

One of the most important contemporary issues - the development of new ways of processing and use of natural and anthropogenic sulfur was considered. The results of studies on the impact of the ratio of initial components and process conditions on the degree of polysulphide and yield of calcium polysulfide were given.

УДК 541.128+668.73

КАТАЛИТИЧЕСКО-КАВИТАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

К.А. Жубанов, Ма Фэн Юнь, М.И. Байкенов, Г.Г.Байкенова

Синдзянский университет КНР, КарГУ им. Е.А.Букетова

В статье рассмотрено влияние кавитационно-каталитического воздействия на первичную каменноугольную смолу в присутствии псевдогомогенных катализаторов.

При термической обработке углей в интервале температур 400-600⁰С выделяются первичные смолы /1/. Выход первичной смолы из углей Шубаркольского разреза составляет 9-12% на сухую массу исходного вещества.

В отличие от первичных смол высокотемпературная каменноугольная смола обладает более высокой плотностью $> 1160 \text{ кг/м}^3$ и представляет собой смесь многоядерных ароматических соединений в первичных смолах заметно большое содержание фракции выкипающих до 170⁰С и фенолов (15-20%) /1/. Однако в отличие от переработки смол высокотемпературного коксования, промышленные технологии переработки первичных смол с получением товарной продукции в настоящее время в СНГ отсутствует.

Для переработки высокотемпературных смол используются традиционные методы обезвоживание, фракционирование и обесфеноливание.

В настоящее время возрос интерес к нетрадиционным методам переработки тяжелого и твердого углеводородного сырья (уголь, высоковязкая нефть, нефтяные остатки и каменноугольная смола).

Использованием механохимии /2,3/ исследования влияния динамических нагрузок и ударных волн носит комплексный характер и сопровождается разогревом вещества, возрастанием давления и тем самым увеличивается энтропия.

Целью данной работы является исследование каталитического влияния в процессе кавитационной обработки солей металлов на изменение индивидуального состава первичной смолы.

Материалы и методы

В качестве каталитической добавки использовали х/ч кристаллогидрат сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) и кристаллогидрат сульфат никеля ($\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$), в виде водных растворов с концентрацией 1% сульфата железа и 2% сульфата никеля. Растворы соли сульфата железа и никеля добавляли 3об/% на исходную массу первичной смолы. Для получения псевдогомогенных катализаторов (ПГК) использовали один из методов предложенный в работе /4/. Согласно /4/ возможно, что при кавитационной обработке смеси состоящей из водных растворов солей железа или никеля и первичной смолы создаются условия, обеспечивающие образование каталитическо - активной формы ПГК. Продолжительность кавитационной обработки первичной смолы осуществляли в течение 0-5 минут. Индивидуальный химический состав первичной каменноугольной смолы представлен в таблице 1.

Условия проведения опытов по исследованию влияния каталитическо-кавитационной обработки первичной каменноугольной смолы приведен в таблице 2, где указаны номер эксперимента, температура, время обработки, количество добавляемой воды и раствора

катализатора в первичную каменноугольную смолу.

Таблица 1 – Индивидуальный химический состав первичной каменноугольной смолы

Время выдержки на хроматограмме	Соединение	Относительное содержание соединения в первичной каменноугольной смоле, масс. %
3,92	1,3-диметилциклогексан	4,3
5,04	Этилбензол	6,95
8,35	Октагидро1Н-инден	3,62
9,17	1,2,3-триметилбензол	20,62
16,60	Изохинолин	7,84
20,19	1,2-метилнафталин	17,03
25,99	4-метилдифенил	13,29
26,88	Изопропил нафталин	6,28
28,76	флуорен	6,33
33,95	Смесь фенантрена и антрацена	3,74
итого		100

Примечание: в таблице 1 не показаны соединения содержание, которых на хроматограмме ниже 1%.

Таблица 2 – Условия проведения экспериментов каталитическо-кавитационной обработки ПКС (количество ПКС 0,5 л. с плотностью при 20⁰С – 1042 кг/м³)

№ эксп.	T, °С	Продолжительность обработки τ, мин.	Кол-во добавки воды к КС, %	Кол-во кат. добавки к ПКС, 1% (FeSO ₄ , NiSO ₄)	Кол-во кат. добавки к ПКС, 2% (FeSO ₄ , NiSO ₄)
1	60	7	-	-	-
2	70	5	-	-	-
3	60	3	10	-	-
4	60	7	10	-	-
5	70	3	10	-	-
6	70	0	10	3	-
7	70	1	10	3	-
8	70	2	10	3	-
9	70	3	10	3	-
10	70	4	10	3	-
11	70	5	10	3	-
12	60	7	10	-	3
13	70	0	10	-	3
14	70	1	10	-	3
15	70	2	10	-	3
16	70	3	10	-	3
17	70	4	10	-	3
18	70	5	10	-	3

В общем случае явление кавитации связывают с появлением в жидкости при определенных условиях многочисленных кавитационных пузырьков, которые пульсируют, осциллируют, растут, уменьшаются, схлопываются и при этом перемешиваются с потоком жидкости /5/.

Из литературных источников /5/ известно, что при схлопывании пузырька в результате несферического сжатия возникают кумулятивные струйки и в местах исчезновения пузырька

температура достигает 10^4K , а давление 200-400 мПа.

Результаты и обсуждение

Результаты влияния гидравлических ударов возникающих в зоне кавитации при зарождении и схлопывания пузырьков первичной каменноугольной смолы без добавки воды, с добавками воды и растворов катализаторов приведены в таблице 3 и 4

Результаты, приведенные в таблице 3 показывают, что с повышением температуры с 60 до 70°C без добавки воды в первичную каменноугольную смолу (ПКС) увеличивается суммарная концентрация нафтеновых и ароматических углеводородов с 35,5 до 72,09% и наблюдается резкое снижение полиароматических соединений с 54,5% в исходной ПКС до 17,92% в гидрогенизате.

Представленные результаты в таблице 3 показали, что полициклические углеводороды уменьшаются с 54,5 до 17,9 %. Снижение концентрации нафтеновых и моноароматических углеводородов может быть следствием диссоциации воды и развитием реакции их вторичной окислительной деструкции с выделением газообразных продуктов. Добавление воды в количестве 10% к КС и увеличение времени кавитационной обработки с 3 до 7 минут увеличивает концентрацию полициклических углеводородов и приводит к значительному уменьшению суммарной концентрации циклоалканов и однокольчатых ароматических углеводородов 72,1 до 52,9% и увеличение концентрации полиароматических веществ с 17,9 до 48,9% соответственно.

Как видно из таблицы 4 с увеличением времени кавитационной обработки первичной смолы от 1 до 5 минут концентрация нафталина и метилнафталина незначительно возрастает. Зависимость выхода этилнафталина и 2,6-диметилнафталина от продолжительности каталитическо-кавитационной обработки носит экстремальный характер достигая максимального значения при времени обработки 4 минуты 2,5% для этилнафталина и 3 минуты 7,2% для 2,6-диметилнафталина.

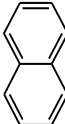
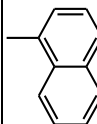
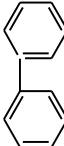
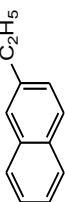
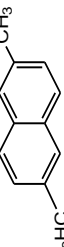
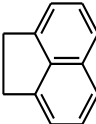
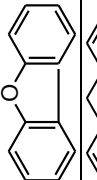
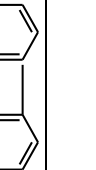
Влияние времени обработки в интервале от 1 до 5 минут на изменение концентрации полициклических углеводородов типа дифенил, аценафтен, дибензофуран и флуорен показывает, что их концентрация существенно не изменяется. Суммарный выход концентрации нафталина и его производных от времени обработки возрастает с 49,1 до 50,5%. Наличие в полученных гидрогенизатах после кавитационной обработки первичной смолы высокие концентрации нафталина и его производных в таблице 4, позволяет по-видимому, увидеть конкуренцию между процессами крекинга и поликонденсации исходных веществ входящих в состав смолы за счет влияния катализаторов сульфата железа и сульфата никеля. Водные растворы соли сульфата никеля способствуют гидрогенизационному разложению и обладают высококислотными свойствами. Сопоставление данных таблиц 3, 4 позволил установить сходство влияния двух катализаторов, но и существенное различие в поведении катализаторов в процессе обработки первичной смолы с помощью волновой кавитации. Сходство заключается в том, что катализаторы подтвердили ступенчатость деструкции в смеси антрацена и фенантрена и других полициклических углеводородов. Как и следовало ожидать, основные различия между поведением псевдогомогенных катализаторов в процессе кавитационной обработки первичной смолы связаны с образованием сульфидов железа и никеля.

Как известно, в процессе гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья имеет важное значение природа катализатора. По-видимому, при кавитационной обработке первичной смолы водные растворы солей металлов железа и никеля закипают, при этом начинается интенсивное испарение воды из раствора и начинается кристаллизация соли по мере удаления воды образуются глобулы. В процессе кавитации в присутствии ПГК глобулы солей металлов восстанавливаются и сульфидируются с образованием сульфидов металлов железа и никеля. В процессе кавитационной обработки первичной смолы образовавшиеся сульфиды железа и никеля имеют форму близкую к сферической, и тем самым обеспечивают высокую концентрации активных центров. Активность и селективность действия ПГК показана в таблице 3, 4.

Таблица 3- Химический состав и концентрация соединений(масс.%) в исходной КС и в гидрогенизатах смолы полученных после кавитационной обработки в присутствии катализатора $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$

№	Название соединения	Структурная формула	Относительное содержание веществ в КС до и после кавитации, % к сумме идентифицированных					
			Исход. КС	Гидроген. 1 эксл. из табл.2	Гидроген. 2 эксл. из табл.2	Гидроген. 3 эксл. из табл.2	Гидроген. 4 эксл. из табл.2	Гидроген. 5 эксл. из табл.2
1	1,3-диметилциклогексан		4,3	10,65	8,89	5,07	5,81	5,29
2	этилбензол		6,95	14,92	12,56	8,16	9,27	8,60
3	Октагидро-1Н-инден		3,62	5,50	4,87	4,34	4,37	4,48
4	1,2,3-триметилбензол		20,62	41,02	36,82	33,45	34,48	34,54
5	изохинолин		7,84	7,35	6,65	7,22	6,97	7,01
6	1,2-диметилнафталин		17,03	10,29	9,97	16,41	15,59	15,78
7	4-метилдифенил		13,29	10,28	9,93	12,92	11,70	12,48
8	изопропилнафталин		6,28	-	4,99	6,11	5,67	5,82
9	флуорен		6,33	-	5,31	6,32	6,13	6,0
10	Смесь антрацена и фенантрена		3,74	-	-	-	-	-

Таблица 4. Химический состав и выход соединений (масс.%) в гидрогенизатах смолы в присутствии катализатора $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ и различном времени кавитационной обработки при температуре 70°C

№	Название соединения	Структурная формула	Относительное содержание веществ в КС до и после кавитации, % к сумме идентифицированных					
			Гидроген. из 13 эксл. из табл.2	Гидроген. из 14 эксл. из табл.2	Гидроген. из 15 эксл. из табл.2	Гидроген. из 16 эксл. из табл.2	Гидроген. из 17 эксл. из табл.2	Гидроген. из 18 эксл. из табл.2
1	нафталин		15,41	10,46	9,65	9,83	10,01	15,25
2	1-метилнафталин		31,83	32,39	31,6	34,38	31,22	32,08
3	дифенил		3,9	3,44	3,70	3,16	4,62	-
4	2-этилнафталин		1,34	1,42	1,47	-	2,46	1,47
5	2,6-диметилнафталин		6,1	4,85	4,61	7,23	5,93	3,72
6	аценафтен		25,6	30,08	30,9	29,09	29,27	31,38
7	дибензофуран		7,14	8,82	8,07	7,56	8,28	7,45
8	флуорен		8,68	8,54	10,00	8,75	8,21	8,65

Таким образом, приведенные данные каталитическо-кавитационной обработки первичной смолы в присутствии ПГК позволяют заключить, что при обработке смолы происходит изменение направления реакции деструкции и гидрирования смолы, связанные с разрушением ароматических структур и образованием гидроароматических углеводородов и выделением активных радикалов атомом водорода, которые повышают реакционную способность первичной смолы. Возможно, что волновая кавитационная обработка первичной смолы в присутствии ПГК это – непрерывный ряд последовательно протекающих и связанных собой реакции термоллиза и гидрирования ненасыщенных и насыщенных соединений, где полициклические углеводороды ступенчато гидрируются, а затем идет деструкция кольца, разрыв гидрированных соединений, что приводит к различным перегруппировкам и образованию активных радикалов и водорода.

Литература

- 1 Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. - Челябинск.: Металлургия, 1990. – 10 с.
- 2 Гоголева Т.Я., Шустиков В.И. Химия и переработка каменноугольной смолы. - М.: Металлургия, 1992. – 256 с.
- 3 Мусина Г.Н., Байкенов М.И., Хрупов В.А., Байкенова Г.Г. Механохимическая активация органической массы каменноугольной смолы и каталитическая гидрогенизация угля // Вестник Российского университета дружбы народов. - 2007. - № 3 - С. 79-84.
4. Зекель Л.А., Малолетнев А.С., Озеренко А.А., Шпирт М.Я. Основы синтеза и применения псевдогомогенных катализаторов для гидрогенизации углей и нефтяного сырья// Химия твердого топлива, 2007, №1, с. 35-42
5. Нестеренко А.И., Берлиозов Ю.С. // Химия и технология топлив и масел, 2008, №4, с. 41-43.

АЛҒАШҚЫ ТАС КӨМІРЛІ ШАЙЫРДЫҢ КАТАЛИТИКА-КАВИТАЦИЯЛЫҚ ӨНДЕУІ

К.А. Жұбанов, Ма Фэн Юнь, М.И. Байкенов, Г.Г. Байкенова

Е.А. Бөкетов атындағы ҚарМУ, ҚХР Синьзян университеті

Мақалада гомоген катализаторлары қатысуымен алғашқы тас көмірлі шайырға каталитика-кавитациялық әсердің ықпалы қарап шыққан.

KATALYTIC-CAVITATIONAL PROCESSING OF PRIMARY COAL PITCH

K.A.Zhubanov, Ma Fan Jun, M.I.Bajkenov, G.G.Bajkenova

Xinjiang university of China, E.A.Buketov KarSU

In article influence of kavitatsionno-catalytic influence on primary coal pitch in the presence of pseudo-homogeneous catalysts is considered.