ДИНАМИЧЕСКАЯ И СТАТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ БУРОГО УГЛЯ В ВОДЕ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ

А.А. Востриков, О.Н. Федяева, Д.Ю. Дубов, С.А. Псаров, М.Я. Сокол

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 31.10.2007 г.

Исследована конверсия бурого угля в сверхкритической воде (СКВ) при давлении 30 МПа и температуре \leq 760 °C в режиме непрерывной подачи водоугольной суспензии (ВУС) сверху в вертикально расположенный трубчатый реактор. При падении частиц угля в реактор по коническому каналу в условиях непрерывного увеличения температуры (стадия динамической конверсии — ДК) из угля в зависимости от температуры верхней части реактора T_R^{\prime} выделяется от 44 (400 °C) до 63 % (750 °C) органической массы угля (ОМУ) в виде жидких и газообразных продуктов, содержащих от 71 до 100 % кислорода ОМУ. Показано, что ДК угля обусловлена стоком продуктов конверсии вместе с СКВ из частиц угля под действием избыточного давления флюида в частицах, возникающего из-за увеличения температуры частиц при падении в реактор. Основными продуктами ДК при 400 °С являются высокомолекулярные органические вещества с преобладанием смол, а при 750 °C — низшие алканы, ароматические углеводороды, Н₂ и СО. Важно, что после ДК частицы угля равномерно заполняли реактор и не спекались при последующей статической конверсии (СК) угля в условиях подачи СКВ через слой частиц угля в реакторе. Состав продуктов и скорость СК зависят от температуры процесса, в частности потому, что выше 600 °С вода становится источником водорода.

Ключевые слова: сверхкритическая вода, бурый уголь, динамическая и статическая конверсия.

введение

Перспективы создания новых эффективных технологий комплексной переработки низкосортных топлив (углей, тяжелых нефтяных остатков, биомассы, биоилов) в настоящее время связываются с применением сверхкритических флюидов (СКФ): «мягкая» экстракция высокомолекулярных органических компонентов из твердого топлива [1—5] или глубокая конверсия в химически активных средах (водных растворах спиртов или карбоновых кислот [6, 7], водных флюидах [8—10]). СКФ обеспечивают высокую скорость разделения [11, 12] и конверсии органической массы углей (ОМУ) [13—19] вследствие высокой плотности, низкой вязкости и высокой проникающей способности молекул растворителя в поры твердого топлива.

В таблице 1 представлены некоторые результаты исследования конверсии углей в СКФ в реакторах проточного и автоклавного типов. Видно, что наиболее высокие удельные (в расчете на единицу массы растворителя) скорости конверсии ОМУ реализуются в проточных реакторах, т.е. диффузионный режим стока продуктов из угля лимитирует скорость конверсии. При сверхкритических параметрах конверсия ОМУ в воде выше, чем в толуоле и других растворителях [2, 7, 13—19]. Однако добавление муравьиной кислоты [6] или фенола [20] в сверхкритическую воду (СКВ) приводит к увеличению конверсии ОМУ по сравнению с

Таблица 1

ŀ	Сритические	параметры	растворителей	И	степень	конверсии	углей	B	сверхкритических		
	растворителях										

Растворитель	<i>Т_{кр}</i> , °С	<i>Р_{кр},</i> МПа	C ^{daf} , %	Атомное отношение H/C	α, % Условия эксперимента*		Литера- тура
СК-толуол	319	4,1	80,8	0,85	31	550 °С, 10 МПа, <i>q</i> = 2,5 °С/мин, <i>G_S</i> = 2 дм ³ /ч, проточный реактор	[5]
			75,8	0,99	47	380 °С, 20 МПа, $t = 2,5$ мин, $G_S = 0,05 \div 10$ см ³ /мин, $t_R \sim 2$ мин, проточный реактор ($V_R \sim 8,6$ см ³)	[6]
СКВ	374	22,1	70,6	0,81	44	400 °С, 22 МПа, $t = 45$ мин, проточ- ный реактор ($V_R \sim 10$ см ³)	[10]
			75,8	0,99	55	380 °C, 35 МПа, $t = 0,1 \div 20$ мин, $G_S = 0,2 \div 14$ см ³ /мин, $t_R \sim 2$ мин, проточный реактор ($V_R \sim 8,6$ см ³)	[6]
СКВ-НСООН (10% масс.)	_	_	75,8	0,99	80	380 °C, 35 МПа, $t = 0,1 \div 20$ мин, $G_S = 0,2 \div 14$ см ³ /мин, $t_R \sim 2$ мин, проточный реактор ($V_R \sim 8,6$ см ³)	[6]
СКВ — фенол (10 % масс.)	-	-	65,6	0,84	70	400 °С, 35 МПа, <i>t</i> = 60 мин, автоклав (<i>V_R</i> ~10 см ³)	[20]

* Принятые обозначения: t — время реакции, q — скорость нагрева, G_S — скорость подачи растворителя, t_R — время достижения рабочей температуры, V_R — объем реактора.

чистой СКВ. По мнению авторов [6], это обусловлено снижением вклада реакций поликонденсации из-за стабилизации радикальных фрагментов ОМУ водородом, образующимся при разложении НСООН. В случае добавления фенола увеличение конверсии ОМУ, по мнению авторов [20], обусловлено также снижением вклада реакций поликонденсации радикальных фрагментов ОМУ из-за их взаимодействия с фенолом. Поскольку муравьиная кислота и фенол выступают не только в качестве сорастворителей, но и в качестве активных химических реагентов, конверсия ОМУ в рассмотренных условиях увеличивается (табл. 1). Из сравнения опубликованных данных о конверсии низкосортных топлив в органических растворителях и сверхкритической воде следует, что СКВ обеспечивает более высокие показатели процесса. Кроме этого, вода — экологически чистый и наиболее дешевый растворитель. Поэтому в последние годы резко возрос интерес к использованию СКВ в качестве среды для конверсии низкосортных топлив [3, 6, 8-10, 21, 22]. Принимается во внимание также то, что вода при сверхкритических параметрах все более широко используется в качестве рабочего тела парогазотурбинных электрогенерирующих устройств.

В данной работе представлены результаты исследования конверсии бурого угля в СКВ при непрерывной подаче водоугольной суспензии (ВУС) сверху в вертикально расположенный проточный реактор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали товарную пробу бурого угля Канско-Ачинского угольного бассейна (Барандатское месторождение, разрез Кайчакский) со

следующими характеристиками (% масс.): влажность беззольной массы (W_0^a) — 19,7; зольность сухой массы (A_0^d) — 10,1; элементный состав сухой беззольной массы: C^{daf} — 73,8; H^{daf} — 5,1; N^{daf} — 0,7; O^{daf} — 20,4. Содержание серы в пробе угля менее 0,1%. Брутто-формула органической массы угля $CH_{0.83}O_{0.21}N_{0.008}$.

В состав ВУС входили следующие компоненты (% масс.): вода (48÷51), NaOH (0,8), уголь (51÷48) с фракционным составом частиц (% масс.): 40÷50 µм (20÷25); 200÷315 µм (75÷80). Указанное бимодальное распределение частиц по размерам обеспечивало наибольшую устойчивость и текучесть ВУС в экспериментальных условиях данной работы.

Принципиальная схема установки для исследования конверсии угля в СКВ показана на рис. 1 (см. также [23]). Порядок проведения экспериментов был следующим. В цилиндрический реактор длиной 900 мм и внутренним диаметром 24 мм заливали дистиллированную воду и с помощью внешних омических нагревателей устанавливали заданное распределение температуры стенок реактора и канала подачи ВУС. При достижении давления 30 ± 1 МПа излишки воды сбрасывали через отверстие в верхнем торце реактора (*R*). После выхода на заданный режим рабочих параметров реакционной системы *P* и *T* начинали подавать ВУС из бункера в



Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — емкость с дистиллированной водой; 2 — плунжерный насос; 3 — мембранные датчики давления; 4 — демпферная емкость; 5 — расходомер; 6 — термопары; 7 — теплообменник; 8 — нагревательный элемент; 9 — бункер для ВУС; 10 — расширительная трубка; 11 — реактор; 12 — емкости для сбора конденсированных продуктов; 13 — коллектор для сбора газообразных продуктов; 14 — вакуумный блок масс-спектрометрической диагностики; *ET* и *R* — отверстия для сброса продуктов конверсии

реактор по коническому каналу. Подачу ВУС осуществляли под давлением воды, нагнетаемой плунжерным насосом через демпфирующую емкость в бункер с ВУС.

Расход ВУС регулировали и измеряли по расходу воды, подаваемой в бункер с ВУС с учетом ее плотности $(1,18\pm0,01$ г/см³). В данной работе время подачи ВУС составляло $12\div47$ мин при расходе 11,9 г/мин. В процессе подачи ВУС производили непрерывный сброс флюида, содержащего продукты конверсии угля, так, чтобы давление в реакторе оставалось постоянным. Сброс осуществляли через отверстие в расширительной трубке (*ET*) и/или через отверстие в верхнем торце реактора (*R*) (рис. 1, табл. 2). Продукты конверсии вместе с СКВ поступали в предварительно вакуумированную емкость (3 дм^3) , где охлаждались до комнатной температуры. Летучую часть этих продуктов собирали в вакуумированном и термостатированном коллекторе известного объема (~40 дм³), что позволяло определить их количество. Для предотвращения выноса частиц угля из реактора перед каналами сброса продуктов устанавливали фильтры, изготовленные из пористой нержавеющей стали. Температуру канала подачи ВУС и стенок реактора измеряли хромель-алюмелевыми термопарами. Давление измеряли мембранными тензодатчиками, точность которых в диапазоне 1 ÷ 40 МПа составляла 0,25 %.

Эксперимент завершали сбросом давления из реакционной системы (сбросом флюида в коллектор продуктов). В экспериментах 1—3 (табл. 2) в коллекторе для продуктов обнаружили эмульгированные и растворенные в воде вещества, а также твердые смолистые компоненты. Выделение органических веществ из водной эмульсии осуществляли последовательной экстракцией хлороформом и бутанолом, смешением экстрактов и выпариванием растворителей. Твердые смолистые компоненты фракционировали на карбоиды, асфальтены, смолы и масла, используя методики, описанные в [24]. Для этого твердые смолистые компоненты заливали

Таблица 2

Экспери-		Условия	эксперим	ента	Технич анализ,	еский % масс.	Брутто-формула	α.%				
мент	T_R^t , °C	$T_R^b, ^\circ \mathrm{C}$	<i>t</i> _{ВУС} , мин	место стока продуктов*	W ^a	A^d	остатка угля	α, % 44,0 48,5 51,5 53,9 62,8				
1	390	290	30	R	1,0	16,7	$CH_{0,77}O_{0,10}N_{0,011}$	44,0				
2	400	320	37	R	4,0	17,9	$CH_{0,67}O_{0,12}N_{0,012}$	48,5				
3	400	310	44	R	1,7	18,8	$CH_{0,65}O_{0,06}N_{0,012}$	51,5				
4	750	300	40	ET	5,5	19,6	CH _{0,53} O _{0,02} N _{0,005}	53,9				
5	665	740	12	R	1,2	23,2	CH _{0,23} O _{0,01} N _{0,005}	62,8				
6**	750	550÷760	47	ET + R	8,8 <i>ª</i>	24,8	CH _{0,23}	65,9				
					$2,1^{b}$	35,5	$CH_{0,08}$	79,6				
					2,3 ^c	46,3	CH _{0,06}	87,0				

Условия экспериментов и результаты исследования конверсии угля в сверхкритической воде

* Отбор продуктов проводили через отверстие в верхнем торце реактора (R) и/или через отверстие в расширительной трубке (ET).

** В эксперименте 6 осуществляли подачу СКВ снизу реактора с расходом 10 г/мин.

^{*a, b, c*} — пробы остатка угля отобраны сверху (*a*), из середины (*b*) и снизу (*c*) столба остатка угля в реакторе после завершения эксперимента.

20-кратным по массе избытком бензола и экстрагировали в колбе с обратным холодильником в течение 1 часа при температуре кипения бензола. После экстракции содержимое колбы фильтровали, остаток на фильтре (карбоиды) промывали горячим бензолом. Из жидкой фракции после отгонки бензола асфальтены осаждали 20-кратным по массе количеством гексана. Растворимую в гексане часть жидких продуктов разделяли на масла (элюируемые гексаном) и смолы (последовательно элюируемые бензолом и смесью равных объемов спирта и бензола) жидкостной хроматографией на силикагеле. Схема разделения и анализа продуктов представлена на рис. 2. В экспериментах 4—6 (табл. 2) анализ твердых смолистых компонентов и растворенных и эмульгированных в воде веществ не проводили.

Анализ летучих продуктов конверсии осуществляли с помощью квадрупольного масс-спектрометра MC-7303 по методике [25, 26]. ИК спектры конденсированных продуктов конверсии регистрировали на Фурье-спектрометре Инфралюм-ФТ-801. Среднюю молекулярную массу веществ определяли криоскопическим методом. В качестве растворителя использовали нафталин.

Спектры ¹³С и ¹Н ЯМР регистрировали с помощью спектрометра AVANSE AV-300 фирмы «Вгикег» при 300 МГц. Использовали растворы образцов в CDCl₃ с добавлением триацетилацетоната хрома (0,2 М); в качестве внутреннего стандарта применяли тетраметилсилан. В соответствии с химическими сдвигами протоны относили к H_{a+ph} — ароматическим и фенольным (6,3÷9,0 ррm), парафиновым H_{α} , H_{β} , H_{γ} в α -, β -, γ -положении по отношению к ароматическому ядру соответственно (2,0÷4,0; 1,0÷2,0; 0,5÷1,0 ррm) [27]. Долю ароматических f_{ar} и алифатических f_{al} атомов углерода рассчитывали из данных ¹³С ЯМР.

Газожидкостная хроматограмма масел, выделенных из твердых смолистых компонентов, получена на хроматографе Кристалл-2000 в режиме программирования температуры от 50 до 290 °C со скоростью 4 град/мин (капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м с фазой SE-54).

Хроматомасс-спектрометрический анализ масел, выделенных из твердых смолистых компонентов, проводили на приборе GCMS QP 5050A фирмы «Shimadzu»



Рис. 2. Схема разделения и анализа продуктов динамической конверсии угля Принятые сокращения: МС — масс-спектрометрия; ЭА — элементный анализ; ГЖХ — газожидкостная хроматография; ХМС — хроматомасс-спектрометрия

(колонка DB5-MS, 30 м) в режиме программирования температуры от 80 до 290 °С со скоростью 2 град/мин.

Удельную поверхность угля и углеродного остатка после ДК угля определяли методом БЭТ из изотерм адсорбции азота при 77 К, полученных на приборе ASAP-2400 фирмы «Micrometics».

После вскрытия реактора твердый остаток анализировали: определяли зольность (ГОСТ 11022-95) и влажность (ГОСТ 27314-91), а также содержание элементов С, Н, N, S. Содержание кислорода определяли по разности между 100 % и количеством элементов С, H, N, S. Степень превращения ОМУ рассчитывали, основываясь на результатах технического анализа исходного угля и его остатка после конверсии, по формуле

$$\alpha = \frac{1 - (A_0^d / A^d)}{1 - A_0^d} \cdot 100\% , \qquad (1)$$

где A_0^d — зольность исходного угля и A^d — зольность остатка угля в реакторе. Данная формула справедлива в предположении о том, что содержание ОМУ равно $1 - A^d$ (существенной ошибки в определение α не вносит при $A^d \le 0,2$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку температура канала подачи ВУС равномерно увеличивалась от комнатной (бункер для ВУС) до температуры верхней части реактора T_R^t , то температура частиц угля при их движении в реактор также непрерывно увеличивалась. При этом из-за резкого уменьшения вязкости воды (рис. 3) [28] водоугольная суспензия разрушалась уже в начале движения по коническому каналу, и частицы угля падали в реактор. В изобарических условиях ($P \approx 30 \text{ M}\Pi a$) увеличение температуры частиц угля при их движении в реактор создавало избыточное давление флюида в порах частиц по отношению к окружающей среде, что инициировало сток воды и продуктов конверсии ОМУ. Характер изменения избыточного давления флюида в частицах можно проследить по зависимости производной удельного объема воды по температуре (dV/dT) от T [28], которая приведена на рис. 3. Видно, что в порах могли реализоваться большие скачки давления флюида, которые способны не только ускорить конверсию и сток продуктов конверсии из частиц угля в окружающую среду, но и разрушать частицы. Конверсия ОМУ в суб- и сверхкритической воде при изобарических условиях и быстром увеличении температуры среды названа нами динамической конверсией (ДК) угля [23]. ДК угля, очевидно, определяется скоростью увеличения температуры частиц угля, которая зависит от размера частиц, градиента температуры и плотности среды [23]. В эксперименте 6 уголь, прошедший стадию ДК и осевший в реакторе, был подвергнут дальнейшей конверсии в потоке СКВ, подаваемой через нижний торец реактора (рис. 1) в слой частиц угля (статическая конверсия — СК).

Условия и результаты проведенных в данной работе экспериментов приведены в таблице 2, где указаны температуры верхней T_R^t и нижней T_R^b третей реактора, время подачи ВУС в реактор t_{BYC} , влажность W^a , зольность A^d и бруттоформула остатка угля. Видно, что с повышением T_R^t степень превращения ОМУ увеличивается, а содержание водорода и кислорода в остатке ДК угля уменьшается. Это, по-видимому, обусловлено деструкцией кислородсодержащих фрагментов и снижением доли алифатических атомов углерода в макромолекулярном карка-



Рис. 3. Зависимость плотности $\rho_W(1)$, производной удельного объема воды по температуре $dV/dT_W(2)$ и динамической вязкости $\mu(3)$ от температуры при 30 МПа по данным [28]

се ОМУ за счет их преимущественного отрыва и образования жидких и газообразных продуктов.

Низкотемпературная ДК угля. В экспериментах 1—3 частицы угля после ДК падали в жидкую воду ($T_R^b = 290 \div 320$ °C). При этом степень превращения α (табл. 2) определялась только тем количеством ОМУ, которое успело конвертироваться водой и выделиться из частиц за время их падения в реактор, поскольку в жидкой воде растворимость высокомолекулярных органических веществ пренебрежимо мала [29]. Даже в среде H-донорного растворителя в неизотермических условиях (скорость нагрева 2,5 °C/мин) при 300 °C степень превращения органического вещества «свежего» угля (не подвергавшегося каким-либо воздействиям) не превышает 10 % [30, 31]. Кроме этого, при конверсии углей при температуре ниже 300 °C рассматривают [32] только вещества, удерживаемые в макромолекулярной матрице посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействий («молекулярная фаза» [33]), которые к моменту падения частиц в воду уже были экстрагированы из ОМУ. Поэтому можно считать, что в экспериментах 1—3 образовавшиеся продукты являются результатом только динамической конверсии.

Элементный анализ твердого остатка угля, извлеченного из реактора после экспериментов 1—3 (табл. 2), и масс-спектрометрический анализ газовых продуктов конверсии показали, что основным компонентом летучих веществ (табл. 3) является CO_2 , а количество в нем кислорода соответствует конверсии 47,6 % кислорода исходной ОМУ при средней по экспериментам 1—3 конверсии угля 48 % (табл. 2). Из атомного отношения O/C в остатке угля следует, что остаток содержит в среднем 28,6 % кислорода исходной ОМУ. Оставшаяся часть кислорода (23,8 %) после ДК угля оказалась в нелетучих продуктах конверсии — растворенных и эмульгированных в воде веществах и твердых смолистых компонентах. Несмотря на то, что из данных элементного анализа сера в исходном образце угля и в

Таблица З

Экспе-	6.0	00		CIL	СП	C II	C II	C II	C *	Брутто-ф	Выход,	
ри- мент	02	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C_6H_6	C ₇ H ₈	C_8H_{10}	C ₃₊	летучих продуктов	горючих веществ	% масс. на ОМУ
1-3	96,00	0,45	1,41	1,86	0,22	0,03	0,03	0	-	CH _{0,12} O _{1,94}	CH _{3,82} O _{0,14}	14,1
4	83,51	3,11	0,28	5,30	2,89	0,24	0,24	0,10	4,33	CH _{0,68} O _{1,48}	CH _{2,51} O _{0,10}	23,3
5	40,52	7,20	10,80	37,93	2,59	0,90	0,06	0	-	CH _{2,01} O _{0,91}	CH _{3,47} O _{0,13}	44,6
6	62,19	3,67	10,08	20,64	2,26	0,50	0,66	0	_	CH _{1,26} O _{1,30}	CH _{3,42} O _{0,10}	_

Состав (% мол.) и выход летучих продуктов конверсии угля в сверхкритической воде

* C_{3+} — количество неидентифицированных предельных углеводородов в масс-спектре (условно приведено в молях C_3H_8).

углеродном остатке после эксперимента не обнаружена (точность определения ~0,1%), в продуктах конверсии сера обнаружена, и ее содержание изменялось от 0,12 до 0,37%. При этом наибольшее количество серы обнаружено в смолах (табл. 4). Этот результат свидетельствует о практически полной деструкции связей S—C и переходе серосодержащих групп в конденсированные продукты, что согласуется с результатами исследования [9] деструкции S-групп при конверсии угля в CKB.

Вещества, экстрагированные из водной эмульсии бутанолом и хлороформом (эксперименты 1—3), содержат ~20 % кислорода (табл. 4). По данным ИК спектроскопии (рис. 4), присутствие широкой полосы с максимумом при 3275 см⁻¹ обусловлено наличием связанных водородной связью гидроксильных групп; полоса при 1680 см⁻¹ характеризует валентные колебания связи C=O в хинонах, альдегидах и кетонах; при 1270 см⁻¹ — связи С—О карбоновых кислот, сложных эфиров и фенолов; при 1100 см⁻¹ — связи С—О спиртов и эфиров [34]. Из данных ¹Н ЯМР спектроскопии установлено, что 11,7 % атомов водорода содержатся в фенольных группах. Отметим, что вещества водной эмульсии представлены практически всеми классами кислородсодержащих соединений, которые входят в состав органического вещества бурых углей [35, 36]. По данным ИК, ¹³С и ¹Н ЯМР спектроскопии, углеводородная составляющая веществ из водной эмульсии содержит ароматические и алифатические фрагменты (рис. 4, табл. 5). Присутствие моноароматических соединений подтверждается как наличием полосы при

Таблица 4

Продукты конверсии	Вы- ход, %	Ŀ.	Элеме	нтныі	й сост	ав, %	Атом отног	иное цение	Молекуляр- ная масса, а.е.м.	Молекулярная формула
	ONIS	C	Н	Ν	S	0	H/C	0/C		
Из водной эмульсии	11,0	70,72	8,39	0,79	0,12	19,98	1,42	0,21	210	$C_{12,4}H_{17,6}N_{0,12}S_{0,01}O_{2,6}$
Твердые смолистые	22,9	78,25	8,76	0,75	0,13	12,11	1,34	0,11	265	$C_{17,3}H_{23,2}N_{0,14}S_{0,01}O_{2,0}$
Смолы	11,7	78,95	9,58	0,67	0,37	10,43	1,46	0,10	300	$C_{19,7}H_{28,7}N_{0,14}S_{0,03}O_{2,0}$

Выход и состав продуктов динамической конверсии угля в экспериментах 1-3



Рис. 4. ИК спектры хлороформно-бутанольного экстракта водной эмульсии (1), асфальтенов (2), смол (3) и масел (4), выделенных из твердой смолистой фракции продуктов ДК угля

Таблица 5

Распределение атомов водорода и углерода в продуктах динамической конверсии угля (эксперименты 1–3) по данным ¹Н и ¹³С ЯМР спектроскопии

	Распр	еделение ат	£	ſ		
Продукты	H _{a+ph}	Hα	H _β	Η _γ	$J_{\rm ar}$	$J_{\rm al}$
Из водной эмульсии	31,7	30,3	26,7	11,3	0,55	0,45
Твердые смолистые	18,2	27,4	37,6	16,8	0,47	0,53
Смолы	23,2	30,8	32,3	13,7	0,51	0,49

1510 см⁻¹ в ИК спектрах, так и результатами определения молекулярных масс, элементного анализа (табл. 4) и ¹³С ЯМР, т.е. на усредненную молекулу приходится примерно шесть ароматических атомов углерода. В состав алифатических структурных фрагментов входит 68,3 % атомов водорода.

Твердые смолистые компоненты в отличие от веществ, выделенных из водной эмульсии в экспериментах 1—3, содержат почти в два раза меньше кислорода и имеют большую усредненную молекулярную массу (табл. 4). По данным ¹³С ЯМР спектроскопии, доля ароматических соединений ниже в смолистых компонентах, чем в веществах из водной эмульсии, вследствие концентрирования в смолистой фракции предельных углеводородов [37].

Групповой состав твердых смолистых веществ оказался следующим (% масс.): масла 11,5; смолы 51,1; асфальтены 17,0; карбоиды 20,4. Высокое содержание карбоидов в продуктах ДК угля, по-видимому, обусловлено большой скоростью нагрева частиц угля (>100 град/с [23]) во время их движения по каналу подачи ВУС в реактор. Из-за недостатка собственного водорода в ОМУ, образовавшиеся радикальные фрагменты рекомбинируют с формированием карбоидов. Поэтому можно ожидать значительное уменьшение доли карбоидов в составе продуктов при статической конверсии частиц угля в СКВ [38] из-за перераспределения водорода между молекулами растворителя и радикальными фрагментами, особенно при температурах выше 600 °С, при которых разлагающаяся вода становится донором водорода [39].

Усредненная молекула смол имеет молекулярную массу 300 а.е.м. и содержит примерно по 10 ароматических и алифатических атомов углерода. Присутствие в спектре поглощения полос при 3310, 1680, 1270 см⁻¹ (рис. 4) свидетельствует о наличии в составе смол гидроксильных, хиноидных и карбонильных групп. Из анализа ИК спектров смол и асфальтенов можно заключить, что они состоят из одинаковых типов структурных фрагментов. Отличие может заключаться лишь в том, что молекулы смол содержат больше алифатических структурных единиц и гетероатомных групп.

По данным ИК спектроскопии (рис. 4), газожидкостной хроматографии (рис. 5) и хроматомасс-спектрометрии, масляная часть веществ, выделенных из твердых



Рис. 5. Состав масел, выделенных из твердой смолистой фракции (по данным ГЖХ)

смолистых компонентов, содержит *н*-алканы и незначительное количество нафталина. Относительное содержание *н*-алканов в зависимости от количества атомов углерода в молекуле показано на рис. 5. Видно, что преобладают углеводороды с количеством атомов углерода C_{14} - C_{17} . По данным хроматомасс-спектрометрии, с вероятностью ~0,95 идентифицированы ундекан ($C_{11}H_{24}$), додекан ($C_{12}H_{26}$), тетрадекан ($C_{14}H_{30}$), пентадекан ($C_{15}H_{32}$), гептадекан ($C_{17}H_{36}$), октакозан ($C_{28}H_{58}$), гексатриаконтан ($C_{36}H_{74}$) и нафталин (C_8H_{10}). Из результатов исследования кинетики конверсии эйкозана ($C_{20}H_{42}$) в воде при сверхкритических параметрах [40] можно предположить, что идентифицированные в данной работе вещества являются нативными фрагментами ОМУ. Действительно, в [40] в предположении кинетики первого порядка и аррениусовой зависимости константы скорости конверсии эйкозана в СКВ от температуры при давлении 30 МПа получено выражение для константы скорости $k = 10^{16,5\pm0,5}$ ехр [$-(32000\pm2000)/T$] с⁻¹. Отсюда легко рассчитать, что при 400 °C за максимальное в данных экспериментах время пребывания в реакторе эйкозан конвертируется не более чем на 1,5 %.

Таким образом, в режиме низкотемпературной (≤400 °C) ДК бурого угля при непрерывной подаче ВУС и высокой скорости нагрева частиц состав продуктов конверсии определяется следующими факторами. Высокая скорость нагрева частиц и возникающее в их порах избыточное давление приводят к быстрому выделению нативных и вторичных продуктов, в которых наблюдается высокое содержание карбоидов. Низкий выход асфальтенов и малое значение молекулярной массы продуктов конверсии обусловлены составом и строением бурых углей, для которых характерно высокое содержание кислорода и низкая степень ароматичности и конденсированности атомов углерода. Быстрый сброс основной массы кислорода из ОМУ (47,6 % в СО₂ и 23,8 % в конденсированных продуктах), повидимому, обусловлен реакциями гидролиза эфирных групп, а также высоким содержанием термически нестабильных кислородсодержащих групп (карбоксильных и эфирных). Основная доля кислородсодержащих веществ, таких как моноароматические и алифатические спирты, хиноны, кетоны, сконцентрирована в водной эмульсии. Твердые смолистые компоненты представляют собой смесь веществ, состоящую из одного-трех ядерных ароматических соединений с алифатическими заместителями и гетероатомными функциональными группами (смолы и асфальтены) и н-алканов С₁₁-С₁₇ (масла).

Высокотемпературная ДК угля. При повышении температуры T_R^t до 750 °C в эксперименте 4 степень превращения ОМУ увеличилась до 53,9 % (табл. 2). Столь небольшое увеличение α по сравнению с экспериментом 3 объясняется следующим. Во-первых, малым временем пребывания частиц в высокотемпературной области реактора. Во-вторых, основная масса продуктов истекает из частиц при температуре до 410 °C в момент скачка давления флюида в частицах (рис. 3). Поскольку отбор продуктов осуществлялся через отверстие в расширительной трубке, продукты низкотемпературной ДК практически не попадали в высокотемпературную область реактора (рис. 1). Как следствие, в эксперименте 4 увеличение α определялось, в основном, летучими продуктами газификации, образующимися при движении частиц угля через высокотемпературную область реактора. В результате получено, что доля кислорода в остатке угля уменьшилась с 28,6 % (эксперименты 1—3) до 8,2 %. При этом 74,0 % кислорода исходной ОМУ оказалось в CO₂ и CO (табл. 3) и 17,8 % — в низколетучих продуктах конверсии.

В эксперименте 5 температура реактора была увеличена ($T_R^t = 665 \,^{\circ}\text{C}$, $T_R^b = 740 \,^{\circ}\text{C}$), т.е. частицы угля падали на дно реактора в условиях непрерывного

увеличения температуры. Отбор продуктов осуществлялся через отверстие в верхнем торце реактора. При этом, как видно на рис. 1, все продукты конверсии, образовавшиеся в канале подачи ВУС, проходили через верхнюю высокотемпературную область реактора, и время высокотемпературной конверсии угля увеличилось. В результате степень превращения ОМУ возросла до 62,8 % (табл. 2), а доля летучих продуктов увеличилась до 71 % масс. (табл. 3). Исходя из элементного состава исходного угля и остатка ДК угля (табл. 2), брутто-формула продуктов конверсии должна быть $CH_{1,39}O_{0,40}$. В действительности состав летучих продуктов (табл. 3) соответствовал брутто-формуле $CH_{2,01}O_{0,91}$. Видно, что доля водорода и кислорода в полученных продуктах выше, чем ожидалось. При этом количество кислорода, содержащегося только в CO_2 и CO, оказалось на 10,6 % больше, чем количество кислорода в конвертированном OMУ. Очевидно, что это является следствием разложения молекул воды.

В отличие от паровой газификации угля, реализуемой при относительно низких давлениях (0,1÷7 МПа) и высоких температурах (800÷1300 °C) [41], при конверсии угля в СКВ заметное разложение воды начинается при более низкой температуре. Эффект уменьшения температуры начала гидрирования продуктов из-за разложения молекул воды начиная с 600 °C наблюдали также при конверсии гудрона в СКВ [39]. Понижение температуры разложения воды обусловлено реакцией

$$(C) + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$$
 (-16,6 кДж/моль). (2)

Приведенная величина теплового эффекта реакции (2) получена на основании справочных данных [42, 43] об энергиях разрыва связей

 $E_D(\langle C \rangle - C) = 617,5 \ \kappa Дж/моль,$ $E_D(H_2 - O) = 482,5 \ \kappa Дж/моль,$ $E_D(C - O - O) = 1599,1 \ \kappa Дж/моль.$

Высокая плотность молекул H_2O в СКВ в условиях данных экспериментов (P = 30 МПа) обеспечивает высокую вероятность коллективного взаимодействия молекул H_2O с углеродом, т.е. реализацию реакции (2). В целом, это приводит к уменьшению энергии активации процесса газификации угля водой [38] и, соответственно, к уменьшению температуры разложения воды. При этом состав продуктов определяется не только термолизом химических связей макромолекулярного каркаса ОМУ, но и окислительно-восстановительными реакциями углеродного остатка и вновь образующихся веществ с СКВ.

Высокотемпературная ДК и СК угля. Из таблицы 2 видно, что, несмотря на высокую степень превращения угля в процессе ДК, остаток ОМУ сохраняет значительное количество водорода. Это обеспечивает возможность дальнейшей статической конверсии угля в потоке СКВ, проходящем через слой частиц угля — остатка ДК. Ранее выполненные исследования статической конверсии массива частиц угля [38] показали, что бурые и каменные угли спекаются в СКВ, поэтому в экспериментах [38] были использованы антиспекающие добавки в виде порошков Al₂O₃ и SiO₂. В данных экспериментах обнаружено, что после ДК частицы угля не спекаются и равномерно заполняют объем реактора. Кроме этого, после ДК увеличивается удельная поверхность угля S: в эксперименте 3 получили $S = 8,8 \pm 0,3 \text{ м}^2/\text{г}$, а после высокотемпературной конверсии в эксперименте 5 $S = 268,4 \pm 5,6 \text{ м}^2/\text{г}$ (удельная поверхность исходного угля $S_0 = 1,8 \pm 0,2 \text{ м}^2/\text{г}$). Увеличение отношения S/S_0 при динамической конверсии обеспечивает высокую эффективность взаимодействия потока СКВ с частицами в слое угля при статической конверсии.

Совместный процесс ДК и СК угля реализован в эксперименте 6, в котором СКВ начали подавать через нижний торец реактора спустя 11 мин после начала подачи ВУС. Подачу СКВ прекратили через 25 мин после остановки подачи ВУС. За время подачи ВУС (47 мин) реактор был полностью заполнен углем. При подаче СКВ (температура 750 °С) в реактор температура T_R^b была увеличена с помощью внешних нагревателей до 760 °С в течение 20 мин. После прекращения эксперимента из слоя частиц угля в реакторе были отобраны три пробы: сверху (а), из середины (b) и снизу (c). Соответствующие этим пробам результаты технического и элементного анализа приведены в таблице 2 вместе с величинами а, рассчитанными по формуле (1). Видно, что степень превращения увеличивается с 65,9 до 87,0 %, а атомное отношение H/C уменьшается с 0,23 до 0,06 при переходе от пробы (*a*) к пробе (*c*). Отметим, что более низкое значение α в пробе (*a*) в сравнении с пробой (с) объясняется меньшей величиной времени пребывания угля пробы (а) (25 мин) в потоке СКВ по сравнению с пробой (с) (61 мин), а также насыщением воды продуктами конверсии (уменьшением парциальной плотности воды) по мере движения воды вверх через слой угля. Степень превращения даже в пробе (*a*) оказалась выше величины α , полученной в эксперименте 5 (табл. 2), что свидетельствует о высокой скорости процесса СК. Важно отметить, что при увеличении длительности процесса СК нами наблюдалась полная газификация ОМУ.

На основании результатов масс-спектрометрического анализа летучих продуктов ДК и СК угля в эксперименте 6, получены брутто-формулы горючих компонентов (табл. 3). Видно, что эти компоненты сильно гидрированы вследствие разложения воды. В результате увеличения доли водорода и снижения доли кислорода удельная теплотворная способность продуктов ДК и СК угля оказалась существенно выше, чем исходной ОМУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований конверсии угля в СКВ предложена принципиально новая энергосберегающая экологически чистая схема переработки угля в горючие жидкие и газовые продукты, включая водород. Установлено, что основным источником водорода является вода, молекулы которой реагируют с углем уже начиная с 600 °C. Отсутствие спекания частиц угля, прошедших стадию ДК, обеспечивает высокую эффективность статической конверсии угля в восходящем потоке СКВ вплоть до полной газификации углерода. Важной характеристикой схемы является универсальность и применимость к любому виду топлива без дополнительного обезвоживания и деминерализации. Экологическая чистота достигается благодаря низкой температуре процесса (< 800 °C), при которой не образуются оксиды азота и серы, а замкнутость процесса позволяет исключить выброс CO_2 и аэрозольных частиц в атмосферу. Предложенная схема конверсии низкосортных топлив в сверхкритической воде, в частности, позволяет получать высокоэнтальпийное рабочее тело для парогазотурбинных электрогенерирующих устройств любой мощности, поскольку предусматривает возможность создания блоков с любым количеством трубчатых реакторов, имеющих общий коллектор подачи топлива и общую магистраль стока рабочего тела к турбине.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-08-17892, № 06-08-00717, № 07-03-00698).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sangon S., Ratanavaraha S., Ngamprasertsith S., Prasassarakich P. Fuel Proc. Technol. 2006. Vol. 87. No. 3. P. 201.
- 2. Патраков Ю.Ф., Федяева О.Н. Сб. тр. II междунар. научно-практ. конф. «Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России». Ростов-на-Дону, 2005. С. 79.
- 3. Deshpande G., Holder G.D., Bishop A.A., Gopal J., Wender I. Fuel. 1984. Vol. 63. P. 956.
- 4. Ogunsola O.M., Berkowits N. Fuel. 1995. Vol. 74. P. 1485.
- 5. Wilhelm A., Hedden K. Fuel. 1986. Vol. 65. P. 1209.
- 6. Adschiri T., Sato T., Shibuichi H., Fang Z., Okazaki S., Arai K. Fuel. 2000. Vol. 79. P. 243.
- 7. Dariva C., Oliveira J., Vale M.G.R., Caramao E.B. Fuel. 1997. Vol. 76. P. 585.
- 8. Wang J., Takarada T. Fuel Proc. Technol. 2003. Vol. 81. No. 3. P. 247.
- 9. Wang T., Zhu X. Fuel. 2003. Vol. 82. P. 2267.
- 10. Li L., Egiebor N.O. Energy and Fuel. 1992. Vol. 6. No. 1. P. 35.
- 11. Bhajendra N., Barman V.L., Membrado C., Membrado L. Critical Rev. Analyt. Chem. 2000. Vol. 30. P. 75.
- Hollender J., Shneine J., Dott W., Heinzel M., Hagemann H.W., Gotz K.E. J. Chromatog. Ser. A. 1997. Vol. 776. P. 233.
- 13. Garcia R., Arenillas A., Rubiera F., Moinelo S.R. Fuel Proc. Technol. 2004. Vol. 86. No. 2. P. 205.
- 14. Stolarski M., Machnikowski J., Machnikowska H. Fuel. 1993. Vol. 72. P. 1497.
- 15. Stolarski M., Szczygie J. Fuel. 1991. Vol. 70. P. 1421.
- 16. Deak G., Pechy L. Fuel Proc. Technol. 1987. Vol. 15. No. 1. P. 423.
- 17. Yuan Q., Zhang Q., Hu H., Guo S. Fuel. 1998. Vol. 77. P. 1237.
- Vayisolu E.S., Bartle K.D., Erbatur N.G., Frere B., Snape C.E., Erbatu O. Fuel Proc. Technol. 1996. Vol. 46. No. 2. P. 99.
- 19. Rao I.B., Das A.K., Dutt N.V., Subba Rao Y.V. Fuel Proc. Technol. 1987. Vol. 17. No. 1. P. 1.
- 20. Aida T.M., Sato T., Sekiguchi G., Adcshiri T., Arai K. Fuel. 2002. Vol. 81. P. 1453.
- 21. Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Сокол М.Я. XXVIII Сибирский теплофизический семинар. Новосибирск, 2005. С. 54.
- Востриков А.А., Псаров С.А., Сокол М.Я., Дубов Д.Ю. Матер. междунар. научно-практ. конф. «Современные проблемы органического синтеза, электрохимии и катализа». Караганда, 2006. С. 248.
- 23. Востриков А.А., Федяева О.Н., Псаров С.А., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я. Химия твердого топлива. 2007. № 5. С. 26.
- Современные методы исследования нефтей / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 432 с.
- 25. Vostrikov A.A., Mironov S.G., Semyachkin B.E. Fluid Mechanic. Sov. Res. 1982. Vol. 11. P. 98.
- 26. Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А. Матер. IV междунар. конф. «Химия нефти и газа». Томск: Изд-во «SST», 2000. Т. 2. С. 511.
- 27. Калабин Г.А., Полонов В.М., Смирнов М.Б., Кушнарев Д.Ф., Афонина Т.В., Смирнов Б.А. Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 4. С. 435.
- 28. *Александров А.А., Григорьев Б.А*. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 168 с.
- 29. Tsonopoulos C. Fluid Phase Equilibria. 2001. Vol. 186. P. 185.
- Patrakov Yu.F., Fedyaeva O.N., Semenova S.A., Fedorova N.I., Gorbunova L.V. Fuel. 2006. Vol. 85. P. 1264.
- 31. Патраков Ю.Ф., Федяева О.Н., Федорова Н.И., Горбунова Л.В. Химия твердого топлива. 2006. № 3. С. 24.
- 32. Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г., Головин Г.С. Химия твердого топлива. 2004. № 6. С. 10.
- 33. Marzec A. Fuel Proc. Technol. 1986. Vol. 14. No. 11. P. 39.
- 34. *Беллами Л*. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 516 с.
- 35. Гагарин С.Г. Кокс и химия. 2001. № 10. С. 16.
- 36. Федяева О.Н., Патраков Ю.Ф. Химия твердого топлива. 2004. № 4. С. 32.
- 37. Федяева О.Н., Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Сокол М.Я. Химия твердого топлива. 2007. № 6. С. 6.

- 38. Востриков А.А., Псаров С.А., Дубов Д.Ю., Федяева О.Н., Сокол М.Я. Химия твердого топлива. 2007. № 4. С. 29.
- 39. Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Psarov S.A. Tech. Phys. Letters. 2001. Vol. 27. P. 847.
- 40. Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А. Изв. АН. Сер. «Химия». 2001. № 8. С. 1406.
- 41. Higman C., Burgt M. Gasification. Amsterdam: Elsevier, 2003. 391 p.
- Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
- 43. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.

DYNAMIC AND STATIC CONVERSION OF BROWN COAL IN WATER UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS

A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, D.Yu. Dubov, S.A. Psarov, M.Ya. Sokol

Kutateladze Institute of Thermophysics, SB RAS, Novosibirsk, Russia

Conversion of brown coal was studied in supercritical water (SCW) at pressure P = 30 MPa and temperature $T \leq 760$ °C at continuous supply of coal-water slurry (CWS) from above into a vertical tube reactor. It is shown that at coal particle fall into the reactor via a conic channel under the conditions of a continuous temperature increase (the stage of dynamic conversion (DC)) from 44 (at temperature in the reactor top $T_R^t = 400$ °C) to 63 % (at $T_R^t = 750$ °C) of organic matter of coal (OMC) are extracted from coal in the form of liquid and gaseous products with $71 \div 100$ % of OMC oxygen. It is shown that DC of coal is resulted from conversion product drain under the action of excessive pressure of fluid in particles, caused by a rise of particle temperature at their fall into the reactor. It is determined that the main products of DC at $T_R^t = 400$ °C are the highmolecular organic substances with prevalence of resins, and at 750 °C they are alkanes, aromatic hydrocarbons, H₂ and CO. It is important that after DC the coal particles have filled uniformly the reactor and they did not sinter at following static conversion (SC) of coal: at SCW pumping through the layer of coal particles in the reactor. The composition of products and rate of SC depends on the temperature of the process, in particular, due to the fact that water becomes the source of hydrogen even at T > 600 °C.

Key words: supercritical water, brown coal, dynamic and static conversion.