

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ
МОДИФИКАЦИИ БУРОГО УГЛЯ НА
СВОЙСТВА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ
ТЕРМОЛИЗА ЕГО СМЕСЕЙ С
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ
МАТЕРИАЛАМИ

THE INFLUENCE OF ALKALINE
MODIFICATION OF BROWN COAL ON
THE PROPERTIES OF LIQUID PRODUCTS
OF THERMOLYSIS OF ITS MIXTURES
WITH CARBONACEOUS MATERIALS

© 2014 Тамко В.А., к.х.н.,
Шендрик Т.Г., д.х.н.,
Пехтерева Т.М., к.х.н.,
Семенова Р.Г., к.х.н. (*ИнФОУ НАНУ*)

Tamko V.A., PhD in chemical sciences,
Shendrik T.G., Doctor of Chemical Sciences,
Pekhtereva T.M., PhD in chemical sciences,
Semenova R.G., PhD in chemical sciences
(InPOC UNAS)

Установлено влияние обработки бурого угля гидроксидом калия на выход и состав жидких продуктов термолиза смесей модифицированного угля с попутными продуктами нефте- и коксохимического производства.

С помощью ЯМР и ИК-спектроскопии определены особенности функционального и структурно-группового состав жидкого продукта, полученного из разных сырьевых смесей. Выявлены зависимости обогащенности низкокипящими фракциями жидкого продукта термолиза исследуемых смесей от природы используемых компонентов и щелочной модификации бурого угля.

The influence has been estimated of brown coal treatment by sodium hydroxide on the yield and composition of liquid products of thermolysis blends of modified coal with waste of oil- and cokechemistry.

The peculiarities of composition liquid products from different raw materials has been determined by NMR- and IR- spectroscopy. The influence has been shown of component origin and alkaline modification of brown coal on low boiling fractions content in liquid products.

Ключевые слова: бурый уголь, нефтяные отходы, каменноугольная смола, термолиз, жидкие продукты.

Keywords: brown coal, oil-chemical waste, coal tar, thermolysis, liquid products.

Введение

Интерес к превращению низкосортных углей и различных углеродсодержащих материалов (УСМ) в технические продукты разнообразного функционального назначения вполне оправдан, так как может способствовать решению ряда экологических и экономических проблем. Особое значение имеют исследования, направленные на установление закономерностей конверсии углей и УСМ в жидкие углеводороды и газ – как в новые источники сырья для химической промышленности и производства моторных и котельных топлив.

В работах [1-4] показана целесообразность совместной конверсии разных видов углеводородов, основанной на термолизе низкосортных углей и жидкого УСМ в широкую гамму технических продуктов: жидкие углеводороды, растворители, компоненты моторных, котельных и печных топлив, энергетический и синтез-газ, карбонизаты и сорбенты, бездымное твердое топливо. Исследователями разных школ [5-9] показана перспективность использования в процессах переработки углей и их смесей с УСМ неорганических реагентов (кислот, щелочей, солей), с помощью которых можно целенаправленно воздействовать на процесс термолиза, в том числе на выход и свойства образующихся при этом продуктов. Так, в работах [5-6] показано, что кислотная модификация бурого угля (БУ) способствует протеканию конденсационных процессов при совместном термолизе модифицированного БУ (МБУ) с жидкими УСМ. В результате такого воздействия образуются малозольные, прочные карбонизаты, что обуславливает возможность получения на их основе прочных сорбентов, обладающих высокой удельной поверхностью, развитой системой микро- и мезопор, высокой сорбционной активностью. Наряду с этим из смеси МБУ – УСМ образуются значительные количества газа и жидких продуктов, которые можно использовать в качестве компонентов моторных, котельных и печных топлив. В работе [7] показано, что импрегнированием БУ гидроксидом калия можно получать нанопористые сорбенты, обладающие удельной поверхностью более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Существенное влияние на выход и свойства жидких и газообразных продуктов из БУ оказывает щелочная обработка слабыми (3-5 %) растворами щелочей [8, 9]. Показано, что наибольшее количество жидких продуктов (ЖП) образуется из БУ, обработанного 5 %-ным раствором гидроксида калия в соотношении 1:1 (уголь – раствор щелочи). Выход ЖП при термолизе МБУ увеличивается в 1,5 раза в сравнении с выходом ЖП из БУ.

Целью настоящей работы послужило изучение влияния модификации БУ слабым (5 %-ным) раствором гидроксида калия на выход и состав жидких смесей (ЖС), образующихся при совместном его термолизе с попутными продуктами нефтехимического и коксохимического производства.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали землистый БУ Днепровского буроугольного бассейна, Александрийского месторождения, Константиновского разреза. Характеристика БУ: W^a –

12,4 %; A^d – 10,3 %; V^{daf} – 57,6 %; S_t^d – 2,9 %; C^{daf} – 70,4 %; H^{daf} – 6,0 %; S+N+O^{daf} – 23,6 %.

Из нефтяного сырья применяли смывочные нефтеотходы (CH₀_n) Новозолотаревской промывочно-пропарочной станции (ст. Попасная, Луганской обл.) и мазут товарной марки М-100 (для сравнения).

В качестве компонента коксохимического происхождения использовали фракции каменноугольной смолы (ФКС) с температурой кипения более 200 °C. Краткая характеристика сырья приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика используемых жидких УСМ

Характеристика УСМ	Температура выкипания фракций, °C	Исследуемый УСМ		
		ФКС	CH ₀ _n	М-100
Содержание воды, %	-	-	8	-
Плотность, г/см ³	-	1,15	0,915	-
Фракционный состав, %	< 170	-	-	-
	170-250	12,0	-	-
	250-300	14,0	21	-
	> 300	74,0	79	100

Выбор для исследований в качестве УСМ мазута обусловлен относительно постоянным его химическим составом, включающим почти 90 % высокомолекулярных предельных углеводородов. Использование ФКС обусловлено другой особенностью ее химического состава, представленного почти на 80 % ароматическими углеводородами, включающими почти 45 % конденсированных ароматических соединений.

Модифицированный бурый уголь (МБУ) готовили обработкой исходного БУ 5 %-ным раствором гидроксида калия в массовом отношении 1:1 (уголь : раствор щелочи). Массовая доля гидроксида калия в МБУ составляла 5 %. Для этого в емкость загружали навеску угля, приливали рассчитанное количество раствора щелочи и тщательно перемешивали смесь до получения однородной массы. Смесь выдерживали при комнатной температуре в

течение суток и затем высушивали при 100-110 °C в течение 2-3 ч.

Для составления смесей БУ, МБУ с жидкими УСМ использовали фракции угля размером 0,5-2,0 мм. Смеси готовили в весовом отношении: 50 % – уголь, 50 % – УСМ. Для получения необходимого количества смеси рассчитанные количества компонентов тщательно перемешивали при 80-90 °C в течение 30-60 мин до получения однородной рассыпчатой массы.

Термолиз подготовленных проб проводили на лабораторной установке со стационарным слоем без доступа воздуха в атмосфере собственных паров. Условия термолиза: температура – 800 °C, продолжительность изотермической выдержки – 30 мин, скорость нагревания – 10 °C/мин. После окончания процесса определяли выход жидких, газообразных продуктов и карбонизата.

Жидкие смеси – продукты термолиза исследуемых проб – разделяли разгонкой на фракции, выкипающие в температурных интервалах, °С: < 200; 200-250; 250-300; > 300.

Качественный состав жидких продуктов и полученных из них фракций изучали с помощью ЯМР ^1H - и ИК-спектроскопии. ЯМР ^1H -спектры регистрировали на спектрометре "Avance II 400 MHz" фирмы BRUKER. В качестве стандарта использовали тетраметилсиликан (TMS). Растворителем для исследуемых жидких продуктов служил дейтерированный хлороформ (CDCl_3). Количественную оценку доли протонов, составляющих исследуемые

образцы, проводили сравнением интегральных интенсивностей соответствующих сигналов в ЯМР ^1H -спектрах [10].

ИК-спектры регистрировали на спектрометре "Specord 75 – IR" в тонких капиллярных пленках, полученных раздавливанием исследуемой жидкости между двумя пластинками КВр [11].

Результаты и их обсуждение

Выход жидких продуктов термолиза исследуемых смесей и составляющих их компонентов зависит от щелочной модификации БУ и природы используемого УСМ (табл. 2).

Таблица 2

Выход жидких продуктов термолиза (800 С, 30 мин) исследуемых компонентов и их смесей

Исследуемые отходы и их смеси	Соотношение компонентов смеси, %		Выход жидких продуктов в пересчете на ОМ*, %	
	уголь	УСМ	углеводородов (ЖС)	пирогенетической воды
Исходный БУ	100	-	10	5
Модифицированный БУ	100	-	15	5
CH_3O_n	-	100	75	2
Мазут М – 100	-	100	71	2
ФКС**	-	100	-	-
Смесь БУ – ФКС	50	50	23	4
Смесь БУ – М-100	50	50	25	4
Смесь БУ – CH_3O_n	50	50	28	5
Смесь МБУ – ФКС	50	50	30	4
Смесь МБУ – М-100	50	50	35	4
Смесь БУ – CH_3O_n	50	50	42	6

Примечание: ОМ* – органическая масса; в случае ФКС** образующиеся в процессе термолиза ЖС конденсируются на стенках реактора, что не дает возможности проводить отдельный ее термолиз в указанном режиме.

Модификация БУ гидроксидом калия и использование МБУ в смесях с жидкими УСМ приводят к увеличению выхода жидких продуктов при их термолизе. При термолизе МБУ выход жидких углеводородов в 1,5 раза выше, чем из исходного БУ. Наибольшее количество ЖС образуется при термолизе сырья, в кото-

ром используются нефтеотходы и МБУ. Так, при термолизе смеси МБУ – CH_3O_n образуется в 1,5 раза больше ЖС, чем из смеси исходного БУ – CH_3O_n . В то же время выход жидких продуктов при термолизе МБУ – нефтеотход зависит от природы используемого нефтеот-

хода. Так, в случае СНО_н выход ЖС составил 41 %, при использовании М-100 – 35 %.

Выход жидких углеводородов из смесей, в которых в качестве УСМ используются жидкие продукты коксохимического производства, ниже, чем в случае использования нефтеотходов. Это обусловлено тем, что ФКС менее реакционно способны, содержат значительные количества моно- и полиароматических соединений, требующих для их деструкции более жестких условий. Свою роль в формировании состава жидких продуктов термолиза этих смесей играет щелочная модификация угля. Выход жидких углеводородов из смеси модифицированного угля и ФКС в 1,3 раза больше, чем из смеси исходный БУ – ФКС.

Визуально жидкие продукты термолиза как БУ и МБУ, так и их смесей с УСМ темнобурые, маслянистые, вязкие жидкости, по внешнему виду напоминающие нефть, но с более резким запахом.

Одним из важных свойств ЖС, которое определяет их использование в качестве компонентов моторных, котельных и печных топлив, а также растворителей и химического сырья для получения различных органических веществ, является их фракционный состав. Важными и цennыми являются низкокипящие фракции, выкипающие при $t < 300^{\circ}\text{C}$, которые практически отсутствуют в используемых жидких отходах (см. табл. 1).

На основании данных табл. 3 можно сделать вывод, что при термолизе смесей МБУ с жидкими УСМ можно получать такие смеси жидких углеводородов, которые содержат значительные количества низкокипящих фракций, превосходящие их содержание в нефти или ФКС. Так, при термолизе смеси МБУ с нефтеотходами (СНО_н) образуются жидкие продукты, содержащие 29 % фракций с температурой кипения менее 200°C и 40 % фракций, выкипающих в температурном интервале $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$.

Таблица 3

Фракционный состав жидких продуктов, полученных при термолизе смесей МБУ с жидкими УСМ

Исследуемая смесь	Выход ЖП при переработке 1т смеси, кг/т	Temperatura kipenia frazij, °C							
		< 200		200-250		250-300		> 300	
		%	кг	%	кг	%	кг	%	кг
БУ	100	9,0	9,0	13,2	13,2	17,8	17,8	60,0	60,0
МБУ	150	12,0	18,0	18,0	27,0	21,0	31,5	49,0	73,5
МБУ – ФКС	300	12,5	37,5	16,0	48,0	21,0	63,0	50,5	151,5
МБУ – М-100	350	23,0	80,5	18,0	63,0	18,0	63,0	41,0	143,5
МБУ – СНО _н	420	29,0	121,8	20,0	84,0	20,0	84,0	31,0	130,2

Отсюда следует, что при термолизе 1 т смеси МБУ – СНО_н можно получать до 420 кг жидких углеводородов, содержащих около 122 кг фракций с температурой кипения менее 200°C и 168 кг фракций, выкипающих в интервале $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$. При термолизе смесей, где в качестве УСМ используются фракции камен-

ноугольной смолы, содержание этих фракций в ЖП термолиза ниже и составляет соответственно 12,5 и 37 %. Эти фракции можно предложить для использования в качестве компонентов при составлении бензинов и дизельных топлив.

Как следует из результатов табл. 3, в ЖС термолиза исследуемых проб содержится от 31 до 50 % фракции с $t_{\text{кип}} > 300^{\circ}\text{C}$. Эта фракция представляет собой вязкую жидкость, состоящую из смеси высокомолекулярных алифатических и ароматических соединений (табл. 4). Фракцию с $t_{\text{кип}} > 300^{\circ}\text{C}$ можно предложить в качестве котельного топлива или возвратить на повторное использование (рекиклинг) в процесс со-термолиза с новой порцией МБУ, что позволит более эффективно конвертировать их в ценные продукты.

С помощью ЯМР ^1H -спектроскопии изучен структурно-групповой состав ЖС, проведена количественная оценка содержания ароматических (ар.) и алифатических (ал.) протонов соединений, содержащихся в исследуемых ЖС и в отогнанных из них фракциях. Присутствие тех или иных структурных групп в исследуемых ЖС определяли на основании ЯМР ^1H -спектров в соответствии с работами [10, 12-14].

В жидких продуктах из БУ содержание ар. протонов в 1,4 раза больше, чем в ЖС из МБУ (см. табл. 4). Содержание ар. и ал. протонов в низкокипящей ($t_{\text{кип}} < 200^{\circ}\text{C}$) фракции из БУ и МБУ отличается незначительно. В более высококипящих фракциях из ЖС бурого угля содержится в 1,2 раза больше ар. протонов, чем в аналогичных фракциях из жидких смесей термолиза МБУ. ЯМР ^1H -спектр CH_2O_n представлен ар. (12,2 %) и ал. (87,8 %) протонами, спектр мазута – соответственно 1,8 % и 98,2 %, а спектр ФКС – соответственно 78,5 % и 21,5 %.

Во фракциях жидких продуктов термолиза смеси МБУ – CH_2O_n количество ар. протонов отличается незначительно от содержания таких во фракциях ЖС из МБУ и несколько

больше, чем их содержится в CH_2O_n . Исключением является фракция с $t_{\text{кип}} > 300^{\circ}\text{C}$, содержание ар. протонов в которой в два раза больше, чем в аналогичной фракции из МБУ. Во фракциях ЖС термолиза смеси МБУ – ФКС количество ар. протонов значительно (в 2-3 раза) больше, чем во фракциях ЖП из смеси МБУ – CH_2O_n . С увеличением температуры кипения фракций содержание ар. протонов в них также увеличивается, но ни в одной из них не достигает количества ар. протонов, содержащихся в исходной ФКС.

Рассматривая ЯМР ^1H -спектры исследуемых ЖС, можно отметить, что в них присутствуют сигналы протонов с химическими сдвигами в интервалах 0,8-3,0; 3,0-4,5; 4,5-6,0; 6,0-8,0 м.д. В соответствии с представлениями работ [12-14] упомянутые области химических сдвигов можно разбить на ряд участков, относящихся к сигналам протонов различных групп и фрагментов, из которых состоят химические соединения, входящие в исследуемые жидкие продукты.

Так, сигналы протонов с химическими сдвигами 0,8-1,2 м.д. характеризуют концевые метильные группы в алифатических соединениях; 1,2-1,5 м.д. – метиленовые группы в алифатических соединениях; 1,6-2,3 м.д. – метильные и 2,3-3,0 м.д. – метиленовые заместители бензольного ядра; 3,0-4,5 м.д. – сигналы протонов у гетероатомов, а также CH_2 и CH -групп, находящихся в составе мостиков между ароматическими ядрами; 4,5-6,0 м.д. – сигналы протонов в непредельных соединениях; 6,0-7,3 м.д. – в моноядерных ароматических соединениях; 7,3-7,5 м.д. – в биядерных ароматических соединениях; 7,5-9,0 м.д. – в полиядерных ароматических соединениях.

Таблица 4

Относительные доли ароматических и алифатических протонов химических соединений, находящихся в исследуемых жидким продуктах и их фракциях по данным ЯМР ^1H -спектров

Исследуемые жидкие продукты	Температура выкипания фракции, °C	Относительные доли протонов, %	
		ароматических	алифатических
ЖП термолиза БУ	> 40*	20,3	79,7
Фракции из ЖП термолиза БУ	40 – 200	17,0	83,0
	200 – 250	19,5	80,5
	250 – 300	18,6	81,4
	> 300	15,9	84,1
	> 40	14,1	85,9
ЖП термолиза МБУ	40 – 200	16,1	83,9
	200 – 250	16,6	83,4
	250 – 300	-	-
	> 300	13,4	86,6
	> 350	1,8	98,2
Фракции из ЖП термолиза БУ	> 250	12,2	87,8
	> 40	21,9	78,1
	40 – 200	14,9	85,1
	200 – 250	16,4	83,6
	250 – 300	17,4	82,6
Фракции из ЖП термолиза смеси МБУ : СНО ₂	> 300	27,9	72,1
	> 200	78,5	21,5
	> 40	59,1	40,9
	40 – 200	34,2	65,8
	200 – 250	58,5	41,5
Фракции из ЖП термолиза смеси МБУ : ФКС	250 – 300	63,3	36,7
	> 300	71,5	28,5

Примечание: > 40* – жидкие продукты без фракционной разгонки.

Относительные доли протонов вышеупомянутых структурных групп, находящихся в исследуемых ЖС и их фракциях, рассчитаны на основании их ЯМР ^1H -спектров и приведены в табл. 5.

На основании ЯМР ^1H -спектров, данных табл. 4 и 5, можно не только установить содер-

жание ар. и ал. протонов в ЖП, но и проследить за изменением структурно-группового состава органических соединений, входящих в жидкие продукты. Это позволяет определять условия получения жидких продуктов с заданными свойствами.

Таблица 5

Относительные доли ароматических и алифатических фрагментов молекул, находящихся в исследуемых жидким продуктах и их фракциях, в пересчете на ^1H

Исследуемые жидкие продукты	Температура выкип. фракций, °C	Область хим. сдвигов δ-шкалы, м.д.						
		0,8-1,8	1,8-3,0	3,0-4,5	4,5-6,0	6,0-7,5	7,5-9,0	Σ6,0-9,0
Относительные доли протонов, %								
ЖС термолиза БУ	> 40*	51,2	23,7	2,6	2,2	13,4	6,9	20,3
	40-200	50,1	28,8	-	4,1	16,4	0,6	17,0
Фракции из ЖП термолиза БУ	200-250	47,0	29,8	1,5	2,2	14,8	4,7	19,5
	250-300	50,6	27,5	2,5	0,8	13,5	5,1	18,6
	> 300	59,8	22,5	1,8	-	13,4	2,5	15,9
ЖС термолиза МБУ	> 40	58,7	21,7	2,7	2,8	8,4	5,7	14,1
	40-200	54,1	26,0	0,6	3,2	14,3	1,8	16,1
Фракции из ЖП термолиза БУ	200-250	49,2	29,1	0,6	4,5	16,5	0,1	16,6
	250-300	-	-	-	-	-	-	-
	> 300	55,7	19,9	1,3	0,5	-	-	13,4
M - 100	> 350	88,5	9,7	-	-	1,8	-	1,8
CH ₃ O ₂ H	> 250	78,3	9,4	-	-	12,2	-	12,2
ЖС термолиза смеси МБУ : CH ₃ O ₂ H	> 40	47,6	26,3	2,2	2,0	14,3	7,6	21,9
Фракции из ЖС термолиза смеси МБУ : CH ₃ O ₂ H	40-200	61,3	17,7	0,6	5,5	14,5	0,4	14,9
	200-250	52,3	27,7	1,1	2,5	12,9	3,5	16,4
	250-300	55,3	24,6	1,9	0,8	12,0	5,4	17,4
	> 300	47,0	23,7	1,4	-	10,5	17,4	27,9
ФКС	> 200	2,9	14,5	4,1	-	37,2	41,3	78,5
ЖС термолиза смеси МБУ : ФКС	> 40	17,5	19,4	2,1	1,9	32,6	26,5	59,1
Фракции из ЖС термолиза смеси МБУ : ФКС	40-200	35,3	28,1	-	2,4	27,7	6,5	34,2
	200-250	15,5	23,2	0,8	2,0	37,0	21,5	58,5
	250-300	13,6	20,7	2,5	-	40,8	22,3	63,2
	> 300	11,2	14,9	2,4	-	37,8	33,7	71,5

Примечание: > 40* – ЖП без фракционной разгонки.

Анализируя ЯМР ^1H -спектральные данные фракций из ЖС, полученных при термохимических превращениях смеси МБУ : CH₃O₂H, можно отметить, что в низкокипящей ($T_{\text{кип}} < 200$ °C) фракции содержатся преимущественно алифатические соединения. На это указывают интенсивные сигналы протонов в области 0,8-1,1 и 1,1-1,8 м.д., доля которых составляет более 60 % от общего содержания протонов в исследуемой фракции. Наряду с этим, в этой

фракции содержится 28 % протонов, находящихся в области химических сдвигов 1,8-3,0 м.д. Это указывает на количество метильных и метиленовых групп, находящихся в разветвленных алифатических соединениях или в алифатических заместителях, находящихся в ароматическом ядре.

Доля протонов в области хим. сдвигов 6,0-9,0 м.д. составляет около 15 % (табл. 5), что характеризует содержание ароматических со-

единений. В основном сигналы ароматических протонов расположены в области спектра с δ на уровне 6,0-7,5 м.д. Это указывает на преимущественное содержание в этой фракции моноядерных аренов сmono- или близамещением в бензольном кольце. Анализ данных табл. 5 показывает, что в исследуемой фракции практически отсутствуют полиароматические соединения, которые характеризуются сигналами протонов в области хим. сдвига с δ – 7,5-9,0 м.д.

ЯМР ^1H -спектр низкокипящей фракции содержит также сигналы протонов в области хим. сдвигов δ – 4,5-6,0 м.д., которые можно отнести к протонам, находящимся у непредельных углеводородов. Их количество составляет более 5 %.

Данные табл. 5 показывают, что во фракциях, выкипающих при более высоких (200-300 °C) температурах, содержание алифатических протонов незначительно снижается (δ – 0,8-1,8 м.д.). Увеличивается содержание ароматических протонов, характеризующих присутствие во фракциях высококонденсированных ароматических соединений (δ – 7,5-9,0 м.д.). В зависимости от температуры кипения фракций (40-200, 200-250, 250-300 °C) их количество соответственно составляет: 0,4; 3,5 и 5,4 %.

С увеличением температуры кипения фракций незначительно увеличивается содержание протонов, находящихся вблизи гетероатомов (δ – 3,0-4,5 м.д.), но уменьшается их содержание в непредельных соединениях (δ – 4,5-6,0 м.д.).

Данные ЯМР ^1H -спектров используемой ФКС, а также ЖС термолиза смеси МБУ : ФКС показывают (см. табл. 4 и 5), что щелочная модификация БУ значительно влияет на структурно-групповой состав жидких углеводородов со-термолиза исследуемой смеси. Так, в ЖС, образующихся в результате со-термолиза смеси МБУ – ФКС, содержится в два раза больше алифатических протонов (δ – 0,8-3,0 м.д.), чем их было в исходной ФКС. Содержание ар. протонов конденсированных

аренов (δ – 7,5-9,0 м.д.) уменьшается в 1,6 раза. В 1,3 раза уменьшается общее содержание ар. протонов.

Для более полного изучения состава исследуемых жидких продуктов, установления характера атомных группировок, степени и характера замещения ароматического водорода, содержания функциональных групп, которые невозможно или затруднено определить другими методами, а также для подтверждения и дополнения результатов ЯМР ^1H -спектроскопии использовали ИК-спектроскопию. Для исследований состава ЖС с помощью ИК-спектроскопии получены спектры жидких продуктов термолиза БУ, МБУ, исходных СНО₂ и ФКС, а также ЖС термолиза смесей МБУ – СНО₂ и МБУ – ФКС. Получены спектры фракций, выкипающих в температурных интервалах > 200 °C, 200-250 °C, 250-300 °C, > 300 °C из ЖС термолиза исследуемых образцов.

Анализируя ИК-спектры [12, 15-17] исследуемых ЖС и полученных из них фракций, можно отметить, что в спектрах всех жидких продуктов присутствуют области поглощения, характерные для ароматических соединений. Это валентные колебания C–H ($v_{\text{C-H}}^{\text{вр}}$ – 3100-3000 cm^{-1}) и C–C (1600-1500 cm^{-1}) связей. Заметны также полосы поглощения в областях спектра, относящихся к колебаниям алифатических фрагментов, а именно валентные колебания связи C–H ($v_{\text{C-H}}^{\text{ал}}$ – 3000-2800 cm^{-1}) и ее деформационные колебания ($v_{\text{ал}}$ – 1460-1380 cm^{-1}) в алифатических функциональных группах: –CH₃; –CH₂–; –CH. Отмечены поглощения в области волновых чисел (в.ч.) при 900-680 cm^{-1} , обусловленные внеплоскостными деформационными колебаниями связи C–H бензольного кольца и характеризующие замещение в бензольном кольце. В ИК-спектрах исследуемых ЖС наблюдаются полосы поглощения в спектральных областях, присущих колебаниям связей в функциональных группах, содержащих гетероатомы.

Существуют некоторых отличия в спектрах, обусловленные поглощением, характеризующим присутствие функциональных групп соединений, находящихся только в конкретном ЖС. Содержание таких соединений в ЖС обусловлено природой исходного сырья, а также условиями его переработки (химическая модификация угля и его со-термолиз с жидкими УСМ). Эти различия рассмотрены ниже в статье.

Анализируя ИК-спектры ЖС из БУ и МБУ, следует отметить, что существенных различий в них не наблюдается. Тем не менее, в ИК-спектрах ЖС из МБУ поглощения в областях в.ч., характеризующих присутствие ароматических структур, менее интенсивны, чем в спектрах ЖС из БУ. Некоторые отличия наблюдаются также в областях в.ч. ($680\text{--}900\text{ cm}^{-1}$), характеризующих замещение в бензольном кольце. Спектры ЖС из МБУ в этой области волновых чисел слабо разрешены и менее интенсивны.

Изучение жидких УСМ ($\text{CH}_\text{O}_\text{n}$ и ФКС) с помощью ИК-спектроскопии указывает на существенные различия в их составе. Так, в ИК-спектре $\text{CH}_\text{O}_\text{n}$ наиболее интенсивные полосы поглощения находятся в областях спектра при $3000\text{--}2800$ и $1460\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$, что подтверждает преимущественное содержание в $\text{CH}_\text{O}_\text{n}$ алифатических структур. В ИК-спектре ФКС основные полосы поглощения спектральной области указывают на преимущественное содержание в них ароматических и замещенных ароматических соединений. Это поглощения в областях в. ч. при $3300\text{--}3000$, $1600\text{--}1500$ и $900\text{--}680\text{ cm}^{-1}$. Отличием является и то, что в ИК-спектре $\text{CH}_\text{O}_\text{n}$ присутствует значительно более интенсивное поглощение в области в. ч. $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, чем в спектре ФКС. Это поглощение может быть обусловлено валентными колебаниями N-H и O-H групп, связанных многими водородными связями. Наряду с этим, в спектре $\text{CH}_\text{O}_\text{n}$ наличествуют интенсивные полосы при 1625 cm^{-1} , что указывает на деформационные колебания N-H и, соот-

ветственно, на присутствие в $\text{CH}_\text{O}_\text{n}$ азотсодержащих соединений. С другой стороны, в ИК-спектре ФКС присутствуют полосы поглощения, указывающие на серосодержащие соединения. Это поглощение при 1030 cm^{-1} , обусловленное валентными колебаниями сульфоксида S=O, поглощение около 600 cm^{-1} , обусловленные колебаниями связи C-S в соединениях типа S-Ag и интенсивное поглощение при 480 cm^{-1} , обусловленное валентными колебаниями связи S=S. Отличием является также и то, что в ИК-спектре ФКС наблюдается поглощение в области в.ч. $1960\text{--}1920\text{ cm}^{-1}$, обусловленное колебаниями связей C=C=C, что указывает на нахождение в ФКС алленов.

Что касается ИК-спектров фракций, отогнанных из жидких продуктов термолиза смесей МБУ – $\text{CH}_\text{O}_\text{n}$ и аналогичных фракций из ЖС МБУ, можно отметить, что в спектрах низкокипящих фракций ($40\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$) имеются существенные отличия. Основные различия наблюдаются в областях спектров, характеризующих присутствие во фракциях ЖС ароматических структур. Так, в спектре фракции, выкипающей в температурном интервале $40\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ из ЖС термолиза смеси МБУ – $\text{CH}_\text{O}_\text{n}$, поглощения в области в. ч. при $3300\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ и $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ менее интенсивны, чем наблюдалось для аналогичной фракции из ЖС термолиза МБУ. Причем, поглощение при 1500 cm^{-1} интенсивнее, чем при 1600 cm^{-1} , что указывает на более низкую степень конденсированности ароматической системы. Отличием также является и то, что в ИК-спектре низкокипящей фракции ЖС из смеси МБУ – $\text{CH}_\text{O}_\text{n}$ наблюдаются менее интенсивные поглощения в областях спектра при $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, $1800\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ и $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, чем в аналогичном спектре из одного МБУ. Это указывает на то, что во фракции меньше соединений, в состав которых входят функциональные группы, содержащих гетероатомы.

Судя по ИК-спектрам фракций, выкипающих при более высоких температурах из ЖП термолиза смеси МБУ – $\text{CH}_\text{O}_\text{n}$, с увеличением



температуры кипения фракций в их ИК-спектрах наблюдается более интенсивное поглощение в областях, характерных для ароматических структур. Однако эти поглощения менее интенсивны, чем в ИК-спектрах аналогичных фракций из ЖС термолиза МБУ. Исключением является фракция с температурой кипения более 300 °C, интенсивность поглощений в этих областях ИК-спектра практически одинаковы с теми же в спектре фракции из ЖС термолиза МБУ.

Анализируя ИК-спектры фракций каменноугольной смолы, жидких продуктов термолиза МБУ и смеси МБУ – ФКС, можно заметить, что ИК-спектры ЖС со-термолиза МБУ – ФКС отличаются от таковых исходных компонентов сырья. Основные отличия в ИК-спектрах наблюдаются в областях в.ч., характеризующих присутствие в них ароматических и алифатических структур. Особенностью и отличием ИК-спектров ФКС и ЖС термолиза смеси МБУ–ФКС является то, что в ИК-спектрах ФКС поглощения в области в.ч. при 3300-3100 cm^{-1} , обусловленные колебаниями С–Н связи в ароматических структурах, более интенсивны, чем при 3000-2800 cm^{-1} , обусловленные колебаниями С–Н связи в алифатических структурах. Это подтверждает преимущественное содержание в ФКС ароматических соединений, что соответствует и результатам ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах ЖС термолиза смеси МБУ–ФКС наблюдается более интенсивное поглощение в области в.ч., обусловленное колебаниями С–Н связи в алифатических соединениях.

Таким образом, данные ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии подтверждают тот факт, что в процессе щелочной модификации БУ и совместного его термолиза с жидкими углеродсодержащими отходами протекают дополнительные процессы деструкции и синтеза, приводящие к перераспределению углерода и водорода и к образованию в составе жидких продуктов новых углеродсодержащих соединений.

Выводы

- Щелочная модификация БУ влияет на реакционную способность угля, увеличивая, в частности, в 1,3-1,5 раза выход жидких продуктов при термолизе его смесей с жидкими УСМ, обогащая последние ценными низкокипящими фракциями (НКФ).

- Фракционный состав ЖС термолиза зависит и от природы жидкого УСМ в сырье. Использование в смеси нефтяного сырья (CH_0 , М-100), состоящего преимущественно из алифатических соединений, позволяет получать ЖС, в составе которых доля НКФ ($t_{\text{кип}} \leq 300$ °C) составляет соответственно 69 и 59 %. Жидкие продукты из смеси МБУ – ФКС отличаются более низким (49 %) содержанием НКФ.

- Данные ЯМР ^1H - и ИК-спектроскопии дают основание полагать, что в процессе со-термолиза МБУ с жидкими УСМ протекают дополнительные реакции, приводящие к образованию углеродсодержащих соединений, не характерных для исходного сырья. Так, ФКС содержит около 80 % аренов, в том числе 41 % би- и полиареновых структур, в ЖС термолиза смеси МБУ – ФКС их содержание составляет 59 и 26,5 % соответственно.

- Жидкие продукты термолиза смесей МБУ и нефтепродукта преимущественно состоят из алифатических соединений, в то время как содержание поли- иmonoаренов в 2-4 раза меньше, чем в ЖС, полученных из смеси МБУ – ФКС.

- Фракционный состав жидких продуктов термолиза исследуемых смесей и данные ЯМР ^1H - и ИК-спектроскопии указывают на перспективность использования этих продуктов в качестве компонентов при составлении моторных, котельных и печных топлив.

Библиографический список

- 1. Яценко А.М. Использование отходов нефтехимических и нефте перерабатывающих производств / А.М.Яценко, З.В.Прокопик,**

- Ю.Н.Чебенко, А.А.Воробьев // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – № 3. – С. 47-51.**
- 2. Шендрек Т.Г. Совместная конверсия углей и углесодержащих отходов в «угольную нефть» / Т.Г.Шендрек, А.М.Осипов, В.А.Тамко, В.А.Кучеренко // Экология и промышленность. – 2007. – № 3. – С. 61-66.**
- 3. Sindh H. Petroleum feedstocks as a source for production of high value industrial carbons / H.Sindh, M.Srivastava, I.D.Singh, T.S.R.Prasada // Proc. Confer. of Science and Technology of Carbon, Strasbourg (France), 5-9 July, 1998 y.-Strasbourg, 1998. – Vol. 1. – P. 247.**
- 4. Поконова Ю.В. Углеродные адсорбенты из буроугольной смолы с добавками ископаемых углей / Ю.В.Поконова // Химия твердого топлива. – 2000. – № 2. – С. 42-45.**
- 5. Тамко В.А. Влияние кислотной модификации бурого угля на его совместный термомолиз с жидкими углеродсодержащими отходами / В.А.Тамко, Т.Г.Шендрек, И.И.Швец // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 4. – С. 101-106.**
- 6. Тамко В.А. Влияние кислотной модификации на выход и состав жидких продуктов термохимической конверсии бурого угля и его смесей с углеродсодержащими отходами / В.А.Тамко, Т.Г.Шендрек, Т.М.Пехтерева // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 1. – С. 120-126.**
- 7. Durie R.A. Production of active carbon from brown coal in high yield / R.A.Durie, H.N.S.Shafer // Fuel. – 1979. – Vol. 58. – № 6. – P. 472-476.**
- 8. Саранчук В.И. Термическая деструкция углей в присутствии неорганических соединений различных классов / В.И.Саранчук, В.А.Тамко // Химия твердого топлива. – 1986. – № 1. – С. 90-95.**
- 9. Coyi Ouchi. Coal hydrogenolysis in the presence of NaOH / Coyi Ouchi, Shiva Hosokawa // Fuel. – 1982. – Vol. 61. – № 7. – P. 627.**
- 10. Бейбл Р. Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса. – М.: Атомиздат, 1969. – 222 с.**
- 11. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л.Беллами. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 590 с.**
- 12. Ланг И. Современное использование метода ЯМР в анализе жидких продуктов из углей / И.Ланг, И.Таяк. – София: Бъелг. АН, 1982. – 435 с.**
- 13. Корнилов М.Н. Ядерный магнитный резонанс в химии / М.Н.Корнилов, Г.П.Кутров. – К.: Вища школа, 1985. – 199 с.**
- 14. Сергеев Н.М. Спектроскопия ЯМР / Н.М.Сергеев. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 279 с.**
- 15. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Л.Беллами. – М.: Мир, 1971. – 318 с.**
- 16. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / А.Смит. – М.: Издательство МГУ, 1989. – 328 с.**
- 17. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К.Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.**

Рукопись поступила в редакцию 06.10.2014