

## Список литературы

1. Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. — Челябинск: Металлургия, 1990. — 210 с.
2. Гоголева Т.Я., Шустиков В.И. Химия и переработка каменноугольной смолы. — М.: Металлургия, 1992. — 256 с.
3. Зеленин Н.И., Фейнберг В.С., Чернышева К.Б. Химия и технология сланцевой смолы. — Л.: Наука, 1968. — 220 с.
4. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гагарин С.Г. Классификации горючих ископаемых по структурно-химическим показателям // Химия твёрдого топлива. — 2007. — № 5. — С. 3–14.

УДК 662.75

С.Ш.Иманбаев<sup>1</sup>, М.И.Байкенов<sup>1</sup>, М.Г.Мейрамов<sup>2</sup>, З.С.Халикова<sup>1</sup>, Н.Тукенов<sup>1</sup><sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;  
<sup>2</sup>ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда

## ИЗУЧЕНИЕ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ОАО «САРЫ-АРКА СПЕЦКОКС»

*Мақалада мұнай химиясы үшін өнімдерді алу әдістерін жетілдіру мақсатында «Сары-Арқа Спецкокс» ААҚ алған жартылай кокстеу шайырының физика-химиялық зерттеулерінің нәтижелері келтірілген.*

*Results of physical-chemical characterizing of coking resin of «Sary-Arka spetskoks» JSC are presented in this paper to design methods of obtaining products for oil-chemistry.*

Побочным продуктом производства ОАО «Сары-Арқа Спецкокс» является смола, объемы которой измеряются десятками тысяч тонн в год. Смола по составу отличается от смолы коксохимических производств и не может перерабатываться по технологии переработки каменноугольной смолы с получением соответствующих товарных продуктов. Для определения путей получения из смолы искоемых продуктов необходимо всестороннее физико-химическое изучение состава и свойств исходного сырья.

Производство спецкокса ОАО «Сары-Арқа Спецкокс» осуществляется по схеме полукоксования в аппаратах с внутренним подводом тепла, в которых получение полукокса сопровождается высоким выходом жидких продуктов, не подвергнутых воздействию высоких температур, и, следовательно, они должны соответствовать по качеству смолам полукоксования.

Смолы полукоксования подвергаются минимальному термическому воздействию и 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 гидроксилами и двойными связями [1]. Ароматические соединения представлены высокозамещенными углеводородами, имеющими от одного до четырех колец [2].

Состав фенолов смол полукоксования, содержание которых для черемховских углей составляет 20–33 %, представлен, наряду с фенолом, крезоломи и ксиленолами [1].

Из существующих методов обработки малопиролизованных смол выделяются два: по первому — вся смола подвергается высокотемпературному пиролизу, гидрокрекингу, замедленному коксованию с получением традиционных высокопиролизованных смол, топливных продуктов, кокса [3–7]; по второму — смолу фракционируют и ведут раздельную переработку фракций. Легкие фракции после обесфеноливания используют в виде технических продуктов, либо подвергают деструктивной гидрогенизации с целью получения топлив. Высококипящие фракции обрабатывают методами, применяемыми в нефте-, сланце- и коксохимии.

Ранее одним из наиболее рациональных способов переработки малопиролизованных смол считался гидрокрекинг. Так, в Германии с 1944 г. осуществлен в промышленности процесс производства жидких топлив путем гидрирования смолы, получаемой при полукоксовании в присутствии катализатора при высоком давлении. Однако из-за высокой стоимости и сложности этот процесс не получил широкого промышленного внедрения.

По данным патента ГДР [8] предлагается буроугольные смолы гидрировать при добавлении к ним смоляных дистиллятов, легких и средних масел процессов коксования и полукоксования, либо водорододонорных нефтяных фракций. Гидрирование проводится при температуре 280–480 °С и давлении 200–350 кг/см<sup>2</sup>. В качестве катализатора использовались производные молибдена и никеля.

В СССР был разработан процесс деструктивной гидроароматизации фракции смолы, выкипающей до 360 °С, под давлением 40–100 атм в присутствии окисного алюмомолибденового катализатора при 525 °С.

Для всех вышеописанных способов недостатком является их высокая стоимость. Технологические трудности связаны с термической неустойчивостью малопирилизированных смол, следствием чего является закоксовывание аппаратуры и катализатора.

На СПК «Сланцы» в г. Кохтла-Ярве осуществляется коксование тяжелой фракции смолы, кипящей выше 350 °С. Способность сланцевых смол, как и смол полукоксования, к коксообразованию обусловлена значительным содержанием термически неустойчивых непредельных и нейтральных кислородсодержащих соединений и продуктов фенольного характера, которые при высоких температурах вступают в реакции конденсации и полимеризации [8]. Процессы конденсации нейтральных кислородсодержащих соединений происходят уже при невысоких температурах (200 °С) и сопровождаются выделением воды, а при 250 °С одновременно идут процессы дезоксидации. При относительно низких температурах коксования (350–420 °С) протекают вторичные процессы конденсации, которые приводят к образованию кокса.

На Ангарском нефтеперерабатывающем заводе при среднетемпературном коксовании Черемховских газовых углей выделяется около 150 тыс. т в год тяжелой смолы, не нашедшей квалифицированного применения [9], которая после удаления фенолов используется в качестве топлива.

Как было сказано выше, смола ОАО «Сары-Арка Спецкокс» по своим характеристикам соответствует смолам полукоксования и для поиска направлений ее применения необходимо всестороннее изучение ее свойств.

#### *Методики исследования смолы*

##### **Определение содержания фенолов**

Одним из сдерживающих факторов промышленного использования исследуемой смолы является наличие в ней фенолов, содержание которых достигает 25 %.

Суммарное содержание фенолов в смоле и во фракциях определялось экстракцией водным раствором щелочи по приращению объема щелочного слоя в бюретке Каттвинкеля (ТУ 2457–170–00190437–02), представляющей градуированную бюретку с двумя шарами на концах.

Нижний шар бюретки заполняют 10 %-ным раствором NaOH, насыщенным хлоридом натрия, до нижнего деления бюретки. Затем приливают 10–20 мл бензола и измеряют уровень щелочного слоя.

2–5 г смолы или фракции в 10–20 мл бензола переносят в бюретку Каттвинкеля, встряхивают в течение 5 мин и дают отстояться в течение 1 часа.

Концентрацию фенолов в пробе вычисляют по формуле:

$$C_{\phi} = \frac{V \cdot 1,04 \cdot 100}{m},$$

где  $V$  — приращение объема щелочного слоя (мл); 1,04 — средняя плотность фенолов (г/см<sup>3</sup>);  $m$  — масса фракции (г), взятая для анализа.

По результатам анализа установлено, что суммарное содержание фенолов в смоле составляет около 25 %.

Из литературных источников известно, что компоненты первичной смолы широко представлены гомологами фенола с длинными боковыми цепями и метильными заместителями, метильными и диметильными производными двухатомных фенолов, а также нафтолов.

Результаты по определению содержания фенолов во фракциях смолы ОАО «Сары-Арка Спецкокс» приведены в таблице 1.

Результаты показывают, что во фракциях исследуемой смолы содержание фенолов колеблется в интервале 35–45 %. Расчетное количество фенолов в смоле составляет 24,8 %.

Хроматографический анализ выделенных из фракций суммарных фенолов показал: фенолы, присутствующие в отгонах смолы, выкипающих до 270 °С, представлены главным образом фенолом, крезоломи и ксиленолами. Фракция 270–300 °С содержит до 40 % этих изомеров. Судя по тому, что в высококипящих фракциях, включая пек, присутствует значительное количество фенолов, при темпе-

ратуре нагрева в процессе дистилляции (которая не превышает 400 °С), деструкции с отщеплением оксигрупп не происходит или она незначительна (табл. 2).

Т а б л и ц а 1

## Содержание суммарных фенолов во фракциях смолы

Пределы отбора фракции, °С	Выход фракции от смолы, %	Содержание фенолов, %	
		во фракции	в пересчете на смолу
< 230	10,5	41,5	4,4
230–270	15,1	37,0	5,6
270–300	17,1	41,0	7,0
>300	6,2	35,5	2,2
Всего >230	38,4	38,6	14,8
Пек	50,0	11,3	5,6
Итого	98,9		24,8

Т а б л и ц а 2

## Состав фенолов по фракциям

Пределы отбора, °С	Содержание суммарных фенолов, %	Содержание, %				
		Фенол	<i>o</i> -Крезол	<i>m</i> -, <i>p</i> -Крезолы	Ксиленолы	Всего
230	41,5	15,8	19,0	28,9	36,2	99,9
230–270	37,0	5,3	10,6	28,2	50,3	94,4
270–300	41,0	0,7	1,2	4,1	33,9	39,9
300–360	35,5	Не определено				
Всего 230–360	38,6					

*Исследование каменноугольной смолы методом хромато-масс-спектрометрии*

Пробоподготовка: 1 г образца растворили в 20 мл ацетона и высушили сульфатом натрия. 1 мл раствора разбавили до 10 мл и добавили 10 мкл внутреннего стандарта *o*-пиколина и флуорантена с концентрацией 40 г/л. Концентрация стандартов в смоле составила 8 г/кг.

Анализ образца проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе HP 5890/5972 MSD фирмы Аджилент (США).

Идентификация веществ производилась по масс-спектральной базе данных NIST98. Результаты анализов смолы приведены в таблице 3. Концентрация веществ определена полуколичественно относительно флуорантена. Методом ВЭЖХ на приборе HP 1050 с диодной матрицей подтвердили содержание полиароматических углеводородов.

Т а б л и ц а 3

## Компонентный состав смолы

№	Время выхода, мин	Название идентифицированных веществ	Концентрация веществ, г/л
1	2	3	4
1	7,65	Фенол	23,73
2	8,44	2,3-Диметилциклопент-2-ен-1-он	0,97
3	8,65	2-Метилфенол	14,31
4	8,94	3-Метилфенол	36,91
5	9,30	2,6-Диметилфенол	2,15
6	9,41	2,2,6,6-Тетраметил-4-пиперидион	0,89
7	9,61	2-Этилфенол	2,96
8	9,74	2,4-Диметилфенол	17,19
9	9,95	3-Этилфенол	23,77
10	10,04	3,5-Диметилфенол	2,05

1	2	3	4
11	10,18	Азулен	7,63
12	10,25	1,2-Дигидроксибензол	6,41
13	10,30	2,4,6-Триметилфенол	0,65
14	10,43	4-Пропилфенол	1,21
15	10,49	2-Этил-6-метилфенол	5,37
16	10,59	4-Этил-3-метилфенол	4,74
17	10,62	3-Этил-5-метилфенол	1,54
18	10,77	Пропилфенол	7,89
19	10,81	4-Метил-1,2-дигидроксибензол	5,30
20	10,85	3,4,5-Триметилфенол	3,47
21	10,89	2,3,6-Триметилфенол	2,89
22	11,06	3-Метил-1,2-дигидроксибензол	11,11
23	11,16	1-Метилнафталин	2,51
24	11,30	2-Метилнафталин	5,05
25	11,40	6-Метил-2Н-1-бензопиран-2-он	0,87
26	11,46	2,3-Дигидро-1Н-инден-5-ол	4,67
27	11,49	2,3-Дигидрокситолуол	2,57
28	11,55	4-Гидрокси-фенилэтанол	1,95
29	11,66	3,5-Дигидрокситолуол	1,55
30	11,76	4-Этил-1,3-дигидроксибензол	6,92
31	11,82	Тетрадекан	7,79
32	11,94	1,2,3,4-Тетрагидро-1,1,6-триметилнафталин	1,24
33	12,00	1,3-Диметилнафталин	3,34
34	12,12	1,4-Диметилнафталин	3,03
35	12,15	2,6-Диметилнафталин	1,37
36	12,26	1,2-Диметилнафталин	2,64
37	12,34	2-Метилпентилбензол	2,17
38	12,45	1-Пентадецен	1,46
39	12,50	Пентадекан	4,26
40	12,69	1-Нафтол	3,09
41	12,75	2-Нафтол	2,64
42	12,79	2,3-Дигидро-3,3,5,6-тетраметил-1Н-инден-1-он	2,53
43	13,08	9-Эйкозен	4,01
44	13,13	Гексадекан	4,82
45	13,25	1,4,6-Триметилнафталин	4,34
46	13,35	2-Метил-1-нафтол	3,68
47	13,41	4-Метил-1-нафтол	4,15
48	13,54	7-Метил-1-нафтол	4,22
49	13,67	Ненасыщенный углеводород	1,76
50	13,72	Тридекан	8,88
51	13,82	1,6-Диметил-4-изопропилнафталин	3,16
52	13,97	1,2-Дигидро-2,5,8-триметилнафталин	2,63
53	14,09	3-Метил-2-изопропилбензофуран	1,75
54	14,14	1,4-Дигидро-2,5,8-триметилнафталин	2,32
55	14,23	1-Тетрадецен	3,00
56	14,27	Октадекан	8,46
57	14,43	Фенантрен	0,75
58	14,48	Антрацен	1,40
59	14,69	Не идентифицирован	1,16
60	14,76	1-Гексадецен	2,41
61	14,80	Гексадекан	7,90
62	14,89	1-Тридецен	0,49
63	15,12	1-Метилфенантрен	1,46

1	2	3	4
64	15,19	2-Метилантрацен	2,05
65	15,30	Эйкозан	10,66
66	15,39	Циклогексадекан	0,90
67	15,49	Не идентифицирован	0,55
68	15,78	Генекозан	14,34
69	15,92	Флуорантен (стандарт)	8,00
70	16,21	1-Докозен	1,19
71	16,24	Гептадекан	8,96
72	16,59	2,4,5,7-Тетраметилфенантрен	3,79
73	16,68	Октадекан	12,54
74	17,02	Бензил-бутилфталат	0,99
75	17,10	Насыщенный углеводород	8,71
76	17,52	Циклопентадекан	8,88
77	17,97	Насыщенный углеводород	4,30
78	18,47	Гексатриконтан	2,97
79	19,02	Дотриконтан	1,82
80	19,66	Насыщенный углеводород	1,25
81	20,41	Насыщенный углеводород	0,89
82	20,48	Не идентифицирован	0,52
Итого			410,8

В результате изучения компонентного состава смолы методом газовой хромато-масс-спектрометрии идентифицированы соединения следующих классов: фенолы и крезолы, нафтолы, углеводороды с молекулярными массами 200–300, полиароматические углеводороды (нафталины, антрацены и фенантрен).

Проведена полуколичественная оценка содержания идентифицированных веществ в образцах.

#### Список литературы

1. Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. — Челябинск: Metallurgy. Челяб. отд-е, 1990. — 160 с.
2. Hayashi J. et al. // Energy Fuels. — 1993. — Vol. 7. — P. 57.
3. Патент США 29767299. Способ переработки низкотемпературной смолы.
4. Wailes P.C. et al. // Fuel. — 1980. — Vol. 59. — P. 128.
5. Патент ГДР 128796. Способ каталитического гидрирования смоляных продуктов.
6. Curpes R. // Ann. mines Belg. — 1971. — № 5. — P. 575.
7. Кричко А.А., Лазовой А.В., Львова Л.Н. // Новые методы подготовки и термической переработки углей: Сб. — М.: Изд-во АН СССР. — 1961. — Т. 15. — С. 222.
8. Зеленин Н.И., Фейнберг В.С., Чернышева К.Б. Химия и технология сланцевой смолы. — Л., 1968.
9. Матвеев Б.И., Титов И.П. // Химия твердого топлива. — 1981. — № 1. — С. 51.