

УДК 665.5

М.И. Байкенов<sup>1</sup>, Ж.С. Ахметкаримова<sup>1\*</sup>, А. Тусипхан<sup>1</sup>, Ма Фэн Юнь<sup>2</sup><sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Республика Казахстан, г. Караганда<sup>2</sup>Синьцзяньский университет, КНР, г. Урумчи

\*E-mail: zhanarnf@mail.ru

### Сравнительный анализ гидрогенизации каменноугольной смолы

Одним из перспективных и актуальных направлений является гидрогенизация первичной каменноугольной смолы (ПКС) и ее широких фракций. Однако прямая переработка ПКС и ее фракций затруднена из-за высокого содержания фенолов и ароматических углеводородов. С целью установления кинетических параметров гидрогенизации фракции ПКС с использованием нанокатализатора был проведен синтез нанокатализатора на основе железа, осуществлен процесс гидрогенизации в присутствии нанокатализатора, установлены выходы жидких продуктов и определена размерность поверхности твердых остатков. Установлено, что синтезированный нанокатализатор проявил высокую активность и селективность в процессе гидрогенизации.

**Ключевые слова:** первичная каменноугольная смола, гидрогенизация, нанокатализатора на основе железа, активность, селективность.

Baikenov M.I., Akhmetkarimova Zh.S., Tussiphan A., Feng-Ma

#### Comparative analysis of coal tar hydrogenation

One of the most promising and important trends is the hydrogenation of PCT and its broad factions. However, the direct processing of PCT and its fractions is difficult due to the high content of phenols and aromatic hydrocarbons. In order to determine the kinetic parameters of PCT fractions hydrogenation using nanocatalyst synthesis of iron-based nanocatalyst was carried out. Hydrogenation process in the presence of nano-catalysts was utilized. The size of solid residue surfaces and the liquid products yield were determined. The synthesized nanocatalyst showed high activity and selectivity at the hydrogenation process.

**Key words:** primary coal tar, hydrogenation, of iron-based nanocatalyst, activity, selectivity.

Байкенов М.И., Ахметкәрімова Ж.С., Түсіпхан А., Ма Фэн Юнь

#### Тасшайыр гидрогенизациясының салыстырмалы анализі

Біріншілік тасшайыр (БТШ) және оның кең фракциясын гидрогенизациясы перспективті және көкейкесті бағыттардың бірі болып табылады. Алайда БТШ және оның фракциясын қайта өңдеу құрамындағы фенолдардың және ароматтық көмірсутектің жоғары санына байланысты қиындыққа түседі. БТШ және оның фракциясының нанокатализатор катысындағы гидрлеудің кинетикалық параметрлерін анықтау мақсатында, темір негізіндегі нанокатализатордың синтезі, гидрлеу үрдісі жүргізіліп, сұйық өнімдердің шығымы және қатты қалдықтардың беттік өлшемі анықталды. Синтезделген нанокатализатор гидрлеу үрдісінде жоғары белсенділігін және селективтілігін көрсететіні анықталды.

**Түйін сөздер:** біріншілік тасшайыр, гидрогенизация, темір негізіндегі нанокатализатор, активтілік, селективтік.

### Введение

Исследования в области угольной промышленности показывают, что в настоящее время каменноугольную смолу подвергают обезвоживанию, дистилляции на отдельные фракции, из которых методами щелочной и кислотной экстракции, кристаллизации, гидроочистки

получают фенолы, бензол, пиридиновые основания, нафталин и другие химические продукты [1,2]. Первичную каменноугольную смолу (ПКС) получают в условиях, исключаящих их высокотемпературный пиролиз, что позволяет использовать смолу как сырье для промышленного органического синтеза, представляющего большой интерес для производ-

ства товарных фенолов и доноров водорода. Но в Республике Казахстан и странах СНГ они не находят промышленного использования [3-5].

Согласно Посланию Президента Республики Казахстан Н.Назарбаева народу Казахстана от 14 декабря 2012 г: «...Цифровые и нанотехнологии, робототехника, регенеративная медицина и многие другие достижения науки станут обыденной реальностью, трансформировав окружающую среду...» «...Мы должны перейти от простых поставок сырья к сотрудничеству в области переработки энергоресурсов и обмену новейшими технологиями. К 2025 году мы должны полностью обеспечить собственный рынок горюче-смазочными материалами в соответствии с новыми стандартами экологичности...» «...Казахстан должен стать региональным магнитом для инвестиций. Наша страна должна стать самым привлекательным в Евразии местом для инвестиций и для трансферта технологий...» [6] ведутся поисковые работы по использованию нетрадиционных технологий и синтезу новых эффективных нанокатализаторов на основе элементов VIII группы периодической системы.

Фундаментальные знания о каталитических свойствах наносистем на молекулярном уровне и практическое использование их особенностей в значительной мере определяют успехи промышленного катализа, от которого зависит не только экономический потенциал ряда отраслей химической промышленности, но и экологическое состояние окружающей среды.

Уникальная микроструктура наносистем придает им ряд новых свойств по сравнению с обычными металлами и химическими соединениями. Особенности нано- и микрогеометрии, а также высокая удельная поверхность наносистем открывают новые возможности для создания совершенных высокоизбирательных и активных катализаторов.

В работах исследователей [7,8] обнаружено, что нанокатализаторы более эффективны в процессе гидрогенизации угля по сравнению с известными катализаторами. Синтезированный нанокатализатор, с различным размером частиц железа, был испытан на активность и селективность в процессе гидрогенизации модельных органических веществ или их смесей [2, 9].

В работе [3] была изучена гидрогенизация каменноугольной смолы с целью получения сырого бензола. А гидрогенизационная переработка первичных каменноугольных смол для

получения моторного топлива и ценных органических веществ не проводилась. Следовательно, возникает необходимость исследования водородно-донорных свойств широкой фракции каменноугольной смолы под воздействием нанокатализаторов  $\beta$ -FeOOH и  $\text{Fe}(\text{OA})_3$  в гидрогенизационной переработке.

### Эксперимент

Объектом исследования служила фракция каменноугольной смолы до  $175^\circ\text{C}$  ТОО «Сары-Арка Спецкокс» г. Караганды (Республика Казахстан), техническая характеристика и групповой состав представлены в таблице 1.

Эксперименты по гидрогенизации проводили на автоклавной установке, объем химического реактора - 0.02 л. В качестве нанокатализатора использовали  $\beta$ -FeOOH и  $\text{Fe}(\text{OA})_3$  синтезированные в КНР по методике, описываемой в работах [10, 11].

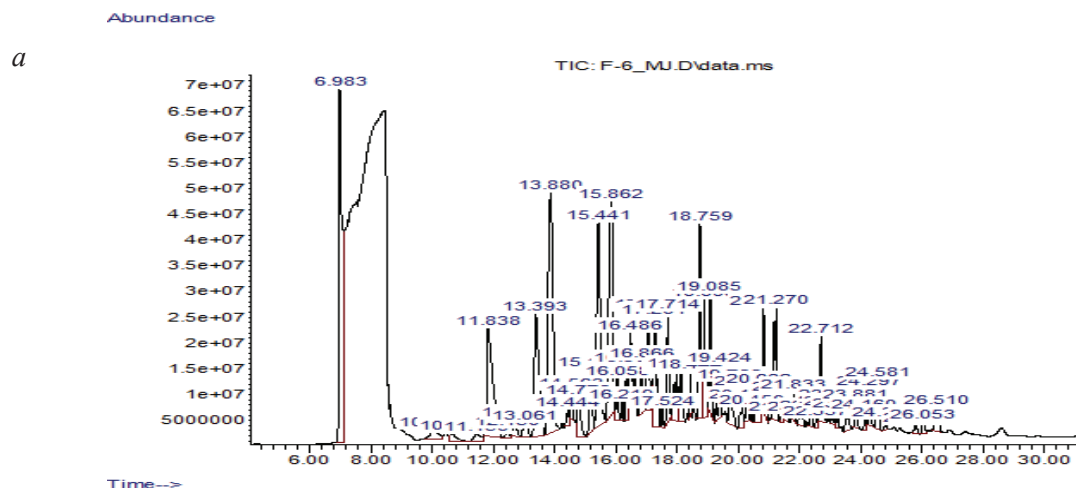
Предварительно обезвоженную фракцию первичной каменноугольной смолы подвергли каталитической гидрогенизации в атмосфере водорода, при добавлении нанокатализатора в количестве 0,5% - 5%. Более детальные условия процесса переработки приведены в табл. 2.

Исследование группового состава углеводородной части фракции каменноугольной смолы определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборе HP 5890/5972 MSD фирмы «Аджилент» (США). Условия хроматографирования: Колонка DB-XLB-5, 30мм×0,5мм; газ – гелий, 0,8 мл/мин; в интервале температур  $50^\circ\text{C}$  – 4 мин,  $50$ – $150^\circ\text{C}$  –  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $150$ – $300^\circ\text{C}$  –  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $300^\circ\text{C}$  – 4 мин; испаритель:  $200$ – $300^\circ\text{C}$ . Идентификация веществ проводилась по масс-спектральной базе данных NIST 98. Хроматограммы фракций смол приведены на рис. 1.

Топография поверхности нанокатализаторов  $\beta$ -FeOOH и  $\text{Fe}(\text{OA})_3$ , а также твердых остатков гидрогенизации снимались на атомно-силовом микроскопе JSPM-5400 фирмы JEOL. Образец запрессовывался в таблетку с помощью пресса. Съемка поверхности производилась в режиме AC-AFM (тип обратимой связи), метод измерения – «Топография». Площадь сканируемой поверхности  $20\times 20$  мкм, скорость сканирования 6 мкм/с. В процессе сканирования использовались зонды CSC37/AIBS фирмы MikroMasch. Полученные изображения анализировались с помощью программы WinsplllDataProcessing.

Время, мин	Групповой состав	Содержание, %	Вероятность, %
3,189	Метил-2-октилциклопропен-1-октонат	7,38	87
6,054	N-метилацетамид	1,776	0,163
6,947	Гептан	7,9	91
7,375	Метилциклогексан	12,62	91
7,853	N,N-диметилформамид	6,04	86
8,063	Толуол	29,36	95
8,455	2-метилпропил эфир уксусной кислоты	0,693	64
11,230	Фенол	3,83	94
12,587	2-метилфенол	2,976	97
12,950	4-метилфенол	8,2	97
14,140	2-этилфенол	0,848	94
14,335	3,4-диметилфенол	4,004	97
14,690	2-этилфенол	6,288	90
15,157	Нафталин	0,9	94
15,783	2-этил-6-метилфенол	0,94	81
15,975	4-этил-3-метилфенол	1,026	93
16,337	2-этил-4-метилфенол	1,213	64
17,301	2-метилнафталин	1,43	96
17,404	Тридекан	1,042	96
19,098	Тетрадекан	0,815	94
20,728	Пентадекан	0,836	96
Содержание воды, %		2,5	
Вязкость, Пуаз		10,7	

№ эксперимента	$\tau$ , мин	$T_{sets}$ , °C	$P$ , МПа	Смола, г	Катализатор		Выход, %
					г	%	
$\beta$ -FeOOH							
1	180	420	3.0	20.00	0,1	0,5	88
2	180	420	3.0	20.00	0,2	1.0	92
3	180	420	3.0	20.00	0,6	3.0	83
4	180	420	3.0	20.00	1.0	5.0	78
$Fe(OA)_3$							
5	180	420	3.0	20.00	0,1	0,5	88
6	180	420	3.0	20.00	0,2	1.0	79
7	180	420	3.0	20.00	0,6	3.0	84
8	180	420	3.0	20.00	1.0	5.0	98



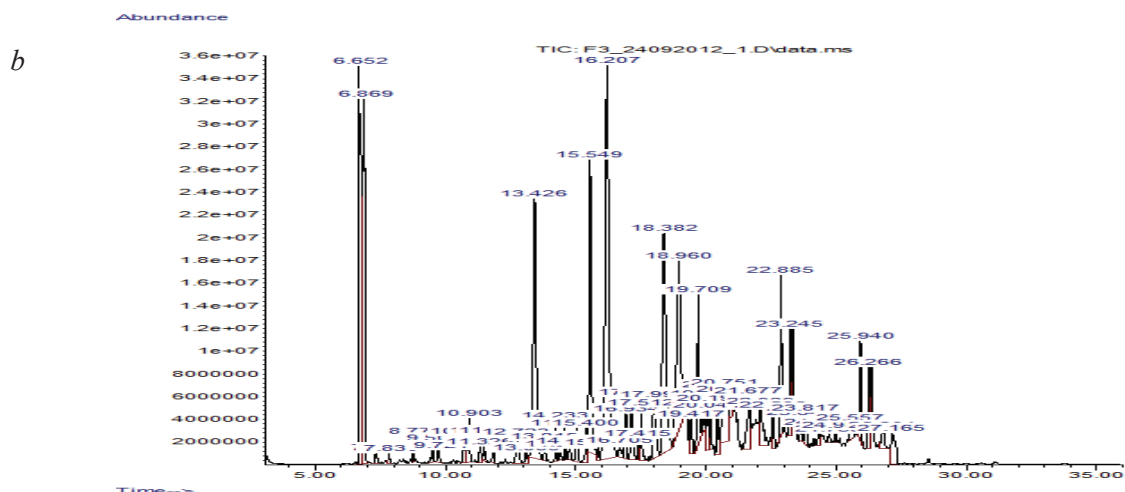


Рисунок 1 – Хроматограммы фракций каменноугольной смолы при взаимодействии нанокатализаторов (а -  $\beta$ -FeOOH; б -  $\text{Fe}(\text{OA})_3$ )

### Результаты и Обсуждения

Полученные результаты показывают, что при размере частиц нанокатализатора 200 нм его активность на единицу массы фракции первичной каменноугольной смолы заметно возрастает. Сравнивая поведение наноразмерного катализатора  $\text{Fe}(\text{OA})_3$  с известными катализаторами [7,8], можно отметить, что рассматриваемый наноразмерный катализатор при том же уровне конверсии CO, отличается большей селективностью в отношении образования жидких продуктов. На рисунке 2 и 3 представлены структура нанокатализатора и твердого остатка фракции первичной каменноугольной смолы после воздействия нанокатализатора в количестве 0,5%.

Методом ХМС анализа определяли продукты гидрогенизации и гидрогенолиза фракции ПКС в присутствии нанокатализаторов ( $\text{Fe}(\text{OA})_3$ ,  $\beta$ -FeOOH). Активность и селективность синтезированных нанокатализаторов оценивали по выходу продуктов гидрирования. Органические вещества, вступая во взаимодействие с реакционными центрами, дезактивируют их, т.е. при уменьшении количества катализатора выход продуктов гидрирования уменьшается, а выход продуктов деструкции увеличивается. Сравнивая результаты, полученные при гидрогенизации смолы в

присутствии нанокатализаторов  $\text{Fe}(\text{OA})_3$  и FeOOH в различных соотношениях в среде водорода, можно заключить, что степень конверсии смолы при использовании первого катализатора ниже, чем во втором, т.к. в процессе гидрогенизации в присутствии нанокатализатора FeOOH выход группового состава фракции ниже (78,71%), чем при использовании  $\text{Fe}(\text{OA})_3$  (92,42%). Проведенные исследования подтверждают эффективность применения нанокаталитической добавки  $\text{Fe}(\text{OA})_3$  в процессе гидрогенизации фракции каменноугольной смолы.

Вместе с тем известно, что устойчивость суспензии во многом определяется размером твердых частиц, входящих в ее состав: сильное уменьшение их размера заметно снижает склонность системы к расслоению [12]. Использование наноразмерных катализаторов позволяет существенно стабилизировать систему и практически полностью избежать внутридиффузионных ограничений. Результаты проведенных экспериментов (табл. 3) по гидрогенизационной переработке каменноугольной смолы показали, что расход катализатора 3; 5%  $\text{Fe}(\text{OA})_3$  позволяет добиться в процессе гидрогенизации увеличение выхода активного атомарного водорода, который препятствует реакциям конденсации и понижает стабильность ассоциатов.

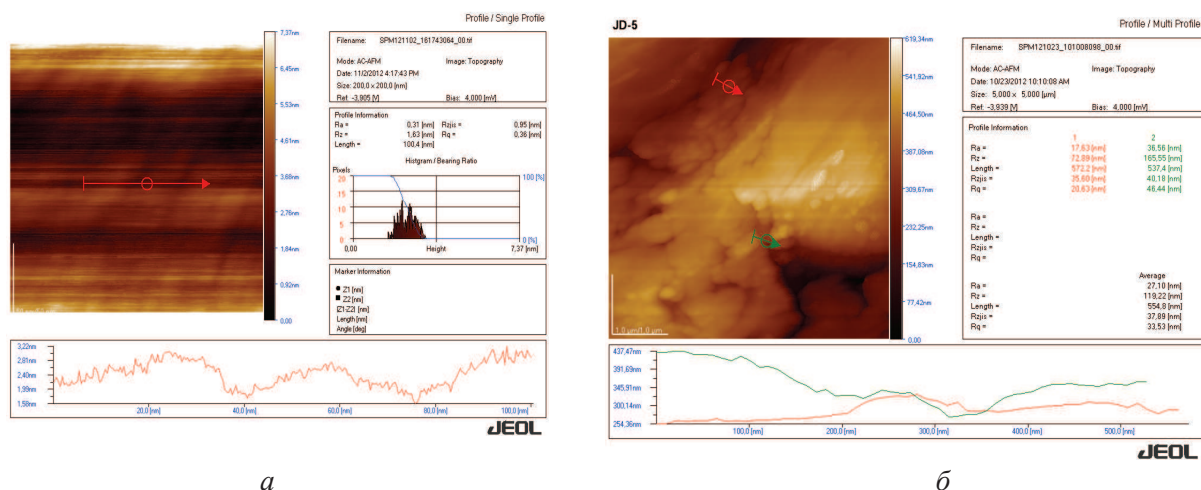


Рисунок 2 – Электронно-микроскопический снимок нанокатализатора FeOOH (а) и твердого остатка (б)

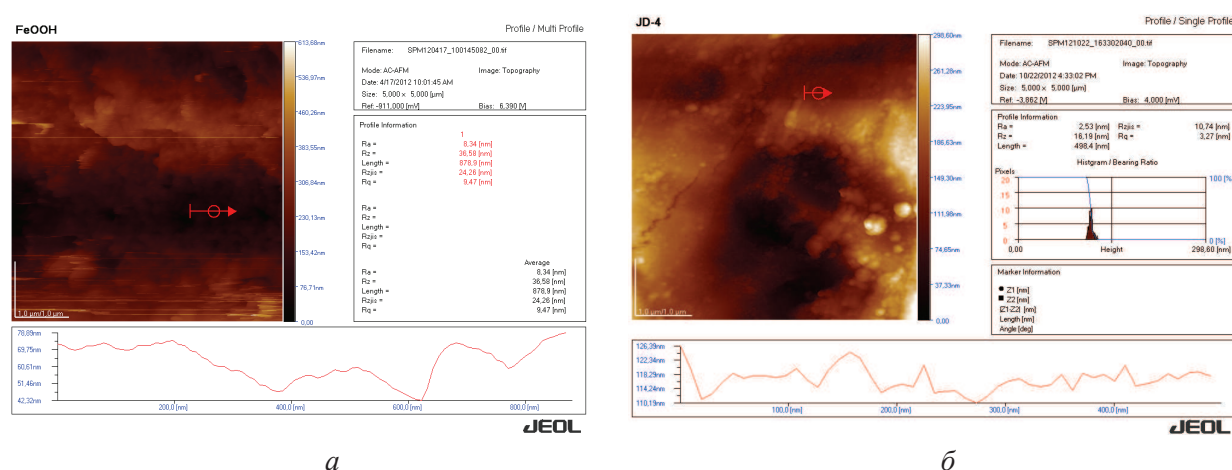


Рисунок 3 – Электронно-микроскопический снимок нанокатализатора Fe(OA)<sub>3</sub> (а) и твердого остатка (б)

Таблица 3 – Фракционный состав фракций каменноугольной смолы при взаимодействии нанокатализаторов FeOOH и Fe(OA)<sub>3</sub>

Групповой состав	Содержание катализатора, %			
	3 % FeOOH	5 % FeOOH	3 % Fe(OA) <sub>3</sub>	5 % Fe(OA) <sub>3</sub>
Фенол	7,07	4,091	7,336	7,723
4-метилфенол	6,179	2,777	13,622	14,65
2-этилфенол	1,026	0,950	1,824	1,758
2,4-диметилфенол	4,034	-	7,386	-
Нафталин	0,784	1,236	2,343	2,589
2-этил-5-метилфенол	-	1,5	2,065	2,482
1-метилнафталин	4,173	-	2,897	-
2-метилнафталин	0,730	1,249	3,343	2,637
Тридекан	0,830	-	-	1,691
Тетрадекан	9,498	-	2,248	1,729
Пентадекан	8,414	-	1,744	-
Гексадекан	6,864	-	0,959	-
2,3-дегидро-1,6-диметил-1Н-инден	-	-	1,054	0,581
2,3-дегидро-4,7-диметил-1Н-инден	-	-	1,414	3,114



Продолжение таблицы 3

2,6-диметилнафталин	4,814	-	0,469	-
1,4-диметилнафталин	13,93	-	1,780	1,357
2,3-диметилнафталин	2,645	-	0,662	2,122
1,6,7-триметилнафталин	6,855	-	0,198	-
Гептадекан	3,685	-	0,976	-
Ундекан	-	-	0,875	0,816
Додекан	-	-	0,596	0,914

На основании экспериментальных исследований гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы установлено, что в структуре смол и асфальтенов содержатся группы R-O-R, гидролиз которых, вероятно, будет происходить с образованием фенолов [13,14]. Содержание в продуктах реакции углеводородов и кислородсодержащих соединений, а также перераспределение групповых составляющих фракции первичной каменноугольной смолы при гидрогенизационных превращениях позволяет предположить, что деструкция асфальтенов протекает по алкильным заместителям, содержащим связи углерод-гетероатом [14]. В процессе каталитического распада фракций первичной каменноугольной смолы содержание фенолов по сравнению с исходной фракцией (3,83%), увеличивается с 7,07 до 7,72% в соответствии с добавляемым количеством нанокатализатора. С точки зрения механизма протекающей реакции, происходит гетеролитический распад молекулы исходного вещества непосредственно в присут-

ствии нанокатализатора по карбоний-ионному механизму с преимущественным образованием углеводородов с третичным атомом углевода (разветвленные структуры).

### Заключение

Таким образом, проведена оценка влияния каталитических добавок FeOOH и Fe(OA)<sub>3</sub> на процесс гидрогенизации каменноугольной смолы. По результатам проведенных экспериментов можно заключить, что наноразмерный катализатор Fe(OA)<sub>3</sub> является новой разработанной каталитической добавкой, способствующей более глубокой химической модификации и деструкции органической массы углеводородного сырья, приводящей к значительно более высокому выходу светлых продуктов. Вследствие этого поиск и применение нанокаталитических добавок в процессе переработки позволяет повысить эффективность известных в данной области технологий.

### Литература

- 1 Kautman M., Jamison W.C. Coal liquefaction in fluorocarbon medium // Fuel. – 2006. – № 1. – P. 148-150
- 2 Гудун К.А., Байкенов М.И., Тусипхан А., Ма Фэн Юнь. Каталитическая гидрогенизация модельных объектов в присутствии нанокатализатора  $\beta$ -FeOOH // Actualne problemy nowoczesnych nauk – 2012: Materiały VIII międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji.–Vol.44.Fizyka, Chemia a chemiczne technologie. – Przemysł: Nauka i studia, 2012 – P. 87-91.
- 3 Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. – Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение, 1990. – 160 с.
- 4 Гоголева Т.Я., Шустиков В.И. Химия и переработка каменноугольной смолы. – М.: Металлургия, 1992, 256 с.
- 5 Патент РК № 6900, Карасев Н.И., Кучин В.Н., Окрут И.И. 1995 Гидродинамический нагреватель
- 6 <http://www.akorda.kz>
- 7 Байкенов М.И., Амерханова Ш.К., Уали А.С. Способ извлечения фенолов из каменноугольной смолы путем экстракционной и кавитационной обработки. Заключение о выдаче инновационного патента на изобретение №022739. 08.09.2011г. МЮ РК.
- 8 Головин Г.С., Малолетнев А.С. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования // Под общ. Ред. В.М. Щадова. М: НТК «Трек», 2007. – 292 с.
- 9 Gudun K.A., Baikenov M.I., Ma Feng-yun. Hydrogenation of a model mixture of anthracene with benzothiophene // Solid Fuel Chemistry. – 2010. – Vol. 44, № 6. – P. 419-422.
- 10 Хаждиев С.Н., Лядов А.С., Крылова М.В., Крылова А.Ю. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе в присутствии наноразмерных катализаторов // Нефтехимия. –2011. –Т.51, №2. – С.84-95.
- 11 Jongnum Park Hwangjinanet. al Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals// Nature Publishing Group. – 2004. – №12. – P.891-895
- 12 DilnurTalifu, Fengyun Ma, Yuan Xue. The heat recovery equipment design of primary furnace/exhaust gas: coil heat exchanger//The Herald KSU. – 2011. – №4 (62). – P.64-68.

13 Любименко В.А., Петрухина Н.Н., Туманян Б.П., Колесников И.М. Термодинамические параметры реакций превращения некоторых компонентов тяжелых нефтей при паротепловом воздействии //Химия и технология топлив и масел. – 2012. - №4. – С.27-33.

14 Katritzky A.R., Nichols D.A., Siskm M. et al Reactions in high-temperature aqueous media //Chem Rev. – 2001. – Vol.101, №4. – P.837-892.

### References

- 1 Kautman M., Jamison W.C. Coal liquefaction in fluorocarbon medium. *Fuel*. 2006 . 1. P. 148-150
- 2 Gudun KA, Baikenov MI, Tusiphan A., Ma Feng Yun . Catalytic hydrogenation in the presence of model objects nanocatalysts  $\beta$ -FeOOH. Actualne problemy nowoczesnych nauk. 2012: Materiały VIII międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji. 44.Fizyka, Chemia a chemiczne technologie. Przemysł: Nauka i studia, 2012. P. 87-91.
- 3 Chistyakov A.N. Chemistry and technology of coal tar. [*Himija i tehnologija pererabotki kamennougol'nyh smol*].Chelyabinsk: Metallurgy. Chelyabinsk branch, 1990. 160 P.
- 4 Gogoleva T.I., Shustikov V.I. Chemistry and processing of coal tar. [*Himija i pererabotka kamennougol'noj smoly*]. Moscow: Metallurgy, 1992, 256 p.
- 5 RK patent no 6900, Karasev N.I., Kuchin V.N., Okrut I.I. 1995, Hydrodynamic heater.
- 6 <http://www.akorda.kz>
- 7 Baikenov M.I., Amerkhanova Sh.K., Yali A.S. Method of extraction of phenols from coal tar by extraction and cavitation treatment . Conclusion extradition innovative patent for invention number 022739. 08.09.2011. MJ RK .
- 8 Golovin, GS, AS Maloletnev Complex processing of coal and increase their effectiveness [*Kompleksnaja pererabotka uglej i povyshenie jeffektivnosti ih ispol'zovanija*] Edited by V.M. Shchadov. Moscow, 2007, 292 p.
- 9 Gudun K.A., Baikenov M.I., Ma Feng-yun. Hydrogenation of a model mixture of anthracene with benzothiophene. *Solid Fuel Chemistry*. 2010. 44, 6. P. 419-422.
- 10 Hazhdiev S.N., Liadov A.S., Krylov M.V., Krylov A. Fischer-Tropsch synthesis in a three-phase system in the presence of nanoscale catalysts [*Sintez Fishera-Tropsha v trehfaznoj sisteme v prisutstvii nanorazmernih katalizatorov*]. *Neftehimija – Petroleum chemistry*, 2011. 51, 2. P.84 -95.
- 11 Jongnum Park Hwangjinanet. al Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. Nature Publishing Group, 2004. 12. P.891 -895.
- 12 Dilnur Talifu, Fengyun Ma, Yuan Xue. The heat recovery equipment design of primary furnace / exhaust gas: coil heat exchanger. *The Herald KSU*. 2011. 4 (62). P.64- 68.
- Lyubimenko V.A., Petrukhina N.N., Tumanyan B.P., Kolesnikov I.M. Thermodynamic parameters of conversion reactions of some components of heavy oils with steam stimulation [*Termodinamicheskie parametry reakcij prevrashheniya nekotoryh komponentov tjazhelyh neftej pri paroteplovom vozdejstvii*]. *Himija i tehnologija topliv i masel – Chemistry and technology of fuels and oils*. 2012. 4. P.27-33.
- 13 Katritzky A.R., Nichols D.A., Siskm M. et al Reactions in high-temperature aqueous media. *Chem Rev*. 2001 . 101, 4 . P.837- 892.