

студенты 4 - курса специальности «Биотехнология»,  
кафедры химии и химические технологии<sup>2,3</sup>

Карагандинский технический университет (Караганда), Казахстан

### ПЕРЕРАБОТКА КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В ПРОДУКТЫ НЕФТЕХИМИИ И ТОПЛИВНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Аннотация.** В статье суммированы результаты исследований. Исследовано влияния кавитационно-волнового воздействия на каменноугольную смолу, приводящее к изменению реологических свойств (плотность, вязкость), как следствие увеличения выхода легкой и средней фракции, а также изучен процесс каталитической гидрогенизации угля в присутствии каталитической добавки и шахтного метана.

В настоящее время изучение продуктов топливного и химического назначения угля и нефти рассматривается как одно перспективных приоритетных направлений в нефтехимии и энергетике. [1-3] При термической переработке твердых горючих ископаемых (бурый уголь, торф, каменный уголь) помимо образования полукокса и кокса, образуются смолы, пирогенетическая вода и газы. Переработка каменноугольной смолы проводится с целью получения ароматических углеводородов до получения моторных топлив, получение фенолов, гомологов нафталина. Интерес к исследованию и комплексной переработке каменноугольной смолы, полученной из углей Шубаркольского разреза, представляет практический и теоретический характер. Республика Казахстан располагает уникальнейшим углеводородным сырьем, который экспортируется в страны дальнего и ближнего зарубежья. Территория Центрального Казахстана славится угольными бассейнами Карагандинского, Экибастузского, Шубаркольского месторождений и т. д. Основное отличие углей Шубаркольского разреза заключается в низкой зольности (3-5%), высокой концентрации водорода в органической массе угля, низкой степени метаморфизма, высоком выходе летучих продуктов, кроме того, следует отметить, что угли Шубаркольского разреза разрабатываются открытым способом.

*Проведенный литературный обзор [1-2] показал, что на практике отсутствуют волновые аппараты, которые позволили бы проводить переработку тяжелого углеводородного сырья не термическим методам.*

*Целью настоящей работы являлось изучение влияния кавитационно-волнового воздействия на каменноугольную смолу, приводящее к изменению реологических свойств (плотность, вязкость), и как следствие, увеличению выхода легкой и средней фракции.*

*Методом электронной сканирующей микроскопии изучен механизм формирования псевдогомогенного катализатора. Показано, что Fe- и Ni-содержащие катализаторы с размерами частиц 5 - 20 нм при ККО первичной КС будут иметь каталитическую активность в несколько раз выше, чем гетерогенные катализаторы на различных носителях.*

**Ключевые слова:** *уголь, гидрогенизация, торф, кавитация, нефтехимия, топлива, смола, фенол*

**Mizambekova A.**<sup>1</sup>

*Teacher of the Department of  
Chemistry and Chemical Technologies*<sup>1</sup>

**Izumka A.**<sup>2</sup>

**Kanafina D.**<sup>2</sup>

**Lopachuk M.**<sup>2</sup>

**Sagimbaeva Z.**<sup>3</sup>

*Students of 4 course specialty chemical technology of organic substances*<sup>2,3</sup>,

*Department of Chemistry and Chemical Technologies,*

*Karaganda technical university (Karaganda), Kazakhstan*

## **PROCESSING OF COAL TAR INTO PETROCHEMICALS AND FUEL PRODUCTS**

**Abstract.** *The article summarizes the results of the research. The influence of cavitation-wave action on coal tar, which leads to a change in the rheological properties (density, viscosity), as a result of an increase in the yield of light and medium fractions, is investigated, and the process of catalytic hydrogenation of coal in the presence of a catalytic additive and mine methane is studied.*

*Currently, the study of fuel and chemical products of coal and oil is considered as one of the promising priority areas in petrochemistry and energy. [1-3] During the thermal processing of solid fuels (brown coal, peat, coal), in addition to the formation of semi-coke and coke, resins, pyrogenetic water and gases are formed. Processing of coal tar is carried out in order to obtain aromatic hydrocarbons before obtaining motor fuels, obtaining phenols, homologs of naphthalene. The interest in the study and complex processing of coal tar obtained from the coals of the Shubarkol section*

*is of a practical and theoretical nature. The Republic of Kazakhstan has a unique hydrocarbon raw material, which is exported to the countries of the far and near abroad. The territory of Central Kazakhstan is famous for the coal basins of the Karaganda, Ekibastuz, Shubarkol deposits, etc. The main difference between the coals of the Shubarkolsky section is a low ash content (3-5%), a high concentration of hydrogen in the organic mass of coal, a low degree of metamorphism, a high yield of volatile products, in addition, it should be noted that the coals of the Shubarkol section are developed by an open method.*

*The literature review [1-2] showed that in practice there are no wave apparatuses that would allow processing of heavy hydrocarbon raw materials using non-thermal methods.*

*The purpose of this work was to study the effect of cavitation-wave action on coal tar, which leads to a change in the rheological properties (density, viscosity), and as a result, an increase in the yield of light and medium fractions.*

*The mechanism of formation of a pseudo-homogeneous catalyst was studied by electron scanning microscopy. It is shown that Fe- and Ni-containing catalysts with particle sizes of 5-20 nm at the primary CCR will have a catalytic activity several times higher than heterogeneous catalysts on different carriers.*

**Keywords:** *coal, hydrogenation, peat, cavitation, petrochemicals, fuels, resin, phenol*

В качестве исходного сырья была использована каменноугольная смола, полученная в процессе полукоксования Шубаркольского угля (каменноугольная смола была представлена Карагандинским заводом АО «Спецкокс»). Установлено положительное влияние роторно-пульсационного кавитатора (РПК) на уменьшение вязкости и плотности каменноугольной смолы. Высокая эффективность РПК достигается путем комплексного воздействия полиградиентных полей на обрабатываемые среды. Диспергирование твердых тел и жидкостей осуществляется за счет как напряжений сдвига и растяжения (куттерования и раздавливания), так и упругих колебаний звукового и ультразвукового спектра частот, а также кавитационно-кумулятивных и гидроударных воздействий. Кроме того, наряду с кумулятивным и воздействием высокоскоростных (до 300-1200 м/с) микроструек в зонах схлопывания кавитационных пузырьков, происходит повышение давления до 0,2-5 ГПа и температуры до 1000<sup>0</sup>С, возникает люминисцентное свечение и ионизация среды. При этом, кроме интенсивного дробления частиц и смешения повышается их физическая и химическая активность, рН и электропроводимость смеси. Анализ компонентного группового и фракционного состава каменноугольной смолы проводился на хроматографе

«CHROM-5» с капиллярной колонкой с использованием индивидуального третерпенового углеводорода. Длина колонки 100 метров. газоноситель-аргон, в качестве вспомогательного газа-носителя использовался водород. Ввод пробы проводился микрошприцом «Газохром-101» вместимостью 1мкл. С отбором 0,5мкл для анализа при температуре 30,55,80 и 100<sup>0</sup>С. Индексы удерживания и времени мертвого объема вычислялись на ПК IBM-486S по специально составленной программе. Для расчета количественного содержания компонентов использовались хроматограммы при 30-53<sup>0</sup>С и при 100<sup>0</sup>С после октана до конца кипения фракции. Лабораторный РПК представлен Киевским политехническим институтом, он состоит из промежуточной емкости с патрубками для подачи воды и выхода готового продукта и циркуляционного контура с центробежным насосом и рабочим участком. Воздействия на исследуемый объект проводили с помощью роторно-пульсационного кавитатора, состоящего из электрического привода и диспергирующих элементов, в виде проточных статических аппаратов с профилированным каналом для прохода смолы. Время воздействия составляло 1, 3, 5, 10 минут, по истечении которого измерялась плотность и кинематическая вязкость каменноугольной смолы. Измерения вязкости проводили с помощью капиллярного вискозиметра марки ВПЖ-2. ЭПР - спектры образцов получали на спектрометре РЭ 1306, снабженный температурной приставкой и аналого-цифровым интерфейсом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе данной работы было изучено влияние времени кавитационно-волнового воздействия на изменение вязкости и плотности смолы при различных температурах (рис. 1 а, б) и в таблице 1(а-е).

На основании полученных данных установлено, что с увеличением температуры при всех интервалах волнового воздействия наблюдается уменьшение вязкости и плотности смолы. Данный факт объясняется деструкцией высокомолекулярных соединений, полициклических углеводородов и фенолов.

Кавитационно-волновое воздействие на смолу Шубаркольского разреза в течение 5 мин. со скоростью вращения «3» при температуре 40<sup>0</sup>С вызывает наиболее существенные изменения ее реологических свойств, причем данные значения вязкости и плотности являются минимальными из всей серии опытов, что говорит о максимальной деструкции смолы. Следовательно, данное время, температура и скорость кавитационно-волнового воздействия на смолу Шубаркольского разреза являются оптимальными для проведения деструкции смолы. Выявлено, что кинематическая вязкость обработанного образца, которая

падает после кавитационно-волнового воздействия, по истечении 5 часов снова повышается и значительно превышает значение исходной вязкости (рисунок 2).

По-видимому, для успешного использования РПК следует после проведения кавитационного воздействия непрерывно подавать полученный продукт на ректификационную колонну или в реактор для каталитической гидрогенизации.

Согласно современным представлениям деструкция рассматривается как непрерывный процесс превращения вновь образующихся продуктов, отдельные стадии которого тесно взаимосвязаны и не могут рассматриваться изолированно. Этот процесс состоит из параллельных конкурирующих реакций деструкции и синтеза, в основе которых лежит свободно - радикальный механизм. Для изучения процесса деструкции смолы сравнительно широко применяется метод ЭПР - спектроскопии, который регистрирует неискаженные ЭПР - спектры поглощения, и позволяет получить ценную информацию о структурных превращениях, происходящих в результате деструкции. Согласно этому были проведены ЭПР - спектральные исследования исходной и деструктированных (время кавитационно-волнового воздействия составляло 5 минут) образцов каменноугольной смолы при нормальных условиях, результаты которых приведены на рисунке 2.

По результатам ЭПР - спектральных исследований видно, что после кавитационно-волнового воздействия количество свободных радикалов возросла по сравнению с исходным образцом, что подтверждает предположение о разрушении структур комплексов органических соединений, входящих в состав каменноугольной смолы. В связи с этим, мы полагаем, что аналогичное превращение будет претерпевать при кавитационно-волновом воздействии органической масса угля и тяжелой нефти.

Таким образом, установлено, что в результате деструкции органического комплекса исследуемого объекта под кавитационно-волновым воздействием наблюдается изменение реологических характеристик, и при этом основные факторы, влияющие на зависимость последних, являются температура и время кавитационно-волнового воздействия, что свидетельствует о разрушении органического массы каменноугольной смолы.

Таблица 1(а)

**Идентификация компонентного состава исходной каменноугольной смолы  
(Тип расчета внутренняя нормализация, бензин/нефть)**

№	Компонент	Концентрация, %
1	C12 216	1,5629
2	C13 225	4,7196
3	C14 254	5,9934
4	C15 270	5,7453

5	C16 287,5	5,4415
6	C17 303	6,4094
7	C18 317	5,7108
8	C19 331	4,8405
9	C20 345	4,6198
10	C21 360	4,5253
11	C22 370	4,1921
12	C23 380	3,6952
13	C24 391	2,8873
14	C25 403	2,5273
15	C26 414	2,3158
16	C27 426	1,9379
17	C28 438	1,9398
18	C29 448	1,8088
19	C30 453	1,7926
20	C31 460	1,4160
21	C32 470	1,1644
22	C33 480	1,1923
23	C34 490	1,3129
24	C35 500	1,2142
25	C36 510	1,5925
26	C37 520	2,3658
27	C38 530	3,2062
28	C40 550	3,7761
29	C41 560	4,1864
30	C42 570	3,7403
31	C43 580	2,1675

## Список использованных литератур

1. Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. Алматы.:Гылым.2001.338с.
2. Колпаков Л.Г.,Рахматуллин Ш.И. Кавитация в центробежных насосах при перекачке нефтей и нефтепродуктов. М.: Недра,1980.143с.
3. Ивченко В.М.,Немчин А.Ф. Применение суперкавитирующих насосов для обработки полуфабрикатов // Прикладная гидромеханика и гидрофизика. 1975.Вып.1.С.39-50.
4. Байкенов М.И.,Ордабаева А.Т.,Хрупов В.А. //Нефтехимия. 1995. Т.2.№35.С.152-158.
5. Амерханова Ш.К.,Байкенов М.И.,Никольский С.Н.,Уали А.С.// Материалы конференции Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых (ХПГИ-2006), ХИМИЗДАТ СП 2006.С.215.
6. Байкенов М.И., Мусина Г.Н.,Жубанов К.А. и др.// Материалы конференции Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых (ХПГИ-2006), ХИМИЗДАТ СП 2006.С.218.