

УДК 662.75 : 552.57

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

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ САПРОМИКСИТОВОГО УГЛЯ
БАРЗАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕНЗОЛОМ
В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Кузнецкий угольный бассейн располагает запасами сапропелитовых углей и горючих сланцев, которые залегают в Барзасском угленосном районе. Этот уголь уникален среди твердых горючих ископаемых по исходному материалу, вещественно-петрографическому составу, химическим свойствам [1-3], он может быть перспективным сырьем для получения жидкых углеводородных продуктов, например, методом термического растворения [4,5]. Однако вопрос об использовании барзасских углей в промышленном масштабе до настоящего времени остается открытым.

Одной из перспективных технологий получения жидких продуктов из твёрдых горючих ископаемых в настоящее время рассматривается экстракция при сверхкритических (СК) условиях. Поскольку сверхкритические флюиды обладают высокой, подобно жидкостям, плотностью и низкой, как у газов, вязкостью и коэффициентами диффузии на два порядка выше, чем у жидкости, они должны обеспечить эффективное разделение тонкодисперсных частиц (непревращенное органическое вещество, минеральная часть) и экстракта [6]. Кроме того, за счёт уникальных свойств растворителей при СК условиях возможно не только более интенсивное растворение находящихся в порах органических соединений (битумоидов), но и уменьшение прочности донорно-акцепторных взаимодействий между отдельными фрагментами полимерной матрицы органического вещества, что будет способствовать более мягким условиям термической деструкции. Следовательно, можно ожидать как увеличение общей степени конверсии органического вещества угля, так и расширение спектра получаемых углеводородных продуктов. Исследования подобного рода необходимы для оптимизации условий процесса окижения и обоснования направлений переработки образующихся углеводородов.

Цель работы – изучить влияние основных параметров процесса – температуры и давления растворителя на выход и групповой состав жидких продуктов суперкритической флюидной экстракции (СКФЭ) угля бензолом в неизотермических условиях. В экспериментах использовали керновую пробу угля (см. таблицу).

Высокотемпературную СКФЭ осуществляли на лабораторной полупроточной установке [7]. Для уменьшения влияния диффузионных процессов и вторичного крекинга образующихся жидких продуктов использовали оригинальную конструкцию экстракционного аппарата. Образец горючего сланца (фракция крупностью 0.063-0.1 мм) в количестве 5 г загружали тонким слоем (2-3 мм) в кольцевое пространство между двумя коаксиально 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 2.5⁰С/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, что обеспечивает протекание процесса СКФЭ при минимальном химическом взаимодействии растворителя и исследуемого образца. Кроме того, одно из важнейших преимуществ бензола - относительно мягкие условия его критического состояния ($T_{kp} = 288.9^0\text{C}$, $P_{kp} = 4.83 \text{ МПа}$) [8].

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.

Характеристика барзасского сапромикситового угля

Технический анализ, %			Элементный состав, % на daf			Атомное отношение		Выход экстрак-та, % на daf	Смоло-отдача, % на daf
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	4.8	11.8

Мальтены разделяли на смолы и масла с помощью колоночной хроматографии на силикагеле [9]. 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 $\pm 1.5\text{--}2\%$.

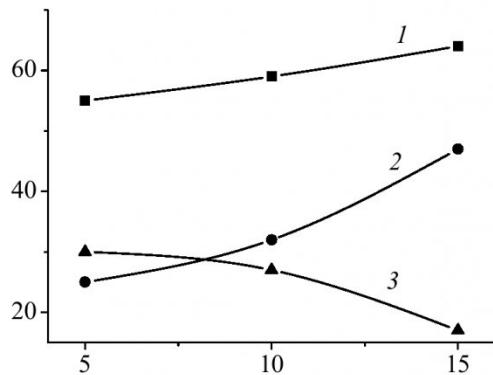


Рис. 1. Изменение общей степени конверсии ОМУ (1), суммарного выхода жидкого (2) и легколетучих и газообразных продуктов (3) от давления растворителя при СКФЭ сапромикситового угля Барзасского месторождения.

Приведенные на рис. 1 результаты СКФЭ барзасского угля показывают, что с ростом давления при конечной температуре процесса увеличивается как общая степень конверсии (с 55 до 64% на ОМУ), так и суммарный выход жидких продуктов (с 25 до 47% на ОМУ) при одновременном снижении количества легколетучих и газообразных веществ (с 30 до 17% на ОМУ).

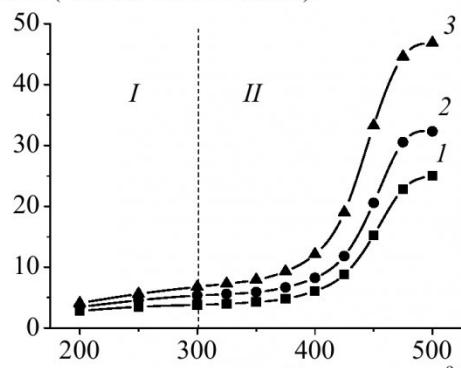


Рис. 2. Зависимость выхода жидкого продукта от температуры СКФЭ сапромикситового угля Барзасского месторождения при различных давлениях (МПа) растворителя: 5 (1), 10 (2) и 15 (3).

Стадия I и II

На рис. 2 приведены кинетические кривые зависимости выхода жидкого продукта от температуры при различных давлениях растворителя. Процесс термического растворения органического вещества угля в исследованном интервале температур можно разделить на две стадии, которые определяются как физико-химическими свойствами растворителя, так и свойствами ОМУ. Первая стадия I, до температуры порядка 300°C, где тер-

мическое разложение ОМУ незначительно (рис. 3) и, следовательно, происходит преимущественно извлечение бензолрастворимых веществ, адсорбированных в полимерной матрице органического вещества. При этом следует отметить, что при всех давлениях растворителя в данном температурном интервале выход жидких продуктов не превышает количества низкотемпературного спиртобензольного экстракта (таблица).

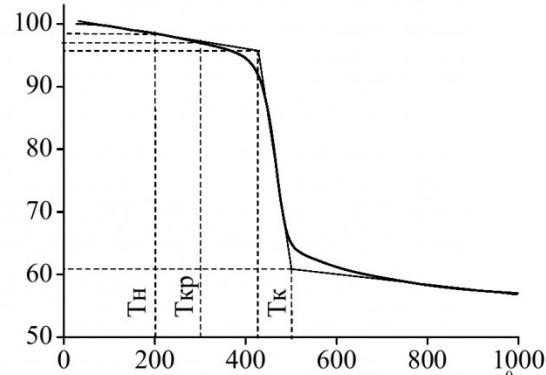


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа сапромикситового угля Барзасского месторождения: Тн – начальная и конечная температура основного разложения; Ткр – критическая температура бензола.

Вторая стадия II в интервале температур 300–500°C характеризуется двумя основными процессами – переходом растворителя в сверхкритическое (флюидное) состояние и началом основного термического разложения органического вещества угля (рис. 3). В интервале температур 375–500°C наблюдается максимальный прирост выхода жидких продуктов, и повышение давления способствует его увеличению.

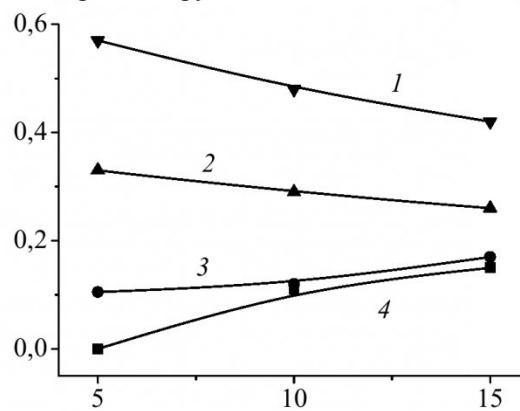


Рис. 4. Изменение группового состава жидкого продукта СКФЭ сапромикситового угля Барзасского месторождения от давления бензола в сверхкритической области при конечной температуре процесса: масел (1), смол (2), асфальтенов (3) и преасфальтенов (4).

Изменение давления растворителя оказывает существенное влияние не только на суммарный выход жидких продуктов, но и на их групповой состав (рис. 4). В составе жидких продуктов в исследованном диапазоне давлений преобладают

мальтены – смесь масел и смол. Однако следует заметить, что при 5 МПа в составе жидкого продукта преобладают масла, доля которых с ростом давления снижается, а доля смол увеличивается. Кроме того, при давлении 10 и 15 МПа появляются в составе экстракта продукты с наибольшей молекулярной массой асфальтены и преасфальтены, последние при нормальных условиях нерастворимы в бензоле и выпадают в осадок после охлаждения.

Можно полагать, что при давлении 5 МПа (докритическая область - I) бензол, находящийся в виде перегретого пара, имеет наименьшую растворяющую способность и экстрагирует преимущественно низкомолекулярные компоненты (смолы и масла). Образующиеся в процессе термической деструкции высокомолекулярные вещества (преасфальтены, асфальтены) остаются в пористой структуре угля и подвергаются вторичным термическим превращениям с образованием низкомолекулярных веществ (мальтенов) и нерастворимого углеродного остатка, что и обуславливает меньшую степень конверсии ОМУ в жидкие продукты при низких давлениях растворителя, та, фактически происходит удаление летучих продуктов аналогично процессу полукоксования.

С ростом давления бензол приобретает свойства суперкритического флюида, его проникающая и растворяющая способности растут. При этом высокомолекулярные фрагменты ОМУ удаляются из пористой структуры и выносятся потоком растворителя из высокотемпературной зоны

реактора, не подвергаясь вторичной термической деструкции в низкомолекулярные и твердые продукты. Это дает более высокую конверсию органического вещества угля и рост в составе экстракта доли высокомолекулярных компонентов.

Таким образом, проведенными исследованиями процесса оживления сапромукситового угля Барзасского месторождения (Кузбасс) в среде бензола в сверхкритическом состоянии установлено, что повышение давления растворителя оказывает существенное влияние на общую степень конверсии ОМУ и выход жидких продуктов. При этом в составе экстракта возрастает доля высокомолекулярных компонентов (преасфальтенов и асфальтенов). Полученные результаты объясняются изменением физико-химических свойств растворителя, так как в суперкритическом состоянии с ростом давления увеличивается его проникающая и растворяющая способность, что и способствует извлечению из пористой структуры угля более крупных фрагментов термолиза органического вещества, препятствуя вторичным процессам их термической деструкции и коксообразования. Следовательно, варьированием температуры и давления можно изменять степень конверсии и групповой состав жидких продуктов СКФЭ бензолом.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Залесский М.Д. О генезисе барзасских сапромукситов // Изв. АН СССР. VII. Сер. отд. матем. и естеств. н., 1931. - №3. - С. 401-402.
2. Фомин А.Н. О природе барзассита // Горючие сланцы, 1990. - № 7/1. - С. 36-40.
3. Уланов Н.Н. Состав, свойства и возможные пути нетопливного использования углей барзасского месторождения // Химия твердого топлива, 1992. - №5. - С. 17-25.
4. Воль-Эпштейн А.Б. Термическое растворение кузбасского сапромуксита / А.Б. Воль-Эпштейн, Б.Г. Трясунов, М.Б. Шпильберг и др. // Химия твердого топлива, 1986. - №3. - С. 77-81.
5. Патраков Ю.Ф. Влияние донорно-акцепторных свойств растворителя на термическое растворение барзасского угля / Ю.Ф. Патраков, С.В. Денисов, Н.И. Федорова // Химия твердого топлива, 1990. - №6. - С. 39-42.
6. Лунин В.В. СКФ-технологии и их развитие в мире // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2006. Т. 1. №1. С. 3-8.
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. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей. - М.: Недра, 1981. - 165 с.
9. Практикум по технологии переработки нефти / Под ред.. Смидович Е. И., Лукашевич И.П. - М.: Химия, 1978. - 288 с.

□ Авторы статьи:

Федорова

Наталья Ивановна

– канд. хим. наук, с.н.с. лаб. химии и химической технологии углей Института угля и углехимии СО РАН.

Тел. (384-2) 36-34-10

e-mail: chem@kemnet.ru

Патраков

Юрий Федорович

– докт. хим. наук, зав. лаб. Института угля и углехимии СО РАН Тел.

(384-2) 36-34-10.

e-mail: chem@kemnet.ru

Павлуша

Евгений Сергеевич

– аспирант Института угля и углехимии СО РАН

Тел. (384-2) 36-34-10

e-mail: chem@kemnet.ru