

<https://doi.org/10.3176/oil.1985.1.12>

УДК 662.67 : 66.09.18

Ю. Т. ТЕДЕР, И. Р. КЛЕСМЕНТ, Ю. В. ИЗМЕСТЬЕВ, Е. Е. ЯКИМОВА

ОЖИЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА КУКЕРСИТА РАСТВОРИТЕЛЯМИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Растущие потребности энергетики и химической промышленности в углеводородном сырье делают все более актуальной проблему получения искусственного жидкого топлива из нефтяного сырья. В связи с этим получение жидкого топлива из органического вещества (ОВ) твердых топлив приобретает важное значение с точки зрения как получения различных жидких продуктов, так и изучения структуры и строения ОВ топлива. В качестве сырья для производства искусственного жидкого топлива можно использовать бурые и каменные угли, а также горючие сланцы, отличающиеся от углей более высоким содержанием в ОВ водорода (7—10%) и повышенной зольностью.

Для ожижения ОВ твердых топлив в настоящее время применяют метод термического растворения, который заключается в одновременном воздействии на топливо повышенной температуры и органического растворителя с целью селективного выделения из топлива богатых водородом частей. Можно выделить два направления термического растворения твердых топлив: 1) в высококипящих углеводородных растворителях — донорах водорода и 2) в низкокипящих углеводородах при сверхкритических давлениях.

Первый метод, при котором растворенная часть выделяется в жидком виде, предполагается использовать при ожижении углей, поскольку из-за низкого содержания в них водорода требуется его дополнительный источник и отделение экстракта от твердого остатка не представляет трудностей.

Растворение в высококипящих растворителях — донорах водорода — разработано и для горючих сланцев. В работах А. Б. Воль-Эпштейна с сотрудниками исследовано термическое растворение высокосернистых сланцев Поволжья при 673 К и 5 МПа [1], показана возможность производства продуктов топливного и нетопливного назначения и предложены принципиальные технологические схемы для переработки сланцев [2], а также исследованы структуры соединений продуктов термического растворения керогена-70, полученного из кукерсита [3]. В [4] предложен способ получения сланцевого битума и масла при 3—5 МПа с использованием в качестве растворителя дистиллятной фракции (473—613 К), образовавшейся при газификации или полукоксовании кукерсита.

Второй метод — растворение твердых топлив в низкокипящих жидкостях, находящихся в сверхкритических условиях, — имеет некоторые особенности. При температуре и давлении, превышающих критические значения, растворители находятся только в газовой фазе и, имея высокую, сверхкритическую плотность, способны растворять высокомолекулярные, в обычных условиях нелетучие вещества. Метод сверхкритической газовой экстракции (СГЭ), известный уже довольно давно, применяется, например, для выделения соевого масла из соевых бобов и разделения компонентов в флюидной хроматографии

[5, 6]. Эти процессы проводят в мягких условиях, и выделяемые соединения никакому изменению не подвергаются.

Первые работы по ожижению углей в растворителе (толуоле) в сверхкритических условиях относятся к 70-м годам. Маддокс и Гибсон [7] получили при растворении толуолом (темп. 673 К) 17% жидкого продукта в пересчете на органическую массу угля. Более высокие выходы экстракта достигнуты при двухступенчатой переработке, где СГЭ используется для выделения вещества, ожиженого в первой ступени [8]. В работе [9] исследовано влияние давления и температуры в процессе экстракции угля на выход смолы, получаемой на пилотной установке производительностью 10 кг/ч.

В СССР ведутся интенсивные исследования по СГЭ углей Канско-Ачинского бассейна, так как относительно бедные ОВ бурые угли экономически целесообразно облагораживать в жидкое топливо на месте их залегания. В [10, 11] предложен способ сверхкритической газовой экстракции углей низшими спиртами при температуре 653—733 К и давлении 30—70 МПа. Там же высказано предположение, что при таких условиях растворитель является донором водорода, благодаря чему уголь и продукты его деструкции гидрируются, а растворитель восстанавливается до альдегида или кетона.

По сравнению с углями ОВ сланцев ожижается легко, т. е. растворение можно проводить при более низких температурах. В [12, 13] получены высокие выходы смолы (75—85%) из керогена кукерсита при воздействии на него парами бензола и тетрагидрофурана при 573 К. Единственным недостатком была продолжительность процесса — 1—3 дня. Смола ожижения отличается от смолы полукоксования тем, что имеет более высокую молекулярную массу и характеризуется более низким содержанием алифатических углеводородов и фенолов и высоким — гетероатомных соединений. В тех же условиях выход смолы из диктионемовых сланцев оказался невысоким; смола имела низкую молекулярную массу и по составу была близка к смоле полукоксования. Там же делается вывод, что при СГЭ большую роль в макромолекуле керогена играют более слабые, чем углерод—углеродные, водородные и гетероатомные связи.

Особый случай при СГЭ представляют процессы в среде перегретого водяного пара, где температура среды выше температуры начала активного разложения керогена. При этом вода действует не только физически — как высококипящий растворитель, разрушающий водородные и ван-дер-ваальсовы связи, но является и химическим реагентом, который одновременно окисляет и восстанавливает кероген [14]. Высокие выходы смолы достигнуты при экстракции водяным паром из диктионемовых сланцев, богатых минеральным веществом [15].

Метод СГЭ имеет следующие преимущества:

1. Исключается мокрая фильтрация вязких жидкостей, так как маловязкий парообразный растворитель позволяет легко сепарировать твердый остаток от продукта растворения. Это обстоятельство особенно важно при переработке горючих сланцев, поскольку выход смолы по сравнению с зольным остатком невелик.
2. Разность в летучести обеспечивает легкое отделение растворителя от экстракта.

Кроме перечисленных преимуществ, перспективность этого метода для переработки топлив сапропелитового типа обусловлена высоким содержанием в них водорода, благодаря чему высокие выходы экстракта можно получить без введения в систему дополнительного количества водорода.

Целью настоящей работы было исследование влияния различных факторов на процесс СГЭ сланца-кукерсита, таких, как характер растворителя, соотношение сланец—растворитель, давление, температура и продолжительность опыта.

Экспериментальная часть

Для экстракции использовали порошок концентрат кукерсита с 92,4%-ным содержанием ОВ. Элементный состав ОВ, %: С 76,8, Н 9,7, О 11,4, S 2,0, N 0,1. Фракционный состав порошка, %: фракция с диаметром зерен менее 40 мкм 48, 40—90 мкм 43, 90—160 мкм 7,5 и более 160 мкм 1,5. Растворители — товарные реактивы с квалификацией «чда» и «хч».

Растворение концентрата кукерсита проводили в 4 микроавтоклавах из нержавеющей стали емкостью 5 мл, которые помещали в термостат на качающийся стеллаж. Скорость качания: 1 наклон автоклава до угла 30° за 3 с. Были проведены также опыты в песчаной ванне в муфельной печи без качания автоклава. В результате экстракции получили жидкий, твердый и газообразный продукты. Выход газа в зависимости от растворителя менялся от 1 до 25%; жидкий экстракт отделяли от твердого остатка фильтрованием. Количество получаемого экстракта служило мерой оценки эффективности процесса СГЭ.

Опыты были проведены с различными растворителями (табл. 1) при условиях: 583 ± 5 К и соотношение сланец—растворитель 1:10 по массе. Количество сланца в автоклавах в зависимости от объема автоклава и растворителя составляло 0,17—0,27 г. При СГЭ сланца в микроавтоклавах непосредственную зависимость выхода смолы от давления из-за конструктивных особенностей микроавтоклава установить нельзя. Для оценки давления внутри автоклава мы использовали величину плотности паров, которая создается данным растворителем.* На рисунках использована приведенная плотность, равная отношению плотности паров растворителя в автоклаве к его критической плотности ($\rho_{пр} = \rho / \rho_{кр}$). При указанных условиях все растворители, кроме тетрагидронафталина, находились в сверхкритическом состоянии. С целью получения информации о скорости образования смолы проводили опыты продолжительностью 2, 4, 6 и 8 ч. Скорость образования смолы в течение 8 ч постоянна, следовательно, скорость разложения керогена за этот промежуток времени также постоянна (реакция нулевого порядка) и для растворителей, находящихся в газовой фазе, характеризуется тангенсом угла наклона α в координатах выход смолы — продолжительность опыта (табл. 1, рис. 1). Скорость образования смолы в опытах с кислородсодержащими растворителями выше скорости образования смолы с другими использованными растворителями. Одно из возможных объяснений данного явления состоит в том, что растворители, содержащие в молекуле атом кислорода, в условиях опыта частично разлагаются (об этом говорит и большой выход газа) и могут при этом быть источником водорода. Возможность гидрирования ОВ топлива такими растворителями, как спирты и тетрагидрофуран, являющимися донорами водорода, показана в работах [11, 17, 18].

Методом парофазной осмометрии определена молекулярная масса смол, полученных в опыте продолжительностью 8 ч. Молекулярная масса смол (500—800) зависит от свойств растворителя: она увеличи-

* По уравнению Клапейрона—Менделеева, давление газа пропорционально числу молей в единице объема, т. е. плотности газа.

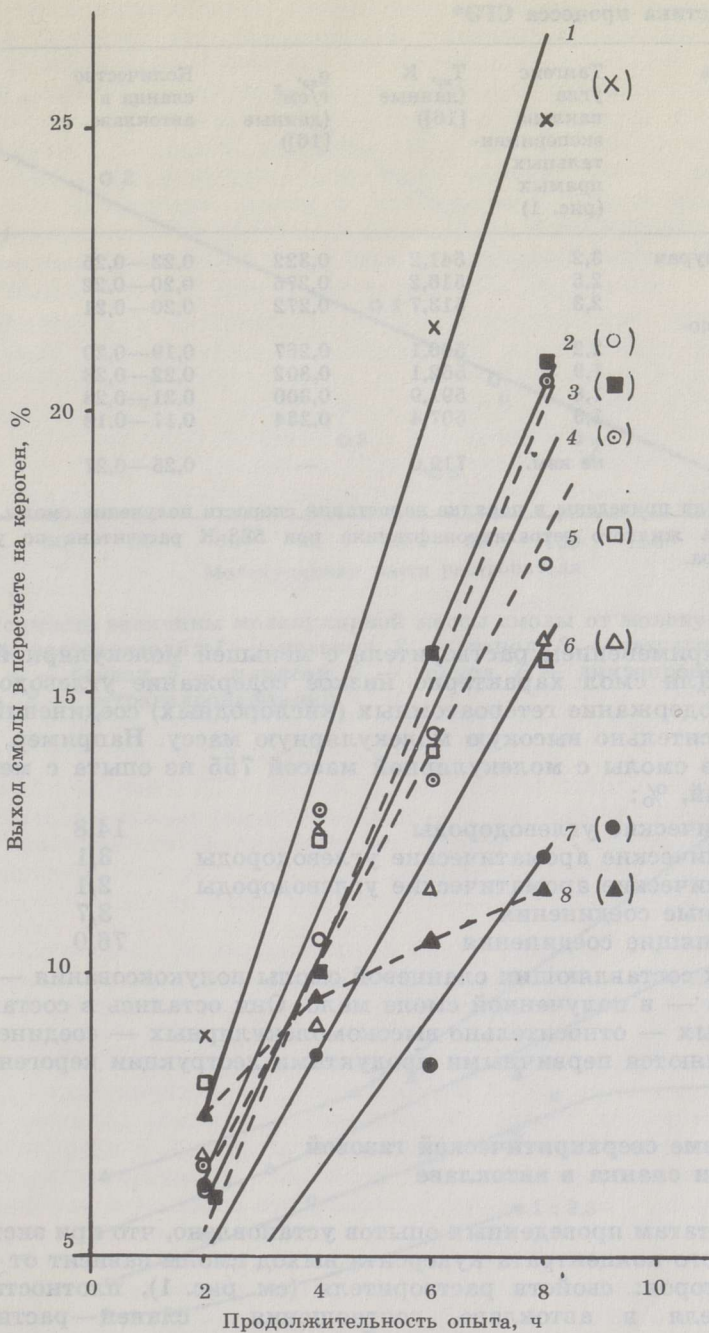


Рис. 1

Скорость получения смолы при 583 К, $Q_{пр}$ 1,43 и соотношении сланец—растворитель 1 : 10: 1 — тетрагидрофуран, 2 — метанол, 3 — этанол, 4 — диизопропиловый эфир, 5 — бензол, 6 — толуол, 7 — *n*-гексан, 8 — тетрагидронафталин. Все графики построены с учетом нулевой точки

Характеристика процесса СГЭ*

Растворитель	Тангенс угла наклона экспериментальных прямых (рис. 1)	$T_{кр}$, К (данные [16])	$Q_{кр}$, г/см ³ (данные [16])	Количество сланца в автоклаве, г	Плотность растворителя в автоклаве, г/см ³
Тетрагидрофуран	3,2	541,2	0,322	0,23—0,25	0,460
Этанол	2,5	516,2	0,276	0,20—0,22	0,394
Метанол	2,3	513,7	0,272	0,20—0,21	0,388
Диизопропиловый эфир	2,2	500,1	0,267	0,19—0,20	0,381
Бензол	1,9	562,1	0,302	0,22—0,23	0,432
Толуол	1,8	591,9	0,300	0,21—0,23	0,429
<i>n</i> -Гексан	1,3	507,4	0,234	0,17—0,18	0,334
Тетрагидронафталин	не изм.	719,0	—	0,25—0,27	0,607**

* Растворители приведены в порядке нарастания скорости получения смолы.

** Плотность жидкого тетрагидронафталина при 583 К рассчитана по уравнению Гольдгаммера.

вается с применением растворителя с меньшей молекулярной массой (рис. 2). Для смол характерно низкое содержание углеводов и высокое содержание гетероатомных (кислородных) соединений, имеющих относительно высокую молекулярную массу. Например, групповой состав смолы с молекулярной массой 755 из опыта с метанолом следующий, %:

Неароматические углеводороды	14,8
Моноциклические ароматические углеводороды	3,1
Полициклические ароматические углеводороды	2,1
Кислородные соединения	3,7
Высококипящие соединения	76,0

Типичных составляющих сланцевой смолы полукоксования — *n*-углеводородов — в полученной смоле мало. Они остались в составе высокомолекулярных — относительно высокомолекулярных — соединений, которые являются первичными продуктами деструкции керогена.

О механизме сверхкритической газовой экстракции сланца в автоклаве

По результатам проведенных опытов установлено, что при экстракции порошкового концентрата кукуерсита выход смолы зависит от следующих факторов: свойств растворителя (см. рис. 1), плотности паров растворителя в автоклаве, соотношения сланец—растворитель (рис. 3), температуры (рис. 4) и скорости качания автоклава. Зависимость выхода смолы от давления характеризуется зависимостью выхода смолы от плотности паров растворителя. Видно, что сначала с увеличением $Q_{пр}$ выход смолы увеличивается линейно, а затем происходит насыщение, т. е. растворяющая способность первоначально с ростом плотности увеличивается, а затем становится постоянной (рис. 3). При объяснении такого хода кривых допускается два предположения.

Каждая частица порошка сланца состоит из одинаковых для всех частиц органической и неорганической частей. Тогда для молекул

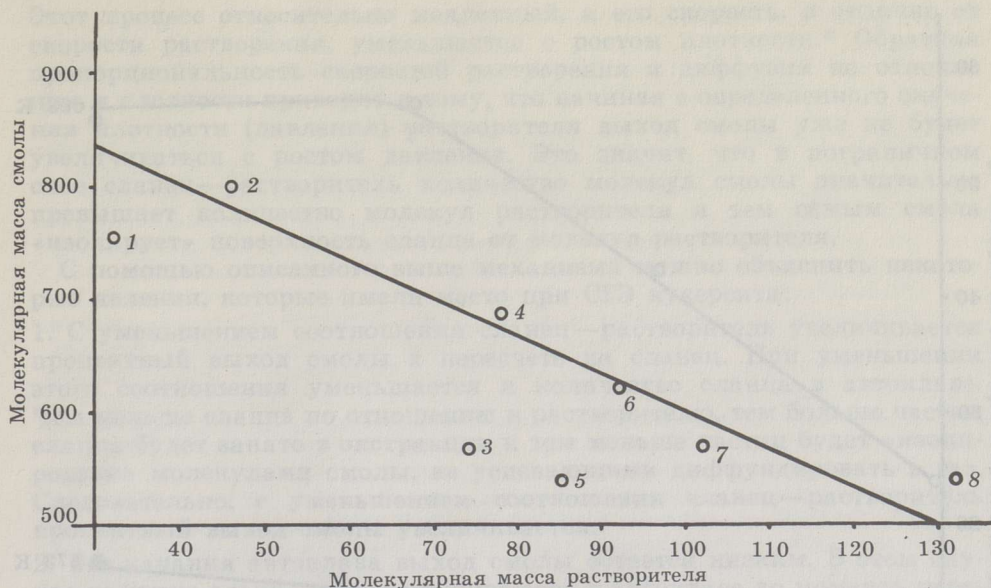


Рис. 2

Зависимость величины молекулярной массы смолы от молекулярной массы растворителя: 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — тетрагидрофуран, 4 — бензол, 5 — n-гексан, 6 — толуол, 7 — диизопропиловый эфир, 8 — тетрагидронафталин

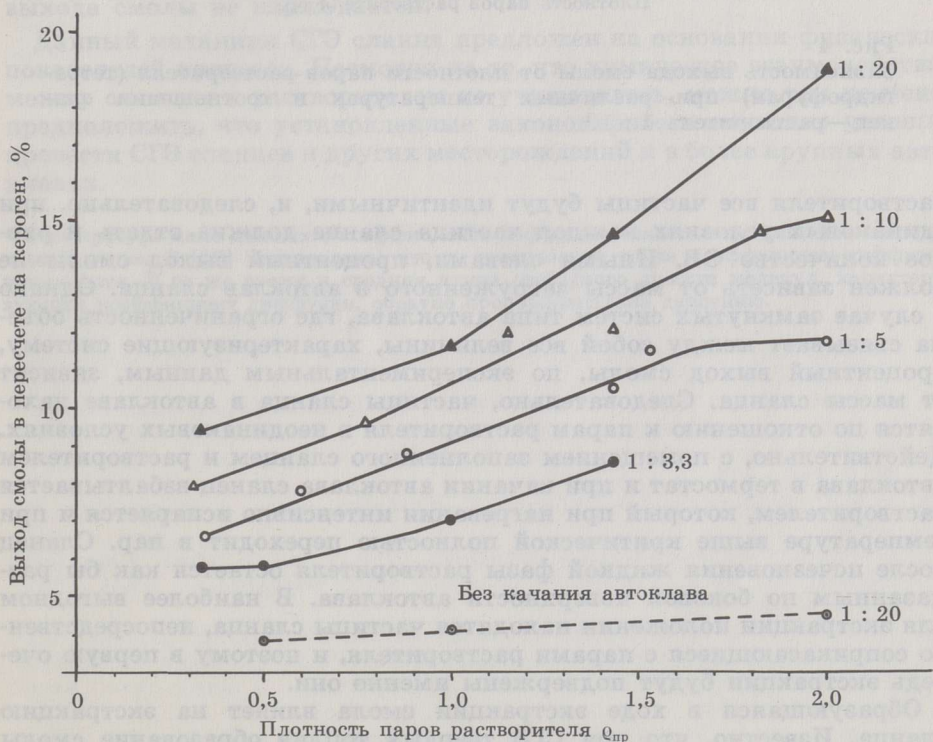


Рис. 3

Зависимость выхода смолы от плотности паров растворителя (тетрагидрофуран) при различных соотношениях сланец—растворитель и температуре 573 К

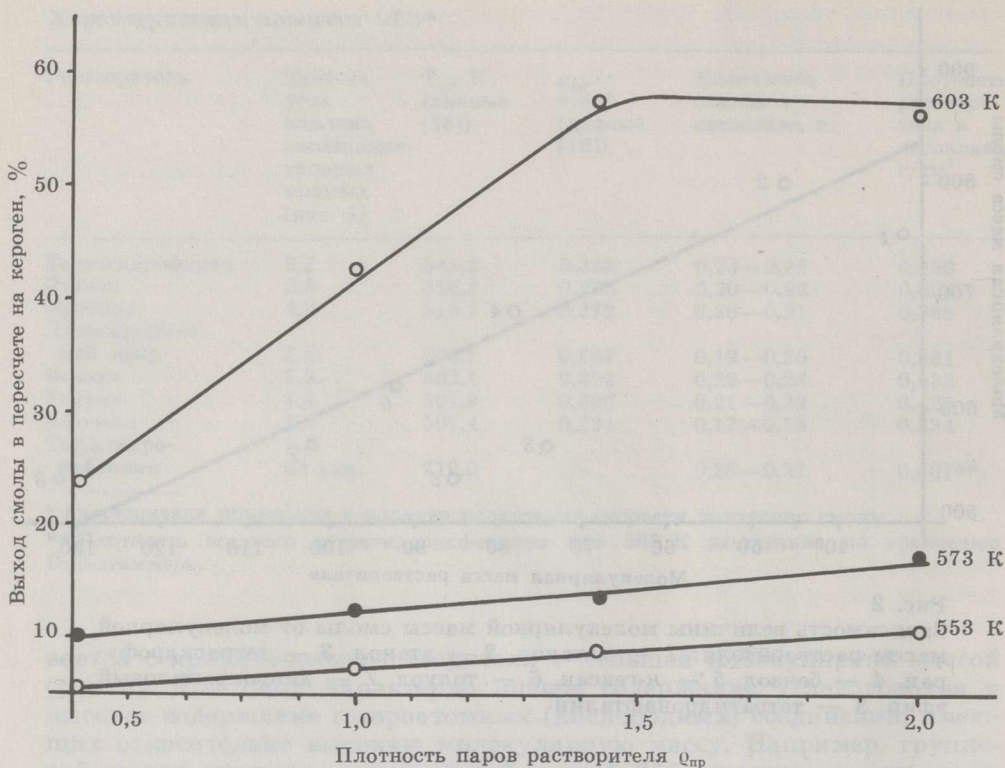


Рис. 4

Зависимость выхода смолы от плотности паров растворителя (тетрагидрофуран) при различных температурах и соотношении сланец—растворитель 1 : 10

растворителя все частицы будут идентичными, и, следовательно, при одинаковых условиях каждая частица сланца должна отдать и равное количество ОВ. Иными словами, процентный выход смолы не должен зависеть от массы загруженного в автоклав сланца. Однако в случае замкнутых систем типа автоклава, где ограниченность объема связывает между собой все величины, характеризующие систему, процентный выход смолы, по экспериментальным данным, зависит от массы сланца. Следовательно, частицы сланца в автоклаве находятся по отношению к парам растворителя в неодинаковых условиях. Действительно, с помещением заполненного сланцем и растворителем автоклава в термостат и при качании автоклава сланец взбалтывается растворителем, который при нагревании интенсивно испаряется и при температуре выше критической полностью переходит в пар. Сланец после исчезновения жидкой фазы растворителя остается как бы размазанным по боковой поверхности автоклава. В наиболее выгодном для экстракции положении находятся частицы сланца, непосредственно соприкасающиеся с парами растворителя, и поэтому в первую очередь экстракции будут подвержены именно они.

Образующаяся в ходе экстракции смола влияет на экстракцию сланца. Известно, что при СГЭ твердых топлив образование смолы протекает с ее одновременным растворением в парах растворителя [7]. Это значит, что молекулы смолы удаляются от поверхности сланца. Поскольку растворитель находится в автоклаве в неподвижной фазе, единственным путем удаления молекул смолы является диффузия.

Этот процесс относительно медленный, а его скорость, в отличие от скорости растворения, уменьшается с ростом плотности.* Обратная пропорциональность скоростей растворения и диффузии по отношению к плотности приводит к тому, что начиная с определенного значения плотности (давления) растворителя выход смолы уже не будет увеличиваться с ростом давления. Это значит, что в пограничном слое сланец—растворитель количество молекул смолы значительно превышает количество молекул растворителя и тем самым смола «изолирует» поверхность сланца от молекул растворителя.

С помощью описанного выше механизма можно объяснить некоторые явления, которые имели место при СГЭ кукуерсита:

1. С уменьшением соотношения сланец—растворитель увеличивается процентный выход смолы в пересчете на сланец. При уменьшении этого соотношения уменьшается и количество сланца в автоклаве. Чем меньше сланца по отношению к растворителю, тем больше частиц сланца будет занято в экстракции и тем меньше частиц будет «изолировано» молекулами смолы, не успевающими диффундировать в газ. Следовательно, с уменьшением соотношения сланец—растворитель процентный выход смолы увеличивается.

2. Без качания автоклава выход смолы остается низким. В этом случае частицы сланца не перемешиваются в автоклаве до момента перехода жидкого растворителя в газообразное состояние. С увеличением соотношения сланец—растворитель занимаемый сланцем в автоклаве объем увеличивается на большую величину, чем занимаемая им активная поверхность. Хотя при большем процентном соотношении по массе получается больше смолы в пересчете на сланец, увеличения выхода смолы не наблюдается.

Данный механизм СГЭ сланца предложен на основании физических показателей процесса. Несмотря на то, что химическое взаимодействие между сланцем и растворителем не учитывалось, можно тем не менее предположить, что установленные закономерности позволят успешно провести СГЭ сланцев и других месторождений и в более крупных автоклавах.

* В литературе мало данных о коэффициенте диффузии веществ, находящихся в критической точке. В [19] установлено, что в критической точке коэффициент диффузии понижается. В то же время и средняя длина свободного пробега молекул, характеризующая коэффициент диффузии, обратно пропорциональна давлению.

1. Воль-Эпштейн А. Б., Шпильберг М. Б., Брегадзе Т. А. и др. Термическое растворение сланцев Поволжья. — Химия тв. топлива, 1982, № 6, 103—111.
2. Воль-Эпштейн А. Б., Шпильберг М. Б., Горлов Е. Г. Получение топливных продуктов термическим растворением обогащенного прибалтийского горючего сланца. — Химия тв. топлива, 1983, № 2, 59—68.
3. Платонов В. В., Воль-Эпштейн А. Б., Клявина О. А. и др. Исследования структуры соединений продуктов термического растворения керогена-70 из прибалтийского сланца-кукерсита. — Химия тв. топлива, 1982, № 3, 49—52.
4. Руденский А. В., Руденская И. М. и др. Органические вяжущие для дорожного строительства на основе продуктов термического растворения прибалтийских и сернистых сланцев Поволжья. — Химия тв. топлива, 1983, № 3, 53—58.
5. Mangold H. K. Liquefied gases and supercritical fluids in oilseed extraction. — J. Amer. Oil Chem. Soc., 1983, 60, N 2, 178—180.
6. Вигдергауз М. С., Гарусов А. В., Ерзец В. А., Семкин В. И. Газовая хроматография с неидеальными элюентами. — М., 1980.
7. Maddocks R. R., Gibson J., Williams D. F. Supercritical extraction of coal. — Chem. Eng. Progr., 1979, June, 49—55.
8. Wilhelm A., Hedden K. Entwicklung eines Verfahrens zur überkritischen Extraction von Steinkohle. — Erdöl und Kohle Erdgas — Petrochem., 1983, 36, N 6, 269—274.
9. Finn M. J., Bower C. J., Hughes R. D. The extraction of coal with supercritical hydrocarbon mixtures. — Fluid Phase Equilibria, 1983, N 10, 327—336.
10. Тегай Ф., Алиулин В. А., Плоский Е. Я. и др. Термическое растворение бурых углей в низких алифатических спиртах. — Химия тв. топлива, 1983, № 5, 92—95.
11. Губин С. П., Кирилец В. М., Меньшов В. И. и др. О суперкритическом растворении углей Канско-Ачинского бассейна. — ДАН СССР, 1983, 268, № 5, 1129—1131.
12. Нанпа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Низкотемпературное разложение органического вещества горючих сланцев в присутствии растворителей. 1. Кукерситовые сланцы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, 17—24.
13. Клесмент И. Р., Нанпа Л. А. Термическое растворение органического вещества горючих сланцев при 250—300°C в перегретых растворителях. — В кн.: Тез. 4-го Всесоюз. совещ. по химии и технологии тв. топлива. М., 1982.
14. Klesment I., Nappa L. Investigation of the structure of Estonia oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — Fuel, 1980, 59, N 2, 117—122.
15. Клесмент И. Р., Нанпа Л. А., Уров К. Э. Низкотемпературная гидрогенизация и конверсия горючих сланцев как методы исследования их структуры и получения жидких продуктов. — Химия тв. топлива, 1980, № 6, 108—115.
16. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., 1982.
17. Mondragon Fanone, Makabe Masataka, Itoh Hironori, Ouchi Koji. Coal liquefaction by the hydrogen produced from methanol. — Fuel, 1982, 61, N 4, 392—393.
18. Газаринова Л. М. Совершенствование метода восстановительного алкилирования и результаты его использования для изучения структуры и технологических свойств углей. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Свердловск, 1983.
19. Физика простых жидкостей. Экспериментальные исследования / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роунинсона, Дж. Рашбука. — М., 1973.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Представил О. Эйзен
Поступила в редакцию
24. 04. 1984

SUPERCritical GAS EXTRACTION OF KUKERSITE OIL SHALE

Supercritical gas extraction (SGE) of 92.4% powdered kukersite oil shale concentrate in the atmosphere of organic solvent vapour was carried out in 5 ml autoclaves at 583 K. It was been established that the extraction efficiency (extract yield) is dependent on the temperature of the process, density or pressure of solvent vapour in autoclave, oil shale to solvent ratio and on the origin of a solvent. The extract yield ranges from 5 to 25% of kerogen. The rate of extract formation with oxygen-containing solvents (tetrahydrofuran, methanol, ethanol and diisopropylether) is higher than with the other solvents used (benzene, hexane, etc.). The higher rate of extract formation of oxygen-containing solvents is motivated by their good hydrogen-donor abilities. The extracts from the SGE process are different from those of the semicoking shale oils and are characterized by a low (15—25%) content of aliphatic hydrocarbons and a high (70—80%) content of heteroatomic (oxygen-containing) hydrocarbons. The molecular weight of extracts (500—800) increases if using a lower molecular weight solvent in SGE.

On the basis of the following assumptions a physical model of oil shale SGE is proposed: 1) each powdered oil shale particle has the same organic content; 2) the extract formed during kerogen liquefaction affects the efficiency of SGE. An increase in solvent vapour density in autoclave contributes to higher extractability of kerogen. The diffusion rate of the shale oil molecules extracted from the solid fuel matrix into the vapour phase, on the other hand, decreases with increasing solvent vapour density. Thus, the inverse proportionality of the amount of kerogen extractability and diffusion rate of the extracted molecules to the solvent vapour density leads to the saturation in the extract yield.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn*