

Ма Фэн Юнь<sup>1</sup>, Ж.С.Ахметкаримова<sup>2</sup>, М.И.Байкенов<sup>2</sup>, К.А.Гудун<sup>2</sup>,  
А.Тусипхан<sup>2</sup>, М.Г.Мейрамов<sup>3</sup>, Н.С.Ременова<sup>3</sup>, А.К.Мусина<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Синьцзянский университет, Урумчи, КНР;

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

<sup>3</sup>ТОО «Институт органического синтеза и углекислоты РК», Караганда, Казахстан;

<sup>4</sup>Карагандинский государственный индустриальный университет, Темиртау  
(E-mail: murzabek\_b@mail.ru)

## Гидрогенизация модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы

В статье представлена каталитическая гидрогенизация модельных объектов (антрацен, фенантрен) и фракции первичной каменноугольной смолы. Осуществлен подбор условий протекания процесса. Проведен процесс гидрогенизации с использованием нанокатализатора  $\beta$ -FeOОН в различных соотношениях в среде водорода. Выявлено влияние начального водородного давления на выход продуктов в процессе реакции. Установлено наиболее эффективное соотношение каталитической добавки для гидрогенизации модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы.

*Ключевые слова:* активация исходного сырья, гидрогенизационные процессы, нанокатализаторы, модельные объекты, фракция первичной каменноугольной смолы.

Перспективы создания новых и интенсификации уже известных процессов переработки горючих ископаемых связывают с разработкой эффективных методов предварительной активации исходного сырья, что позволит снизить энергетические затраты производства или получать более ценную продукцию [1]. Гидрогенизация органических соединений является реакцией первого порядка и зависит только от концентрации водорода, что приводит к тому, что в процессе гидрокрекинга углеводородов могут протекать последовательные и параллельные реакции, а состав конечного продукта определяется соотношением скоростей отдельных стадий, которые зависят от условий процесса [2].

Использование катализаторов на основе рудных материалов и шламов металлургических производств является выгодным с экономической точки зрения. Литературные данные свидетельствуют о том, что катализаторы этого класса используются в процессах ожижения угля достаточно давно. Активными компонентами многих рудных катализаторов является железо. Многие из каталитически активных компонентов, ускоряющих гидрогенизацию угля, присутствуют в составе минеральной части угольного вещества. В связи с этим использование зольной части углей для гидрогенизационных процессов является актуальной задачей [3].

В работе была предпринята попытка исследования влияния нанокатализатора на процесс гидрогенизации модельных объектов (антрацен, фенантрен) и фракции первичной каменноугольной смолы. Поиск новых катализаторов и разработка эффективных технологий переработки твердого углеводородного сырья и нефтяных остатков являются одними из главных направлений в развитии энергетики и нефтехимической промышленности. Следовательно, большое внимание уделяется разработке научных подходов при создании каталитических систем нового поколения, обладающих повышенной активностью и селективностью.

Проведено исследование влияния нанокатализатора на выход продуктов в процессе гидрогенизации модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы к.к. 175 °С. Нанокатализатор был получен по методике, описываемой в работе [4]. Образцы модельных объектов и смолы были подвержены процессу гидрогенизации в реакторе высокого давления (автоклав) объемом 0,2 л. Предварительно перемешанную смесь антрацена с нанокатализатором  $\beta$ -FeOОН поместили в автоклав. Реакционную смесь нагревали до 420 °С в течение 2 часов в избытке водорода при давлении 3 МПа. Образовавшийся продукт промывали бензолом. Гидрогенизацию образца фенантрена проводили аналогично. Условия проведения процесса гидрогенизации модельных объектов приведены в таблице 1.

Исследовали фракционный состав углеводородной части модельных объектов адсорбционным способом с использованием высокоэффективного хроматографа Agilent Technologies 5975. Идентификация выявила в смеси содержание углеводородов, наименование которых приведено в таблице 2.

Т а б л и ц а 1

Условия проведения гидрогенизации модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы в присутствии нанокатализатора  $\beta$ -FeOОН

Образец	№ опыта			Катализатор, г			T, °C	P, МПа	t, мин
	1	2	3	0,1 %	0,5 %	1 %			
Антрацен	2 г	2 г	2 г	0,02	0,01	0,02	420	3	60
Фенантрен	1 г	1 г	1 г	0,001	0,005	0,01	420	3	60
Фракция первичной каменноугольной смолы	20 г	20 г	20 г	0,02	0,1	0,2	420	3	180

Т а б л и ц а 2

## Выход продуктов процесса гидрогенизации модельных объектов (номера соответствуют номеру опыта в таблице 1)

Название соединения	Структурная формула	Выход продуктов, %		
		1	2	3
Циклогексилбензол		Незначит.	3,86	7
2-Бутилнафталин		Незначит.	–	2,9
2-Этил-1,1'-дифенил		6,4	7,90	20
9,10-Дигидроантрацен		29,1	21,65	20
1,2,3,4-Тetraгидроантрацен		35,7	29,35	28
Нафталин		–	Незначит.	14,57
Флуорен		–	Незначит.	35,15
9,10-Дигидрофенантрен		Незначит.	21,67	26,98
Антрацен		28,7	37,24	21
Фенантрен		Незначит.	18,85	23,30

Следует отметить, что в процессе гидрогенизации антрацена выход продуктов гидрирования оказался наиболее высоким и составил 65 %, а выход продуктов деструкции — 6,4 %, при добавлении 1 % катализатора непрореагировавшее вещество составляет 23,30 %. В случае гидрогенизации фенантрена выход продуктов гидрирования составил 48,29 %, а выход продуктов деструкции — 14,57 %, при добавлении 1 % катализатора непрореагировавшее вещество составляет 23,30 %. Сравнение результатов гидрогенизации показало значительное изменение в соотношении продуктов гидрирования и гидрогенолиза и показателя степени конверсии в зависимости от соотношения катализатора. Видимо, это связано с увеличением количества кислорода в виде роста концентрации гидроксильных групп, который говорит о связывании водорода. Количество фрагментов, содержащих чет-

вертичный атом углерода, резко уменьшилось после проведения гидрогенизации, а количество фрагментов ( $>C=$ ), наоборот, возросло, т.е. виден переход от более замещенных соединений к менее замещенным. Это хорошо согласуется с литературными данными, которые показывают, что из углеводородов с тремя и более кольцами линейные соединения гидрируются быстрее, чем ангулярные [5].

Из литературных источников известно [6–8], что с целью получения сырого бензола проводилась гидрогенизация каменноугольной смолы. А гидрогенизационная переработка первичных каменноугольных смол для получения моторного топлива и ценных органических веществ не осуществлялась. После изучения влияния нанокатализатора  $\beta$ -FeOОН на процесс гидрогенизации модельных объектов, была проведена гидрогенизация фракции первичной каменноугольной смолы в аналогичных условиях. Образовавшиеся продукты фракции первичной каменноугольной смолы разгоняли при температуре 300 °С. Условия проведения процесса гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы в присутствии нанокатализатора  $\beta$ -FeOОН представлены в таблице 1.

Исследование фракционного состава смеси гидрогенизированной фракции первичной каменноугольной смолы проводилось аналогично модельным объектам. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

**Фракционный состав смеси гидрогенизированной фракции первичной каменноугольной смолы в присутствии нанокатализатора  $\beta$ -FeOОН**

Соединение	Содержание		
	0,1 % катализатора	0,5 % катализатора	1 % катализатора
Фенол	–	7,07	4,091
4-Метилфенол	1,546	6,179	2,777
2-Этилфенол	–	1,026	0,950
2,4-Диметилфенол	2,243	4,034	–
3,4-Диметилфенол	–	5,891	3,443
Нафталин	–	0,784	1,236
2-Этил-5-метилфенол	–	–	1,5
1-Метилнафталин	0,331	4,173	–
2-Метилнафталин	–	0,730	1,249
Тридекан	0,438	0,830	–
Тетрадекан	5,758	9,498	–
Пентадекан	4,221	8,414	–
Гексадекан	2,323	6,864	–
2,6-Диметилнафталин	4,003	4,814	–
1,4-Диметилнафталин	7,443	13,93	–
2,3-Диметилнафталин	0,988	2,645	–
1,4,6-Триметилнафталин	0,221	1,993	–
1,6,7-Триметилнафталин	3,585	6,855	–
Гептадекан	1,113	3,685	–
Трихлорметан	–	–	73,89

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 [9, 10]. В процессе каталитического распада фракций первичной каменноугольной смолы содержание фенола, по сравнению с исходной фракцией (3,83 %), увеличивается до 7,07 % при добавлении 0,5 % нанокатализатора. С точки зрения механизма протекающей реакции происходит гетеролитический распад молекулы исходного вещества непосредственно в присутствии нанокатализатора по карбоний-ионному механизму, с преимущественным образованием углеводородов с третичным атомом углерода (разветвленные структуры). 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 жидких продуктов, полученные при гидрогенизации смолы в присутствии нанокатализатора  $\beta$ -FeOОН в различных соотношениях в среде водорода, можно заключить, что степень конверсии смолы в первом и третьем случаях ниже, чем

во втором, так как в процессе гидрогенизации в присутствии 0,5 % нанокатализатора выход фенола и его производных выше (24,194 %), чем при использовании 0,1 и 1 % катализатора (3,789 % и 12,761 %).

Селективность катализатора в отношении образования жидких углеводородов заметно возрастает при добавлении 0,5 % катализатора: выход фенола и его производных достигает 24,194 %, нафталина и его производных — 37,996 %, а парафинов — 32,751 %.

Таким образом, проведена оценка влияния каталитической добавки  $\beta$ -FeOОН на процесс гидрогенизации модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы. Выявлено, что при добавлении меньшего количества катализатора выход продуктов гидрирования уменьшается, а выход продуктов деструкции увеличивается. По результатам проведенных экспериментов можно заключить, что наноразмерный катализатор 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 позволяют повысить эффективность известных в данной области технологий.

### Список литературы

- 1 Wei X.Y., Ogata E., Zong Z.M., Zhou S.I., Liu J.Z. Advances in the study on hydrogen transfer to model compounds for coal liquefaction. — 2000. — P. 103.
- 2 Калечиц И.В., Липович В.Г. Химия и переработка угля. — М.: Химия, 2008. — 324 с.
- 3 Kautman M., Jamison W.C. Coal liquefaction in fluorocarbon medium // Fuel. — 2006. — Vol. 1. — P. 148–150.
- 4 Jong N.P., Kwang J.A., Yosun H., Je-Geun P., Nan-Jin N., Jae-Young K. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals // Nature materials. — 2004. — Vol. 3. — P. 891–895.
- 5 Калечиц И.В. Моделирование ожижения угля. — М.: ИВТАН, 1999. — 229 с.
- 6 Патент РК № 6900, Карасев Н.И., Кучин В.Н., Окрут И.И. 1995. Гидродинамический нагреватель.
- 7 Гудун К.А., Байкенов М.И., Тусипхан А., Ма Фэн Юнь. Каталитическая гидрогенизация модельных объектов в присутствии нанокатализатора  $\beta$ -FeOОН // Aktualne 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.
- 8 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. 08.09.2011 г. МЮ РК.
- 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.

Ма Фэн Юнь, Ж.С.Ахметкәрімова, М.И.Байкенов, К.А.Гудун,  
А.Түсіпхан, М.Ф.Мейрамов, Н.С.Реметова, А.К.Мусина

### Біріншілік тас көмірлі шайыр фракциясы және модельді объектілердің гидрогенизациясы

Мақалада модельді объектілер (антрацен, фенантрен) мен біріншілік тас көмір шайырының фракциясының каталитикалық гидрогенизация үрдісі қарастырылған. Гидрогенизация процесінің жүру жағдайлары анықталған. Сутегі ортасында  $\beta$ -FeOОН нанокатализаторының әр түрлі мөлшерінің қатынасындағы гидрогенизация процесі жүргізілген. Бастапқы сутегінің қысымы өнім шығымына әсері зерттелген. Біріншілік тас көмір шайырының фракциясы және модельді объектілердің гидрогенизациясын жүргізудегі каталитикалық қоспаның ең тиімді қатынасы анықталған.

Ma Feng Yun, Zh.S.Akhmetkarimova, M.I.Baikenov, K.A.Gudun,  
A.Tusipkhan, M.G.Meyramov, N.S.Remetova, A.K.Musina

## Hydrogenation of model objects and fractions of primary coal tar

The article presents the catalytic hydrogenation of model objects (anthracene, phenanthrene) and fractions of primary coal tar. Selection of hydrogenation process conditions is carried out. Hydrogenation process is carried out with the use of nanocatalysts  $\beta$ -FeOOH in different ratios in hydrogen. The effect of initial hydrogen pressure on the yield of the products during the reaction is established. It is found the most effective ratio of catalytic additives for the hydrogenation of model objects and fractions of primary coal tar.

### References

- 1 Wei X.Y., Ogata E., Zong Z.M., Zhou Sl., Liu J.Z. *Advances in the study on hydrogen transfer to model compounds for coal liquefaction*, 2000, p. 103.
- 2 Kalechits I.V., Lipovich V.G. *Chemistry and coal processing*, Moscow: Khimiya, 2008, p. 324.
- 3 Kautman M., Jamison W.C. *Fuel*, 2006, 1, p. 148–150.
- 4 Jong N.P., Kwang J.A., Yosun H., Je-Geun P., Nan-Jin N., Jae-Young K. *Nature materials*, 2004, 3, p. 891–895.
- 5 Kalechits I.V. *Coal liquefaction modeling*, Moscow: IVTAN, 1999, p. 229.
- 6 Karasev N.I., Kuchin B.N., Okrut I.I. *The hydrodynamic helter*, Patent № 6900 of the Republic of Kazakhstan, 1995.
- 7 Gudun K.A., Baikenov M.I., Tusipkhan A. et al. *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.
- 8 Baikenov M.I., Amerkhanova S.K., Uali A.S. *The way of extraction of phenols from coal tar by extraction and cavitation processing*: The conclusion about handing over the innovative patent for the invention № 022739. 08.09.2011, The Ministry of Justice of the Republic of Kazakhstan.
- 9 Gudun K.A., Baikenov M.I., Ma Feng Yun. *Solid Fuel Chemistry*, 2010, 44, 6, p. 419–422.
- 10 Khazhdiyev S.N., Lyadov A.S., Krylova M.V., Krylov A.Yu. *Journal of Petrochemistry*, 2011, 51, 2, p. 84–95.