

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 47 – 54

**THERMAL DEGRADATION OF DEPHENOLIZED FRACTION
COAL TAR IN THE ENVIRONMENT OF COAL MINE METHANE****A. T. Ordabayeva, M. G. Meiramov, Zh. S. Akhmetkarimova,
V. A. Khrupov, R. K. Bakirova**Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan.
E-mail: aigul_serik_kz@mail.ru, majit_m@mail.ru, zhanarnf@mail.ru, khrupov_v@mail.ru**Key words:** coal tar, mine methane, catalyst, naphthalene.

Annotation. The process of thermal degradation of the dephenolized fraction up to 250°C in the presence of various iron catalysts in synthesis gas medium is studied. It is shown that the extraction of 70% aqueous ethanol content of phenols at a fraction of coal tar of LLP "Sary-Arka special coke" was reduced to 8,7% (initial fraction to 250°C contains 53% of total phenols). It is found that at thermal destruction of dephenolized fraction up to 250 C in the presence of an iron oxide catalyst on a carbon support (Fe₂O₃/CH) and donor-forming component of naphthalene the tetrahydronaphthalene content reaches 18,42%, which is an active hydrogen donor.

УДК 541.1:662.237.1

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОБЕСФЕНОЛЕННОЙ ФРАКЦИИ
КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В СРЕДЕ ШАХТНОГО МЕТАНА****А. Т. Ордабаева, М. Г. Мейрамов, Ж. С. Ахметкаримова,
В. А. Хрупов, Р. К. Бакирова**

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганды, Казахстан

Ключевые слова: каменноугольная смола, шахтный метан, катализатор, нафталин.

Аннотация. Изучен процесс термической деструкции обесфеноленной фракции до 250°C в присутствии различных железосодержащих катализаторов в среде синтез-газа. Показано, что при экстракции 70% водным этанолом содержание фенолов во фракции из каменноугольной смолы ТОО «Сары-Арка Спецкокс» уменьшилось до 8,7 % (исходная фракция до 250°C содержит 53 % суммарных фенолов). Установлено, что при термической деструкции обесфеноленной фракции до 250°C в присутствии катализатора оксида железа на углеродном носителе (Fe₂O₃/УН) и донорообразующего компонента нафталина содержание тетрагидронафталина достигает 18,42%, который является активным донором водорода.

Перспективными методами переработки угля, тяжелых нефтей и нефтяных остатков в моторное и котельное топливо являются методы термической деструкции: коксование, пиролиз, гидрогенизация. С помощью термической переработки (пиролиз) тяжелого углеводородного сырья (ТУС) получают кокс и ценные химические продукты, являющиеся основным сырьем для многих химических производств и особенно для продуктов органического синтеза. Основными недостатками известных технологий химической переработки ТУС являются относительно низкая производительность и жесткие условия их осуществления (высокая температура и давление) [1]. Выбор катализатора и донора водорода является одним из наиболее важных аспектов проблемы

процесса гидрогенизации твердого и тяжелого углеводородного сырья (уголь, сланцы, торф, тяжелые нефтяные остатки, высоковязкие нефти).

Для устранения указанных недостатков все шире применяются катализаторы и новые каталитические процессы. На основе пиролиза фракции смолы разработаны различные способы получения ценных химических продуктов, а также синтетических жидких, в частности моторных топлив путем гидрирования фракции смолы [2]. Поэтому интерес к исследованию и комплексной переработке фракции до 250⁰С каменноугольной смолы, в присутствии различных железосодержащих катализаторов имеет практическое и теоретическое значение.

Как известно, содержание общих фенолов является одним из сдерживающих факторов промышленного использования смолы «Сары-АркаСпецкокс», 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 [3]. Фенол используются в промышленности для получения фенолформальдегидных смол, которые применяются в производстве фенопластов. Большие количества фенола перерабатывают в циклогексанол, необходимый для производства синтетических волокон [4]. Для извлечения 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 [5]. В настоящей работе нами проведено изучение процесса пиролиза обесфеноленной фракции каменноугольной смолы до 250⁰С в присутствии железосодержащих катализаторов в среде шахтного метана.

Объектом исследования служила обесфеноленная фракция каменноугольной смолы до 250⁰С ТОО «Сары-АркаСпецкокс» г. Караганды (Республика Казахстан).

Учитывая сложности, связанные с применением метанола (высокая токсичность), нами проведены исследования с заменой его этанолом в процессе обесфеноливания фракции до 250⁰С 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. Экстракция фенолов из фракции до 250⁰С проводили с использованием экстрагентов на основе водных растворов технического этанола концентрацией 70%. Для этого была взята фракция смолы до 250⁰С с экстрагентом раствора этанола в соотношении 1:1. После взбалтывания в течение 1 часа заливаем в бюретку для разделения на длительное время (24 часа).

Анализ образцов проводили методом газовой ХМС на приборе HP5890/5972MSD фирмы Аджилент (США). Идентификация веществ производилась по масс-спектральной базе данных NIST98. Условия хроматографирования: Колонка: DB-5, 30м x 0,25мм x 0,5мкм; Газ: гелий, 0,8 мл/мин; Термостат: 50⁰С – 4 мин, 50-150⁰С – 10⁰С / мин, 150-300⁰С – 20⁰С / мин, 300⁰С – 4 мин; Испаритель: 250⁰С. Идентификацию веществ проводили на масс-спектральной базе данных NIST98.

Эксперименты по гидрогенизации обесфеноленной фракции до 250⁰С проводили во вращающемся автоклаве (объемом 0,08 л). В автоклав помещали фракцию до 250⁰С, добавляли рассчитанное количество катализатора и донорообразующий компонент (нафталин). Нами в качестве гидрирующей среды взят шахтный метан, так как его содержание в шахтном газе колеблется от 1 до 98% [6]. Шахтный метан в настоящее время может рассматриваться как наиболее перспективный источник альтернативного моторного топлива. Автоклав закрывали, продували шахтным метаном и давали избыточное (начальное) давление газа до 3,0 МПа, нагревали при температуре 425⁰С в течение 60 минут.

После охлаждения автоклава до комнатной температуры газ собирали в газовую пипетку для анализа. Содержимое автоклава разбавляли бензолом и фильтровали. Твердый остаток отделяли от жидких продуктов с помощью стеклянного фильтра, промывали бензолом, сушили при 105⁰С и анализировали состав твердого остатка методом рентгенофазового анализа (РФА). РФА твердого остатка проводили на установке ДРОН -2.0 методом порошков с использованием Fe-излучения с Ni, либо MnO фильтром в диапазоне от 2 до 37 В. Интенсивность дифракционных максимумов оценивали аналитическим методом в тетрагональной сингонии.

Выход жидких продуктов пиролиза обесфеноленной фракции до 250° С определяли по соотношению:

$$A, \% = \frac{A^0}{A_0} * 100$$

где A - масса жидких продуктов, г; A₀ - органическая масса пасты, г.

По данным ХМС анализа исходная фракция до 250°С содержит 53 % суммарных фенолов, фракция до 250°С после экстракции 70% раствором спирта – 8,7%. По результатам лабораторных испытаний нами было установлено, что лучшие экстракционные свойства проявляет 70%-ный водный этанол с фракцией до 250°С в соотношении 1:1. На рисунке 1 показана хроматограмма фракции до 250°С после экстракции 70% этанолом.

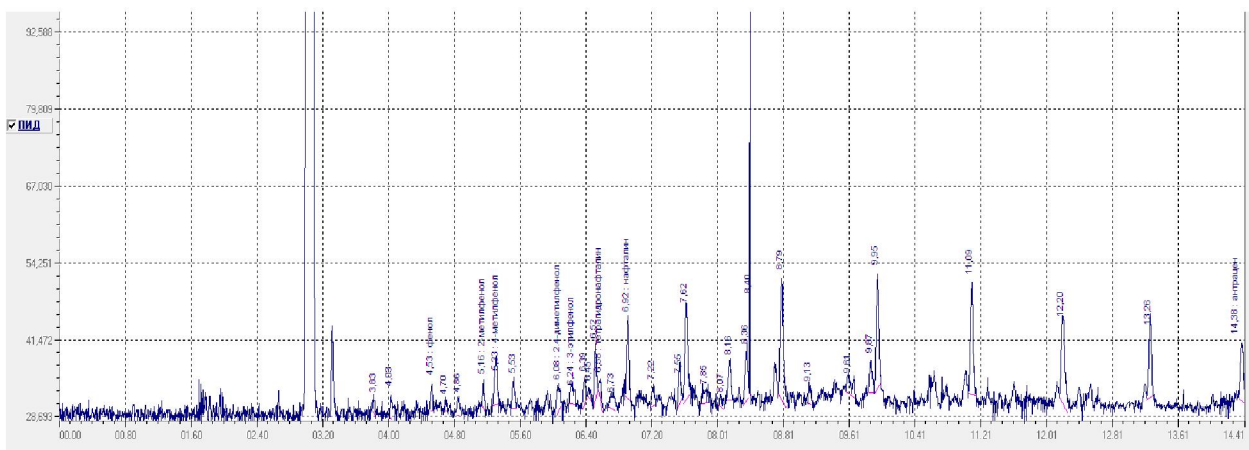


Рисунок 1 – Хроматограмма обесфеноленной фракции до 250°С

В таблице 1 показаны сравнительные данные концентрации индивидуальных соединений неочищенной и обесфеноленной фракций до 250°С.

Таблица 1 – Сравнительные данные по индивидуальным составам фракций

Соединения	Концентрация соединений неочищенной фракции до 250°С, %	Концентрация соединений обесфеноленной фракции до 250°С, %
Фенол	11,02	1,03
2-метилфенол	7,43	1,04
4-метилфенол	16,34	2,92
2-этилфенол	1,52	–
2,4-диметилфенол	7,49	1,88
3-этилфенол	8,31	1,81

Таким образом, из таблицы 1 видно, что после экстракции фракции смолы до 250°С 70%-ный водным этанолом содержание фенолов уменьшилось в 6 раз.

Нами была проведена термическая деструкция обесфеноленной фракции до 250°С в присутствии различных железосодержащих катализаторов: обогащенного оксида железа (Fe₂O₃), оксида железа модифицированного серой в среде водорода (FeS₂), наноразмерного гидроксида железа (Fe(OH)) и полученного нами композитного катализатора – оксида железа на углеродном носителе (Fe₂O₃/УН) в присутствии донорообразующего компонента нафталина в среде шахтного метана. По массе твердых остатков определено содержание жидких и газообразных продуктов после гидрогенизации обесфеноленной фракций до 250°С в присутствии донорообразующего компонента нафталина (таблица 2).

В присутствии Н-донорного компонента – нафталина и катализатора Fe₂O₃/УН выход жидких продуктов достигает 88,72%. Каталитическую активность выбранных каталитических систем оценивали по выходу жидких продуктов. Из таблицы 2 следует, что все каталитические добавки

Таблица 2 – Состав основных продуктов пиролиза обесфеноленной фракции до 250⁰С в атмосфере метана. Условия эксперимента: обесфеноленная фракция до 250⁰С – 15 г; метан – 3 МПа, катализатор – 0,75 г (5 %); нафталин – 0,75 г (5%); температура– 425⁰С, время – 1 ч

№ опыта	Катализатор	Остаточное давление, МПа	Твердый остаток, %	Жидкие, %	Газообразные, %
1	Fe ₂ O ₃	3,0	8,68	87,51	3,81
2	FeOОН	3,1	6,11	88,44	5,45
3	FeS ₂	3,2	6,73	82,39	10,88
4	Fe ₂ O ₃ /УН	3,3	5,43	88,72	5,85

активно влияют на выход жидких продуктов процесса термической деструкции фракций. В таблицах 3-6 и на рисунках 2-5 представлен индивидуальный состав пиролиза фракции до 250⁰С в присутствии вышеназванных катализаторов.

Таблица 3 – Индивидуальный состав пиролиза обесфеноленной фракции до 250⁰С. Условия эксперимента: фракция до 250⁰С – 15 г; метан – 3 МПа, катализатор Fe₂O₃ – 0,75 г (5 %); нафталин – 0,75 г (5%); температура – 425⁰С, время – 1 ч

№ соединения	Время выхода, мин	Наименование соединения	Содержание, масс. %
1	4,49	Фенол	1,25
2	5,14	2-метилфенол	3,67
3	5,28	4-метилфенол	3,57
4	6,05	2-этилфенол	3,23
5	6,05	2,4-диметилфенол	3,23
6	6,22	3-этилфенол	4,00
7	6,50	Тетрагидронафталин	3,66
8	6,89	Нафталин	2,47
9	8,13	1-метилнафталин	4,77
10	9,93	2,3-диметилнафталин	5,25
11	10,61	2-этилнафталин	0,9
12	11,58	2-бутилнафталин	0,71
13	12,17	2-метил-1,1-дифенил	3,07
14	12,50	2-этил-дифенил	0,83
15	12,50	Дигидроантрацен	0,83

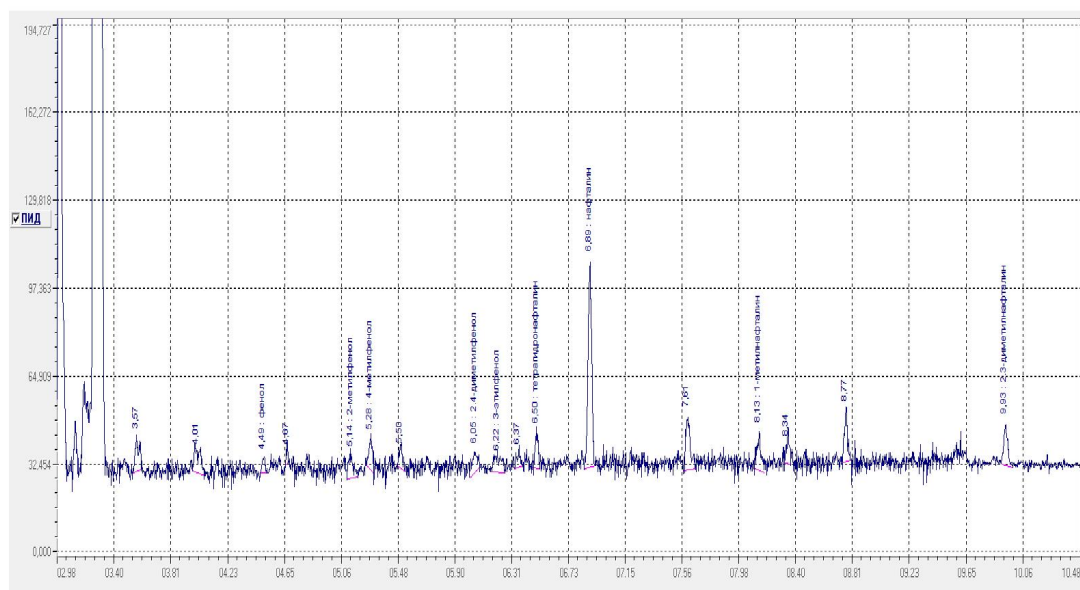


Рисунок 2 – Хроматограмма обесфеноленной фракции до 250⁰С в присутствии катализатора Fe₂O₃ и нафталина в среде шахтного метана

Таблица 4 – Индивидуальный состав пиролиза обесфеноленной фракции до 250⁰С. Условия эксперимента: фракция до 250⁰С – 15 г; метан - 3 МПа, катализатор FeOОН- 0,75 г(5 %); нафталин – 0,75 г (5%); температура – 425⁰С, время – 1 ч

№ соединения	Время выхода, мин	Наименование соединения	Содержание, масс. %
1	4,53	Фенол	1,57
2	5,20	2-метилфенол	3,58
3	5,95	2-этилфенол	3,60
4	6,11	2,4-диметилфенол	2,83
5	6,27	3-этилфенол	1,24
6	6,61	Тетрагидронафталин	1,39
7	6,78	Нафталин	20,0
8	8,22	1-метилнафталин	4,16
9	9,28	1-этилнафталин	4,85
10	9,81	2,3-диметилнафталин	4,30
11	10,95	1-метил-2-фенилметилбензол	3,22
12	12,06	2-метил-1,1-диметил	3,60
13	14,21	Антрацен	1,66

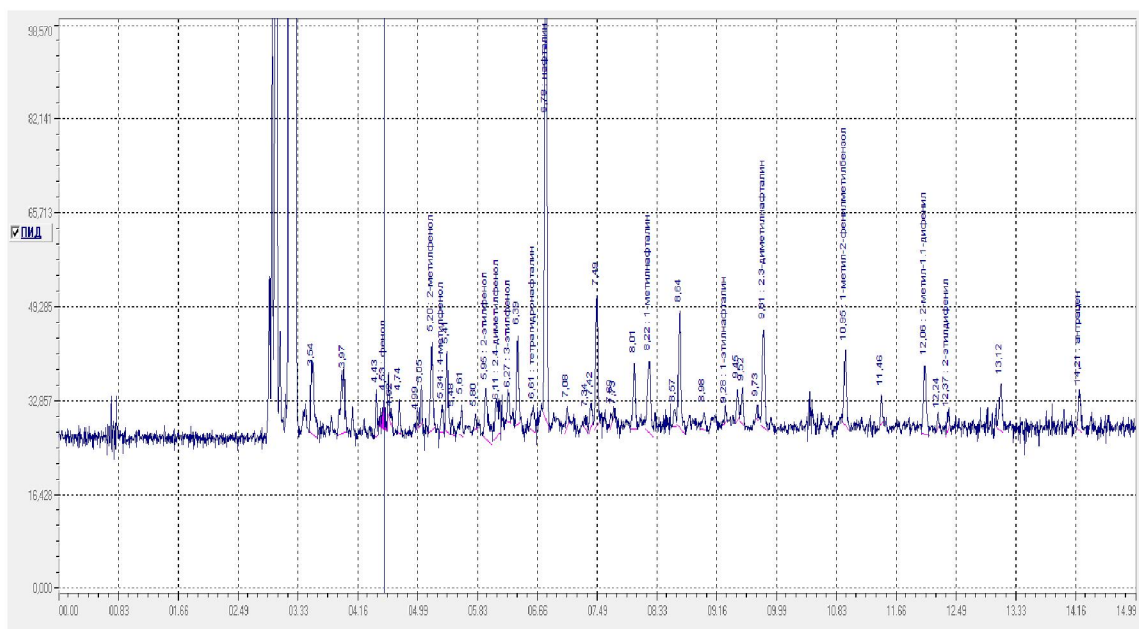


Рисунок 3 – Хроматограмма обесфеноленной фракции до 250⁰С
В присутствии катализатора FeOОН и нафталина в среде шахтного метана

Таблица 5 – Индивидуальный состав пиролиза обесфеноленной фракции до 250⁰С. Условия эксперимента: фракция до 250⁰С – 15 г; метан – 3 МПа, катализатор FeS₂ – 0,75 г (5 %); нафталин – 0,75 г (5%); температура – 425⁰С, время – 1 ч

№ соединения	Время выхода, мин	Наименование соединения	Содержание, масс. %
1	4,54	Фенол	1,05
2	5,23	2-метилфенол	5,54
3	5,23	4-метилфенол	5,54
4	5,98	2-этилфенол	3,40
5	6,14	2,4-диметилфенол	1,92
6	6,28	3-этилфенол	1,87
7	6,64	Тетрагидронафталин	1,09
8	6,82	Нафталин	27,10
9	8,25	1-метилнафталин	4,50
10	9,31	1-этилнафталин	1,07
11	9,82	2,3-диметилнафталин	1,35

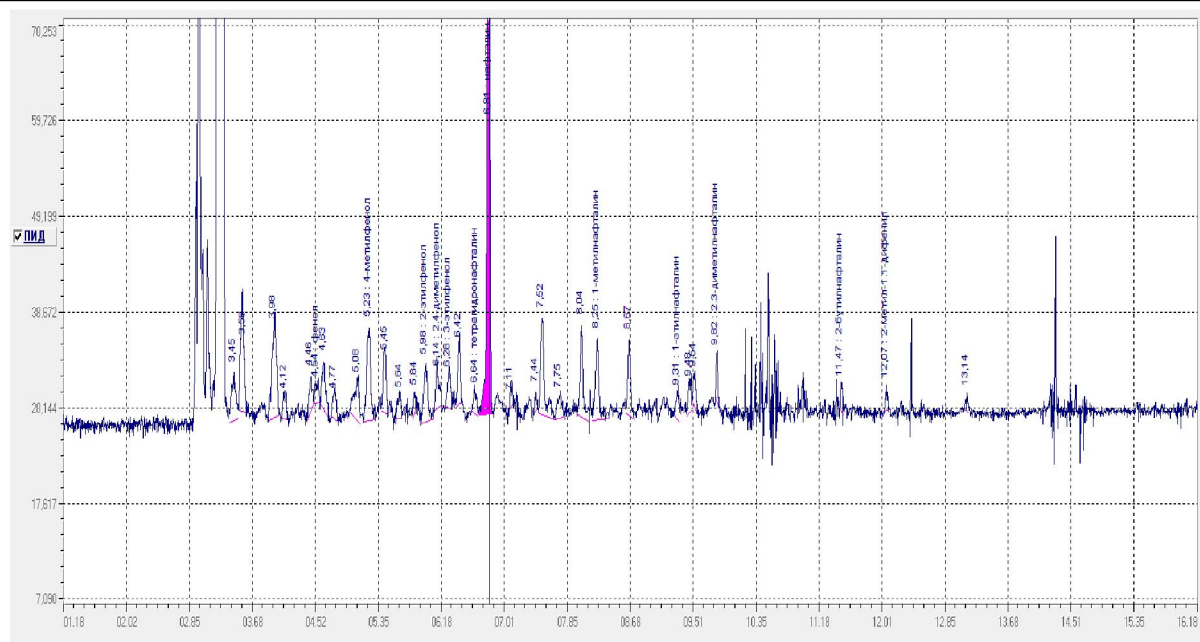


Рисунок 4 – Хроматограмма обесфеноленной фракции до 250⁰С в присутствии катализатора FeS₂ и нафталина в среде шахтного метана

Таблица 6 – Индивидуальный состав пиролиза обесфеноленной фракции до 250⁰С. Условия эксперимента: фракция до 250⁰С – 15 г; метан – 3 МПа, катализатор Fe₂O₃/УН – 0,75 г (5 %); нафталин – 0,75 г(5%); температура – 425⁰С, время – 1 ч

№ соединения	Время выхода, мин	Наименование соединения	Содержание, масс. %
1	4,53	Фенол	0,57
2	5,91	2-этилфенол	7,74
3	6,06	2,4-диметилфенол	1,45
4	6,21	3-этилфенол	0,61
5	6,58	Тетрагидронафталин	18,42
6	6,88	Нафталин	2,11
7	8,13	1-метилнафталин	0,37
8	9,28	1-этилнафталин	0,51
9	9,88	2,3-диметилнафталин	0,09
10	10,39	2-этилнафталин	0,11
11	11,82	2-бутилнафталин	0,54
12	12,69	Дигидроантрацен	0,06
13	12,81	Октагидроантрацен	0,13
14	13,56	Тетрагидроантрацен	0,08

Как видно из хроматограмм (рисунок 2–5) и таблиц 3–6 при термической деструкции обесфеноленной фракции до 250⁰С в присутствии донора водорода нафталина и катализатора Fe₂O₃/УН увеличивается содержание гидропроизводного нафталина – тетрагидронафталина (18,42%), который является активным донором водорода.

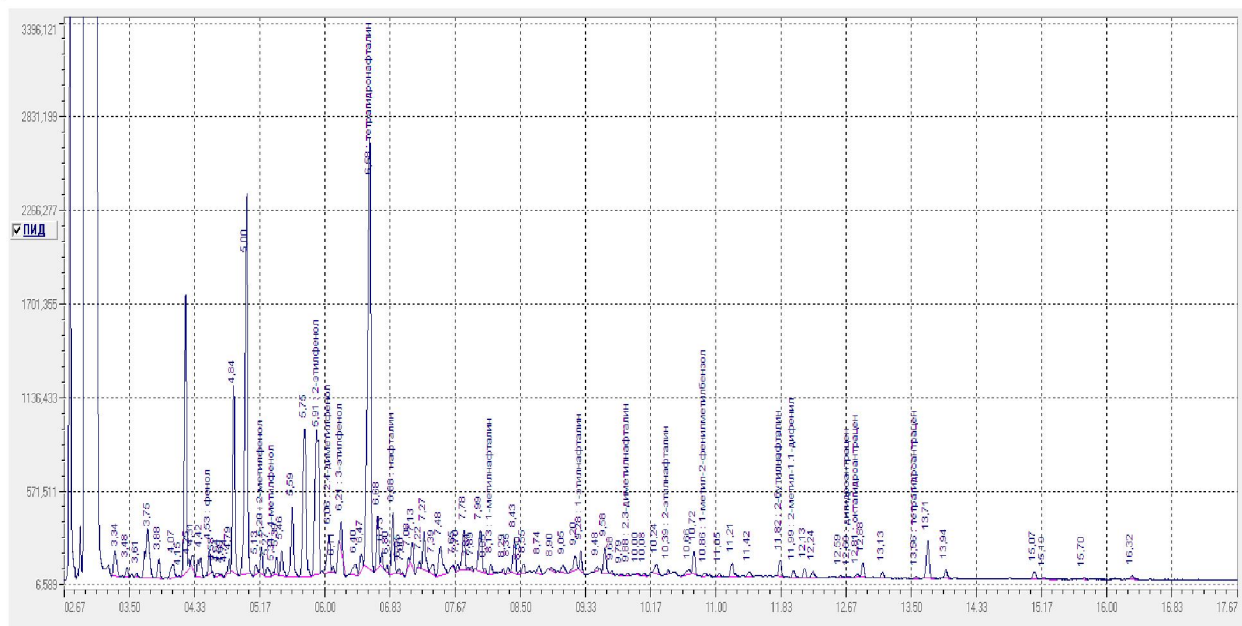


Рисунок 5 – Хроматограмма обесфеноленной фракции до 250°C в присутствии катализатора Fe₂O₃/УН и нафталина в среде шахтного метана

Твердый продукт после процесса пиролиза по данным РФА [7] представляет собой магнетит. Анализ полученных данных свидетельствует о высокой активности полученного нами катализатора Fe₂O₃/УН, который в ходе пиролиза изменяется до Fe₃O₄ и активируют Н-донорные способности обесфеноленной фракции до 250°C и ускоряет процесс деструкции.

Таким образом, полученный нами новый пастообразователь (обесфеноленная фракция до 250°C в присутствии Н-донорного компонента – нафталина) в процессе пиролиза сопоставим по активности с традиционным донором водорода тетралином. Синтезированный в лабораторных условиях композитный катализатор – (Fe₂O₃/УН) проявляет высокую активность при проведении процесса пиролиза фракции до 250°C, обладает высокой активностью и селективностью.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. – М., 1973. – 336 с.
- [2] Малолетнев А.С., Гюльмалиев М.А. Получение товарных фенолов при гидрогенизации углей Канско-Ачинского бассейна // ХТТ. – 2007. – № 3. – С. 21-29.
- [3] Костюк В.А., Славинская И.И. Обесфеноливание гидрогенизата бурых углей в непрерывном противотоке // ХТТ. – 1987. – № 2. – С. 78-82.
- [4] Молчанов И.В. Корнильева В.Ф. Легкая смола высокоскоростного пиролиза бурых углей как сырье для получения растворителей электроизоляционных лаков // ХТТ. – 1988. – № 5. – С. 43-45.
- [5] Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. – Челябинск, 1990. – 180 с.
- [6] Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. Химия и переработка угля. – М.: Химия, 1988. – 318 с.
- [7] Мейрамов М.Г., Хрупов В.А., Ордабаева А.Т., Бакирова Р.К. Влияние железосульфидного катализатора нанесенного на угольный сорбент на выход легких продуктов в процессе пиролиза угля // Вестник КарГУ. Сер. Химия. – 2013. – № 3. – С. 55-58.

REFERENCES

- [1] Kalechits I.V. Chemistry hydrogenation processes in the processing of fuels. M., 1973. 336.
- [2] Maloletnev A.S., Gyulmaliev M.A. Solid fuel chemistry, 2007. 3. 21-29.
- [3] Kostyuk V.A., Slavinskaya I.I. Solid fuel chemistry, 1987. 2. 78-82.
- [4] Molchanov I.V. Kornileva V.F. Solid fuel chemistry, 1988. 5. 43-45.
- [5] Chistyakov A.N. Chemistry and technology of coal tar. Chelyabinsk, 1990. 180.
- [6] Lipovich V.G., Kalabin G.A., Kalechits I.V. Chemistry and processing of coal. M.: Chemistry, 1988. 336.
- [7] Meiramov M.G., Khrupov V.A., Ordabayev A.T., Bakirova R.K. Herald of KarSU, 2013. 3. 55-58.