

Modelarea matematică a reacțiilor care au loc în timpul procesului de extracție a masei organice a cărbunelui cu ajutorul solvenților

CLEMENTINA MOLDOVAN*, CLEMENT IONESCU

Universitatea din Petroșani, Str. Universității, Nr.20, cod 332006, Petroșani, jud. Hunedoara, România

The liquefaction of coals followed by the extraction of the black products with the help of some solvents is a very complex process. For this reason, the knowledge of this process's mechanism was extremely difficult to decipher. Hiel's studies led to the proposal of several possible reaction mechanisms. Paying particular attention to the study of the Jiu Valley coal's liquefaction, there could be underlined a mathematical pattern of the reactions that took place during the process. This model complies with the ones proposed by the literature in this filed.

Keywords: liquefaction , coal's liquefaction

Cărbunele reprezintă o rocă organogenă caustobiolitică, provenită în principal din acumularea resturilor vegetale și îmbogățirea lentă în carbon a acestora. În general, în profilul geologic, materialul organic alternează cu alte roci dispuse într-o anumită ordine. Ansamblul real de materie organică - materie anorganică ar putea fi afectat, în anumite cazuri, de mișcările tectonice. Judecând după natura resturilor organice, metoda de acumulare și condițiile în care s-a produs transformarea acestora, tipurile variate de cărbune pot fi clasificate în: cărbune humic, cărbune sapropelic și cărbune liptobiolitic. Cele mai frecvent întâlnite sunt depozitele de cărbune humic, astfel încât se obișnuiește ca diferitele tipuri de caustobioliți humici să poarte denumirea generală de „cărbuni”: turbă, cărbune brun, uilă, antracit.

Cărbunele este format din trei componente: masa organică (substanțe cu o structură complexă formată din carbon, oxigen, sulf și azot); masă anorganică (substanțe minerale care prin calcinare se transformă în cenușă) și apă. Cele trei componente reprezintă aspectele limită ale aceluiși ansamblu numit cărbune. Toate cele trei componente sunt în strânsă legătură fizico-chimică. Acest aspect condiționează comportarea materialului în procesul de ardere, procesul de preparare mecanică și chimică sau în timpul procesului pirogenetic.

Masa organică reprezintă ansamblul substanțelor organice format din carbon, hidrogen, oxigen, sulf și azot.

Ea are o structură complexă, care, prin ardere completă, generează dioxid de carbon, vapori de apă, vapori de sulf și azot, eliberând totodată o cantitate însemnată de căldură. Compoziția chimică și proprietățile masei organice depind de materialul genetic, de condițiile de formare, de vârsta chimică și geologică a cărbunelui. Această compoziție este prezentată în tabelul 1.

Din tabel, se poate observa faptul că, o dată cu creșterea conținutului de carbon are loc o scădere a conținutului de oxigen, azot și materii volatile și o creștere a puterii calorifice a cărbunelui.

După unii autori, cărbunele reprezintă un compus macromolecular cu o structură foarte complexă. El este format din nuclee aromatice policondensate cu unități de monomer care nu se repetă, un indiciu care arată tendința de dizolvare în diferiți solvenți conform condițiilor de tratare.

Extracția masei organice a cărbunelui cu ajutorul unui solvent donor de hidrogen are o istorie lungă care începe în 1882 cu experimente de dizolvare în autoclave sub presiune.

Kiebler și Dryden au făcut publice aceste încercări de extracție. Centrul pentru Tehnologie Energetică Pittsburgh a condus lucrări referitoare la cinetica hidrogenării cărbunelui în prezența unui catalizator. Au fost elaborate modelele matematice pentru dizolvarea cărbunelui și pentru extracția componentelor masei organice, în principal

Tabelul 1
COMPOZIȚIA CHIMICĂ ELEMENTARĂ A MASEI ORGANICE PENTRU DIFERITE
TIPURI DE CĂRBUNI HUMICI

Tipul de cărbune	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	Putere calorifică Kcal/Kg	Materii volatile
0	1	2	3	4	5	6
Turbă	55-60	5-6	33-37	2	5000-5700	60
Lignit	60-70	5-6	21-29	1	5400-6200	60
0	1	2	3	4	5	6
Cărbune brun mat	60-70	5-6	21-29	0.8	5400-6200	50-60
Cărbune brun lucios	70-78	3-5	14-17	0.8	6200-7200	50-60
Huilă flambantă	75-80	4.5-5.5	14	0.7	7200-7600	40-50
Huilă de gaz	80-85	5.0-5.8	10-12	0.7	7800-8000	35
Huilă semigrasă	84-89	5.0-5.5	9-11	0.5	8000-8300	26
Huilă de cocs	86-88	5	7-9	0.5	8300-8500	18
Huilă slab antracitoasă	90-92	4-5	4-5	0.3	8700-8800	12
Antracit	94-98	1-3	1-3	resturi	8200-8500	4

a asfaltenelor, la timpi diferiți și temperaturi diferite. De asemenea, au fost evaluate constantele de viteză.

În literatura de specialitate sunt prezentate câteva tipuri de modele matematice privind dizolvarea cărbunelui. Unul dintre modele este redat în figura 1:

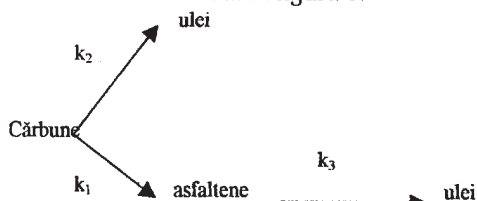


Fig. 1. Model de dizolvare a cărbunelui

Cronauer completează schema cu reacțiile de formare a gazelor și preasfaltenelor, conform figurii 2 și presupune totodată toate procesele de ordinul I.

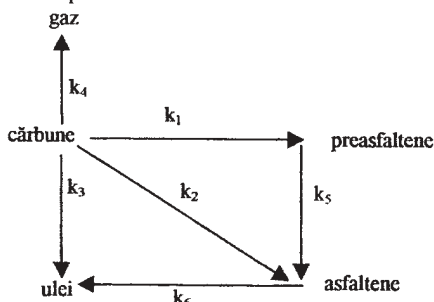


Fig. 2. Model lui Cronauer de dizolvare a cărbunelui

Shalabi introduce în mecanismul procesului reacțiile de formare ale uleiului și gazelor din preasfaltene, conform figurii 3.

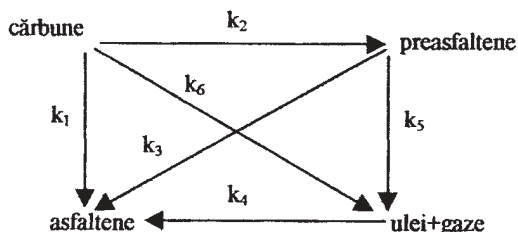


Fig. 3. Modelul lui Shalabi de dizolvare a cărbunelui

Din punctul de vedere al reacțiilor chimice care au loc la dizolvarea cărbunilor, procesul este deosebit de complex și poate fi tratat numai global, luând în considerare formarea de grupe de produse de tipul asfaltenelor și uleiului, în reacții consecutive sau paralele și, de asemenea, scheme mai complexe care implică produse lichide, gaze și fracții reactive. Ecuațiile deduse pe baza acestor modele de reacții nu au corelat mulțumitor datele experimentale și a fost necesară complicarea mecanismului de reacție, prin luarea în considerare atât a unor reacții paralele, cât și a unora consecutive.

Partea experimentală

Pentru a găsi un model matematic în procesul de extracție a componentelor masei organice cu ajutorul diferitelor tipuri de solvenți, este necesar să se transforme cărbunele solid în cărbune lichid. Acest lucru s-a realizat prin introducerea unei anumite cantități de cărbune într-o autoclavă cu sistem de agitare, împreună cu o substanță donoare de hidrogen ca solvent (tetralină), ulei mediu de cocsificare care joacă rol de agent de vehiculare și un catalizator adecvat. Autoclava este introdusă într-un cuptor electric cilindric și încălzită la trei temperaturi diferite: 350, 375 și 400°C, timpi de macerare diferiți 10 ÷ 180 min.

Rezultate și discuții

Conform schemei din figura 4 au fost obținute valorile lui A' (cărbune nereacționat), B (asfaltene), C (preas-

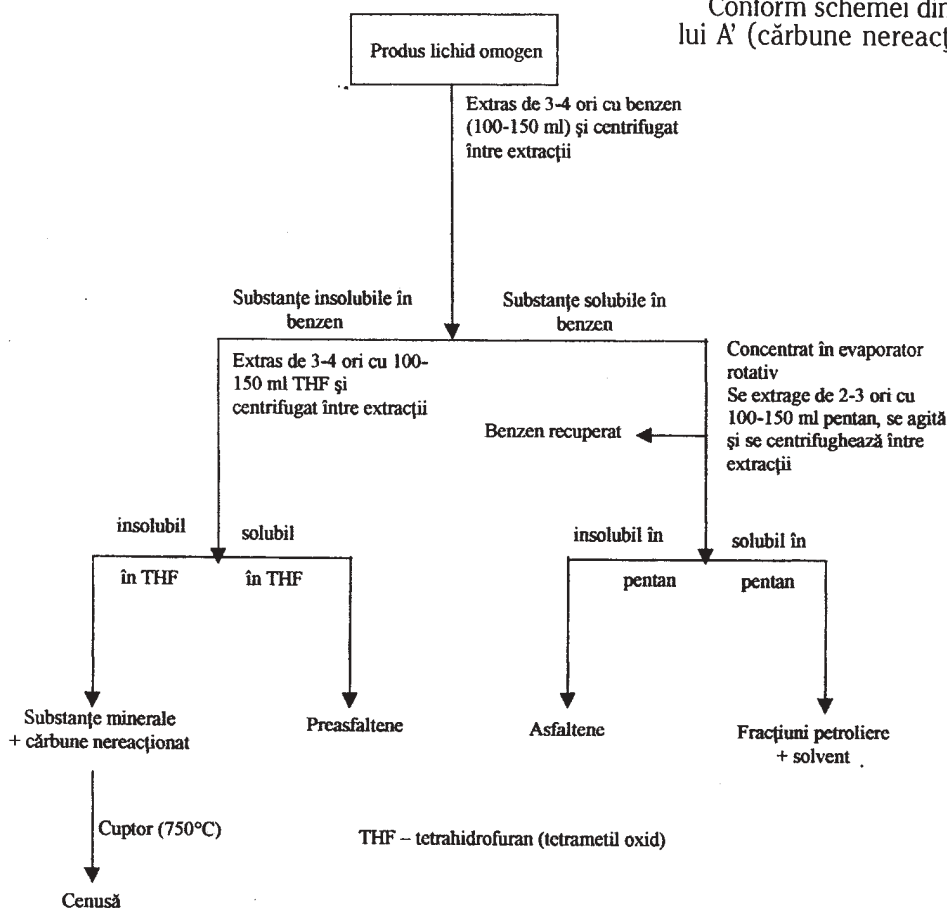


Fig. 4. Schema de caracterizare a produselor lichide din cărbune

Tabelul 2
VALORILE FRAȚIUNILOR PETROLIERE ȘI ALE CĂRBUNELUI NEREAȚIONAT

Temperatura °C	Timpul (minute)	A' Cărbune nereacționat (%)	C Preasfaltene (%)	B Asfaltene (%)	D Ulei + gaze (%)
350	30	59	20	17	4
	60	46	29	20	5
	120	34	31	22	13
	180	26	32	24	18
375	10	45	27	16.5	11.5
	30	30	34	21.5	15
	60	19	32.5	28.4	20
	120	15	25	30	30
400	10	32	30	23	15
	30	15.8	37	27	20.2
	60	13.5	31	31	21.5
	180	12.5	25	30	33.5

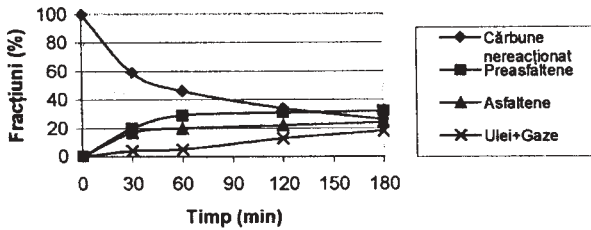


Fig. 5. Frațiune petrolieră la 350°C

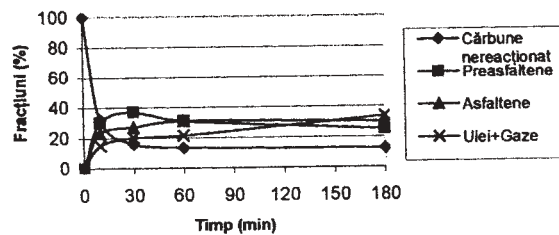


Fig. 7. Frațiune petrolieră la 375°C

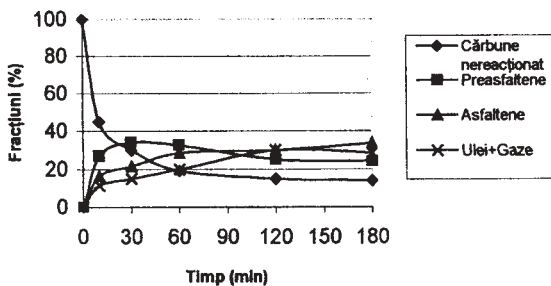


Fig. 6. Frațiune petrolieră la 400°C

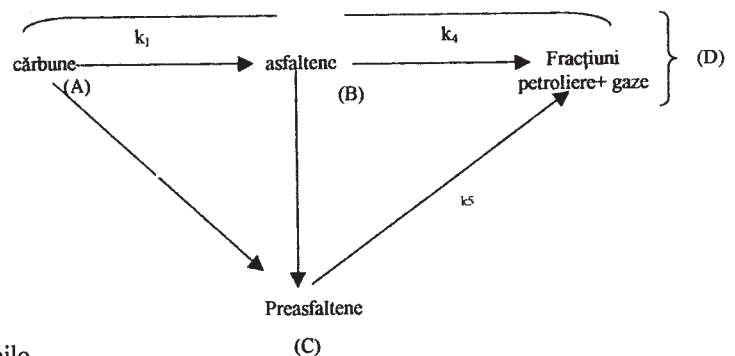


Fig. 8. Mecanismul reacțiilor care au loc în timpul procesului de lichefiere a cărbunelui

faltene) și D (ulei + gaze), redat în tabelul 2. Frațiunile petroliere în funcție de timp, sunt reprezentate grafic în figurile 5-7.

Produsele de reacție la timpi de reacție mici sunt preasfaltenele urmate de asfaltene și fracțiuni petroliere. Concentrația preasfaltenei crește mult în jurul unor valori de peste 30% din produsele lichide, în trei ore la o temperatură de 350°C, în timp ce aceeași cantitate de preasfaltene este prezentă în produsul lichid după doar 10 minute la 400°C. Această fracțiune de preasfaltene se degradează apoi destul de încet, predominând reacțiile de hidrogenare, care conduc la apariția asfaltenei și fracțiunilor petroliere prin consumarea fracției de preasfaltene.

Concentrația de asfaltene crește o dată cu creșterea timpului de reacție pentru temperaturile de 350°C și 375°C. Tendința pentru formarea de asfaltene la 400°C este mai puțin clară, înregistrând un maxim de 31% la un timp de reacție de o oră, după care se observă o scădere a concentrației pentru timpi de reacție mai mari, probabil datorită accelerării reacției de hidrogenare și formării produselor petroliere.

Cărbunele nereacționat scade cantitativ o dată cu creșterea temperaturii și a timpului de reacție.

Concluzii

Luând în considerare produsele de lichefiere obținute prin extracția cu solvenți din cărbunele Special de Valea Jiului, așa cum este prezentat în figura 4, s-a ajuns la

concluzia că reacțiile care au loc în timpul procesului de lichefiere a cărbunelui urmăresc modelul matematic din figura 8.

Modelul propus se verifică într-o oarecare măsură din punct de vedere experimental. Însă, cercetările continuă pentru a găsi modele mai adecvate acestui proces de transformare a cărbunelui în cărbune lichid.

Bibliografie

1. BLAJENI, B.A., HALNEAN M., MANASSEN J., Solar Energy, Pergamon Press, Ltd., 1980.
2. CRONANER D.C., SHAH Y.T., RUBERTO R.G., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 281 (1978)
3. HIGGINS I.J., Great Britain Brevet, No. 2024205 (1980)
4. IONESCU C., Mathematical Model of the Coal Liquefaction Process, Baia Mare, 1996
5. PATEL R.N., LASKIN A.I., USA Brevet, No. 4266034 (1981)
6. DENNIS D. GERTENBACH, ROBERT M. BALDWIN, RICHARD L. BAIN, Modeling of Bench-Scale Coal Liquefaction System, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 21, n°3, 1982
7. MAZEN A. SHALABI, ROBERT M. BALDWIN, RICHARD L. BAIN, JAMES H. GARY, JOHN O. GOLDEN, Noncatalytic Coal Liquefaction in a dDonor Solvent, Rate of Formation of Oil, Asphaltenes, and Preasphaltenes, American Chemical Society, 1979