальтены	Асфальтены	Смола	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⁻¹. При определении оптической плотности полос в качестве базовой линии принимали прямую, проведенную между максимумами пропускания в области 650 и 1800 см⁻¹. Затем оптическую плотность нормировали по оптической плотности полосы в области 1460 см⁻¹ [9]. Хромато-масс-спектрометрический 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 300⁰С, где тер-

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

Во второй стадии II, характеризующейся переходом бензола во флюидное состояние и началом основного термического разложения ОМУ, в интервале температур 375-450⁰С 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 преасфальтенов, 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-

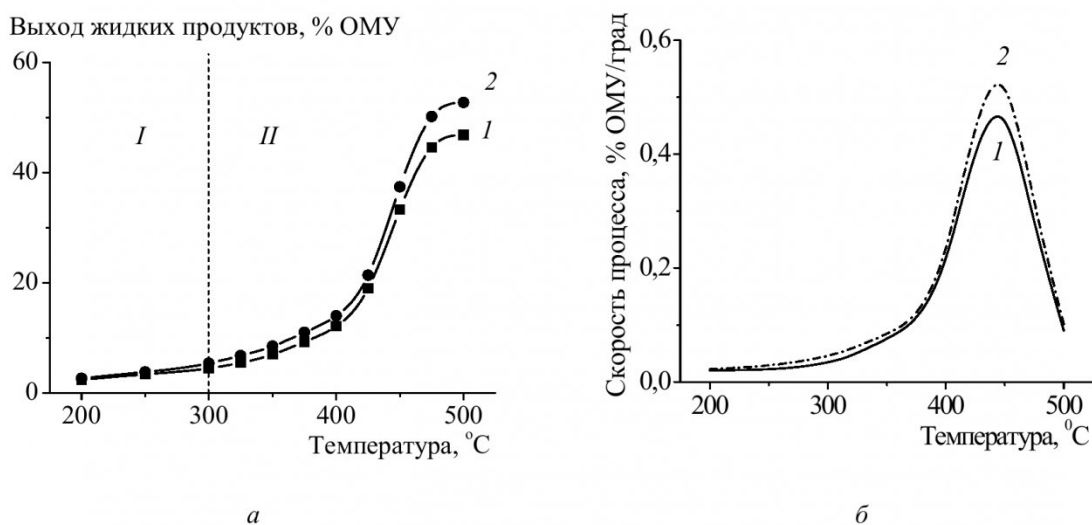


Рис. 1. Зависимость выхода жидких продуктов (а) и скорости их образования (б) от температуры процесса СКФЭ барзасского сапромикситового угля при давлении 15 МПа в среде бензола (1) и смеси бензола и этанола (2). Стадия I и II

Таблица 3. Характеристика асфальтенов жидкого продукта СКФЭ барзасского сапромикситового угля

Среда	Температурный интервал, °С	Элементный состав, % на <i>daf</i>			Атомное отношение	
		С	Н	О+S+N	Н/С	О/С
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, °С	Элементный состав, % на <i>daf</i>			Атомное отношение	
		С	Н	О+S+N	Н/С	О/С
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 жидком 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 Н/С и О/С.

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 см^{-1} , соответствующее алифатическим структурам. Поглощение на частотах 760, 820, 860, 1030 и 1600 см^{-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, °С	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 см^{-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 ($475\text{--}500^\circ\text{C}$).

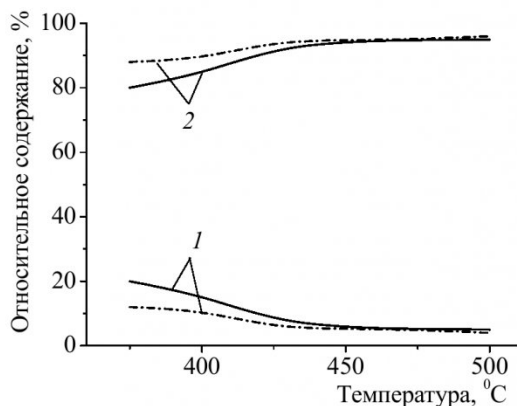


Рис. 2. Температурная зависимость группового состава масляной фракции в процессе СКФЭ сапромикситового угля Барзасского месторождения: ароматических (1), алифатических (2) в среде бензола (—) и смеси бензола и этанола (----) при давлении 15 МПа.

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-массового 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, алкоксилирования, гидрогенизации) в состав образующихся продуктов.

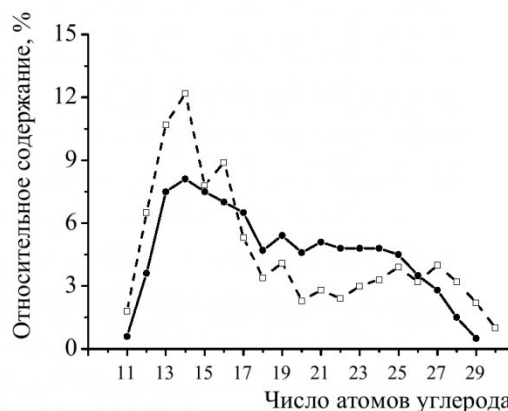


Рис. 3. Кривые распределения *n*-алканов по длине их цепей в масляной фракции, выделенной из жидкого продукта в процессе СКФЭ сапромикситового угля Барзасского месторождения в интервале температур $350\text{--}450^\circ\text{C}$: в среде бензола (—) и смеси бензола и этанола (----) при давлении 15 МПа.

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 ожижения.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шейндлин А.Е. Перспективы использования новых нетрадиционных методов переработки твердых горючих ископаемых // А.Е. Шейндлин, 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. Плонский, 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. Плонский // Химия твердого топлива, 1984. - №4. – С. 73-77.

6. Успенский А.С. Суперкритическое растворение петрографических составляющих бурого угля / А.С. Успенский, Е.Я. Плонский, 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.. Смилович 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. Тегай, 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
углехимии и химического материала-
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

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 ϵ -КАПРОЛАКТАМИЯ

Гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия и тетра(изотиоцианато)диаминхромат(III) аммония (соль Рейнеке) – анионные комплексные соединения – могут рассматриваться как источники металлорганических комплексов, 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 ϵ -капролактамия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетра(изотиоцианато)диаминхромат(III) ϵ -капролактамия $[\text{H}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_2]_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ (I) получен прямым синтезом из смеси водных растворов 3,10 г (0,01 моль) соли Рейнеке и 2,26 г (0,02 моль) ϵ -капролактама при pH 2 в виде осадка и высушен на воздухе. Выход 70 %.

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