

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ  
ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ  
ЖАҢА ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛАР МЕН МАТЕРИАЛДАР ҒЫЛЫМИ-ЗЕРТТЕУ ИНСТИТУТЫ



Профессор Ж.Қ. Қайырбековтің  
70 жылдығына арналған

«КӨМІРСУТЕКТІ ШИКІЗАТТАРДЫ КОМПЛЕКСТІ  
ӨНДЕУДІҢ ТЕХНОЛОГИЯСЫ» атты  
халықаралық ғылыми-практикалық конференция

**МАТЕРИАЛДАРЫ**

*15-16 қазан 2014 жыл*



**МАТЕРИАЛЫ**

международной научно-практической конференции  
«ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ»,  
посвященной 70-летию профессора Ж.К. Кайырбекова

*15-16 октября 2014 года*



**MATERIALS**

of the International scientific and practical conference  
dedicated to the 70th anniversary of professor Zh.K. Kairbekov  
«TECHNOLOGY OF HYDROCARBON RAW MATERIAL  
COMPLEX PROCESSING»

*October 15-16, 2014*

**Редакционная коллегия**

*Е.К. Онгарбаев, Е.А. Аубакиров, Ж.Х. Ташмухамбетова, Ж.К. Мылтыкбаева,  
Н.Т. Смагулова, Г.К. Василина, Э.Т. Ермолдина, И.М. Джелдыбаева*

**Материалы** международной научно-практической конференции «Технология комплексной переработки углеводородного сырья», посвященной 70-летию со дня рождения д.х.н., профессора Ж.К. Каирбекова / под ред. Ж.Х. Ташмухамбетовой. – Алматы: Казак университети, 2014. – 312 с.

**ISBN 978-601-04-0862-3**

Настоящая международная научно-практическая конференция призвана подвести итоги многолетнего поиска и практической реализации технологий комплексной переработки углеводородного сырья в Республике Казахстан и в странах ближнего и дальнего зарубежья. С целью широкого и конструктивного обмена опытом в научно-практической конференции приняли участие представители ведущих научных школ Европы и Азии: Россия, Германия, Испания, Китай, Япония, Монголия, Киргизия и Казахстан. Тематика представленных на обсуждение докладов охватывает широкий спектр вопросов и проблем: «Современное состояние технологии комплексной переработки углеводородного сырья», «Инновационные технологии в нефте- и газопереработке», «Перспективные направления производства органического и минерального сырья». Направления работы секций конференции тесно переплетены с вопросами глобального масштаба такими как зеленая химия и устойчивое развитие.

ISBN 978-601-04-0862-3

© КазНУ им. аль-Фараби, 2014

Ж.К. Каирбеков, Ж.Т. Ешова\*, Д.Н. Акбаева, М.Б. Курманалина  
 Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы  
 \*E-mail: zh\_yeshova@mail.ru

### ЭКСТРАКЦИЯ УГЛЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

В работе проведен процесс экстракции угля Ой-Карагайского месторождения. Методом хромато-масс-спектрометрического анализа исследован состав угольных экстрактов. Установлено, что при экстракции угля гексаном преимущественно выделяются парафиновые и кислородсодержащие углеводороды, а использование толуола приводит к повышению содержания ароматических углеводородов. В гептановом экстракте увеличивается содержание парафиновых углеводородов. При экстракции угля бензолом выделяются как парафиновые, так и ароматические углеводороды.

*Ключевые слова:* уголь, экстракция, бензол, толуол, гептан, гексан.

#### Введение

Одним из важных характеристик углей, обусловленных, в основном, надмолекулярной структурой, является их отношение к различным растворителям. Угли разных типов и стадий метаморфизма набухают при сравнительно низких температурах, и из них можно извлечь широкую гамму продуктов. По своей природе набухание и растворимость углей близки. Набухание – это следствие «растворения» растворителя в угле. Экспериментальные данные свидетельствуют, что процесс набухания углей обратим. Экстракция при температурах кипения растворителей из давня используется для получения ценных химических продуктов, в частности, горного воска из бурых углей, лигнитов и торфов. Известно, что при мягких условиях из угля можно экстрагировать до нескольких десятков процентов органического вещества.

Например, из угля с выходом летучих веществ 42 % экстрагировали 24 % органической массы угля (ОМУ). Количество и состав экстракта зависят как от структурно-химических показателей самого угля, так и от физико-химических свойств растворителей. Проведение экстракции углей 40 растворителями было показано, что максимальный выход экстракта наблюдается при использовании в качестве растворителя антраценового масла (растворяет ароматические углеводороды), меньший – в случае хинолина (растворяет гетероциклические соединения) и затем – парафина (растворяет алифатические и алициклические компоненты) [1].

В данной работе сделана оценка возможности получения различных классов ценных химических продуктов из угля Ой-Карагайского месторождения и проведен анализ состава жидких продуктов.

#### Эксперимент

Для процесса экстракции применяли бурые угли месторождения Ой-Карагай. По качественным показателям они относятся к гумусовым углям технологической группы ЗБ и имеют следующие характеристики (масс. %):  $W^{daf}$  7,8;  $A^{daf}$  12,0;  $V^{daf}$  35,0;  $C^{daf}$  75,0;  $H^{daf}$  5,2;  $O^{daf}$  15,4;  $N^{daf}$  0,7;  $S^{daf}$  0,1.

Для увеличения реакционной способности исходный уголь подвергали механической активации в лабораторной шаровой мельнице МЛ-1 в течение 15 минут. Процесс экстракции угля в течение 6-8 часов проводили в аппарате Сокслета, доводя растворитель до температуры кипения. В качестве растворителей были использованы гексан, гептан, бензол, толуол.

Определение углеводородного состава угольных экстрактов проводили с помощью метода газожидкостной хроматографии на приборе «Кристаллюкс-4000М» с детектором модели ПИД-ПФД при температуре детектора 250 °С и давлении капиллярной колонки 1,9 атм. ИК-спектры исходного и механоактивированного угля снимали на приборе Spektrum 65 фирмы «Perkin Element» в диапазоне 4000-450 см<sup>-1</sup> и в таблетках из бромиды калия. Соотношение угля и бромиды калия 1:200.

#### Результаты и их обсуждение

Механическая активация веществ происходит в процессах интенсивного диспергирования обрабатываемого материала. При этом наблюдается, как его диспергирование, так и накопление энергии активации. Процесс механической активации углей можно рассматривать как измельчение, приводящее к увеличению удельной поверхности за счет уменьшения геометрических размеров частиц и вскрытия недоступных ранее пор. Необходимо также учитывать, что при интенсивном механическом воздействии на угли наряду с диспергированием происходит их активация, сопровождающаяся значительными структурными изменениями ОМУ [2, 3].

## Секция 3

### ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ



Для выявления структурных изменений исходный и механически активированный угли изучены методом ИК-спектроскопии.

Таблица 1 – Характеристика ИК-спектров исходного и механически активированного угля (с. – сильные, ср. – средние, сл. – слабые полосы)

Природа колебаний	Тип соединений	Частота, см <sup>-1</sup>	
		Исходный уголь	Механоактивированный уголь
$\nu_{OH}$	Гидроксильные группы	3300 (с.)	3400 (с.)
$\nu_{CH}$	Метиленовые группы в бензольном кольце	2922 (ср.)	2922 (с.)
$\nu_{C-N}$	Двойные углеродные связи первичных амидов	1607 (ср.)	1610 (с.)
$\delta_{C-O}$	Первичные, вторичные спирты	1384 (ср.)	1382 (ср.)
$\nu_{C=O}$	Ароматические и арилалкильные эфиры	1264 (ср.)	1274 (ср.)
$\nu_{C-O}$	Фенолы	1230-1140 (сл.)	1230-1140 (сл.)
$\nu_{C-O}$	Первичные спирты	1103-1036 (сл.)	1103-1036 (ср.)
$\nu_{C=C}$	Ненасыщенные соединения	450-920 (с.)	450-830 (сл.)

В ИК-спектрах исходного и механоактивированного угля были идентифицированы полосы поглощения характерные валентным колебаниям аминов, ароматических углеводородов, ароматических и арилалкильных эфиров (таблица 1). По сравнению с исходным углем механически активированном угле увеличились полосы поглощения спиртовых гидроксидов. В процессе механической деструкции в алифатических соединениях С-С связи разрываются, образующиеся радикалы в ходе механической деструкции окисляясь на воздухе ведут к образованию спиртовых групп.

Углеводородный состав жидких продуктов, полученный при экстракции угля бензолом, изучался при помощи хромато-масс-спектрометрического (ХМС) анализа. В результате исследования в бензольном экстракте обнаружены: алканы – додекан (1,82 %), тетрадекан (1,86 %), ундекан (0,54 %), пентадекан (1,35 %), гексадекан (2,63 %), гептадекан (1,42 %), октадекан (6,88 %), нонадекан (0,45 %), триаконтан (0,84 %), эйкозан (2,85 %), генийкозан (3,44 %), тетракозан (1,71 %); ароматические углеводороды – бензол (12,81 %), бифенил (0,91 %), нафталин (19,39 %), карбонитрил (1,56 %), пиррол (1,12 %); олефины – этанофантрен (0,71 %); полимеры – циклогептасилоксан (1,04 %), циклононасилоксан (4,96 %), циклодекасилоксан (1,21 %), бензакридин (0,69 %); кислородсодержащие углеводороды – сульфуровая кислота (0,98 %), пентадеканон (0,75 %), фталевая кислота (5,01 %), карбоксиловая кислота (2,48 %), морфинан-3-ол (3,85 %), силан (0,80 %), карбамиковая кислота (1,44 %), карбониковая кислота (0,83 %), гександионовая кислота (3,29 %), бензойная кислота (1,35 %), фумаровая кислота (3,27 %).

Таким образом большую часть углеводородного состава бензольного экстракта составляет ароматические углеводороды (35,8 %), алканы (25,8 %) и кислородсодержащие углеводороды (24,1 %).

Результаты исследования методом ХМС жидких продуктов, полученных при экстракции толуолом, показали присутствие парафиновых, ароматических, нафтеновых, олефиновых и кислородсодержащих углеводородов.

В толуольном экстракте обнаружены: алканы – декан (1,12 %), ундекан (1,08 %), додекан (0,59 %), гексадекан (0,33 %), гептадекан (3,41 %), октадекан (0,33 %), нонадекан (1,12 %), эйкозан (0,45 %), генийкозан (1,01 %), тетракозан (1,07 %); ароматические углеводороды – бензальдегид (51,26 %), бензен (10,92 %), бензил (17,12 %), 2-инданол (0,53 %), меркаптан (0,33 %), бензакридин (0,77 %); олефины – озулен (0,44 %); кислородсодержащие углеводороды – дибутилфталат (1,59 %), гексадиоловая кислота (0,67 %), гексаноидовая кислота (0,33 %), гексадеканонидовая кислота (0,26 %), бензойная кислота (2,57 %), бензендикарбоксиловая кислота (0,51 %), фталевая кислота (0,60 %), фумариновая кислота (0,51 %); нафтены – циклопентан (0,19 %).

В составе жидкого продукта, полученного при экстракции угля толуолом, в отличие от бензольного экстракта увеличилось содержание ароматических углеводородов от 35,8 % до 80,9 %, а содержание кислородсодержащих углеводородов снизилось от 24,1 % до 7,0 % соответственно (таблица 2).

В составе жидких продуктов, полученных при экстракции угля гексаном были обнаружены: алканы – ундекан (0,98 %), додекан (0,84 %), тетрадекан (0,81 %), пентадекан (0,69 %), гексадекан (9,2 %), гептадекан (0,92 %), октадекан (2,09 %), нонадекан (2,41 %), эйкозан (2,43 %), генийкозан (13,27 %), тетракозан (6,09 %), гептакозан (3,49 %), гексакозан (1,48 %); ароматические углеводороды – бензакридин (2,10 %); кислородсодержащие углеводороды – морфинан-3-ол (2,15 %), 1,2-бензендикарбоксилиновая кислота (49,78 %); нафтены – циклогексан (1,26 %).

Таблица 2 – Углеводородный состав продуктов экстракции угля, полученный при температурах кипения растворителей

Состав углеводородов	Содержание, %			
	Бензольный экстракт	Толуольный экстракт	Гексановый экстракт	Гептановый экстракт
Алканы	25,8	10,5	44,7	54,3
Ароматические углеводороды	35,8	80,9	2,1	14,0
Нафтены	-	0,2	1,3	-
Кислородсодержащие углеводороды	24,1	7,1	51,9	12,3
Полимеры	7,9	-	-	8,4

По результатам ХМС гексановый экстракт в основном содержит кислородсодержащих (51,9 %) и парафиновых (44,7 %) углеводородов (таблица 2).

В составе гептанового экстракта были идентифицированы: алканы – ундекан (1,63 %), додекан (1,22 %), гексадекан (1,34 %), гептадекан (4,22 %), октадекан (4,03 %), эйкозан (16,23 %), генийкозан (7,73 %), тетракозан (7,29 %), октакозан (7,33 %); ароматические углеводороды – бензен (1,5 %), нафталин (5,31 %), дибензопиран (5,57 %), 2-инданол (0,53 %), меркаптан (0,33 %); бензакридин (0,77 %); полимеры – тетраилоксан (8,41 %); кислородсодержащие углеводороды – гексадеканонидовая кислота (1,86 %), фталевая кислота (3,36 %), фумариновая кислота (3,18 %), циклогексакарбоксилиновая кислота (3,89 %).

Таким образом, при экстракции угля гептаном в основном экстрагируются парафиновые углеводороды (54,3 %), а в гексановом экстракте преобладают кислородсодержащие углеводороды (51,9 %) (таблица 2).

#### Заключение

Методом экстракции в среде органических растворителей выполнено исследование вещественного состава жидких продуктов бурого угля Ой-Карагайского месторождения с идентификацией отдельных химических соединений. Установлено, что при экстракции угля гексаном преимущественно выделяются парафиновые и кислородсодержащие углеводороды, а использование толуола приводит к повышению содержания ароматических углеводородов. В гептановом экстракте увеличивается содержание парафиновых углеводородов. При экстракции угля бензолом выделяются как парафиновые, так и ароматические углеводороды.

#### Литература

- Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Глазун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: МГУ. 2003. – С. 359-360.
- Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Кузнецова Л.А. Интенсификация процессов ожигания бурых и каменных углей методами механического воздействия // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. – № 7. – С. 203-217.
- Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра. 1993. – 176 с.

#### Zh.K. Kairbekov, Zh.T. Yeshova, D.N. Akbayeva, M.B. Kurmanalina COAL EXTRACTION BY ORGANIC SOLVENTS

In this work the extraction process of coal from the Oy-Karagay field was carried out. The composition of coal extracts have been investigated by chromatography-mass spectroscopy. It has been established that at coal extraction by benzene both paraffin, and aromatic hydrocarbons mainly can be isolated. Use of toluene leads to increase of the aromatic hydrocarbons content. In heptane extracts the content of paraffin hydrocarbons increases. At coal extraction by benzene both paraffin, and aromatic hydrocarbons were isolated.

**Keywords:** coal, extraction, benzene, toluene, heptane, hexane.

#### Ж.К. Қайырбеков, Ж.Т. Ешова, Д.Н. Ақбаева, М.Б. Құрманалина ОРГАНИКАЛЫҚ ӨРІТКІШТЕРМЕН КӨМІРДІ ЭКСТРАКЦИЯЛАУ

Жұмыста Ой-Қарагай кен орыны көміріне экстракциялау үдерісі жүргізіліп, алынған сұйық өнімдердің құрамы хромато-масс-спектрометриялық талдау әдісімен зерттелген. Гександы қолданып экстракциялауды жүргізгенде негізінен парафинді және ароматты көмірсутектердің бөлінетіндігі, ал толуолды қолданғанда ароматты көмірсутектер құрамының артатыны анықталған. Гептанды экстракт құрамында парафинді көмірсутектер артатыны байқалып, бензолды қолданғанда парафинді және ароматты көмірсутектердің бөлінетіндігі айқындалған.

**Түйін сөздер:** көмір, экстракциялау, бензол, толуол, гептан, гексан.

## СОДЕРЖАНИЕ

Профессор Жақсынтай Қайырбекұлы Қайырбекөвтің 70-жылдығына арналады .....	3
K 70-летию со Дня рождения д.х.н., профессора Каирбекова Жаксынтая Каирбековича.....	
To the 70 anniversary of professor, the doctor of chemistry Kairbekov Zhaksyintay Kairbekovich .....	

### Секция 1

#### СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Малолетнев А.С. Переработка углей в газообразные и жидкие топлива: состояние и перспективы....	10
Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Гюльмалиев А.М. Процессы термической переработки угля. ..	19
Наумов К.И., Шведов И.М., Малолетнев А.С. Гидрогенизация сланца .....	25
Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Емельянова В.С., Байжомартов Е.А. Технология переработки горючих сланцев .....	30
Mei Zhong, Shiqiu Gao, Qi Zhou, Junrong Yue, Fengyun Ma, Guangwen Xu. Continuous fluidized bed pyrolysis of low rank coal in oxygen-lean atmosphere .....	51
Chao Yang, Mei Zhong, Ronglan Wu, Baolin Yan, Jide Wang, Xintai Su . Preparation of CuO nanorods and their catalytic application in humic acid sodium synthesis .....	56
Купчишин А.И., Каирбеков Ж.К., Кирдяшкин В.И. Абдухаирова А.Т., Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Тронин Б.А., Ходарина Н.Н. Исследование влияния электронного облучения на эффективность газификации экибастузских углей .....	58
Купчишин А.И., Каирбеков Ж.К., Кирдяшкин В.И., Абдухаирова А.Т., Тронин Б.А., Ходарина Н.Н. Экспериментальные исследования структуры и рамановских спектров композитов на основе каменных углей .....	61
Гюльмалиев А.М., Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Джелдыбаева И.М. Факторы неоднородности углей по показателю плотности .....	64
Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазмохимическая переработка твердых топлив .....	70
Messerle V.E., Ustimenko A.B., Umbetkaliev K.A. Solid fuel gasification in steam and air plasma .....	78
Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б. Плазмохимическая переработка углеродсодержащих медико-биологических отходов .....	88
Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Купчишин А.И. Радиационно-плазменная переработка твердого топлива .....	93
Каирбеков Ж.К., Ермолдина Э.Т., Кишибаев К.О. Некоторые характеристики угольных гуминовых кислот месторождений «Ой-Карагай», «Мамыт» и «Куньмин» .....	99
Каирбеков Ж.К., Гюльмалиев А.М., Аубакиров Е.А., Смагулова Н.Т., Джелдыбаева И.М. Структурно-химические показатели и свойства битумов .....	103
Қайырбеков Ж.Қ., Смағұлова Н.Т., Есеналиева М.З., Есенгелдиева А. Коксохимиялық шайырдан алынған өнімнің құрамын зерттеу .....	107
Қайырбеков Ж.Қ., Смағұлова Н.Т., Досмаил Т.Ш., Есенгелдиева А. Коксохимиялық шайыр дистилляттарын каталитикалық крекингтеу .....	110
Miura H., Kikuchi I., Kurokawa H. Effect of Sn Addition on <i>n</i> -Butane Dehydrogenation over Alumina-supported Pt Catalysts .....	114
Онгарбаев Е.К., Головки А.К., Кривцов Е.Б., Иманбаев Е.И., Тилеуберди Е., Тулеутаев Б.К., Мансуров З.А. Термокаталитический крекинг природных битумов Казахстана.....	120

Джумекеева А.И., Берсугуров К.С., Тумабаев Н.Ж., Жармагамбетова А.К. Разложение водонефтяной эмульсии месторождения Узень на деэмульгаторах фирмы BASF .....

219

### Секция 3

#### ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Sitzmann H. Iron-mediated Reactions of Methyl-, Ethyl, or Alkynyl Anions .....	224
Каирбеков Ж.К., Yemelyanova V.S., Shakiyeva T.V., Dossumova B.T., Dzhatkambayeva U.N., Shakiyev E.M. Ferri-magnetic sorbents of heavy metals and radionuclides on base of humates, isolated from oxidized coals .....	226
Ақбаева Д.Н., Ешова Ж.Т., Каирбеков Ж.К., Полимбетова Г.С., Уйткыбаева С.Н. Окислительный гидролиз жёлтого фосфора в присутствии ацидокомплексов меди(II), модифицированных гуминовыми кислотами .....	232
Ақбаева Д.Н., Уйткыбаева С.Н. Изучение кинетики жидкофазного гидрирования ненасыщенных соединений в присутствии гетерогенных катализаторов .....	238
Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Ақбаева Д.Н., Курманалина М.Б. Экстракция угля органическими растворителями .....	244
Әбілдин Т.С. Терфталонитрилді табиғаты әртүрлі еріткіштерде сутек қысымында гидрлеу.....	247
Мусабаева Б.Х., Оразжанова Л.К. Подбор депрессорных присадок для высоковязкой нефти месторождения Кумколь .....	252
Ташмухамбетова Ж.Х., Соколова В.В., Каирбеков Ж.К., Оспанова А.К., Ушанова Е.С. Исследование влияния природы растворителя на процесс каталитического окисгенирования толуола .....	256
Ташмухамбетова Ж.Х., Соколова В.В., Каирбеков Ж.К., Оспанова А.К., Кушенова А.Ж. Металлокомплексные катализаторы жидкофазного окисления алкилбензолов .....	262
Садирова Г.А., Соколова В.В., Ташмухамбетова Ж.Х., Каирбеков Ж.К., Наймушина И.В., Чанышева И.С. Исследование механизмов процесса окисгенирования алкилароматических углеводородов .....	267
Сарымсаков Ш., Байзакова Г.Л., Камбарова Г.Б. Комплексная переработка биомассы Шыралжына (Artemisia Dracunculus L) .....	272
Василина Г.К., Мойса Р.М. Синтез низших олефинов из алканов C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> на модифицированном природном клиноптилолите .....	278
Василина Г.К., Мойса Р.М., Купчишин А.И. Влияние радиационного облучения на активность природного цеолита в процессе гидрирования толуола.....	282
Мылтыкбаева Л.К., Досумов К., Ергазиева Г.Е. Влияние способа приготовления никелевого катализатора на его активность в реакции окисления метана.....	286
Жалгасулы Н., Естемесов З.А. Изучение качественных характеристик хвостов обогащения.....	290
Жалгасулы Н., Естемесов З.А. Запасы техногенного сырья для переработки в Республике Казахстан ....	293
Жалгасулы Н., Естемесов З.А. Перспективы использования отходов горно-обогатительного производства .....	297
Жалгасулы Н., Естемесов З.А. Предпосылки переработки геотехногенного сырья.....	301
Керимбаева А.Д., Зарипова А.А., Кыдралиева К.А., Жоробекова Ш.Ж. Получение и характеристика наноструктурных композитов на основе гуминовых кислот .....	304