

*Ю. Т. ТЕДЕР, Ю. В. ИЗМЕСТЬБЕВ, Е. Е. ЯКИМОВА,
И. Р. КЛЕСМЕНТ*

ГАЗОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ БИНАРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Один из методов низкотемпературного ожижения органического вещества (ОВ) каустобиолитов — газовая экстракция (ГЭ). Чаще всего ее проводят в условиях, когда пар низкокипящего растворителя имеет сверхкритическую плотность при сверхкритической температуре, — это сверх- или суперкритическая газовая экстракция (СГЭ). Кроме того, ОВ топлива ожижается и с перегретым паром растворителя [1, 2], когда температура экстракции превышает критическую температуру для выбранного экстрагента-растворителя, а его плотность не достигает значения критической.

В литературе по ГЭ топлив описываются исследования, в которых в качестве растворителя-экстрагента применялись многокомпонентные, прежде всего двухкомпонентные, органические растворители. Большие выходы смолы (60—89 % на ОВ) при автоклавной экстракции сланца месторождения Грин-Ривер получали, используя «смешанный растворитель» (толуол, метиленхлорид, метанол) с водой 1:1, а также бинарный растворитель метанол—вода 1:1 [3, 4]. В [5] представлен способ сверхкритической многокомпонентной экстракции угля растворителем, состоящим из полярной и неполярной жидкостей. В [6] рассмотрено ожижение сланца-кукерсита бинарными смесями углеводород—вода. Если в работах [3, 4] ожижение топлива проводили двухкомпонентным растворителем постоянного состава, то в работах [5, 6] изучали и зависимость степени экстракции от состава растворителя, причем было установлено влияние явления синергизма на эффективность экстракции.

Однако во многих упомянутых исследованиях по ГЭ топлив многокомпонентными растворителями условия экстракции охарактеризованы недостаточно четко. Если для чистых растворителей критическое состояние растворителя в замкнутой системе определяется его температурой и плотностью, то в случае двухкомпонентных систем при достижении критического состояния помимо термического и механического равновесия должно выполняться и условие химического равновесия, которое связано с составом системы. Поэтому цель настоящей работы — исследовать влияние состава бинарного растворителя и условий экстракции на эффективность ГЭ топлив.

Экспериментальная часть

ГЭ топлив осуществляется в замкнутых системах, чаще всего в автоклавах, куда загружают необходимые количества топлива, экстра-

гента-растворителя, катализатора и так далее. Находящийся в автоклаве растворитель создает после испарения определенную плотность паров, которая вместе с заданной температурой определяет условия ГЭ: сверхкритическая газовая экстракция или экстракция с перегретым паром растворителя.

Углекислотный растворитель в процессе экстракции можно считать практически стабильным веществом. Следовательно, плотность его паров в ходе эксперимента должна оставаться постоянной, в то время как давление внутри автоклава будет расти по мере образования и выделения продуктов разложения и достигнет к концу процесса определенной величины. Плотность растворителя ρ можно рассчитать по формулам, составленным отдельно для чистого и бинарного растворителей:

$$\rho = m_p \rho_T / \rho_T V - m_T, \quad (1)$$

$$\rho = (m'_p + m''_p) \rho_T / \rho_T V - m_T, \quad (2)$$

где m_p — масса растворителя, г; m'_p — масса I растворителя в смеси, г; m''_p — масса II растворителя в смеси, г; V — объем автоклава, см³; m_T — масса топлива, г; ρ_T — плотность топлива, г/см³. При определении плотности учитывается уменьшение свободного объема автоклава за счет объема, занимаемого загруженным в автоклав топливом.

Для экстракции использовали порошковые топлива: кукурцит и липтобиолитовый уголь Барзасского месторождения (характеристику топлив см. в таблице). Барзасский уголь — наиболее перспективное сырье среди низкосортных углей Кузбасса. Он относительно богат водородом и может служить источником получения искусственного жидкого топлива.

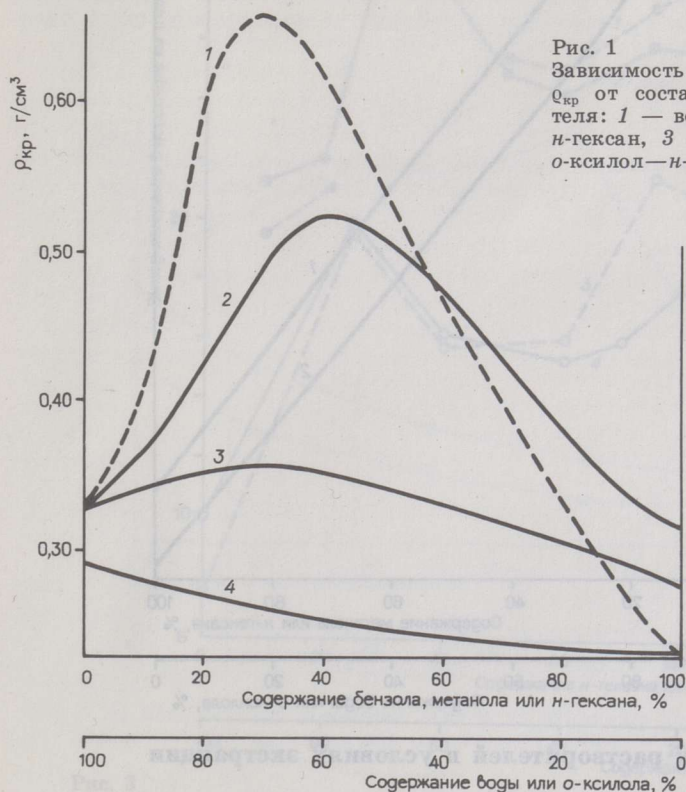
Характеристика концентрата кукурцита и барзасского угля

Показатель, %	Концентрат кукурцита (92,4 %)	Барзасский уголь
Зольность	7,6	26,8
Элементный состав ОВ:		
С	76,8	77,5
Н	9,7	7,9
О	0,1	0,6
S	2,0	1,2
O	11,4	12,8

Растворители-экстрагенты — товарные реактивы с квалификацией «чда» и «хч» и дистиллированная вода. Были использованы следующие двухкомпонентные системы: бензол—вода, *n*-гексан—вода, *o*-ксилол—*n*-гексан и метанол—вода. Две первые системы гетероазетропны, остальные — зетропны. Экстракцию проводили в автоклаве: объем около 22 см³, время обработки 6 ч. Температура экстракции для кукурцита составляла 593 ± 5 К — примерно на 30 К ниже температуры начала активного разложения ОВ. ГЭ труднее ожижаемого барзасского угля проводили при температуре 623 ± 5 К. Отношение топлива к растворителю составляло 10 % по массе (1:10). Мерой оценки эффективности процесса служило отношение получаемого экстракта к топливу, выраженное в процентах.

Об определении параметров критической фазы бинарных смесей

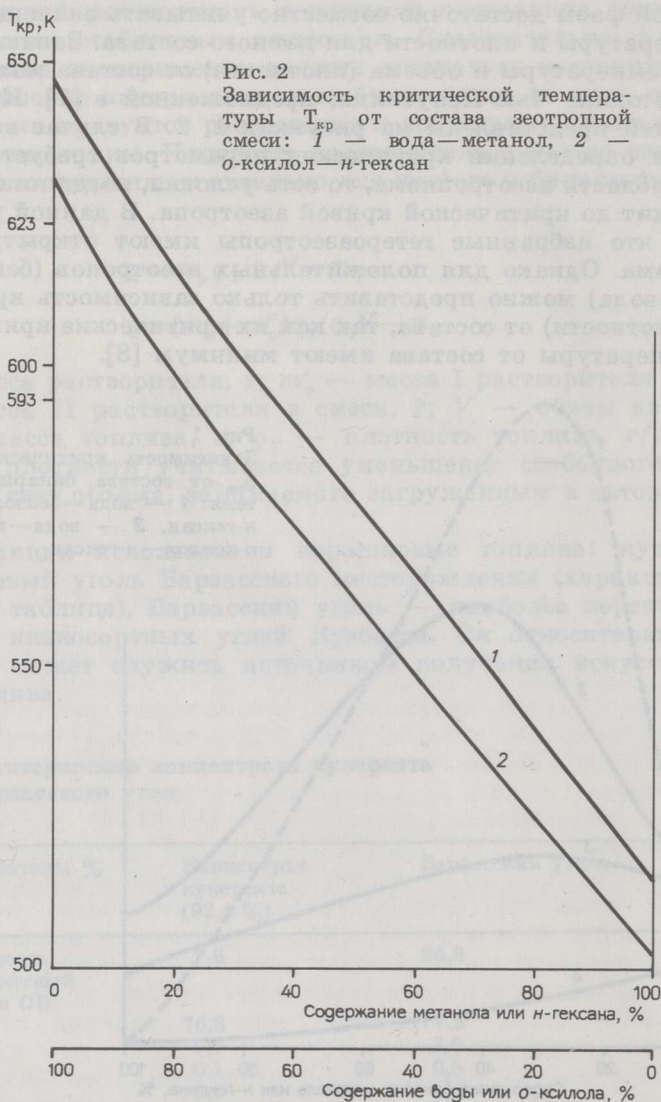
Критические параметры бинарной смеси зависят от ее состава. В автоклавной экстракции при заданном составе смеси для определения критической фазы достаточно совместно учитывать значения критических температуры и плотности для данного состава. Зависимость критической температуры и объема (плотности) от состава можно рассчитать по методике Чью-Праусница, предложенной в [7]. Кривые этих зависимостей представлены на рисунках 1, 2. В случае азеотропных смесей при определении критических параметров требуется наличие открытой области азеотропизма, то есть условия, когда линия азеотропов* доходит до критической кривой азеотропа. В данной работе принимается, что избранные гетероазеотропы имеют открытую область азеотропизма. Однако для положительных азеотропов (бензол—вода, *n*-гексан—вода) можно представить только зависимость критического объема (плотности) от состава, так как их критические кривые зависимости температуры от состава имеют минимум [8].



Фазовое поведение двойных систем с азеотропизмом в критической и сверхкритической областях отличается от поведения обычных двойных систем. В критической области азеотропы характеризуются наличием двух раздельных областей гетерогенного равновесия, где происходит обратная конденсация компонентов смеси [8]. Определить границы областей обратной конденсации для этих двух конкретных смесей нельзя, поскольку в литературе для них нет данных об изобарах-

*Линия, соединяющая у положительных азеотропов максимумы на изотермах или минимумы на изобарах.

изотермах, а также сведений о критической и двойной критической точках азеотропа. Не зная действительного поведения азеотропа в замкнутом объеме, можно рассматривать зависимость выхода экстракта от состава как функцию одной из характеристик системы, например плотности.



Поведение бинарных растворителей в условиях экстракции

Учитывая вышеизложенное, за характеристику системы принимали плотность растворителя.

В первом варианте изменяли плотность бинарного растворителя синхронно с изменением расчетной кривой критической плотности, выдерживая постоянными температуру, продолжительность процесса и соотношение топливо—растворитель. Плотность бинарного растворителя в автоклаве составляла 1,15 или 0,8 тех значений, которые приведены на кривой плотность—состав (см. рис. 1). При этом за плотность растворителя принимали плотность, определенную взвешиванием компонентов растворителя и топлива, загружаемых в автоклав. Действительные плотности сосуществующих газовой и жидкой

фаз растворителя могут при этом оставаться неизвестными. Используя такое понятие плотности растворителя можно описывать поведение двухкомпонентного растворителя начиная с определенной точки отсчета. Заданная при конкретном составе смеси плотность растворителя позволяет рассчитать по формуле (2) требуемые количества составляющих его компонентов и количество топлива. Так, при составе водобензольной смеси 1:1 и плотности $0,564 \text{ г/см}^3$ ($1,15$ критической плотности) необходимые количества бензола и воды в смеси равны $6,24 \text{ г}$, а барзасского угля — $1,25 \text{ г}$.

Результаты экстракции представлены на рисунках 3, 4. Смола, выделенная при экстракции использованных топлив, растворяется в бензоле. Обнаружена взаимосвязь выхода смолы и вида зависимости критической плотности бинарной смеси от ее состава. Для смесей вода—бензол, вода—*n*-гексан, у которых на кривой критической плотности имеется максимум, кривая выхода смолы проходит через максимумы и минимумы.

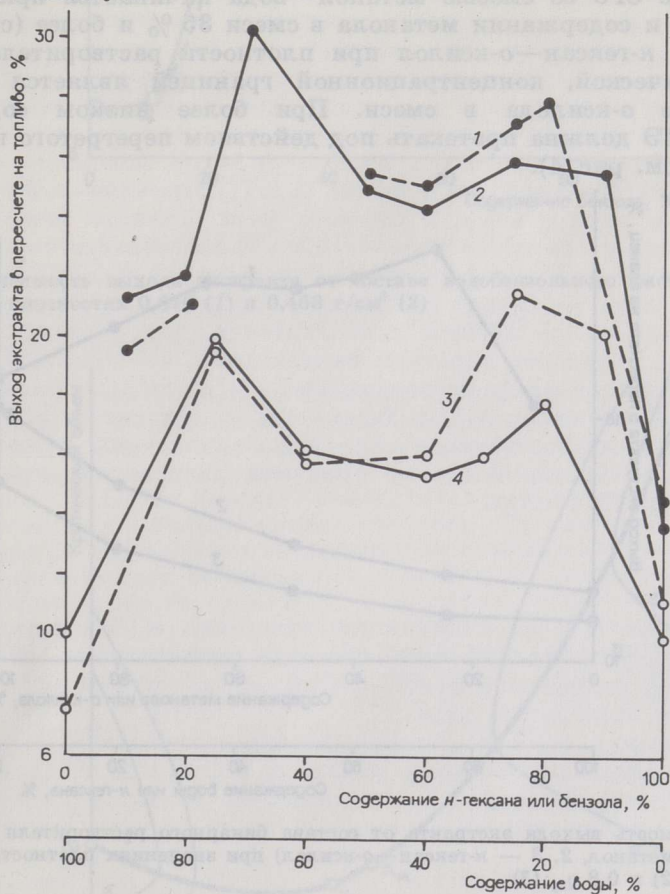


Рис. 3

Зависимость выхода экстракта от состава бинарного растворителя (1, 2 — вода—*n*-гексан, 3, 4 — вода—бензол) при значениях плотности $0,8 \rho_{кр}$ (2, 4) и $1,5 \rho_{кр}$ (1, 3).

Здесь и на рисунках 4, 5 заштрихованные точки — кукурсит, незаштрихованные — барзасский уголь

Из анализа эффективности экстракции при изменяющейся плотности бинарного растворителя вытекает следующее. Во всех экспериментах выход смолы в зависимости от состава растворителя (см. рисунки 3—5) измеряется отношением количества смолы к количеству топлива. Уравнение (2) показывает, что плотность бинарного

растворителя зависит помимо других составляющих и от массы загружаемого в автоклав сланца. Если при постоянном соотношении топливо : растворитель экстракцию проводить в условиях изменяющейся плотности растворителя, то с увеличением последней синхронно увеличивается количество топлива в автоклаве. Например, в случае водобензольной смеси, содержащей 40 % бензола, как плотность растворителя, так и навеска барзасского угля имеют максимальные значения. Следовательно, при экстракции топлива растворителем с ярко выраженной зависимостью плотности от состава (см. рис. 1), сильное влияние на выход экстракта оказывает масса топлива. Этим влиянием объясняется тот факт, что кривая зависимости эффективности процесса от состава растворителя проходит через максимум (см. рис. 3).

При выявлении связи выхода смолы с условиями экстракции совместно учитывали кривые критической плотности и температуры и для зеотропных смесей (см. рисунки 1, 2). При этом было обнаружено, что область СГЭ со смесью метанол—вода начинается при температуре 593 К и содержании метанола в смеси 35 % и более (см. рис. 4). Для смеси *n*-гексан—*o*-ксилол при плотности растворителя, равной 1,15 критической, концентрационной границей является 25 %-ное содержание *o*-ксилола в смеси. При более низком содержании *o*-ксилола ГЭ должна протекать под действием перегретого пара растворителя (см. рис. 4).

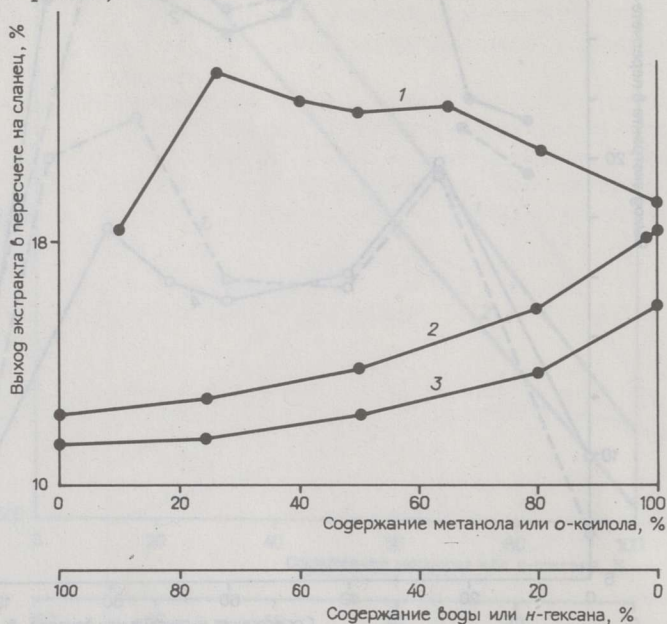


Рис. 4
Зависимость выхода экстракта от состава бинарного растворителя (1 — вода—метанол, 2, 3 — *n*-гексан—*o*-ксилол) при значениях плотности 1,15 $\rho_{кр}$ (1, 2) и 0,8 $\rho_{кр}$ (3)

Как и в случае экстракции с чистыми растворителями, выход смолы не дает скачка при переходе от одних условий экстракции к другим. Следовательно и чистые, и бинарные растворители обладают топливоожигающими свойствами не только в сверхкритических условиях. Эффективное смолообразование (экстракция) протекает также под действием пара растворителя, который еще не достиг критических параметров.

Во втором варианте при постоянстве вышеуказанных параметров постоянным поддерживалось и количество растворителя (ρ 0,468 и 0,670 г/см³), но изменялся его состав. Растворителем слу-

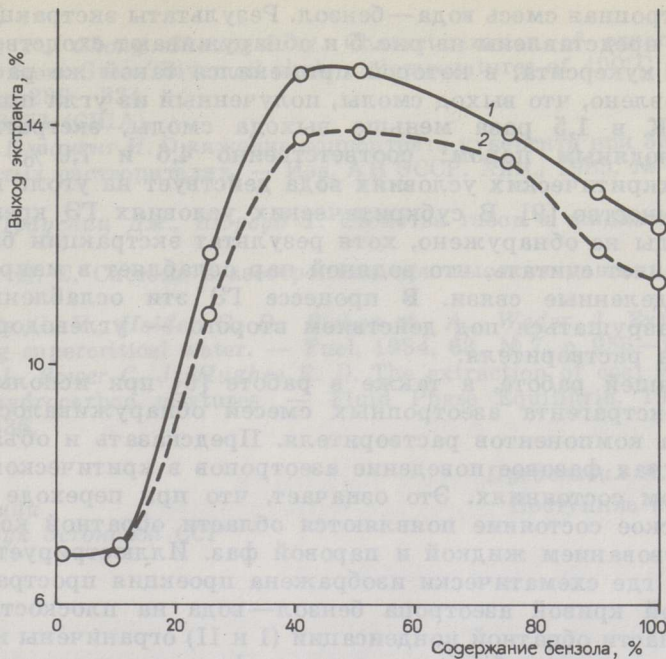


Рис. 5
Зависимость выхода экстракта от состава водобензольного растворителя при плотностях 0,670 (1) и 0,468 г/см³ (2)

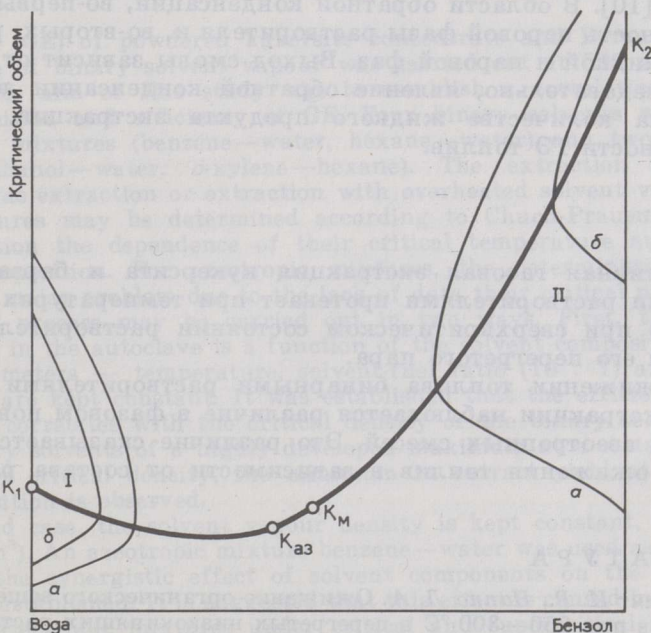


Рис. 6
Иллюстративная диаграмма объем—состав для азеотропной смеси вода—бензол: K_1 — критическая точка воды, K_2 — критическая точка бензола, $K_{аз}$ — критическая точка азеотропа, K_m — двойная критическая точка; $a, б$ — изобары-изотермы, I, II — области обратной конденсации

жила азеотропная смесь вода—бензол. Результаты экстракции барзасского угля представлены на рис. 5 и обнаруживают сходство с результатами ГЭ кукурсита, в которой применялся такой же растворитель [6]. Установлено, что выход смолы, полученный из угля при температуре 623 К в 1,5 раза меньше выхода смолы, экстрагированной из угля водяным паром: соответственно 4,6 и 7,0 %. Известно, что в сверхкритических условиях вода действует на уголь как крекирующее вещество [9]. В субкритических условиях ГЭ крекирующих свойств воды не обнаружено, хотя результат экстракции барзасского угля позволяет считать, что водяной пар ослабляет в макромолекуле угля определенные связи. В процессе ГЭ эти ослабленные связи должны разрушаться под действием второго — углеводородного — компонента растворителя.

В настоящей работе, а также в работе [6] при использовании в качестве экстрагента азеотропных смесей обнаруживалось явление синергизма компонентов растворителя. Предсказать и объяснить его можно изучая фазовое поведение азеотропов в критическом и сверхкритическом состояниях. Это означает, что при переходе азеотропа в критическое состояние появляются области обратной конденсации с сосуществованием жидкой и паровой фаз. Иллюстрирует это явление рис. 6, где схематически изображена проекция пространственной критической кривой азеотропа бензол—вода на плоскость объем—состав. Области обратной конденсации (I и II) ограничены изобарами изотермами и осью объема, а паровая фаза остается между ними. Например, если у азеотропа вода—бензол такие области существуют, то для I области паровая фаза будет богата водой и бедна бензолом, а для II наоборот — богата бензолом и бедна водой. Считается, что топливо лучше экстрагируется растворителем, находящимся в паровой фазе [10]. В области обратной конденсации, во-первых, уменьшается плотность паровой фазы растворителя и, во-вторых, различаются составы жидкой и паровой фаз. Выход смолы зависит от этих факторов, и, следовательно, явление обратной конденсации должно отражаться на количестве жидкого продукта экстракции, то есть на эффективности ГЭ топлив.

Выводы

1. Эффективная газовая экстракция кукурсита и барзасского угля бинарными растворителями протекает при температурах 590—650 К не только при сверхкритическом состоянии растворителя, но и под действием его перегретого пара.
2. При ожигении топлива бинарными растворителями в условиях газовой экстракции наблюдается различие в фазовом поведении зеотропных и азеотропных смесей. Это различие сказывается на эффективности ожигения топлив в зависимости от состава растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клесмент И. Р., Нанпа Л. А. Ожижение органического вещества горючих сланцев при 250—300 °С в перегретых низкокипящих растворителях. — Горючие сланцы, 1985, 1, № 2, с 181—188.
2. Тегай Ф., Меньшов В. И., Рыжков Е. М., Кирилец В. М., Корниец Е. Д. Ожижение гидролизного лигнина методом суперкритического растворения в низких ароматических спиртах. — Химия тв. топлива, 1984, № 5, с 91—96.
3. McKay J. F., Chong Shuang-Ling, Gardner G. W. Recovery of organic matter from Green River oil shale at temperature of 400 °C and below. — Liq. Fuels. Techn., 1983, № 4, p. 259—287.

4. *Mckay J. F., Chong Shuang-Ling.* Characterization of organic matter recovered from Green River oil shale at temperatures of 400°C and below. — *Ibid.*, p. 289—324.
5. Пат. 4388171 (США).
6. *Луйк Х., Клесмент И.* Ожижение концентрата кукуерсита при 330—370 °С в перегретых растворителях. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1985, № 4, с. 253—263.
7. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. — Л., 1982.
8. *Хазанова Н. Е.* Система с азеотропами при высоких давлениях. — М., 1978.
9. *Deshpande G. V., Holder G. D., Bishop A. A., Weder J.* Extraction of coal using supercritical water. — *Fuel*, 1984, **63**, № 7, p. 956—960.
10. *Finn M. J., Bower C. J., Hughes R. D.* The extraction of coal with supercritical hydrocarbon mixtures. — *Fluid Phase Equilibria*, 1983, № 10, p. 327—336.

Представил А. Я. Аарна

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Поступила в редакцию
17.02.1986

J. T. TEDER, Yu. V. IZMESTIEV, E. E. YAKIMOVA,
I. R. KLESMENT

GAS EXTRACTION OF CARBONACEOUS MATERIAL WITH BINARY SOLVENTS

Gas extraction (GE) of powdered kukersite concentrate and Barzass coal in the atmosphere of binary solvent vapour was carried out at 595 and 693 K, respectively. The aim of this study was to establish a correlation between solvent composition and efficiency of GE. Four binary solvents were used: two azeotropic mixtures (benzene—water, hexane—water) and two zeotropic mixtures (methanol—water, *o*-xylene—hexane). The extraction conditions (supercritical gas extraction or extraction with overheated solvent vapour) for zeotropic mixtures may be determined according to Chuch-Prausnitz taking into consideration the dependence of their critical temperature and density on solvent composition. For azeotropic mixtures, the determination of GE conditions is a major problem due to the lack of data their critical parameters.

The real GE process may be carried out in two ways. First, the solvent vapour density in the autoclave is a function of the solvent composition, while the other parameters — temperature, solvent-fuel ratio (10 : 1) and process duration (4 h) are kept constant. It was established that the efficiency of GE (extract yield) correlates with the critical density of the binary solvent used. By using binary solvents of a highly developed maximum at a certain solvent composition for critical density, the minimum in extract yield at the same solvent composition is observed.

In the second case, the solvent vapour density is kept constant, too (0.468 and 0.670 g/cm³). An azeotropic mixture benzene—water was used as a solvent. In this case, the synergistic effect of solvent components on the extraction efficiency was established. It is suggested that this effect is caused by a specific behaviour of azeotropic mixtures under critical and supercritical conditions. The specific behaviour of azeotropic mixtures near critical conditions results in the formation of two separate zones of retrograde condensation of solvent components. In these zones the density of the real solvent vapour phase in the autoclave diminishes, causing in turn, a decrease in the efficiency of the GE process.

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