

УДК: 662.749.351

С.А. Семенова, О.М. Гаврилюк, Ю.Ф. Патраков

АНАЛИЗ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ГРУППОВЫХ ФРАКЦИЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ

К перспективным и приоритетным направлениям нефте- и углехимии относится производство на основе природного органического сырья продуктов топливного и химического назначения. Так, каменноугольную смолу (КУС) – побочный продукт коксохимического производства, можно считать альтернативным источником получения таких ценных товарных продуктов как красители, лаки, удобрения, взрывчатые и фармацевтические вещества, пластические массы, пропитывающие и связывающие пеки, углеродные электродные и графитовые изделия и т.д. [1-3].

Высокотемпературная КУС представляет собой черную, вязкую, маслянистую жидкость со своеобразным запахом, обусловленным присутствием в ее составе фенолов и нафталина. Состав КУС колеблется в довольно широких пределах и зависит от марочного состава угля и технологического режима коксовых печей. Общее число выделенных и достоверно идентифицированных соединений кислого, основного и нейтрального характера составляет более 300. При этом большинство соединений содержится в смоле в количествах менее 1 % [1].

Главными компонентами каменноугольной смолы являются ароматические, гетероциклические, а также серу-, кислород- и азотсодержащие углеводороды. В незначительных количествах содержатся парафиновые, циклоалкановые и алкилароматические соединения. Наибольшую ценность КУС представляют индивидуальные фенолы, крезолы, нафталин, антрацен, пиридиновые основания, а также каменноугольный пек – остаток после дистилляции масляных фракций [2].

Многокомпонентность состава КУС, образование азеотропных смесей и комплексов превращает ее в своеобразную непрерывную систему, что обеспечивает трудность концентрирования индивидуальных компонентов в отдельных фракциях. Сосредоточить отдельные компоненты в узкие фракции удастся, если ректификации подвергать сырье, освобожденное от фенолов, оснований и тяжелого пекового остатка, что представляет определенные технологические трудности [3].

Помимо ректификационных методов [4], для фракционирования пользуются общепринятыми в органической химии методами последовательного разделения многокомпонентных смесей на группы соединений по наиболее общим и характерным признакам (молекулярная масса, химическое строение и свойства, гетероатомный состав и т.д.) [5]. Достоинством данного метода является, в том числе, возможность работы с маленькими навес-

ками смолы, что невозможно при ее перегонке. Изучая состав групповых фракций КУС, можно получить представление о строении основных структурных единиц исходного топлива, а также о перспективах получения на основе смолы термического разложения угля ценных химических продуктов.

Цель данной работы – характеристика компонентного состава КУС с использованием методов группового химического анализа, ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

В качестве объекта исследования использовали высокотемпературную каменноугольную смолу ОАО «АлтайКокс» (г. Заринск). Качественные характеристики КУС приведены в табл. 1.

Общую кислотность определяли ионным обменом с гидроксидом натрия; содержание карбонильных групп – с помощью реакции оксимирования с гидроксиламином солянокислым; количество карбоксильных групп – с ацетатом кальция [6].

Элементный анализ выполняли на анализаторе CHNSO Flash-2000.

ИК-спектральный анализ проводили с использованием спектрофотометра Инфралом-ФТ-801 с Фурье-преобразованием с приставкой диффузного отражения (PEDR) в области волновых чисел 400-4000 см^{-1} . Для измерений исследуемые образцы смешивались в мельнице с порошком бромид калия при отношении масс образцов: бромид калия – 1:10. Количественная оценка интенсивности полос поглощения осуществлялась методом базовых линий и относительных оптических плотностей.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе 19091S-433 фирмы «Agilent» в области 15-500 а.е.м.; капиллярная колонка HP-5MS (5%-дифенил-95%-диметилсилоксан) 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм; газ носитель – гелий. Режим повышения температуры колонки: 2 мин при 50°C, от 50 до 300°C со скоростью 10 град·мин⁻¹, 30 мин при 300°C. Температура испарителя 250°C, источника ионов – 175°C. Скорость сканирования 1,2 скан·с⁻¹ в области 30-650 а.е.м. Количество идентифицированных соединений с вероятностью идентификации выше 80 % составляет свыше 90 %.

Перед анализом от КУС отделяли надсмольную воду и так называемый «свободный углерод» – углеродсодержащие включения угольной пыли, сажи и других твердых взвешенных частиц, не растворимых в бензоле [4].

Групповой анализ КУС включал разделение КУС на органические (пиридиновые, хинолиновые) основания, фенолы, асфальтены (высокомолекулярные высококипящие полициклические гетероатомные соединения), нейтральные углеводороды и смолы [5]. Основания выделяли из бензольного раствора смолы 10 %-м раствором H_2SO_4 ; суммарную фенольно-кислотную фракцию – 5 %-м раствором $NaOH$; асфальтены – осаждением растворимых в бензоле продуктов в гексане. Для разделения смеси углеводородов, растворимых в гексане, использовали хроматографический адсорбционный метод разделения сложных жидких смесей на пористых адсорбентах (силикагеле), используя неполярный десорбент гексан (диэлектрическая постоянная $\epsilon = 1,88$) и более полярный десорбент ацетон ($\epsilon = 21,5$).

Согласно результатам группового химического анализа (табл. 2), основными фракциями КУС являются масла (63,6 %) и асфальтены (11,7 %). Суммарная доля остальных групповых фракций менее значительна – 24,7 %.

По данным элементного анализа (табл. 3), КУС является обуглероженным продуктом с содержанием углерода 90,9 %. Вторым по значимости является водород – 5,2 %. Содержание азота, кислорода и серы весьма незначительно и составляет в сумме 4,2 %. Идентифицируемые кислородсодержащие группы представлены небольшими количествами (0,2 %) фенольных и карбонильных групп. Остальная часть кислорода, по-видимому, состоит из «неактивных» гетероциклических форм (например, фуранов).

Таблица 1. Характеристика каменноугольной смолы Заринского ОАО «АлтайКокс»

№ п/п	Наименование показателя	Значение
1	Агрегатное состояние	Вязкая жидкость темно-коричневого цвета без видимых взвешенных частиц
2	Плотность при 20 °С, кг/м ³	1,18
3	Массовая доля влаги, %	1,0
4	Зольность, %	0,1
5	Количество веществ, нерастворимых в толуоле, %	8,7
6	Количество веществ, нерастворимых в хинолине, %	1,0

Таблица 2. Групповой состав КУС

№ п/п	Наименование показателя	Выход от смолы, % масс.	Доля в продуктах, % отн.
1	«Свободный углерод», %	7,79	8,12
2	Органические основания, %	5,03	5,24
3	Фенолы и карбоновые кислоты	1,22	1,27
4	Асфальтены, %	11,22	11,69
5	Масла (углеводородная фракция), %	66,27	63,61
6	Силикагелевые смолы (нейтральные кислородсодержащие соединения), %	7,40	7,11

Таблица 3. Химический состав КУС и ее групповых фракций

№ п/п	Продукт	Элементный состав, % на daf					Н/С	Функциональный состав, мг-экв/г		
		С	Н	S	N	O		COOH	ОН	СО
1	Каменноугольная смола	90,9	5,2	0,5	2,2	1,5	0,68	0,01	0,16	0,19
2	Свободный углерод	90,1	3,1	0,8	2,6	3,4	0,41	0,11	0,66	0,54
3	Органические основания	80,4	6,6	0,3	4,9	7,8	0,98	-*	-	-
4	Фенолы и карбоновые кислоты	76,8	8,8	1,2	1,3	11,9	1,37	-	-	-
5	Асфальтены	86,4	4,7	0,6	2,6	5,7	0,65	0,01	0,39	0,19
6	Масла	92,1	5,5	0,4	1,1	0,9	0,72	0,01	0,19	0,06
7	Смолы	80,4	5,9	0,6	3,3	9,8	0,88	0,13	3,89	1,84

* Содержание кислородных групп не определяли из-за малого выхода фракции.

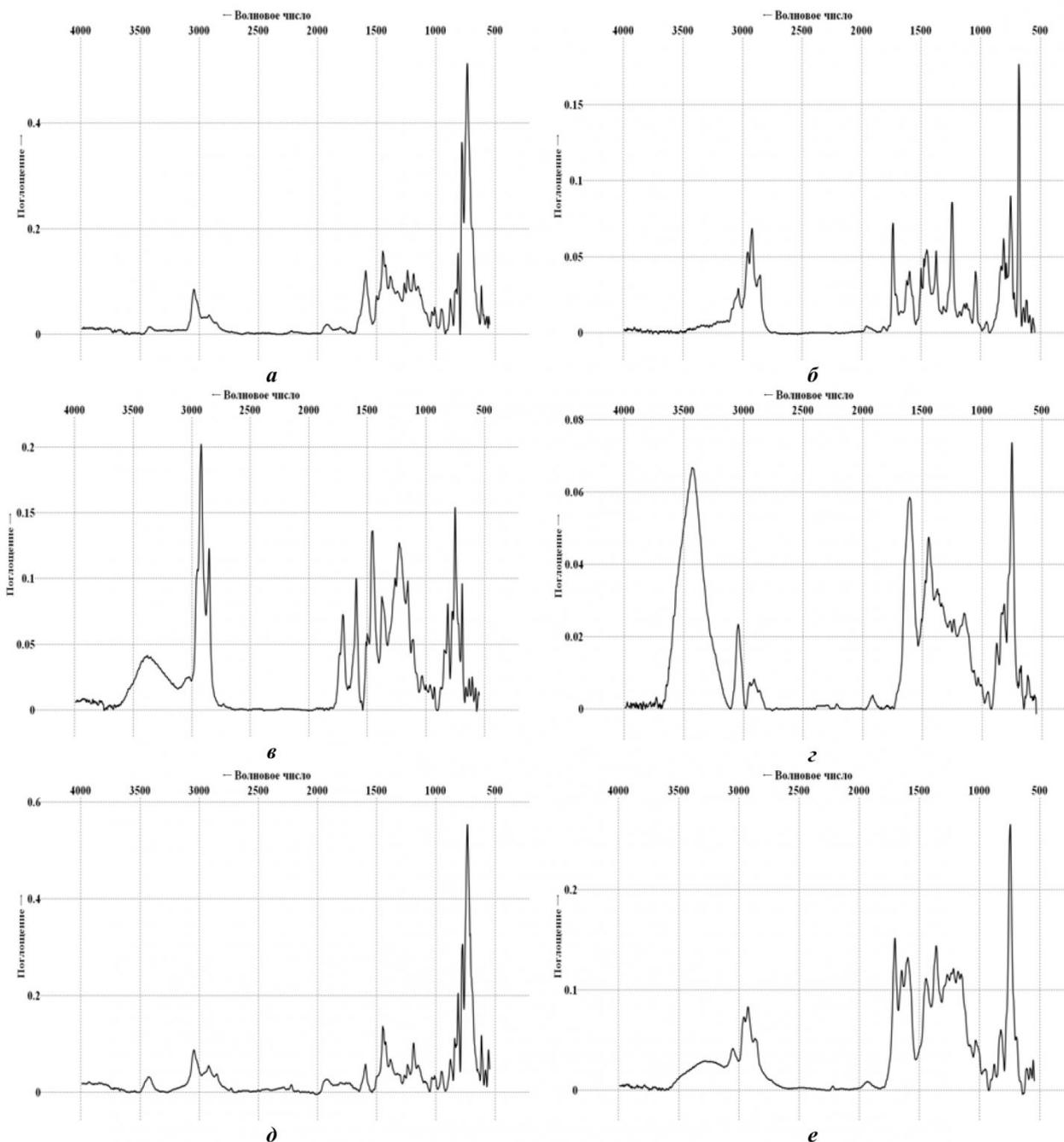


Рис. 1. ИК-спектры исходной КУС (а), органических оснований (б), фенолов (в), асфальтенов (г), нейтральных масел (д) и смол (е)

По химическому составу наиболее близкими к исходной смоле являются масла, что свидетельствует о преобладании в данной фракции углеводородов, слагающих органическую массу КУС. Фенолы, асфальтены и нейтральные смолы содержат относительно меньше углерода и больше, чем в КУС, гетероатомов кислорода (табл. 3). Органические основания отличаются повышенным содержанием гетероатомов азота.

В ИК-спектрах КУС и всех ее групповых фракций (рис.1, а-е) присутствуют полосы поглощения при 1600, 3040, 700-870 см^{-1} , указывающие на наличие соединений

ароматического характера. Повышенная интенсивность полос в интервале 700-870 см^{-1} свидетельствует о конденсированном состоянии бензольных циклов. Поглощение в области валентных (2925, 2850 см^{-1}) и деформационных (720, 970, 1470 см^{-1}) колебаний CH_2 -алифатических групп указывает на достаточно высокое содержание гидрированных циклов. Группа полос поглощения при 3400 и 1310-1410 см^{-1} отвечает фенольным гидроксилам, 2850 см^{-1} – метоксильным, 1645 см^{-1} – хиноидным, 1640-1675 см^{-1} – кетонным и альдегидным, 1700-1750 см^{-1} – карбоксильным группам, 1030-1120 и 1260-

Таблица 4. Относительное содержание компонентов в групповых фракциях КУС, % отн.

	Наименование групп соединений	Основания	Фенолы	Асфальтены	Масла	Нейтральные смолы
1	Алифатические УВ*	7,46	21,50	3,05	-	
2	Непредельные УВ	-	-	1,62	8,58	-
3	Биароматические УВ	-	0,83	14,46	8,49	2,06
4	Триароматические УВ	0,68	5,22	20,50	21,86	-
5	Тетраароматические УВ	0,64	1,65	26,50	25,74	-
6	Пентаароматические УВ	-	0,69	10,14	15,08	-
7	Гексаароматические УВ	-	-	1,48	2,50	-
8	Гетероциклические УВ (S-тиофены, O-фураны, =N-+NH-соединения)	91,22	8,04	19,06	16,83	62,90
9	Кислородсодержащие соединения (фенолы, кислоты, кетоны)	-	62,07	3,19	0,92	35,04

*УВ – углеводороды

1350 см⁻¹ – эфирам и циклическим спиртам. Полосы поглощения при 1670, 600, 850 см⁻¹ могут характеризовать колебания азотсодержащих гетероциклов; слабая полоса поглощения при 1060-1015 см⁻¹ – колебания сульфогруппы (S=O) [6].

Качественная ИК-спектральная картина свидетельствует о различии компонентного состава индивидуальных фракций КУС. Например, в ИК-спектрах фенолов (рис. 1, в), асфальтенов (рис. 1, з) и нейтральных смол (рис. 1, е) помимо вышеперечисленных заметно более выраженными являются полосы поглощения кислородсодержащих групп: карбонильных (1700-1740 см⁻¹), карбоксильных (2500-2800, 1700, 1190-1200 см⁻¹), фенольных (3400, 1260 см⁻¹) и хиноидных (1650 см⁻¹). Повышенной интенсивностью азотсодержащих структур (1670, 1080, 600, 850 см⁻¹) отличаются фракции органических оснований и нейтральных смол. При этом полосы поглощения алифатических и/или гидроароматических структур (2925, 2850, 1460, 970, 720 см⁻¹) имеют наибольшую интенсивность в ИК-спектрах оснований и фенольной фракции. Высокое поглощение ароматических углеводородов (3040, 1600, 750-870 см⁻¹) наиболее характерно для асфальтенов и нейтральных масел, что согласуется с результатами химического анализа (табл. 3).

Согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, выделенные фракции КУС объединяют соединения, близкие по химическому составу и свойствам (табл. 4). Так, основу фракции «органические основания» составляют азотсодержащие гетероциклические соединения хинолинового и карбазольного типов с примесью ароматических аминов и карбонитрилов. Фенольная фракция содержит главным образом фенолы с числом колец от 1 до 4, фураны и длинноцепные алканы C₁₈-C₂₆. В состав асфальтенов входят арены различной степени конденсированности с пре-

обладанием трех- и четырехкольчатых, а также серу-, азот- и кислородсодержащих гетероатомных соединения - тиофены, хинолины, фураны. Масла, – доминирующая фракция КУС, включает преимущественно ароматические соединения углеводородного состава, в том числе непредельные – инденового ряда. Нейтральные смолы представляют собой смесь азот- и кислородсодержащих гетероатомных соединений – хинолинов, карбазолов, карбонитрилов, фуранов и кетонов.

Отметим при этом, что среди большинства ценных, дорогостоящих индивидуальных углеводородов, составляющих данные фракции (нафталин, фенантрен, антрацен, флуорен, инден, хинолин, тиофен и др.), КУС также содержит вещества, придающие ей канцерогенные (пирен, бенз(а)пирен, бензфлуорантен, бенз(а)антрацен и др.) и токсичные (карбазол, карбонитрил) свойства.

Таким образом, использование метода группового химического анализа позволило разделить сложную, многокомпонентную смесь углеводородов и гетероатомных компонентов КУС, на фракции индивидуальных соединений с близкими химическими свойствами. Полученные данные о составе групповых фракций подтверждают необходимость использования каменноугольной коксохимической смолы в качестве сырьевого источника получения ценных ароматических углеводородов, их смесей и товарных продуктов на их основе. Вместе с тем, для улучшения их качества, а также увеличения выхода наиболее ценных компонентов, целесообразно использование по возможности селективных методов предварительной обработки исходной КУС, позволяющих не только сохранить уникальные технологические свойства смолы, но и достигнуть значительного снижения ее токсичности и канцерогенности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Литвиненко М. С.* Химические продукты коксования для производства полимерных материалов / М. С. Литвиненко, И. М. Носалевич. - Харьков: Гос. науч.- тех. изд-во лит-ры по чер. и цвет. металлургии, 1962. – 278 с.
2. *Макаров Г. Н.* Химическая технология твердых горючих ископаемых / Г. Д. Харлампович – М.: Химия, 1986. – 312 с.
3. *Свентославский В. В.* Физическая химия каменноугольной смолы – М.: ИЛ, 1958. – 370 с.
4. *Глузман Л. Д.* Лабораторный контроль коксохимического производства. / Л. Д. Глузман, И. И. Эдельман. - Харьков: Гос. науч.- тех. изд-во лит-ры по чер. и цвет. металлургии, 1957. – С. 416-462.
5. *Камнева А. И.* Лабораторный практикум по химии топлива / А. И. Камнева, Ю. Г. Королев. – М.: Типография МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1968. – 124 с.
6. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений: Практическое руководство. – М.: Мир, 1965. – 216 с.

□ Авторы статьи:

Семенова
Светлана Александровна
- канд. хим. наук, доц. каф. химической
технологии твердого топлива и экологи-
гии КузГТУ,
с.н.с. лаб. химии и химической техноло-
гии угля Института угля и углекислоты
СО РАН
Тел. 3842-36-55-86,
e-mail: chem@kemnet.ru

Гаврилюк
Оксана Максимовна
- аспирант Института угля и уг-
лекислоты СО РАН
тел. 36-55-86,
e-mail: chem@kemnet.ru

Патраков
Юрий Федорович
– докт. хим. наук, зав. лабораторией
Института угля и углекислоты СО
РАН
Тел. (384-2) 36-34-10, e-mail:
chem@kemnet.ru

УДК 661.717.5

О.А. Кузнецова, Д.А. Гусарова

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ МОЩНОСТИ ДЕЙСТВУЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ КАРБАМИДА

Карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – диамид угольной кислоты или амид карбаминовой кислоты, называемый также мочевиной. Примерно 90% производимого в мире карбамида используется в качестве удобрения. Это самое эффективное минеральное удобрение, содержащее максимальное количество азота (46,3 %). Из карбамида получают карбамидофармальдегидные смолы и пластмассы, меламин; его используют для приготовления ряда лекарственных и косметических препаратов, для разделения смесей органических соединений и т.д.

Мировое производство карбамида в последние несколько лет, обусловленное устойчивым спросом со стороны сельскохозяйственного и индустриального секторов, достигло рекордного уровня. В 2008 году оно составило 144 млн т, в 2009 году оценивается уже примерно в 150 млн т. Прогнозируется, что в 2012 году общемировое производство карбамида достигнет 185 млн т. Основной причиной роста спроса на минеральные удобрения в мире будет быстрое истощение разработанных сельскохозяйственных угодий и крайне медленное развитие новых: к 2010 экстенсивный прирост пахотных площадей практически прекратится из-за полного исчерпания природных и сельскохозяйственных земель. Прирост площа-

дей не будет превышать 0.3-0.5% в год при росте потребления сельхозпродукции не менее чем на 5-6% в год [1].

На сегодняшний день крупнейшими производителями карбамида являются Азия (Китай и Индия) и Северная Америка (США), и страны, располагающие сырьем: Ближний Восток, Россия, Украина. Доля России в мировом производстве составила в 2009 году 4%, Индии - 10%, США - 12%, Китая - 20%.

Удельный вес карбамида в производстве азотных удобрений в России составляет порядка 30 %. В 2009 году, по официальной данным, в стране было выработано 6,4 млн т карбамида в натуральном весе, 90% из этого было экспортировано.

Для промышленного производства карбамида во всем мире используют открытый русским химиком А.И. Базаровым способ синтеза из аммиака и диоксида углерода, когда последовательно протекают две обратимые реакции[2]:

образование карбамата аммония (кДж) :

$$2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_2), \Delta H = -125,6 \quad (1)$$
и дегидратации карбамата аммония до карбамида (кДж) :

$$\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_2) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}, \Delta H = 15,5 \quad (2)$$