

## RHEOLOGICAL PROPERTIES OBESFENOLENNOY UP TO 250 °C COAL TAR

A. T. Ordabaeva, M. G. Meiramov, M. Z. Muldahmetov, V. A. Khrupov, R. K. Bakirova

Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Kazakhstan, Karaganda.

E-mail: aiqul\_serik\_kz@mail.ru

**Keywords:** fraction of primary coal tar, phenols, catalyst.

**Abstract.** In the fraction of coal tar "Sary-Arka Spetskoks" defined individual composition, wherein the content of phenol and its priozvodnyh is 53%. After extraction of the fraction up to 250<sup>o</sup> C water ethanol content of phenols decrease 6 times. It is shown that with increasing temperature, a decrease of rheological properties (density and kinematic viscosity) obesfenolennoy fraction up to 250<sup>o</sup>C, which proves the degradation of high-molecular compounds and polycyclic hydrocarbons that make up obesfenolennoy fraction up to 250<sup>o</sup>C.

УДК 665.5

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЕСФЕНОЛЕННОЙ ФРАКЦИИ ДО 250 °C КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

A. T. Ордабаева, М. Г. Мейрамов, З. М. Мулдахметов, В. А. Хрупов, Р. К. Бакирова

Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан

**Ключевые слова:** фракция каменноугольной смолы, фенолы, катализатор.

**Аннотация.** Во фракции из каменноугольной смолы ТОО «Сары-Арка Спецкокс» определен индивидуальный состав, в котором содержание фенола и его производных составляет 53%. После экстракции фракции до 250<sup>o</sup>C водным этанолом содержание фенолов уменьшилось в 6 раз. Показано, что с увеличением температуры наблюдается уменьшение реологических свойств (плотности и кинематической вязкости) обесфеноленной фракции до 250<sup>o</sup>C, что доказывает о деструкции высокомолекулярных соединений и полициклических углеводородов, входящих в состав обесфеноленной фракции до 250<sup>o</sup>C.

Побочным продуктом производства ТОО «Сары-Арка Спецкокс» («САС») является каменноугольная смола, объемы которой измеряются десятками тысяч тонн в год. Высокое содержание общих фенолов является одним из сдерживающих факторов промышленного использования смолы «САС», но, в то же время, раскрывает перспективы для их извлечения с целью применения в химической промышленности. Освобожденная от фенолов смола может быть использована как углеводородный материал для дальнейшей переработки в моторное или котельное топливо [1].

Фенол используется в промышленности для получения фенолформальдегидных смол, которые применяются в производстве фенопластов. Большие количества фенола перерабатывают в циклогексанол, необходимый для производства синтетического волокна. Смесь крезолов используют для получения крезолформальдегидных смол. Чистые крезолы применяют для синтеза красителей, медицинских препаратов, антисептических веществ, антиоксидантов [2]. Обесфеноливание, как правило, подвергают низкокипящие (выкипающие до 300<sup>o</sup>C) фракции смол. Это бензино-лигроиновая и керосиновая фракции первичных смол, фенольная, нафталиновая и поглотительная фракции каменноугольной смолы, фракция 60-240<sup>o</sup>C гидрогенизата бурых углей [3]. Для извле-

чения фенолов из фракций применяют экстракцию полярными растворителями, чаще всего метанолом и его водными растворами, а также экстракцию щелочью с переводом фенолов в феноляты. Последний способ обеспечивает наиболее полное и селективное извлечение фенолов, но связан с необратимым расходом больших количеств достаточно дорогой щелочи. Используемая в промышленности каустификация содовых растворов, получаемых после разложения фенолятов, влечет за собой значительные расходы и образование больших объемов сточных вод [1].

В промышленности каменноугольную смолу подвергают обезвоживанию и дистилляции на отдельные фракции, из которых методами щелочной и кислотной экстракции, кристаллизации, гидроочистки получают фенолы, пиридиновые основания, бензол, нафталин и др. химические продукты [2]. В настоящее время переработка смолы осуществляется с целью получения товарных продуктов, качество которых соответствует требованиям стандартов. Легкая фракция смолы обычно перерабатывается с тяжелым бензолом, средняя фракция используется как источник сырья для получения фенолов, азотистых оснований, нафталиновая фракция - рассматривается как источник ценного фенольного сырья.

В коксохимической промышленности обезфеноливание фракции каменноугольной смолы производят водным раствором едкого натрия. Содержание фенолов во фракция каменноугольной смолы колеблется от 5 до 20 %. Сырьем для проведения обезфеноливания служили жидкие продукты гидрогенизации углей (фракции 60–240 и 100–240 °С с содержанием фенолов от 9 до 12,5 %).

Анализ литературных источников [1-6] показал, что использование этанола в качестве экстракта для пресечения фенолов из угольных жидких продуктов более перспективен чем использовать традиционный экстрагент едкий натр. Извлечение фенолов с помощью едкого натра связан с рядом технологических проблем: многостадийность процесса, применение минеральных кислот и др.

Как видно из литературного обзора [1-6], экстракция фенолов из первичных каменноугольных смол рассмотрено не полно и требует дальнейших исследований.

В связи с этим целью данной работы является очистка фракции до 250°С каменноугольной смолы от фенолов и исследование его реологических свойств (плотность и кинематическая вязкость).

Учитывая сложности, связанные с применением метанола (высокая токсичность), нами проведены исследования с заменой его этанолом в процессе обезфеноливания фракции до 250°С каменноугольной смолы. Экстракция водными растворами спиртов удобна более простой регенерацией растворителя, и, в ряде случаев, более предпочтительна, несмотря на более высокую степень извлечения фенолов щелочным методом.

### Экспериментальная часть

Для наработки фракции до 250°С использовался метод прямой перегонки исходной каменноугольной смолы со следующими физико-химическими характеристиками: плотность – 1042 кг/м<sup>3</sup>, зольность – 0,1%, содержание фенолов – > 20%, содержание нафталина – следы. Для этого было взято 5000 мл каменноугольной смолы и получено 500 мл фракции до 250°С.

При анализе компонентного состава полученного пастообразователя (фракция до 250°С) использовался метод хромато-масс-спектрологии (ХМС) на приборе Agilent 7890A (USA) с масс-спектрометром 5975 inert XL и газожидкостная хроматография на приборе КристалЛюкс 4000 (Россия) [7]. Пробоподготовку фракции до 250°С проводили следующим образом: 1 г растворили в 20 мл ацетона и высушили сульфатом натрия. 1 мл раствора разбавили до 10 мл и добавили 10 мкл внутреннего стандарта о-пиколин и флурантен с концентрацией 40 г/л. Концентрация стандартов в смоле составило 8 г/кг.

Условия хроматографирования: Колонка: DB-5, 30 м X 0,25 мм X 0,5 мкм; Газ: гелий, 0,8 мл/мин; Термостат: 50 °С – 4 мин, 50-150 °С – 10 °С/мин, 150-300 °С – 20 °С/мин, 300 °С – 4 мин; Испаритель: 250 °С. Идентификация веществ проводили на масс-спектральной базе данных NIST98.

В целях изучения возможности извлечения фенолов непосредственно из фракции до 250<sup>0</sup>С была проведена работа по экстракции фенолов из фракции до 250<sup>0</sup>С с использованием экстрагентов на основе водных растворов технического этанола концентрацией 70%. Для этого была взята фракции смолы до 250<sup>0</sup>С с экстрагентом раствора этанола в соотношении 1:1. После взбалтывания в течение 1 часа заливаем в бюретку для разделения на длительное время (24 часа).

Плотность фракции до 250<sup>0</sup>С определяли пикнометрическим способом. Кинематическую вязкость фракции до 250<sup>0</sup>С каменноугольной смолы определяли на вискозиметре ВЗ-4 (К = 0,94) и рассчитывали по методике [8].

### Обсуждение результатов

На рисунке 1 приведена хроматограмма неочищенной фракции до 250<sup>0</sup>С и в таблице 1 показан индивидуальный состав неочищенной фракции до 250<sup>0</sup>С.

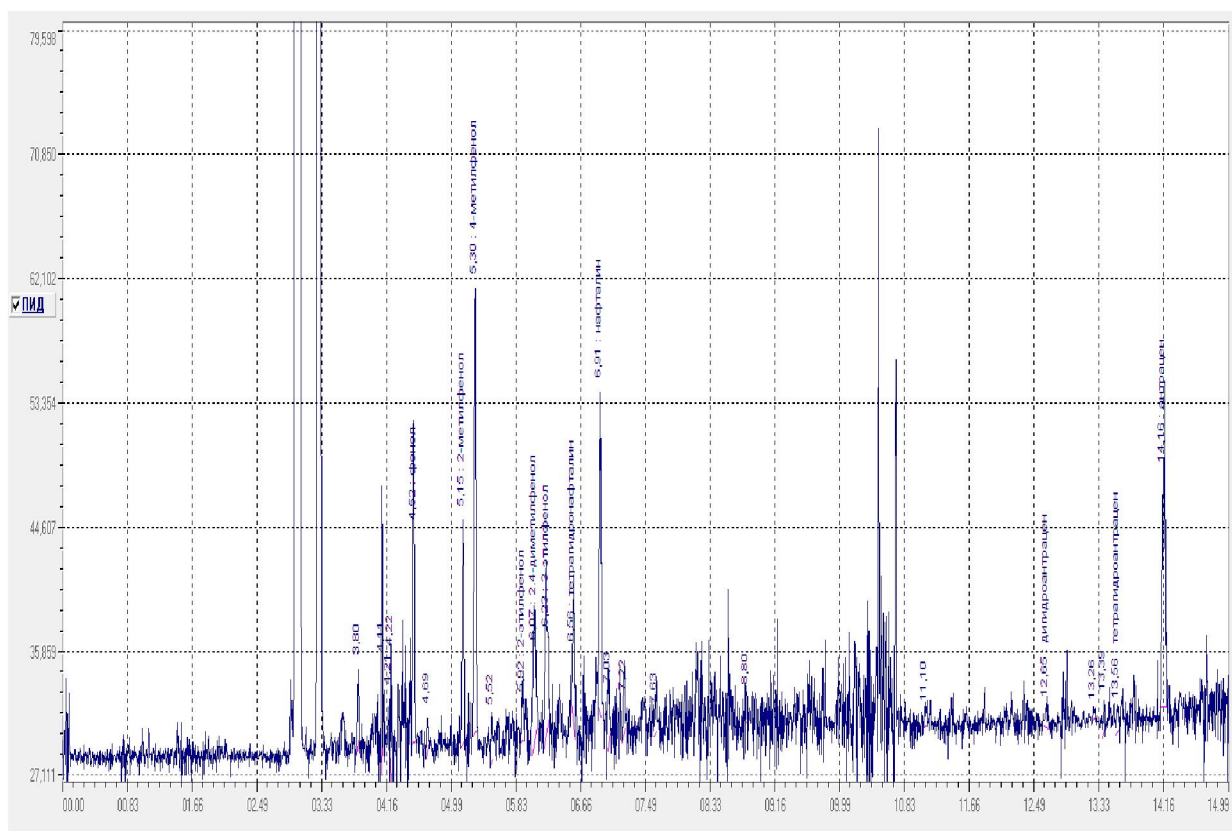


Рисунок 1 – Хроматограмма неочищенной фракции до 250<sup>0</sup>С

Таблица 1 – Состав основных продуктов неочищенной фракции до 250<sup>0</sup>С

№ п/п	Время выхода, мин	Наименование соединения	Содержание, масс. %
1	4,53	Фенол	11,02
2	5,15	2-метилфенол	7,43
3	5,30	4-метилфенол	16,34
4	5,92	2-этилфенол	1,52
5	6,07	2,4-диметилфенол	7,49
6	6,23	3-этилфенол	8,31
7	6,56	тетрагидронафталин	5,75
8	6,91	нафталин	11,04
9	12,65	дигидроантрацен	0,89
10	13,56	тетрагидроантрацен	1,13
11	14,16	фенантрен	14,2
12	14,16	антрацен	14,20

Из данных таблицы 1 видно, что в неочищенной фракции содержание фенола и его производных составляет 53%. По данным хромато-масс-спектрометрического (ХМС) анализа исходная фракция до 250<sup>0</sup>С содержит 53 % суммарных фенолов, фракция до 250<sup>0</sup>С после экстракции 70% раствором спирта – 8,7%. По результатам лабораторных испытаний было установлено, что лучшие экстракционные свойства проявляет 70%-ный водный этанол с фракцией до 250<sup>0</sup>С в соотношении 1:1. На рисунке 2 показана хроматограмма фракции до 250<sup>0</sup>С после экстракции 70% этанолом.

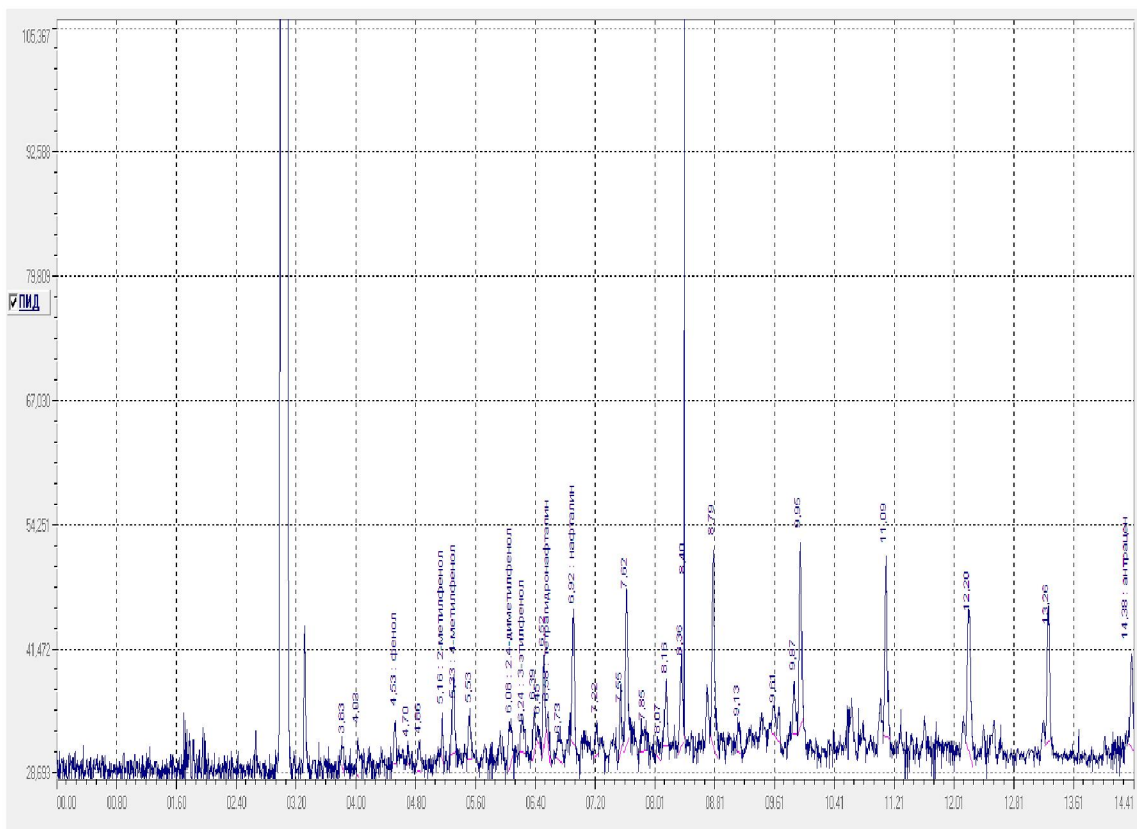


Рисунок 2 – Хроматограмма обесфеноленной фракции до 250<sup>0</sup>С

В таблице 2 показаны сравнительные данные концентрации индивидуальных составов обесфеноленной фракции до 250<sup>0</sup>С.

Таблица 2 – Сравнительные данные по индивидуальным составам фракций

№ п/п	Соединения	Концентрация соединений неочищенной фракции до 250 <sup>0</sup> С, %	Концентрация соединений обесфеноленной фракции до 250 <sup>0</sup> С, %
1	Фенол	11,02	1,03
2	2-метилфенол	7,43	1,04
3	4-метилфенол	16,34	2,92
4	2-этилфенол	1,52	–
5	2,4-диметилфенол	7,49	1,88
6	3-этилфенол	8,31	1,81

Из данных таблицы 1 следует, что после экстракции фракции смолы до 250<sup>0</sup>С 70%-ный водным этанолом содержание фенолов уменьшилось в 6 раз.

Были изучены реологические свойства (плотность, кинематическая вязкость) неочищенной и обесфеноленной фракции до 250<sup>0</sup>С.

На рисунках 3–6 показаны изменения зависимостей величины плотностей и величины кинематической вязкости от температуры неочищенной фракции до 250<sup>0</sup>С и обесфеноленной фракции до 250<sup>0</sup>С.

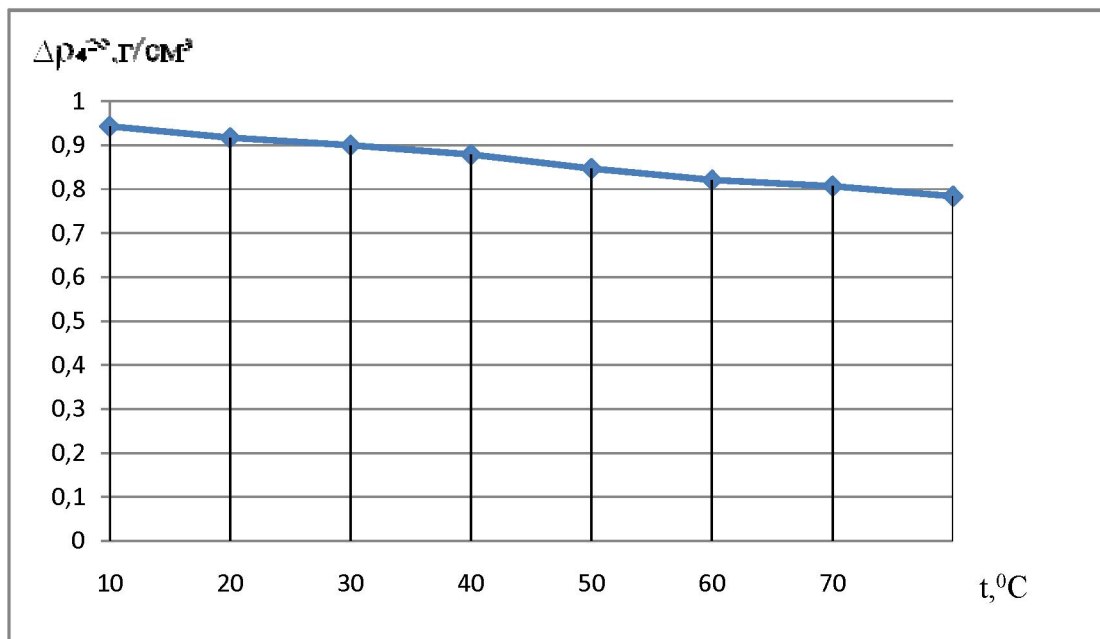


Рисунок 3 – Зависимость величины изменения плотности неочищенной фракции до 250<sup>0</sup>С от температуры

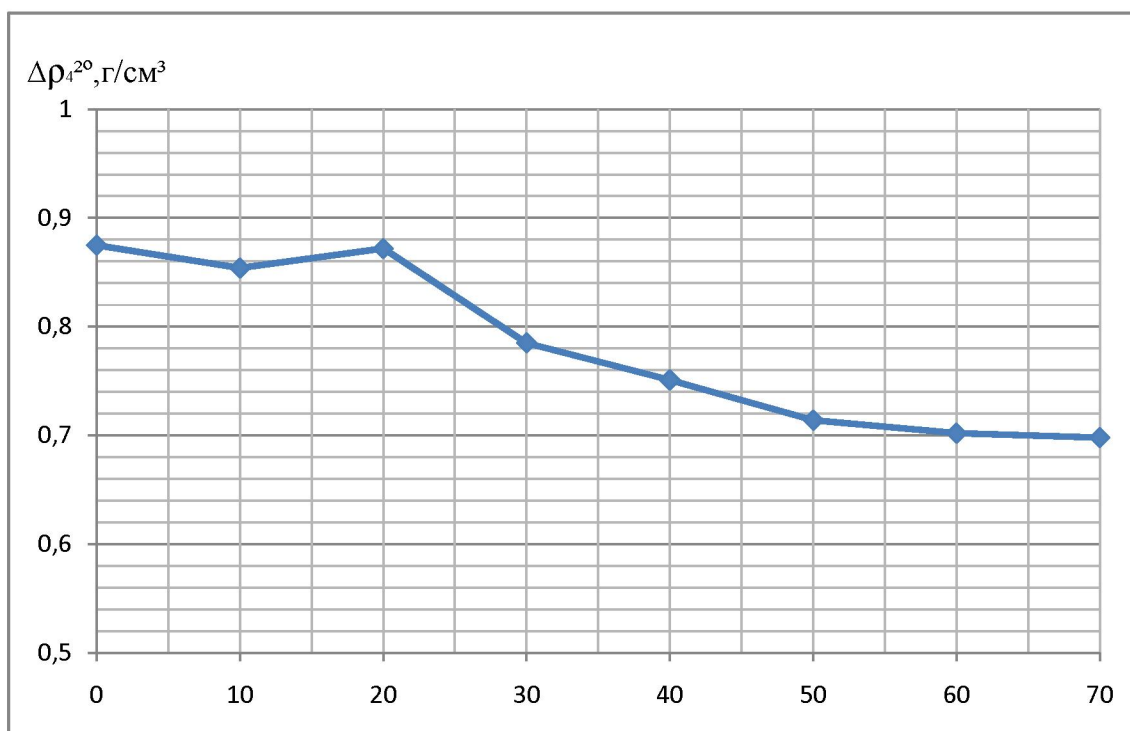
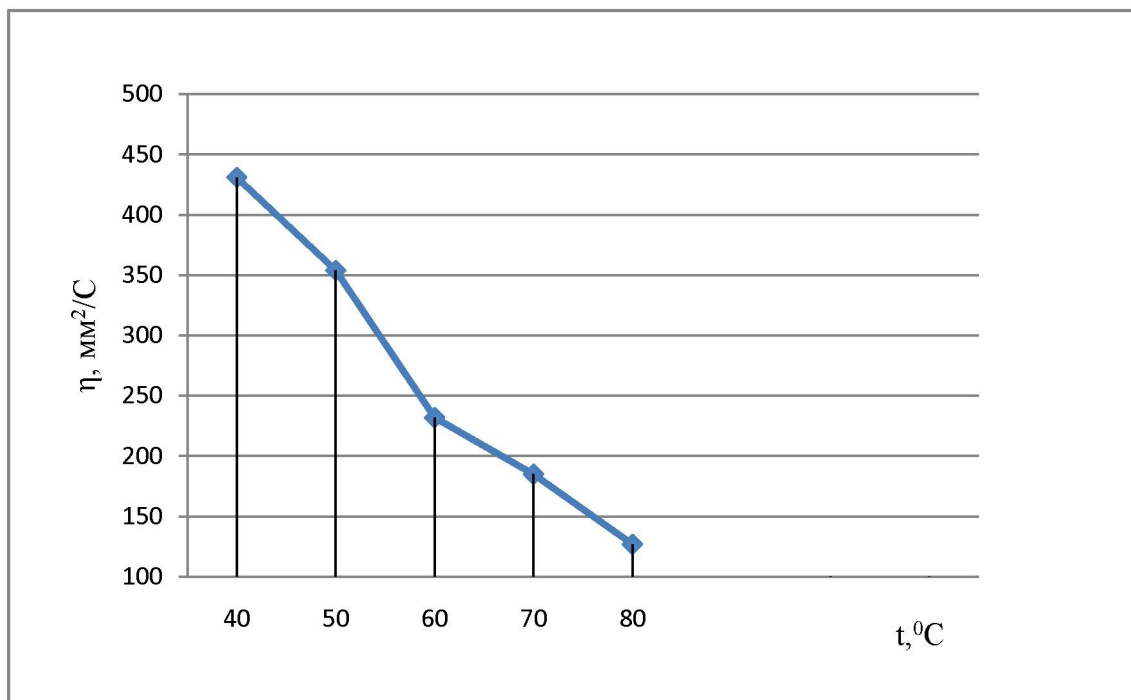
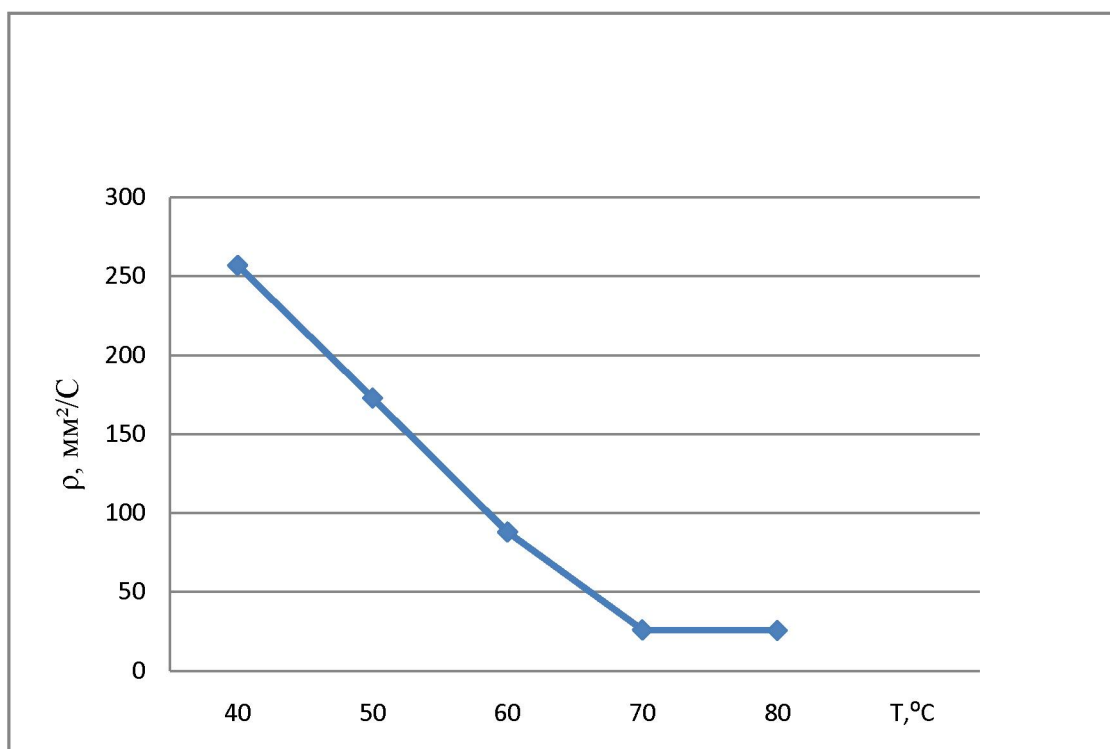


Рисунок 4 – Зависимость величины изменения плотности обесфеноленной фракции до 250<sup>0</sup>С от температуры

Как видно из рисунков 3–6, с увеличением температуры наблюдается уменьшение плотности и кинематической вязкости обесфеноленной фракции до 250<sup>0</sup>С по сравнению с неочищенной фракцией до 250<sup>0</sup>С, что указывает на деструкцию высокомолекулярных соединений и полициклических углеводов, входящих в состав обесфеноленной фракции до 250<sup>0</sup>С.

Рисунок 5 – Зависимость величины изменения кинематической вязкости неочищенной фракции до 250<sup>0</sup>С от температурыРисунок 6 – Зависимость величины изменения кинематической вязкости обесфеноленной фракции до 250<sup>0</sup>С от температуры

**Заключение.** В подготовленной фракции из каменноугольной смолы ТОО «Сары-Арка Спецкокс» определен индивидуальный состав, который показал, что содержание фенола и его производных составляет 53%. После экстракции фракции до 250<sup>0</sup>С 70%-ный водным этанолом

содержание фенолов уменьшилось до 8,7%. Были исследованы реологические свойства (плотность, кинематическая вязкость) неочищенной фракции до 250 °С и обесфеноленной фракции до 250 °С.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. – Челябинск: Metallurgija, 1990. – 10 с.
- [2] Костюк В.А., Славинская И.И. Обесфеноливание гидрогенизата бурых углей в непрерывном противотоке // Химия твёрдого топлива. – 1987. – № 2. – С. 78-82.
- [3] Макарова Г.И., Харламович Г.Д., Химические технологии твердых горючих ископаемых. – М.: Химия, 1986. – 493 с.
- [4] Измайлов А.В. Теоретические основы химической технологии. – М.: Химия, 1972. – Т. 6, № 2. – С. 290-294.
- [5] Малолетнев А.С., Гюльналиева М.А. Получение товарных фенолов при гидрогенизации углей Канско – Ачинского бассейна // Химия твердого топлива. – 2007. – № 3. – С. 21-29.
- [6] Молчанов И.В. Корнильева В.Ф. Легкая смола высокоскоростного пиролиза бурых углей как сырье для получения растворителей электроизоляционных лаков // Химия твердого топлива. – 1988. – № 5. – С. 43-45.
- [7] Айвазов Б.В. Основы газовой хроматографии. – М.: Высшая школа, 1977. – С. 129-1376.
- [8] Нефтепродукты. Методы испытания. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – Ч. 1. – 345 с.

#### REFERENCES

- [1] Chistjakov A.N. Himija i tehnologija pererabotki kamennougol'nyh smol. Cheljabinsk: Metallurgija, 1990. 10 s.
- [2] Kostjuk V.A., Slavinskaja I.I. Obezfenolivanie gidrogenizata buryh uglej v nepreryvnom protivotoke. Himija tvjordogo topliva. 1987. N 2. S. 78-82.
- [3] Makarova G.I., Harlamovich G.D. Himicheskie tehnologii tverdyh gorjuchih iskopaemyh. M.: Himija, 1986. 493 s.
- [4] Izmajlov A.V. Teoreticheskie osnovy himicheskoj tehnologii. Himija, 1972. T. 6, N 2. S. 290-294.
- [5] Maloletnev A.S., Gjul'nalieva M.A. Poluchenie tovarnyh fenolov pri gidrogenizacii uglej Kansko-Achinskogo bassejna. Himija tvjordogo topliva. 2007. N 3. S. 21-29.
- [6] Molchanov I.V. Kornil'eva V.F. Legkaja smola vysokoskorostnogo piroliza buryh uglej kak syr'e dlja poluchenija rastvoritelej jelektroizoljacionnyh lakov. Himija tvjordogo topliva. N 5. 1988. S. 43-45.
- [7] Ajvazov B.V. Osnovy gazovoj hromatografii. Vysshaja shkola. 1977. S. 129-1376.
- [8] Nefteprodukty. Metody ispytaniya. Izd-vo standartov, 1978. Ch. 1. 345 s.

### ТАС-КОМІРЛІ ШӘЙІРДІҢ 250<sup>0</sup>С ДЕЙІН ФЕНОЛСЫЗ ФРАКЦИЯНЫҢ РЕЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

А. Т. Ордабаева, М. Г. Мейірамов, З. М. Мұлдахметов, В. А. Хрунов, Р. К. Бакирова

ҚР органикалық синтез және көмір химиясының институты, Қарағанды қ.

**Тірек сөздер:** тас көмір шайырының фракциясы, фенолы, катализатор.

**Аннотация.** Фракцияда тас-көмір шайірінен ЖШС «Сары-Арка Спецкокс» жеке құрамы анықталды, соның ішінде фенолдың құрамыжәне оны туындарды 53% құрайды. 250<sup>0</sup>С дейінгі фракцияны сулы этанолмен экстракциядан кейін фенолдың құрамы 6 есе азайды. Фенолсыз фракцияның 250<sup>0</sup>С дейін температураның көтерілуімен оның реологиялық қасиеттерініңкемуі (тығыздық және кинематиялық тұтқырлық) байқалады, бұл 250<sup>0</sup>С дейінгі фенолсыз фракцияның құрамына кіретін жоғарымолекулярлық косылыстар мен полициклдік көмірсутектердің деструкциясын дәлелдейді.

Поступила 20.03.2015 г.