BULLETIN OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
ISSN 1991-3494
Volume 2, Number 354 (2015), 76 – 82

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° 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^{0}C, which proves the degradation of high-molecular compounds and polycyclic hydrocarbons that make up obesfenolennoy fraction up to 250^{0}C.

УДК 665.5

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЕСФЕНОЛЕННОЙ ФРАКЦИИ ДО 250 °С КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

А. Т. 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^{0}С 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^{0}С, что доказывает о деструкции высокомолекулярных соединений и полициклических углеводородов, входящих в состав обесфеноленной фракции до 250^{0}С.

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]. Обесфеноливанию, как правило, подвергают низкокипящие (выкипающие до 300°С) фракции смол. Это бензино-лигроиновая и керосиновая фракции первичных смол, фенольная, нафталиновая и поглотительная фракции каменноугольной смолы, фракция 60-240^{0}С 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 расходованием 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^{0}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 обесфеноливания фракции до 250^{0}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^{0}С использовался метод прямой перегонки исходной каменноугольной смолы со следующими физико-химическими характеристиками: плотность – 1042 кг/м^3, зольность – 0,1%, содержание фенолов – > 20%, содержание нафталина – следы. Для этого было взято 5000 мл каменноугольной смолы и получено 500 мл фракции до 250^{0}С.

При анализе компонентного состава полученного пастообразователя (фракция до 250^{0}С) использовался метод хромато-масс-спектроскопии (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^{0}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 Х 0,25 мм Х 0,5 мкм; Газ: гелий, 0,8 мл/мин; Термостат: 50 ^{0}С – 4 мин, 50-150 ^{0}С – 10 ^{0}С/мин, 150-300 ^{0}С – 20 ^{0}С/мин, 300 ^{0}С – 4 мин; Испаритель: 250 ^{0}С. Идентификация веществ проводили на масс-спектральной базе данных NIST98.

В целях изучения возможности извлечения фенолов непосредственно из фракции до 250^{0}С была проведена работа по экстракции фенолов из фракции до 250^{0}С с использованием экстрагентов на основе водных растворов технического этанола концентрацией 70%. Для этого была взята фракции смолы до 250^{0}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^{0}С определяли пикнометрическим способом. Кинематическую вязкость фракции до 250^{0}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^{0}С и в таблице 1 показан индивидуальный состав неочищенной фракции до 250^{0}С.

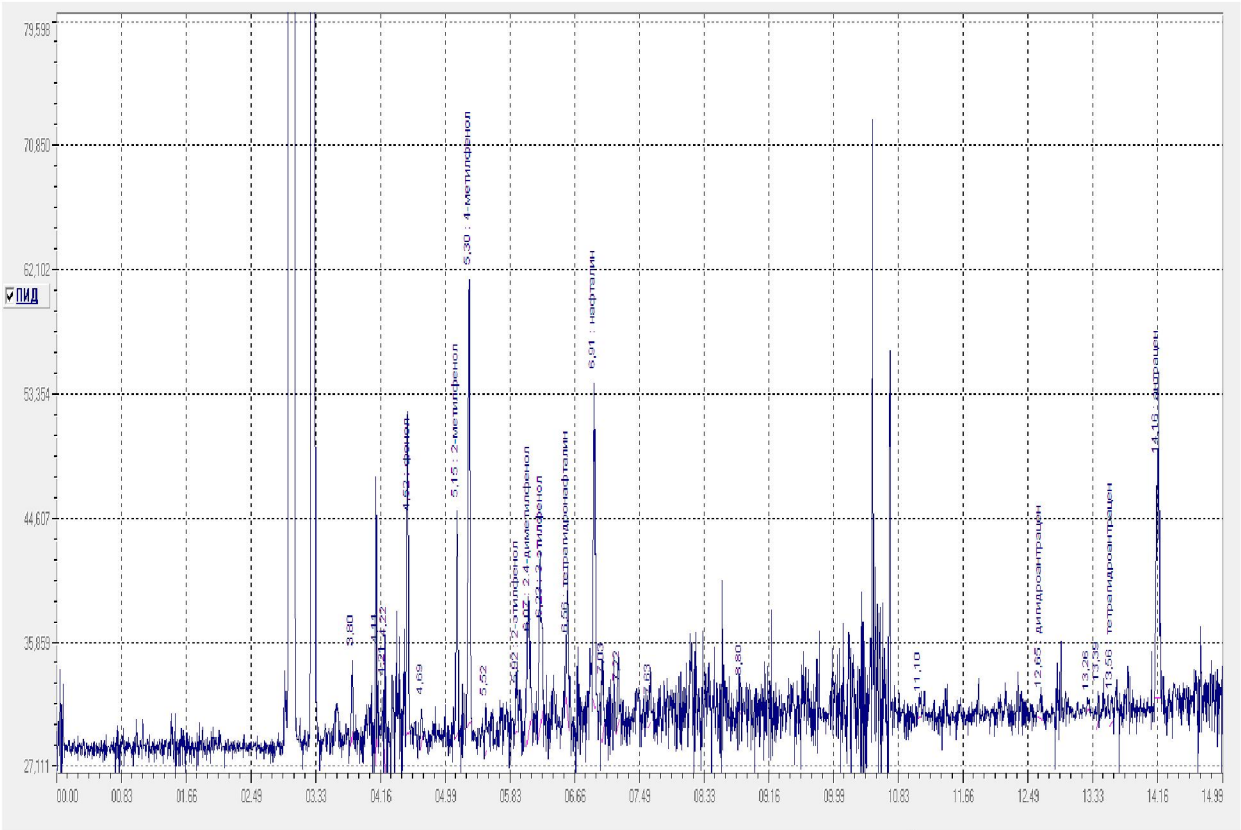

Рисунок 1 – Хроматограмма неочищенной фракции до 250^{0}С

Таблица 1 – Состав основных продуктов неочищенной фракции до 250^{0}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