

Мусина Г. Н.¹, Алибекова Ш.О.²

кандидат химических наук, доцент¹, магистрант 2 курса специальности химическая технология органических веществ², кафедры химия и химические технологии

Карагандинский государственный технический университет (Караганда),
Казахстан

РАВНОВЕСНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ
ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В ПРИСУТСТВИИ
ЖЕЛЕЗА

Аннотация. Работа посвящена изучению влияния роторно-пульсационной кавитации на деструкцию каменноугольной смолы и совместную каталитическую гидрогенизацию бурого угля с широкой фракцией каменноугольной смолы в присутствии бифункциональных и железо сульфидных катализаторов.

Ключевые слова: уголь, каменноугольная смола, гидрогенизация

G.N. Musina¹, Alibekova Sh.O.

Candidate of Chemical Sciences, Professor¹, Master of 1 course specialty chemical technology of organic substances², Department of Chemistry and Chemical Technologies, Karaganda state technical university (Karaganda), Kazakhstan

EQUILIBRIUM-KINETIC ANALYSIS OF THE HYDROGENATION OF
PRIMARY COAL TAR IN THE PRESENCE OF IRON

Abstract. The work is devoted to the study of the effect of rotary pulsation cavitation on the destruction of coal tar and the combined catalytic hydrogenation of brown coal with a wide fraction of coal tar in the presence of functional and iron sulfide catalysts.

Keywords: coal, coal tar, hydrogenation

Основные термические превращения углей, приводящие к выделению из них летучих органических веществ, происходят в интервале 400-600 °С. В том случае, если эти органические соединения не подвергаются дальнейшему термическому воздействию, они относятся к так называемым, «первичным» смолам [1].

При слоевом высокотемпературном коксовании в коксовых печах пары «первичной» смолы подвергаются вторичным термическим реакциям при прохождении через слой угольной шихты и образовавшегося из нее углеродного материала и в подсводовом пространстве, температура в котором составляет 800-900 °С [2].

При промышленном осуществлении процессов полукоксования, вторичное воздействие на смолу невелико, и ее характеристики приближаются к таковым для первичных каменноугольных смол.

Выход смолы высокотемпературного коксования составляет 3-3,5 % от шихты, что значительно ниже, чем выход «первичной» смолы, который составляет от свойств угля около 8-10 % [3-4].

Поскольку смолы полукоксования подвергаются минимальному термическому воздействию, соединения, входящие в их состав, ближе по строению и виду функциональных групп к фрагментам, составляющим органическую массу углей. Поэтому для них характерно присутствие соединений в широком диапазоне молекулярных масс, относительно неустойчивых соединений с гетероатомами, с фенольными гидроксильными и двойными связями [1]. Ароматические соединения представлены высокозамещенными углеводородами, имеющими от одного до четырех колец [2]. Выход смолы Черемховских углей (промышленное полукоксование) составляет 8-9 % на сухую массу шихты, плотность смолы 999-1058 кг/м³, смола содержит 1,9-2,9 % азотсодержащих оснований, 20-33 % фенолов [1].

Состав фенолов смол полукоксования обсуждался в статье [5]. Фенолы полукоксования содержат, наряду с фенолом, много о-крезола, п-крезол (80-85 %). Также в них много 1,3,5-ксиленола, дефицитного сырья для производства огнестойкой турбинной жидкости - триксиленилфосфата.

Характерным отличием смол полукоксования от смол высокотемпературного коксования является отсутствие в них высокоуглеродистой составляющей, α_1 - фракции (веществ, нерастворимых в хинолине), образующейся из паров соединений смолы в подсводовом пространстве коксовых батарей при температурах выше 800 °С [4]. Из-за слабого влияния на состав смолы полукоксования вторичных термических реакций, ее характеристики и выход гораздо сильнее зависят от природы угля.

Каменноугольная смола представляет сложную смесь ароматических, гетероциклических соединений и их производных, выкипающих в широких пределах температур (таблица 1). Состав каменноугольной смолы разных заводов однотипен, он мало зависит от состава угля, в большей степени от режима коксования. Из каменноугольной смолы выделено более 400 индивидуальных соединений, некоторые из них производятся в промышленном масштабе. Первичная переработка каменноугольной смолы осуществляется на коксохимических заводах. Смолу перегоняют на установках, включающих трубчатую печь для нагрева и испарения и ректификационные колонны для разделения отгона на фракции [7]. Из фракций каменноугольной смолы индивидуальные вещества извлекают или кристаллизацией, или обработкой реактивами (например, раствором щёлочи при извлечении фенолов). Остатки после извлечения представляют собой технические масла, применяемые в качестве поглотителей бензольных продуктов из коксового газа, для консервирования древесины, производства

сажи и др. целей. Пек (остаток после разделения каменноугольная смола на фракции) используют для изготовления электродного кокса, покрытий, связующих материалов.

Таблица 1 - Состав каменноугольной смолы

Фракция	Выход, % от массы смолы	Пределы кипения, °С	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Выделяемые вещества
1	2	3	4	5
Лёгкая	0,2-0,8	До 170	900-960	Бензол и его гомологи
Фенольная	1,7-2,0	170-210	1000-1010	Фенолы, пиридиновые основания
Нафталиновая	8,0-10,0	210-230	1010-1020	Нафталин, тионафтен

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
Тяжёлая (поглотитель- ная)	8,0-10,0	30-270	1050-1070	Метилнафталины, аценафтен
Антраценовая	20,0-25,0	270-360 (и до 400)	1080-1130	Антрацен, фенантрен, карбазол и др.
Пек	50,0-65,0	Выше 360	1200-1300	Пирен и другие высококонденсирован- ные ароматические соединения

В отличие от технологии переработки смол слоевого коксования, направленной на выделение, наряду с техническими смесями, индивидуальных продуктов (нафталина, антрацена, в меньшей степени фенолов), пека связующего [8], технология переработки малопиролизированных смол ориентирована на получение топлив, фенолов, технических смесей.

В настоящее время в промышленности осуществлен ряд технологических схем переработки малопиролизированных смол. В Англии на Бальзоверском заводе осуществлен технологический процесс переработки низкотемпературной смолы методом дистилляции [7]. При дистилляции смолы получают продукты со следующим выходом в %: легкое масло - 2, среднее масло - 38, тяжелое масло - 30, пек - 25, вода и потери - 5.

Состав масляных дистиллятов смолы низкотемпературного коксования приведен в таблице 2 [7].

Таблица 2 - Характеристика дистиллатных фракций низкотемпературной смолы

Показатели	Легкое масло	Среднее масло	Тяжелое масло
Содержание, вес. %			
Фенолы (сырые)	12	45	35
Углеводороды	86	52	65
в том числе:			
насыщенные	21,5	12,0	Сложная смесь углеводородов различного типа, включающих парафиновый воск
олефиновые	34,5	14,0	
Ароматические	30,0	26,0	
Основания	2,0	3,0	

В качестве исходного сырья была использована каменноугольная смола полученная на предприятии ТОО «Сары-Арка Спецкокс». Выход каменноугольной смолы при производстве спецкокса составляет 6,6% от сухого угля. Физико-химические характеристики каменноугольной смолы, полученной при производстве спецкокса представлена в таблице 4. Процесс полукоксования угля осуществляется при температуре 500-550 °С, затвердевший полукокс прогревается до 700 °С, однако, образующиеся летучие вещества практически не проходят в печи через зону нагрева до 700-750 °С и поэтому подвергаются вторичному высокотемпературному пиролизу в незначительной степени. Следовательно, выделяющаяся смола должна соответствовать по качеству первичным смолам полукоксования.

В литературном обзоре (см. раздел 1.1), показано характерное отличие от смол высокотемпературного коксования в смолах, которые получены в процессе полукоксования, отсутствуют в них высокоуглеродистые составляющее, α_1 - фракции (веществ не растворимых в фенолине), которая образуется из паров соединений смолы в подсводовом пространстве коксовых батарей при температурах выше 800 °С. Из-за слабого влияния на состав смолы полукоксования вторичных термических реакций её характеристики и выход гораздо сильнее зависят от природы угля [4, 96].

Каменноугольная смола полученная из углей Шубаркольского разреза относится к первичным смолам, т.е. к смолам, не подвергшимся вторичным термическим процессам. В отличие от смол высокотемпературного коксования, она имеет высокое содержание кислородсодержащих соединений, в основном, фенолов и непредельных соединений. Смола полукоксования практически не содержит ароматических незамещённых соединений. Водород в соединении смолы входит преимущественно в состав алифатических группировок (заместителей) ароматических и непредельных соединений. Смола состоит из большого количества соединений, причём не компонентов, присутствующих в больших количествах. Техническая характеристика каменноугольной смолы приведена в таблице 4. Исследуемая смола характеризуется низкой плотностью (около 1042кг/м³), высоким содержанием воды (порядка 10 %), отсутствием кристаллизующих фракций, меньшим выходом остатка (пека), высоким содержанием фенолов.

Технические характеристики смолы определены по показателям, перечисленным в ТУ 14-7-100-89 «Смола каменноугольная для переработки».

Кроме того, определялся фракционный состав по методике, приведенной в [7].

Из-за близких значений плотности смолы и воды обезвоживание смолы отстоем практически невозможно, что затрудняет процесс фракционирования смолы.

Таблица 4 – Техническая характеристика каменноугольной смолы ТОО «Сары-Арка Спецкокс»

Показатель	Каменноугольная смола
Объёмная доля воды, %	10,4
Плотность при 20 °С, кг/м ³	0,4
до 180 °С	3
180-230 °С	7,2
230-270 °С	15,1
270-300 °С	17,1
конечная температура 300 °С	6,2
всего отгона, %	48,9
Температура конца кипения, °С	
в парах	315
в жидкости	390
Выход пека, %	50
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, %	3,8
Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине, %	Отсутствует
Зольность, %	0,1
Содержание фенолов, %	> 20
Содержание нафталина, %	Следы

Для отделения воды от смолы перед дистилляцией к ней добавляли толуол в количестве 10 % от смолы, и после отгонки азеотропной смеси толуола с водой, проводили фракционирование, причем температуру замеряли как в паровой, так и в жидкой фазе. Фракционирование прекращали при достижении температуры в жидкости 390-400 °С, чтобы избежать значительного изменения первичной смолы вследствие термических реакций в кубе. Пределы отбора фракций приняты по аналогии с перегонкой смолы высокотемпературного коксования. При фракционной перегонке были отобраны фракции, выкипающие в интервале: до 230 °С; 230-270 °С; 270-300 °С; более 300 °С; пековый остаток.

Определение содержания фенолов:

а) Суммарное содержание фенолов определялось во фракциях экстракцией водным раствором щелочи по приращению объема щелочного слоя в бюретке Каттвинкеля (ТУ 2457-170-00190437-02), (градуированная бюретка с двумя шарами на концах).

Нижний шар и часть градуированной бюретки заполняют раствором едкого натра и замеряют уровень щелочи. Навеску фракции в растворе толуола вносят в бюретку, содержимое бюретки переводят в верхний шар, взбалтывают и отстаивают. По увеличению объема щелочного слоя определяют содержание фенолов в пробе.

б) Определение содержания фенолов в пеке проводят весовым методом. К навеске пека (15 г) добавляют 50 мл толуола и перемешивают при комнатной температуре в течение 3 часов, после чего толуольный раствор отделяют на фильтре от осадка, осадок промывают теплым толуолом (2x30 мл).

К фильтрату добавляют 50 мл 10 %-ного NaOH, перемешивают и отделяют щелочной слой. Щелочной слой промывают 30 мл толуола, после чего нейтрализуют 20 %-ным раствором H₂SO₄. Выделившийся масляный слой экстрагируют эфиром (дважды по 30 мл). Эфирный экстракт переводят в чашку и упаривают эфир на водяной бане, остаток досушивают при температуре 60 °С в течение 2 часов. Получают стекловидный продукт - «фенолы».

в) Выделение фенолов из фракций. Содержимое бюретки Каттвинкеля переводят в делительную воронку, отделяют щелочной слой и промывают для очистки от примесей масел толуолом (2x30 мл). Промытые феноляты нейтрализуют 20 %-ным раствором H₂SO₄, смесь отстаивают и отделяют слой фенолов от сульфатного слоя.

г) Идентификацию выделенных фенолов определяли с помощью ГЖХ.

При проведении экспериментов в качестве исходных веществ были использованы:

- 1) технический тетралин (99,8 %)
- 2) катализатор (оксид железа, пирит марки «хч»)
- 3) элементарная сера марки «хч»
- 4) элементарный никель марки «хч»

5) бурый уголь Шанхайского месторождения, имеющий следующий элементный состав, %: A^{daf}-11,8; V^{daf}-37,6; S^{daf}-1,14; C^{daf}-69,9; H^{daf}-5,96; N^{daf}-1,1; O^{daf}-15,3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байкенов М.И., Мусина Г.Н., Амерханова Ш.К., Жубанов К.А., Тулебаева Б.Б., Байкенова Г.Г. Каталитическая гидрогенизация угля в атмосфере шахтного метана // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых (ХПГИ-2006) Сб.тезисов материалов конференции. Санкт-Петербург 2006. - С. 218.
2. Кузнецов П.Н., Торгашин А.С., Кузнецова Л.И., Жижаяев А.М., Колесникова С.М. Изменение рентгеноструктурных параметров органической массы бурого угля в процессе низкотемпературной гидрогенизации в тетралине // Химия твердого топлива. - 2006. - № 5. - С. 3-10.
3. Бесков В.С. Общая химическая технология. Учебник для вузов. – М.: Академкнига, 2006.
4. Малолетнев, А.С. Получение товарных фенолов при гидрогенизации углей Канско-Ачинского бассейна / А.С. Малолетнев, М.А. Гюльналиева // Химия твёрдого топлива. – 2007. – № 3. – С.21-29.
5. Покопова, Ю.В. Химия и технология сланцевых фенолов / Ю.В. Покопова, В.А. Проскуряков, В.И. Левановский. – Л.: Наука, 1979. – 157 с.
6. Гаврилов, Ю.В. Переработка твёрдых природных энергоносителей / Ю.В. Гаврилов, Н.В. Королёва, С.А. Синицин. – Москва, 2001. – 160 с.
7. Малолетнев, А.С. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей / А.С. Малолетнев, А.А. Кричко, А.А. Гаркуша. – М.: Недра. – 1992. – 128 с.