

Х. ЛУИК, И. КЛЕСМЕНТ

ОЖИЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА КУКЕРСИТА В АВТОКЛАВЕ В ПРИСУТСТВИИ CO₂: ОДИНАРНЫЕ И БИНАРНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ

H. LUIK, I. KLESMENT. KUKERSIIDI KONTSENTRAADI VEELDAMINE AUTOKLAAVIS CO₂ MANULUSEL: ODINAARSED JA BINAARSED EKSTRAGENDID

H. LUIK, I. KLESMENT. LIQUEFACTION OF KUKERSITE CONCENTRATE IN AN AUTOCLAVE IN THE PRESENCE OF CO₂: SINGLE AND BINARY EXTRAGENTS

(Представил О. Киррет)

Газофазная экстракция — оживание горючих сланцев и других твердых топлив в автоклаве путем термической деструкции под давлением сверхкритического флюида (одно- или мультикомпонентные экстрагенты-растворители) — находит в последние годы широкое применение. Для получения высокого выхода целевого продукта — жидкого экстракта — в качестве экстрагента используются все новые химические соединения или же их смеси. Например, с применением алифатических спиртов C₁—C₃ и их смесей с водой [1, 2], а также тетрагидрофурана [3] в некоторых случаях получены очень высокие выходы экстракта при относительно низких температурах (300—350 °С). Однако с точки зрения рационального использования горючих ископаемых такие экстрагенты нельзя считать эффективными по той причине, что высокий выход обеспечивается не в результате полного оживания самого керогена, а за счет дополнительного потребления экстрагента, который при контакте с керогеном термически нестабилен и, кроме того, инкорпорирует свои фрагменты (реакции алкилирования, алкоксилирования, гидрогенизации) в состав экстракта, вызывая тем самым искусственный эффект оживания.

Предпринятые нами попытки применять в технологии переработки горючих ископаемых в качестве экстрагента бинарные растворители дали хорошие результаты. Впервые был обнаружен синергический эффект растворителей типа углеводород—вода в отношении выхода экстракта [4]. Такие химически инертные растворители обеспечивают полную конверсию органического вещества (ОВ) сланца-кукерсита на жидкий экстракт и газы (95 и 5% соответственно). В данной работе исследуется действие CO₂ и системы CO₂—H₂O на выход и состав экстракта из керогена-70; методика эксперимента описана в [5].

Представленные на рис. 1 зависимости выхода экстракта от состава смеси CO₂—H₂O при разных температурах указывают на синергическое действие смеси определенного состава: при прочих равных условиях эксперимента выход экстракта при использовании бинарного экстрагента CO₂—H₂O выше, чем при использовании одинарного — CO₂ или H₂O. Острый синергический максимум появляется при весовом соотношении CO₂ и H₂O 5:1, при 340 °С выход экстракта на 27% выше, чем при экстракции с CO₂, и на 63% выше, чем при экстракции с H₂O.

Исследование зависимости выхода экстракта от температуры оживания показало (рис. 2), что при 330—340 °С процесс оживания идет значительно быстрее с бинарным экстрагентом, чем только с CO₂, в то время как выходы экстракта при 320—330 °С близкие. При водной кон-

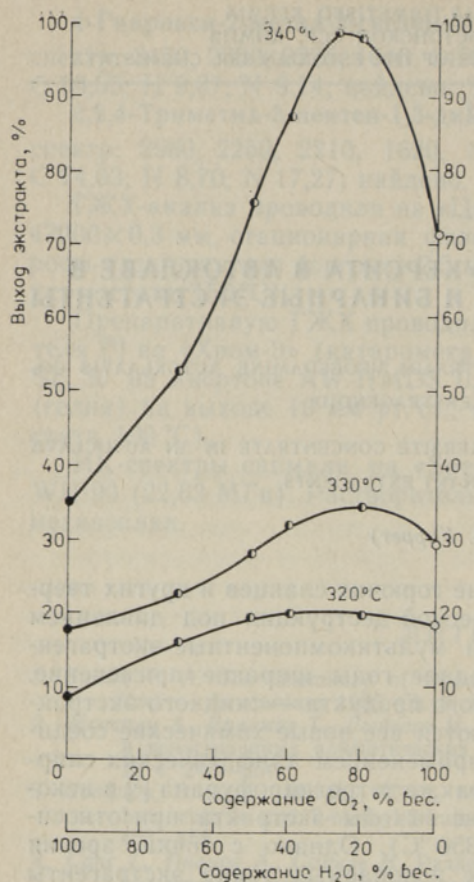


Рис. 1. Зависимость выхода экстракта от концентрации CO_2 и H_2O в бинарной системе.

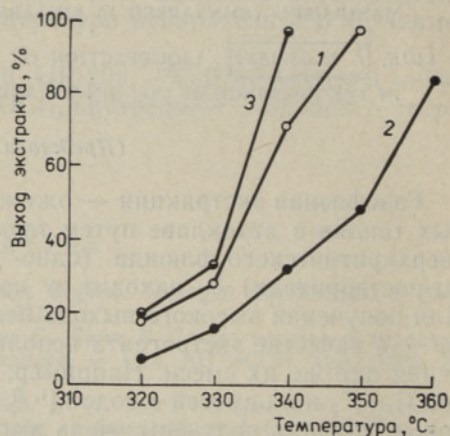


Рис. 2. Зависимость выхода экстракта от температуры. Ожижение в CO_2 (1), в воде (2) и в их смеси (3) в течение 4 ч.

версии выход экстракта нарастает с повышением температуры без особых скачков, примерно линейно. Как видно из рис. 2, 95—98%-ные выходы жидкого экстракта достигаются с применением CO_2 при 350 °C и системы $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ (5 : 1) при 340 °C. Дополнительные опыты показали, что при более высоких температурах или же при увеличении длительности экстрагирования выход экстракта снижается из-за газообразования. Таким образом, при условиях экстракции, превышающих оптимальные, происходит разложение уже образовавшегося жидкого продукта на более низкомолекулярные фрагменты, увеличивая тем самым степень превращенности исходного материала.

Анализ экстрактов необходим для изучения действия CO_2 в качестве экстрагента — является ли он инертным в отношении ОВ и продуктов его ожижения или же химическим (окисляющим) реагентом? Для ответа на этот вопрос мы сравнивали состав полученных нами экстрактов с составом экстрактов, полученных при ожижении с бензолом, признанным химически инертным в процессе экстракции, причем сравнивали между собой экстракты примерно с одинаковым выходом.

Составы сравниваемых экстрактов (представленные в таблице, а также соответствующие ~50 и 95%-ным выходам) по количественным данным элементного и группового анализов почти одинаковы. Чем больше выход экстракта, тем больше он содержит асфальтенов. Последние склонны к распаду — при повышении температуры или же длительном контакте со сверхкритическим экстрагентом они разрушаются на легкую смолу, газ и кокс, а состав суммарного экстракта приближается к соста-

Выходы и характеристики экстрактов

Показатель	Ожижение экстрагентом	
	CO ₂	C ₆ H ₆
Параметры экстракции:		
температура, °С	340	355
время, ч	4	4
соотношение сланец:экстрагент, г/г	2 : 6	2 : 6
Материальный баланс продуктов экстракции, % на ОВ:		
экстракт	71	74
твердый остаток	26	21
газ	3	5
Элементный состав экстракта, %:		
С	83,9	81,6
Н	9,7	10,0
О+N+S	6,4	8,4
Групповой состав экстракта, %:		
алифатические углеводороды	6	6
моноядерные арены	1	2
многоядерные арены	6	7
нейтральные кислородные соединения	8	9
высокополярные соединения	30	30
асфальтены	49	46

ву смолы полукоксования. Можно ожидать, что специфика сравниваемых экстрактов (если она существует) отражается именно на составе высокополярных соединений (в том числе асфальтенов). Отметим еще, что при экстракции с CO₂ в экстракт удается перевести и ту часть ОВ, которая обычно остается в коксовом остатке. Это открывает возможности исследовать ее аналитическими методами, получая ценную геохимическую информацию.

Спектроскопические исследования в ИК-области указывают на наличие сходных функциональных групп. Относительные поглощения в сравниваемых экстрактах кислородсодержащих групп — гидроксильной (3450 см⁻¹), карбонильной (1720 см⁻¹) и эфирных (1070—1150 см⁻¹) — различаются мало.

На основе вышеизложенного можно заключить, что, применяя в качестве экстрагентов CO₂ и CO₂—H₂O, можно снизить температуру экстракции (или же сократить длительность процесса) и получать такие же высокие (90—95% от ОВ) выходы экстракта и такого же качества, как и применяя C₆H₆—H₂O. Учитывая экономический и экологический аспекты, можно ожидать, что экстракционная технология с использованием CO₂ найдет в будущем применение в промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луйк Х., Клесмент И. Газовая экстракция сапропелитов при 350 °С. Действие спиртов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1987, **36**, № 1, 24—35.
2. Тедер Ю., Клесмент И., Оя Х. Превращения низших спиртов при газовой экстракции узбекских горючих сланцев. — Горючие сланцы, 1987, **4**, № 3, 281—291.
3. Тедер Ю., Клесмент И., Измestъев Ю., Якимова Е. Ожижение концентрата кукурсита растворителями в сверхкритических условиях. — Горючие сланцы, 1985, **2**, № 1, 96—105.
4. Луйк Х., Клесмент И. Ожижение концентрата кукурсита при 330—370 °С в перегретых растворителях. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, **34**, № 4, 253—263.
5. Луйк Х., Клесмент И. Исследование горючих сланцев Джамского месторождения Узбекской ССР. 1. Ожижение в присутствии химически активных веществ. — Горючие сланцы (в печати).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
31/III 1988