

УДК: 662.7

## ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ НИЗКОМЕТАМОРФИЗОВАННЫХ КУЗБАССКИХ УГЛЕЙ

Ушаков К.Ю. ассистент каф. теплоэнергетики, магистрант гр. ТЭМ-161; Петерс А.Н. студент гр. ТЭБ-141.

Научный руководитель: А.Р. Богомолов, заведующий кафедрой теплоэнергетики, д.т.н.

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева; 650000, Кемерово, Россия.

Запасы угля на территории Кузнецкого угольного бассейна 600 млрд.т. Одно из проявлений свойств углей, обусловленных, в основном надмолекулярной структурой, их отношение к различного рода растворителям. Угли разных типов и стадий метаморфизма набухают при сравнительно низких температурах и из них можно извлечь широкую гамму продуктов. Получение из угля химических продуктов или жидкого топлива – перспективное направление в энергетике и нефтехимической промышленности. Существуют три традиционных метода превращения твердого топлива в жидкое: 1) прямая гидрогенизация – присоединение водорода непосредственно к углю под давлением; 2) пиролиз, сопровождающийся перераспределением водорода между образующимися жидкими продуктами и обуглероженным твердым остатком; 3) газификация с получением смеси  $\text{CO} + \text{H}_2$  и последующий синтез из неё жидких продуктов. [1].

Для исследования процесса гидрогенизации низкометаморфизованных твердых топлив была изготовлена установка с реактором непроточного типа, представляющим собой автоклав для возможности работы при необходимых высоких давлениях и температурах. Реактор, с загруженным углем и закаченным в него инертным или реакционным газом, помещался в муфельную печь с возможностью нагрева до  $1000^\circ\text{C}$ , включенную через терморегулятор для контроля и регулирования скорости нагрева. В ходе проведения эксперимента контролировалась температура и давление внутри реактора при помощи хромель-алюмелевой термопары и манометра, термокарман и трубка для которых вварены в крышку реактора (автоклава). Дополнительно в крышке реактора вварена трубка с присоединенным вентилем, через который реактор подавался инертный или реакционный активный газ. При достижении заданной в методике исследования температуры внутри реактора нагрев отключался и было проведено регулирование подачи энергии для поддержания заданной температуры. После выдержки реактора в заданном диапазоне температур в течении 20 минут, он помещается в охлаждающую установку, где происходит его охлаждение до комнатной температуры искусственной (вынужденной) конвекцией воздуха при комнатной температуре. После охлаждения газ, оставшийся в реакторе, направлялся на газоанализатор для определения состава газовой смеси, а

другая его часть – через барабанный счетчик. Вся твёрдая и жидкая фракция, оставшаяся после реакции, отбиралась и направлялась на анализ.

К низкометаморфизованным твердым топливам в пределах Кузнецкого угольного бассейна, подходящим для осуществления процесса гидрогенизации [1], можно отнести Барзасские сапромикситы.

В работе представлены результаты процесса термообработки сапромикситов в среде  $\text{CO}_2$  под давлением около 10.0 МПа в течение 20 мин при различных температурах, который можно рассматривать как процесс пиролиза этого угля под высоким давлением в среде продуктов его термического разложения и описание данных хроматографического анализа метиленхлоридного экстракта водной фазы продуктов пиролиза Барзасского сапромиксита в среде  $\text{CO}_2$ .

Для изучения функционального состава образцов был использован метод ИК-спектроскопии диффузного отражения с Фурье-преобразованием (ИКФП-ДО). ИКФП-ДО-спектры исследуемых образцов Барзасского сапромиксита и после их термообработки при различных температурах представлены на рис. 1.

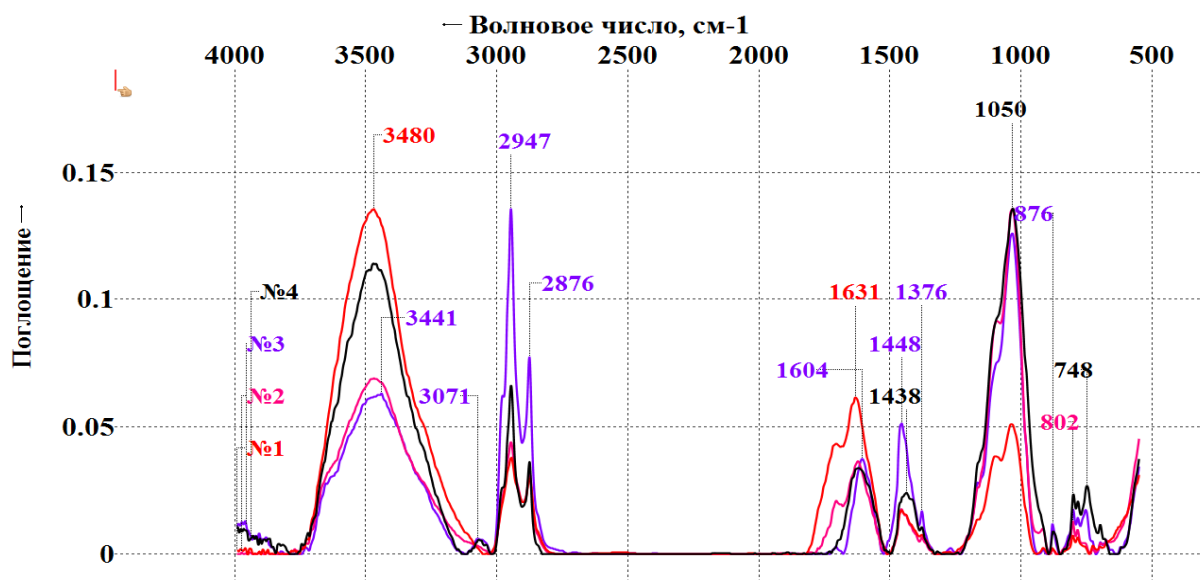


Рис. 1. ИКФП-ДО-спектры Барзасского сапромиксита после термообработки в среде  $\text{CO}_2$  при различных температурах: 1 – исходный уголь; 2 – после 400°C; 3 – после 475°C; 4 – после 550°C

С учетом литературных данных по ИК-спектрам различных углей [3-7], можно сделать вывод, что основные группы полос поглощения исследуемых образцов Барзасского сапромиксита проявляются в диапазонах частот: 3700-3200  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания водородно-связанных ОН-групп (с максимумом в районе  $\sim 3480 \text{ cm}^{-1}$ ); 3080-3020  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания ароматических С-Н-групп); 2920-2960  $\text{cm}^{-1}$  с максимумом при  $\sim 2947 \text{ cm}^{-1}$  (валентные колебания метиленовых  $>\text{CH}_2$ -групп и асимметричные валентные колебания  $\text{CH}_3$ -групп); 2860-2880  $\text{cm}^{-1}$  (симметричные валентные колебания  $\text{CH}_3$ -групп); интенсивная полоса поглощения при  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  (валентные колебания ароматических  $\text{C}=\text{C}$ -групп), частично перекрывающаяся с полосой поглощения деформационных колебаний воды ( $\delta_{\text{H-O-H}}$ ), проявляющейся в области  $\sim 1630\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ ; полоса поглощения в области  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  (валентные колебания карбонильных  $\text{C}=\text{O}$ -групп).

групп); полосы поглощения в области  $1450-1430\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания  $>\text{CH}_2$ -групп и асимметричные деформационные колебания  $\text{CH}_3$ -групп) и  $\sim 1380\text{ см}^{-1}$  (симметричные деформационные колебания  $\text{CH}_3$ -групп); поглощение в области  $\sim 1200\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания С-О-Н-групп); группа полос поглощения в области  $1080-1020\text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $\sim 1050\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания мостиковых эфирных С-О-С-групп); группа полос поглощения в диапазоне  $\sim 700-900\text{ см}^{-1}$ , связанная с внеплоскостными колебаниями С-Н-связей ароматических колец.

Для количественной оценки изменений интенсивности ИК-полос поглощения в качестве реперной полосы сравнения нами была выбрана полоса поглощения ароматических С=С-групп в области  $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ , поскольку ее интенсивность (оптическая плотность) несколько снижается лишь на первых этапах термообработки образцов углей ( $< 400^\circ\text{C}$ ), а затем практически не меняется с увеличением температуры пиролиза.

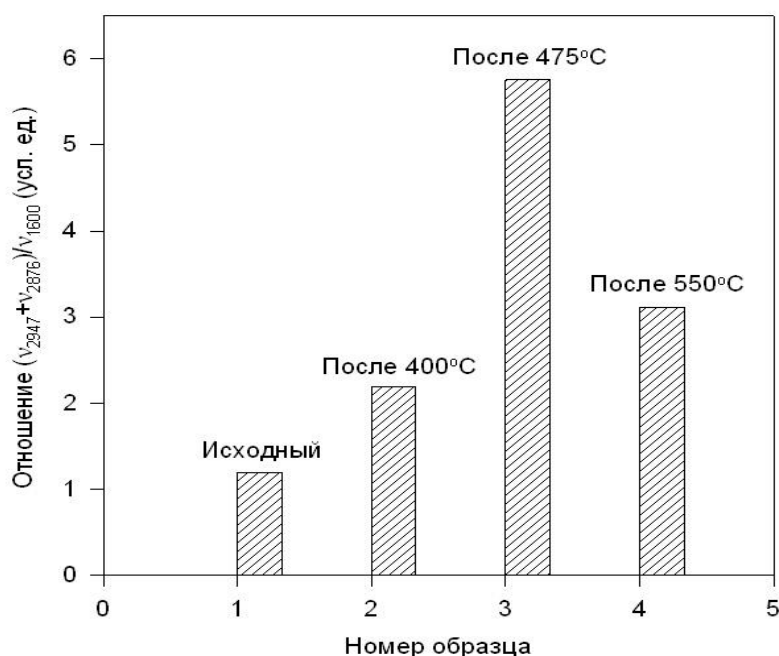


Рис. 2. Изменение относительной интенсивности ИК-полос поглощения алкильных групп Барзасского сапромиксита в зависимости от температуры его термообработки в автоклаве в среде  $\text{CO}_2$

В качестве основных параметров количественной оценки изменений, происходящих в составе твердого остатка пиролиза Барзасского сапромиксита, в данной работе были использованы отношения суммы интенсивностей (оптических плотностей) валентных колебаний алкильных групп к интенсивности полосы поглощения ароматических С=С-групп  $(v_{3480} + v_{3480}) / v_{1600}$ , отношения интенсивности гидроксильных групп к интенсивности полосы при  $1600\text{ см}^{-1}$   $(v_{3480}) / v_{1600}$ , отношения интенсивности карбонильных групп к интенсивности полосы при  $1600\text{ см}^{-1}$   $(v_{1700}) / v_{1600}$ , отношения интенсивности С-О-Н-групп к интенсивности полосы при  $1600\text{ см}^{-1}$   $(v_{1200}) / v_{1600}$  и отношения интенсивности С-

О-С-групп к интенсивности полосы при  $1600\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{1050}/\nu_{1600}$ ). Результаты этих количественных оценок приведены на рис. 2-3.

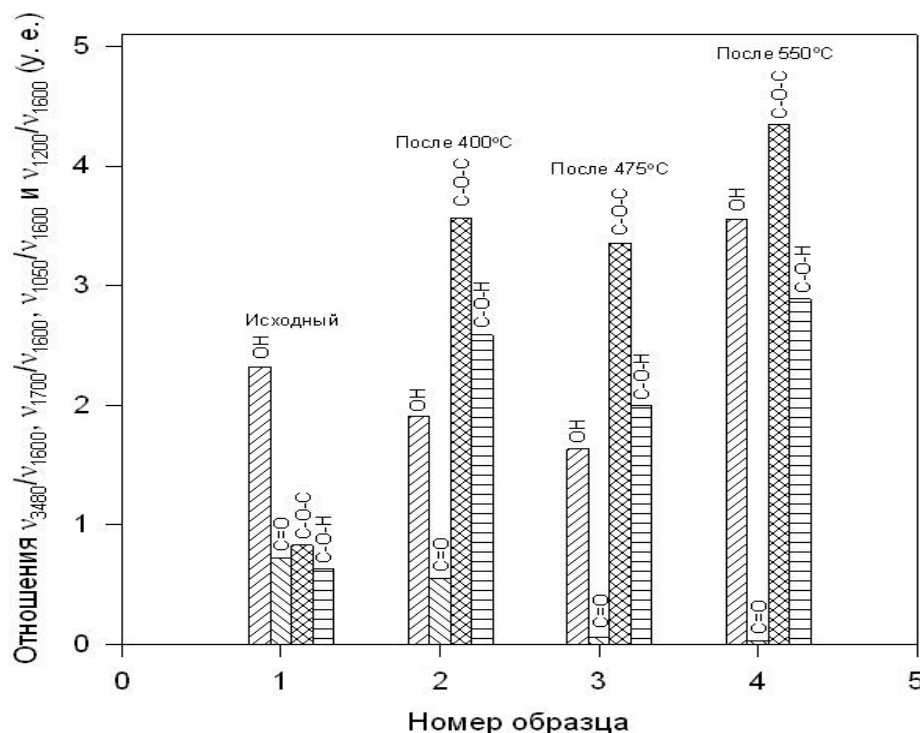


Рис. 3. Изменения относительных интенсивностей ИК-полос некоторых кислородсодержащих групп в ИКФП-ДО-спектрах Барзасского сапромиксита после термообработки в среде  $\text{CO}_2$  при различных температурах

Полученные данные указывают на заметное увеличение количества алкильных групп с ростом температуры пиролиза до  $475^\circ\text{C}$  (рис. 2), что, очевидно, связано с образованием парафино-нафтенных структур, появляющихся в ходе исследуемого процесса. Но при более высоких температурах термообработки отмечается снижение относительного содержания этих групп в образце, что можно объяснить отщеплением алкильных фрагментов от углеродной матрицы и переходом их в газообразную и/или жидкую фазу (рис. 2).

Анализ значений относительных интенсивностей ИК-полос кислородсодержащих групп в углеродном остатке Барзасского сапромиксита (рис. 3) свидетельствует о сложном характере процессов его термических превращений в ходе пиролиза в среде  $\text{CO}_2$ : если интенсивность полос поглощения  $\text{C}=\text{O}$ -групп непрерывно снижается с увеличением температуры термообработки, то интенсивность ИК-полос  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ - и  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ -групп сначала возрастает ( $400^\circ\text{C}$ ), затем несколько снижается ( $475^\circ\text{C}$ ), а затем снова растет ( $550^\circ\text{C}$ ). Относительная интенсивность гидроксильных групп заметно падает с увеличением температуры пиролиза до  $475^\circ\text{C}$ , а затем резко возрастает после термообработки при  $550^\circ\text{C}$  (рис. 3). Это может быть связано с перераспределением части кислорода, присутствовавшего в составе  $\text{C}=\text{O}$ - и  $\text{OH}$ -групп, за счет перехода его в состав мостиковых  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ - и  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ -структур. Более определенные выводы о происходящих изменениях в структуре Барзасского сапромиксита при его пиролизе в

среде  $\text{CO}_2$  можно сделать лишь после анализа элементного состава углеродных остатков.

Методом газовой хроматографии (хроматограф Agilent 6890N с масс-селективным детектором Agilent 5973) с использованием капиллярной колонки (HP-5ms) в программируемом температурном режиме был проанализирован состав органических соединений, растворенных в водной фазе продуктов пиролиза Барзасского сапромиксита в среде  $\text{CO}_2$ ; органические продукты были экстрагированы из водного раствора хлористым метиленом. Среди идентифицированных компонентов (преимущественно кислородсодержащих соединений) основную массу ( $>77\%$ ) составляют весьма ценные органические соединения – фенол и его метил- и диметилпроизводные (крезолы и ксиленолы), причем содержание фенола превышает 39%. Из других компонентов в составе водной фазы продуктов пиролиза следует отметить присутствие линейных и циклических кетонов (производные пентанона, циклопентанона, циклогексанон, бутиролактон, производные фуранона и бензохинона), а также пиридина и низкомолекулярных органических кислот (пропановая и ее метилпроизводные, бутановая, пентановая).

Вместе с тем, необходимо отметить, что в образце сапромиксита после термической обработки при  $550^\circ\text{C}$  отсутствовали жидкие продукты (как и в образце после пиролиза при  $400^\circ\text{C}$ ), тогда как небольшое количество жидкой фазы (около 7-10 масс.%) фиксировалось после термообработки при  $475^\circ\text{C}$ .

Благодарим за проведение анализа образцов сотрудников Кемеровского регионального центра коллективного пользования СО РАН (КемЦКП)

#### **Список литературы:**

1. Гюльмалиев А.М. Теоретические основы химии угля. А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. – 556с.
2. Speight J.G. The Chemistry and Technology of Coal. 3<sup>rd</sup> Edition. – Boca Raton / London / New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013. – 845 pp.
3. Химия и переработка угля / под ред. В.Г. Липовича. – М.: Химия, 1988. – 336 с.
4. P.R. Solomon. On-Line Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Coal Research // Advances in Coal Spectroscopy (Ed. by H.L.C. Meuzelaar). – N.Y.: Springer, 1992. – P. 341-371..
5. P.R. Solomon, D.G. Hamblen. Pyrolysis // Chemistry of Coal Conversion (Ed. by Richard H. Schlosberg.). – N.Y.: Springer, 1985. – P. 121-251.