

ТЕХНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. К. ДЬЯКОВА, А. В. ЛОЗОВОЙ, Т. Г. СТЕПАНЦЕВА и С. А. СЕНЯВИН

РАСТВОРЕНИЕ УГЛЕЙ

(Представлено академиком И. М. Губкиным 26 VI 1938)

Настоящее исследование предпринято с целью отыскания методов, упрощающих технически сложный и трудно осваиваемый процесс гидрогенизации твердого топлива в моторное горючее.

Простейшим методом ожижения угля представляется нам гидрогенизация органической массы угля в виде угольного коллоидального раствора, освобожденного от зольных частиц. Это свело бы сложный процесс гидрогенизации угля к сравнительно простому процессу гидрогенизации жидких топлив. В качестве растворителей угля должны служить промышленно доступные, дешевые, жидкие продукты, например смолы, мазуты и т. п. Растворы углей и сланцев в антраценовом масле, первичных смолах и других органических растворителях могут быть использованы не только как промежуточный продукт для гидрогенизации в моторное топливо, но, возможно, и в качестве тяжелого жидкого топлива.

Литература по растворению угля при высоких температурах в промышленных растворителях очень бедна. Этот вопрос изучался А. Pott и Н. Broche⁽¹⁾, растворявшими ряд германских углей в смесях фенолов с тетралином и нафталином, испанским химиком J. M. Pertierra⁽²⁾, показавшим возможность 87—95% растворения органической массы угля при нагревании до 410° под давлением водорода 213—240 атм с антраценовым маслом, первичными смолами и со смесями тетралина с фенолом. А. Gillet⁽³⁾ проводил растворение углей в антраценовом масле и β-нафтоле под атмосферным давлением. Процесс Блюмнера⁽⁴⁾, который в последние годы пробуют повидимому внедрить в промышленность, представляет собой сочетание методов суспендирования и растворения углей с крекингом угольных растворов и швелеланием угля. Приведенными исследованиями исчерпываются опубликованные в литературе данные по растворению углей.

В СССР впервые в Институте горючих ископаемых Академии Наук СССР были проведены опыты растворения некоторых углей СССР в антраценовом масле, нефтепродуктах и фенолах торфяных смол.

В настоящем предварительном сообщении мы излагаем результаты экспериментов по выяснению отношения к некоторым промышленным растворителям ряда типичных представителей твердого топлива.

Мы не уточняем здесь ни методики экспериментов, ни характеристики взятых для исследования объектов, надеясь осветить эти вопросы более подробно в дальнейших работах.

С ы р ь е

В качестве растворителей применялись: 1) фракция первичной смолы гумусово-сапропелитовых углей; 2) антраценовое масло; 3) дистиллат сланцевой смолы.

Растворению подвергались: 1) гумусово-сапропелитовый уголь Восточной Сибири (A^c 12.7%), 2) старый гумусовый бурый уголь (A^c 25.54%), 3) молодой бурый уголь (A^c 20.06%), 4) сапропелитовый уголь (A^c 23.2%), 5) сланец (A^c 39.44%). Перед растворением они измельчались до тонкости помола 100 меш и подсушивались.

Методика экспериментов

Растворение углей и сланца производилось в полулитровом вращающемся автоклаве типа «Бергиус». В автоклав загружались 200—300 г смеси угля с растворителем. Нагревание автоклава до начальной температуры (275°) продолжалось 25—35 мин., затем за несколько часов производился медленный подъем температуры до 375—410°. Обычно при растворении в автоклаве создавалось давление 20—80 атм, остаточное давление 5—15 атм.

Для повышения степени растворения угля в большинстве опытов растворение проводилось в несколько стадий: после нагревания смеси при намеченной температуре содержимое автоклава фильтровалось и угольный раствор отделялся от нерастворившегося остаточного угля; этот последний вновь загружался в автоклав со свежей порцией растворителя и подвергался растворению уже при более высокой, чем в предшествующем опыте, температуре. Такое растворение остаточного угля повторялось несколько раз.

Степень растворения органической массы угля определялась по увеличению зольности остатка. Для этого отфильтрованный остаток промывался растворителем, а затем бензолом до полного его обесцвечивания, просушивался при 100° до постоянного веса, и в средней пробе его определялась зольность. Процент растворения органической массы угля (x) вычислялся по формуле:

$$x = 100 \left(1 - \frac{a(100 - b)}{b(100 - a)} \right),$$

где a — зола исходного угля в %, b — зола остатка угля после растворения в %.

Результаты опытов растворения углей и сланца

Проведенные опыты были поставлены с целью достичь максимального растворения органической массы угля, определить пригодность некоторых типичных видов твердого топлива для переработки их этим методом, найти оптимальные условия температуры, времени и концентрации исходной масляной смеси. Кроме того исследовалось влияние небольшой концентрации водорода, а также влияние влажности угля на результаты растворения.

Наиболее интересные данные этих экспериментов приведены в табл. 1 и 2.

Эти данные, а также материалы, которые мы за недостатком места в таблицах не помещаем, приводят нас к следующим заключениям.

1. Наиболее легко и полно растворяются в смолах и антраценовом масле сапропелитовый уголь (на 80—86% от органической массы) и сланец (на 80% от горючей массы). Легко растворяется и молодой гумусовый бурый уголь (на 70—75% от органической массы). Более трудно, но все же достаточно эффективно, растворяются в антраценовом масле и смолах старые бурые угли (на 56—60%). В настоящее время нет оснований утверждать, что достигнутая нами степень растворения указанных объектов является предельной.

Таблица 1

Растворение бурых углей

№ опытов	З а г р у з к а		Условия на- гревания		Зола остатка в %	% перешедш. в раствор угли (расчет по золе остатка) на го- рячую массу	Примечание
	Название растворяемого продукта и количество в г	Название растворителя и количество в г	Время в мин.	Темпера- турный интервал в °С			
106	Гумусово-сапропелито- вый уголь Восточной Сибири, 90	Антраценовое масло, 210	120	275—350	17.24	30.2	
109	Остаток опыта № 106— 66.8	То же, 156.7	90	350—380	20.2	42.5	
111	Остаток опыта № 109— 50.5	» » 117.8	90	380—400	24.9	56.1	
110	Гумусово-сапропелито- вый уголь Восточной Сибири, 90	Антраценовое масло, 210	120	275—350	17.7	32.3	Опыты велись при начальном давлении водо- рода 10 атм
112	Остаток опыта № 110— 73.4	То же, 171.2	90	350—380	22.95	51.2	
114	Остаток опыта № 112— 51.5	» » 122	90	380—400	28.0	62.6	
97	Старый гумусовый бу- рый уголь, 60	Антраценовое масло, 140	180	275—325	26.72	6.0	
100	Остаток опыта № 97— 50	То же, 166.5	90	325—350	33.6	32.2	
103	Остаток опыта № 100— 42.3	» » 90	90	350—380	36.5	40.3	
104	Остаток опыта № 103— 38.0	» » 90	90	380—400	38.8	45.9	
107	Остаток опыта № 104— 27.5	» » 84.2	90	400—410	44.7	57.6	
3	Молодой бурый уголь, 90	Антраценовое масло, 210	100	275—380	47.14	71.8	
5	Остаток опыта № 3—27	То же, 87	90	380—410	50.32	75.4	
32	Молодой бурый уголь, 60	Первичная смола, 240	180	275—380	42.45	69.8	Зольность исходного угля 18,20/o

2. Типичный ароматический растворитель—антраценовое масло—лучше растворяет органическую массу гумусовых и гумусово-сапропелитовых образований, чем первичная смола. В отношении сапропелита антраценовое масло и первичная смола дают сходные результаты.

3. Растворение углей и сланца при температурах ниже 325° происходит в незначительной степени. При температуре выше 410° растворение прекращается и часто наблюдается закоксовывание. Для каждого вида сырья существует повидимому один или несколько сравнительно узких температурных интервалов, благоприятных для растворения, и свой верхний температурный предел.

4. Данные о длительности опытов и числе стадий растворения, приведенные в таблицах, являются максимальными. Результаты наших последних опытов говорят о возможности сильного сокращения длительности нагрева и числа смен растворителя.

Таблица 2

Растворение сапропелита и сланца

№ опытов	Загрузка		Условия нагревания		Зола остатка в %	% перешедшего в раствор угля (расчет по золе остатка) на горючую массу
	Название растворимого продукта и количество в г	Название растворителя и количество в г	Время в мин.	Температурный интервал в °С		
125	Сапропелит, 90	Антраценовое масло, 210	150	275—375	27.6	20.8
132	Остаток опыта № 125—73	То же, 170.3	60	375—400	68.5	86.1
105	Сапропелит, 90	Сланцевая смола, 210	150	275—375	37.2	48.9
121	Остаток опыта № 105—41	То же, 96	90	375—390	60.8	80.5
123	Сапропелит, 60	Первичная смола, 140	240	275—400	59.7	79.7
80	Сланец, 60	Сланцевая смола, 140	60	275—325	—	—
86	Остаток опыта № 80—31.8	То же, 68.2	90	325—350	—	—
92	Остаток опыта № 86—26	» » 75	90	350—380	75.2	78.5
95	Остаток опыта № 92—23	» » 77	90	380—400	76.64	80.1

5. Увеличение пропорции угля в исходной угольно-масляной смеси от 20 до 50%, изученное на примере молодого бурого угля, сравнительно мало снижает степень растворения органической массы угля и значительно повышает концентрацию угля в полученных угольных растворах (от 12.1 до 29.7%). Высокий процент загрузки угля затрудняет отфильтровывание угольного раствора от нерастворившегося остатка.

6. Подсушенный до 1—1.5% влаги уголь растворяется несколько лучше, чем влажный.

7. Растворение углей под небольшим давлением водорода улучшает результаты растворения.

Процент органической массы угля в полученных растворах колебался от 12 до 30%. Путем отгонки растворителя из угольного раствора удается повысить концентрацию угля в растворе до 45—50%. Такой «раствор» плавится при температуре 35—45°, по виду вполне однороден, легко подвижен при температуре 50—60°. Ориентировочные опыты показали, что эти растворы представляют прекрасный материал для гидрогенизации с целью получения моторного и дизельного горючего. Пекообразный раствор угля легко превращается при этом в жидкие продукты.

Результаты настоящего исследования позволяют утверждать о наличии больших перспектив у этого нового метода химической технологии твердого топлива.

Лаборатория гидрогенизации
Института горючих ископаемых,
Академия Наук СССР.

Поступило
11 VII 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Pott u. H. Broche, Glückauf, 903 (1933). ² J. M. Pertierra, Fuel, 13, 23 (1934); Ann. Soc. Espanola Fisica-Quim., 32, 702—726 (1934); Chem. Ztbl., 2, 3875 (1934). ³ A. Gillet, Brennstoffchemie, 17, 421—440 (1936). ⁴ David Brownlie, Iron a. Coal Trades Review, 133, 415 (1936).