

**УДК 662.6**

Ушаков К.Ю. магистр 1 курса, ТЭМ-161 (КузГТУ)

Зайцев А.П. Петерс А.Н, Жданов А.В., студенты группы ТЭБ-141, III курс

Научный руководитель Богомолов А.Р., доцент, з.к. теплоэнергетики  
(КузГТУ)

г. Кемерово

## **ПЕРСПЕКТИВЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ УГЛЕСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

Россия располагает 20% запасами мирового угля, а это в свою очередь, около 725 млрд. т, что в 200 раз больше запасов природного газа. Кузбасс - угольное сердце России. Запасы угля на территории Кузнецкого угольного бассейна 600 млрд.т. В связи с тем, что в международном сообществе остро встает вопрос о замене традиционных источников энергии, создании так называемых безуглеродных зон, такой могучий запас полезных ископаемых в скором времени может стать невостребованным. Поэтому уже сейчас необходимо задумываться о альтернативном применении угля.

На наш взгляд перспективной технологией переработки углей, может быть сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) угля. Экстракция – растворение низкомолекулярных компонентов вещества и разрушение его надмолекулярной структуры с целью получения из него отдельных компонентов. Сверхкритическая флюидная экстракция представляет собой технологический процесс, основанный на уникальной способности растворителей в сверхкритическом состоянии экстрагировать из различных твердых и пористых структур растворимые компоненты. Изменение теплофизических характеристик веществ (температуры, давления, плотности, вязкости, коэффициентов диффузии и поверхностного натяжения), насыщающих твердую пористую структуру, приводят к уникальным явлениям, особенно, когда эти вещества приближаются к критической точке (состояние вещества с параметрами выше критических жидкость-газ или газ-жидкость(флюид). В критической точке две фазы, жидкая и газовая, становятся неразличимы. Такие физические свойства флюидов как плотность, вязкость, скорость диффузии являются промежуточными между свойствами жидкости и газа.

В сверхкритических средах возможно растворение молекул с различными размерами, молекулярной массой и полярностью. В настоящее время в качестве СКФ используется широкий спектр органических и неорганических соединений. Однако, наиболее популярным и широко используемым растворителем в сверхкритическом состоянии является  $\text{CO}_2$ , Имеющий критические параметрами температура  $31,2^\circ\text{C}$ , давление 7,2 МПа. Кроме того, диоксид углерода является

нетоксичным, негорючим и относительно недорогим веществом, которое при нормальных условиях является газом, что облегчает его разделение с целевыми продуктами после завершения процесса экстракции.

СКФЭ уже нашла свое применение во многих областях науки и техники. Таким методом еще около 35 лет назад научились получать полиэтилен высокого качества. Сверхкритические свойства  $\text{CO}_2$  используются для полимеризации винилхлорида, стирола, акрилонитрила, винилацетата. Перспективным направлением является обработка полимерных материалов сверхкритическим  $\text{CO}_2$ , при которой происходит пластификация стеклообразных полимеров, приводящая к существенному снижению температуры стеклования. Удаление алкалоида кофеина и получение экстрактов хмеля являются примерами крупномасштабного применения сверхкритического состояния  $\text{CO}_2$  в пищевой промышленности. Сверхкритическим  $\text{CO}_2$  эффективно экстрагируются различные масла из растительного сырья: моно-, ди- и триглицериды и эфиры жирных кислот, пальмовое масло, рыбий жир. Применение сверхкритических флюидов позволило изменять свойства полимеров, металлов, текстильных материалов и получать новые модифицированные материалы с уникальными свойствами. Осуществление гетерогенных каталитических реакций в сверхкритических растворителях позволяет достичь высоких скоростей реакций, контролировать селективность, повысить и тепло- массоперенос, увеличить длительность действия катализатора, облегчить разделение продуктов реакции [1].

Проведенные исследования других авторов показывают, что флюид  $\text{CO}_2$  обладает способностью фракционировать углеводороды. Предварительное извлечение углеводородов из углей, предназначенных для использования в энергетических целях, позволяет комплексно и рационально перерабатывать угольное сырье. Экстракция диоксидом углерода не приводит к дополнительному расквашиванию и увлажнению угля, что важно для дальнейшей его переработки [2].

Целью предлагаемого проекта является исследование тепло-массообменных процессов сверхкритической углекислотной экстракции углей Кузбасса и оценка возможности использования разработанного способа в качестве технологии получения жидких углеводородов и карбонизата.

В ходе выполнения поисковых научных исследований предполагается решить следующие научно-технические задачи:

- \* провести патентные исследования с аналитическим обзором современной научно-технической, нормативной, методической литературы;
- \* провести анализ банка данных сырьевой базы;

- \* провести сравнительный анализ экстракции углеводородов из углеродосодержащих материалов различными растворителями в состоянии флюида;
- \* разработать схему установки для исследования процессов сверхкритической флюидной экстракции;
- \* провести экспериментальные исследования процессов извлечения жидких углеводородов методом флюидной экстракции;
- \* определить оптимальный состав реагентов в диоксиде углерода, необходимых для наибольшего извлечения жидких углеводородов из угля;
- \* изучить состав жидких углеводородов, полученных из углей методом флюидной экстракции;
- \* сделать анализ влияния параметров и условий процесса экстракции на образцы угля;
- \* проанализировать возможность дальнейшего применения отработанного угольного сырья;
- \* провести анализ влияния алифатических спиртов на процесс экстракции;
- \* разработать технологические регламенты процесса флюидной экстракции;
- \* разработать проект и изготовить демонстрационную установку по флюидной экстракции горючего твердого топлива Кузбасса;

Установки СКФЭ могут быть представлены в двух основных вариантах: периодического и непрерывного действия. В зависимости от целей исследований выбирается тот или иной вариант установки. На рис. 1 представлена принципиальная схема установки периодического действия для исследования процессов экстракции в сверхкритическом состоянии диоксида углерода в реакторе цилиндрического типа, в который предварительно помещают материал для его обработки веществом, имеющим сверхкритические параметры. [3]

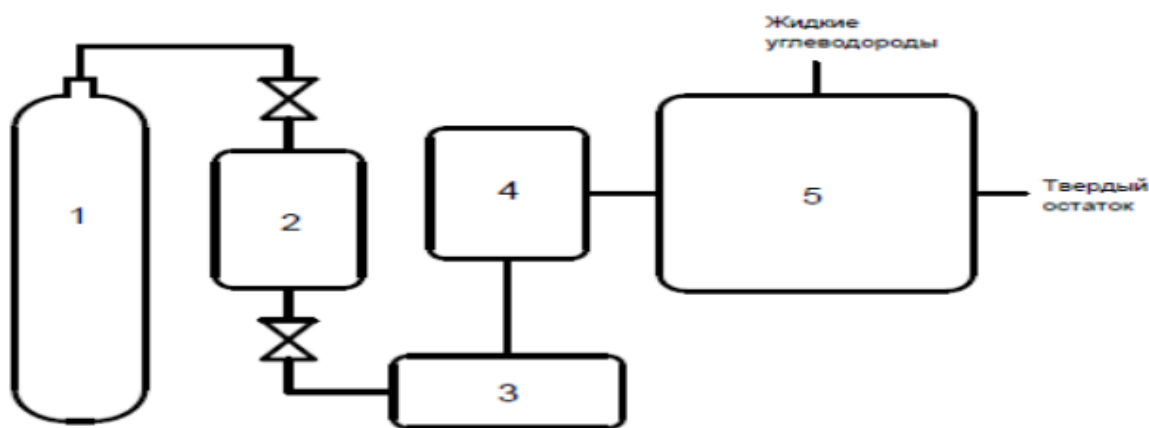


Рисунок 1 – Схема установки экстракции ТГИ диоксидом углерода:  
1 – баллон; 2- реактор; 3-холодильная камера; 4-климатическая камера; 5- сепаратор-отделитель.

Реактор 2 представляет собой толстостенный полый цилиндр с фланцевыми соединениями с обеих сторон. Реактор и его соединения были рассчитаны на прочность и спроектированы в соответствии с требуемыми условиями. По расчетам реактор установки и фланцевые соединения выдерживают давление до 10 МПа.

На установке было проведено более 10 экспериментов с древесной щепой в качестве сырья, но добиться протекания реакции сверхкритической экстракции не получилось [3]. Так же было проведено 2 эксперимента с углем в качестве углеродсодержащего сырья, размер частиц от 1 до 3 мм, с добавлением 5 мл спирта в качестве катализатора реакции. Первый опыт проводился при максимальном заполнении реактора сырьем, которое выдерживалось в среде  $\text{CO}_2$  при температуре  $42^\circ\text{C}$  и давлении 11,5 МПа. В ходе второго эксперимента реактор был заполнен углем на 30% при  $42^\circ\text{C}$  и 8,5 МПа. В обоих случаях выдержка в сверхкритической среде продолжалась 21 час. После каждого эксперимента газ находящийся в реакторе направлялся на газоанализатор с целью выявления его составляющих в % соотношении (табл.1).

Таблица 1. Результаты анализа пробы газа.

№ эксперимента	$\text{CO}_2$ , %	$\text{CO}$ , %	$\text{CH}_4$ , %	$\text{O}_2$ , %	$\text{H}_2$ , %	T, $^\circ\text{C}$	$\text{CO}_2$ 100, %
1	0,4	28,1	0,0	0,5	0,0	35,9	94
2	0,3	28,1	0,3	0,1	0,0	31,5	95

Растворяющая способность веществ находящихся в сверхкритическом состоянии может изменяться в чрезвычайно широком диапазоне при изменении давления и температуры [4]. В наших экспериментах мы наблюдали появление в пробе газа метановой составляющей  $\text{CH}_4$  (0,3%) при параметрах близких к критической точки, которой не наблюдалось при отдалении параметров внутри реактора от критических показателей. На основании чего можно сделать предположение, что растворяющая способность вещества уменьшается при удалении от показателей критической точки.

#### Список литературы:

1. Залепугин Д.Ю., Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов [Текст], Д. Ю. Залепугин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышова, В.С. Поляков : НИИ Органической химии и технологии, г. Москва 2016г.
2. Мартин Поляков, Зеленая химия: очередная промышленная революция? [Текст], журнал «Химия и жизнь» 2006г. №6
3. Ушаков К.Ю. Сверхкритическая флюидная экстракция твердых горючих ископаемых диоксидом углерода/ Ушаков К.Ю., Китаев А.В. // Сб. мат. VII

Всерос., 61 науч.-практ. конф. молодых ученых «Россия Молодая», Кемерово, 21-24 апр. 2015. – Кемерово: КузГТУ, 2015.

4. Д.Г. Филенко, Сверхкритическая флюидная технология в нефтепереработке и нефтехимии / Д.Г. Филенко, М.Н. Дадашев, В.А. Винокуров, Е.Б. Григорьев / Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов, часть II.