

На правах рукописи



Михайлова Екатерина Сергеевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ СЫРОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО
БЕНЗОЛА МЕТОДОМ ОЗОНОЛИЗА**

05.17.07 – химическая технология топлива

и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Кемерово – 2017

Работа выполнена в Институте углехимии и химического материаловедения
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
«Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского
отделения Российской академии наук»

Научный руководитель:

Исмагилов Зинфер Ришатович, член-корреспондент РАН, профессор

Официальные оппоненты:

Головко Анатолий Кузьмич, доктор химических наук, профессор, ФГБУН
Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им.
А.А.Трофимука СО РАН, заведующий лабораторией физико-химических
исследований керна и пластовых флюидов, директор

Шляпин Дмитрий Андреевич, кандидат химических наук, ФГБУН Институт
проблем переработки углеводородов СО РАН, заведующий лабораторией
катализаторов газохимических реакций, зам. директора по научной работе

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской
академии наук

Защита диссертации состоится «12» декабря 2017 г. в 10-00 часов на заседании
диссертационного совета Д 003.075.05 на базе Федерального государственного
бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии
наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-
зал ИХХТ СО РАН; (факс +7(391)249-41-08, e-mail: dissovet@icct.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии
и химической технологии СО РАН, www.icct.ru

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бурмакина Галина Вениаминовна

Актуальность работы. Бензол является важным продуктом нефтехимической промышленности, используемым при производстве веществ и материалов различного назначения. Значительный интерес для получения бензола и других ароматических углеводородов представляют продукты коксохимии. В процессе коксования угля, помимо кокса, получают каменноугольную смолу, а из коксового газа извлекают сырой каменноугольный бензол, который представляет сложную смесь, содержащую в основном бензол, толуол и ксилолы (фракция БТК). Присутствие в сыром каменноугольном бензоле сернистых и непредельных соединений требует предварительной очистки перед его использованием при получении товарных продуктов.

Практически все процессы переработки каменноугольного бензола в России основаны на сернокислотном методе очистки фракции БТК, который приводит к частичной потере бензола и образованию значительного количества кислой смолки, требующей утилизации. Очистку от сернистых соединений в нефтепереработке осуществляют обычно методом каталитического гидрообессеривания. В данном крупнотоннажном процессе сернистые соединения гидрируются водородом с выделением сероводорода и сохранением молекул углеводородов в составе целевых продуктов.

С развитием малотоннажных производств актуальной задачей является разработка технологически более простых методов удаления серосодержащих соединений без применения водорода. Одним из таких методов является окислительная обработка озон-кислородной смесью. Эффективность данного способа обусловлена высокой активностью и избирательным действием озона на серосодержащие, непредельные и гетероатомные соединения и полициклические арены. Уникальная химическая активность озона позволяет осуществлять процесс очистки при умеренных температурах и атмосферном давлении.

Данная диссертационная работа посвящена актуальной проблеме разработки окислительного способа очистки сырого каменноугольного бензола от сернистых и непредельных соединений с применением метода озонлиза.

Диссертационная работа выполнялась в рамках проекта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., соглашение №14.В37.21.0081, ФНИ государственных академий наук на 2013-2020 гг., проект V.46.3.2. «Исследование реакционной способности компонентов углей и горючих сланцев, разработка научных основ целенаправленной трансформации исходного фрагментарного состава и

продуктов их термической переработки путем активирующего воздействия, в том числе каталитического и озонлиза».

Цель работы заключалась в исследовании процесса очистки сырого каменноугольного бензола от сернистых и непредельных соединений с применением метода озонлиза.

Для достижения поставленной цели, решались следующие **задачи**:

- определение влияния температуры озонирования на изменение характеристик сырого каменноугольного бензола;
- определение эффективности озонлиза в зависимости от длительности воздействия и концентрации озона в озон-кислородной смеси;
- сопоставление влияния некаталитического и каталитического способов озонлиза на степень очистки и компонентный состав бензольной фракции сырого каменноугольного бензола;
- выявление методов эффективного удаления образующихся в процессе озонлиза продуктов окисления и изучение их компонентного состава.

Научная новизна работы.

Впервые выполнены комплексные исследования процесса озонирования сырого каменноугольного бензола. Получены новые качественные и количественные данные об изменении его компонентного состава в зависимости от продолжительности, температуры и концентрации озона в процессе озонлиза.

Впервые проведено сравнение химического состава продуктов некаталитического и каталитического озонлиза бензольной фракции сырого каменноугольного бензола.

Изучен состав продуктов окисления образующихся в результате озонлиза сырого каменноугольного бензола. Показана возможность их удаления методами экстракции и адсорбции.

Показана возможность применения каталитического озонлиза с последующей адсорбционной очисткой, что позволяет увеличить степень удаления сернистых и непредельных соединений.

Практическая значимость результатов.

Полученные результаты могут быть использованы в качестве научной основы для создания озонлитической технологии очистки сырого каменноугольного бензола от сернистых и непредельных соединений.

Полученные новые данные об изменении компонентного состава сырого бензола в процессе озонлиза необходимы для определения условий проведения процесса и прогнозирования качества получаемых продуктов.

Научные положения, выносимые на защиту:

Зависимость степени окислительного превращения сернистых и непредельных соединений от температуры, продолжительности окисления и концентрации окислителя.

Сравнительный анализ изменения компонентного состава бензольной фракции в процессе некаталитического и каталитического озонирования.

Результаты исследования состава продуктов окисления, образующихся при озонлизе бензольной фракции, и способ очистки от этих соединений.

Обоснованность и достоверность научных результатов обеспечена использованием аттестованных методик, современных физико-химических методов анализа (хромато-масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, ДТА-ТГ-МС, РФА, СЭМ и др.), взаимно подтверждающих и дополняющих друг друга, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Апробация работы. Результаты, изложенные в работе, докладывались и обсуждались на следующих международных и российских научных конференциях: Всероссийская 57 научно – практическая конференция молодых ученых «Россия молодая» (г. Кемерово, 2012 г.); «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения» (г. Кемерово, 2012 г.); Международная молодежная конференция «Функциональные материалы в катализе и энергетике» (г. Новосибирск, 2012 г.); VII Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов. Наноинженерия» (Алматы, 2012г.); International Pittsburgh Coal Conference Beijing, (China, 2013 г.); XII Международный научно-техническая конференция молодых специалистов (г. Новокузнецк, 2014 г.); Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углехимия и экология Кузбасса» (г. Кемерово, 2014 г.); «Реактив» (г. Новосибирск, 2015 г.); Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 2016г.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 20 научных работ, в том числе 7 публикаций в рецензируемых научных журналах и периодических изданиях, включенных в перечень ВАК.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в разработке планов исследований, выполнении экспериментов, обработке и обсуждении полученных результатов, и подготовке публикаций по теме диссертации.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, выводов и

списка цитируемой литературы, включающего 175 наименований, содержит 37 рисунков, 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе описаны стадии получения сырого каменноугольного бензола в процессе коксования угля, его состав и свойства. Приведен анализ как существующих основных технологий очистки сырого каменноугольного бензола, так и исследований, разработок по нетрадиционным методам очистки. Подробно рассмотрены механизмы взаимодействия озона с индивидуальными ароматическими, сернистыми и непредельными соединениями. В результате обобщения данных научно-технической литературы сформулированы задачи, связанные с очисткой сырого каменноугольного бензола от сернистых и непредельных соединений, обоснована актуальность применения озонлиза для его очистки.

Во второй главе приведены характеристики объектов и методов исследования. В работе использовались сырой каменноугольный бензол (фракция БТК, $T_{\text{кон.кип.}} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, ПАО «Кокс») и выделенная из него бензольная фракция ($T_{\text{кон.кип.}} = 80.1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Принципиальная схема проведения экспериментов представлена на рисунке 1.

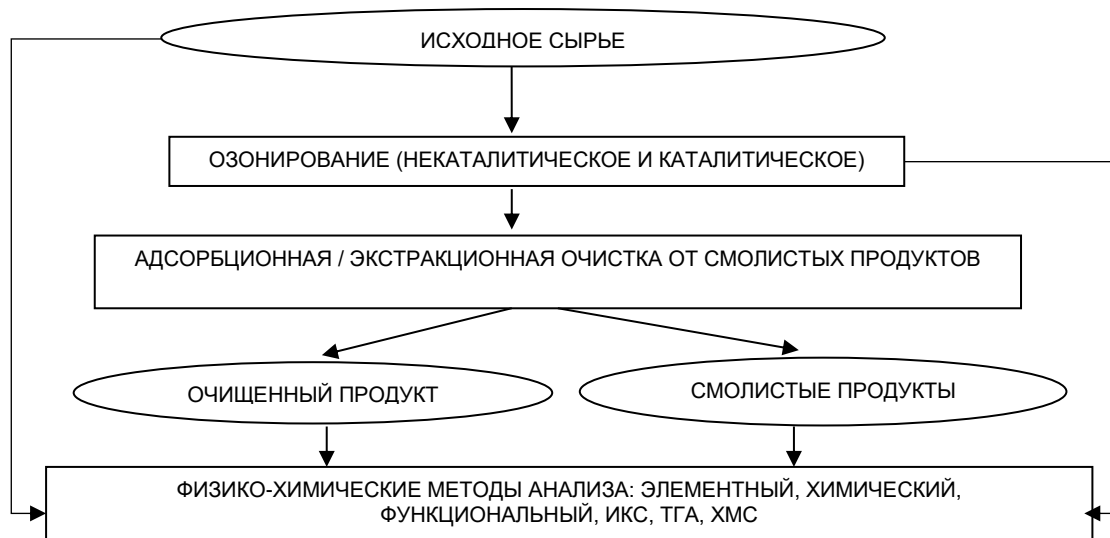


Рисунок 1 – Принципиальная схема проведения экспериментов

Разработанная методика экспериментального исследования озонолитической очистки сырого каменноугольного бензола включала установку, состоящую из озонатора, реакторного блока, измерителя концентрации озона на входе и выходе из реактора. Анализ состава продуктов осуществляли на хроматографе с масс-селективным детектором и рентгеновском энергодисперсионном анализаторе серы АСЭ-2.

Озон-кислородную смесь получали традиционным способом в газовом разряде барьерного типа в озонаторе ОГВК-02К фирмы МЭЛП (Санкт-Петербург) с производительностью по озону до 2 г/час. Синтез озона осуществлялся из баллонного кислорода. Озонирование проводили в термостатируемом реакторе объемом 50 мл. с непрерывной подачей озон-кислородной смеси при атмосферном давлении, температурах от 25 до 75 °С, концентрациях озона от 15 до 60 мг/л и продолжительности процесса от 30 до 120 мин. Концентрацию озона на входе и выходе из реактора определяли в непрерывном автоматическом режиме с помощью прибора ИКО-02. При проведении процесса каталитического озонлиза загрузка катализатора составляла 1 см³, размер частиц 0,5 - 1 мм.

Очистку от смолистых веществ осуществляли адсорбционным и экстракционным методами. Адсорбцию проводили на силикагеле марки АСКГ при соотношении реакционная смесь:адсорбент 5:1. Скорость прохождения раствора через слой адсорбента составляла 0,2 см³/мин. Углеводородную фракцию, прошедшую через адсорбент, отбирали для анализа, а адсорбированные на силикагеле кислородсодержащие смолистые вещества элюировали спиртобензольной смесью (1:1). Экстракционную очистку озонированного продукта проводили 5%-ным раствором КОН при температуре 25 °С. Растворимые в щелочи продукты озонлиза разделяли в делительной воронке, далее подкисляли разбавленной серной кислотой. Осадок «высокомолекулярных кислот» (ВМК) отделяли на фильтре. Низкомолекулярные продукты (НМК) выделяли из кислого водного раствора экстракцией метилэтилкетонем. Продукты высушивали и определяли их выход. Углеводородную фракцию обрабатывали 50%-ным раствором H₂SO₄ в соотношении 2:1 для удаления сульфонов и сульфооксидов. Обработанные кислотой пробы разделяли в делительной воронке и промывали до нейтральной реакции дистиллированной водой.

Физико-химические характеристики сырого каменноугольного бензола и выделенной бензольной фракции определяли согласно ГОСТ 8448-78 «Бензол каменноугольный и сланцевый. Технические условия».

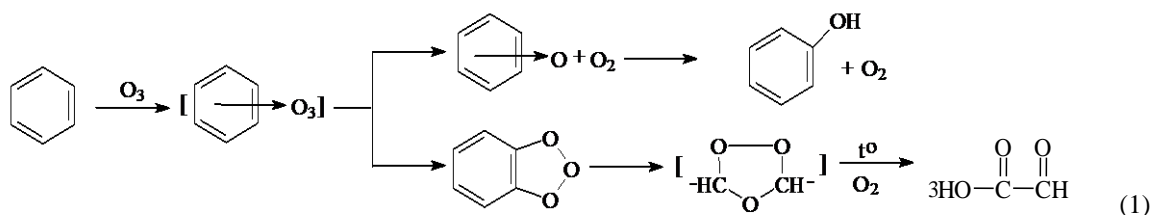
Исследование состава сырого бензола, бензольной фракции и продуктов озонирования осуществляли методами химического анализа, ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и термогравиметрии. Хромато-масс-спектрометрический анализ осуществляли на приборе *19091S-433* фирмы “*Agilent*” с масс-селективным детектором *5973 i* в области 15-500 а.е.м., и на приборе Хроматэк 5000.2. ИК-спектры смолистых веществ регистрировали на спектрометре Tensor-27 фирмы «Bruker» в области волновых чисел 400-4000 см⁻¹ (разрешение 2 см⁻¹, число сканов пробы 64) с использованием жидкостной кюветы с окнами из KBr. Дифференциально-термический анализ смолистых веществ и отработанных катализаторов проводили на установке Netzsch STA 409 PG, оборудованной масс-спектрометрической приставкой QMS 403C Aëolos.

Текстурные характеристики катализаторов определяли по изотермам низкотемпературной адсорбции азота, снятым на автоматической волюметрической установке ASAP-2400 (Micromeritics, США). Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифракции. Порошковые дифрактограммы записывали на дифрактометре HZG-4C (Freiberger Präzisionmechanik, Германия) в диапазоне углов $2\theta=10-70^\circ$ с использованием монокроматического $\text{Co-K}\alpha$ -излучения. Идентификация фаз проводилась с использованием кристаллографической базы данных X-ray Powder Diffraction File JCPDS-ICDD. Микрофотографии поверхности катализаторов получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA при помощи детектора вторичных электронов (SEI) при ускоряющем напряжении 25кВ в формате JPEG с разрешением 1280 x 960 пикселей.

В третьей главе приведены результаты исследований процесса озонолиза сырого каменноугольного бензола с целью определения оптимальных параметров окисления сернистых и непредельных соединений, входящих в его состав.

Для подтверждения возможности окисления тиофена озоном, на начальном этапе работы проводили эксперименты по озонированию модельной смеси - бензол марки х.ч. + тиофен, концентрация которого в смеси составляла 0,5 %. Окисление осуществляли при температуре (Т) 25°C и концентрации озона в озон-кислородной смеси (C_{O_3}) 30 мг/л. Полученные результаты показали, что наибольшее снижение концентрации тиофена в реакционной смеси наблюдается в течение первых 60 мин. обработки. За этот промежуток времени окисляется до 82 % тиофена. В дальнейшем скорость окисления замедляется, и общая степень окисления за 180 мин. составляет 98,6 %. При

этом, в процессе озонирования модельной смеси, согласно данным хроматографического анализа, реакция с бензолом практически не протекает, так как образование промежуточных и конечных соединений связано с нарушением π -сопряжения системы и требует значительных затрат энергии.



В процессе озонлиза сырого каменноугольного бензола определяли следующие характеристики: концентрацию тиофена, бромное и кислотное числа. Результаты изучения влияния длительности и температуры озонирования на изменение характеристик сырого каменноугольного бензола приведены на рисунке 2.

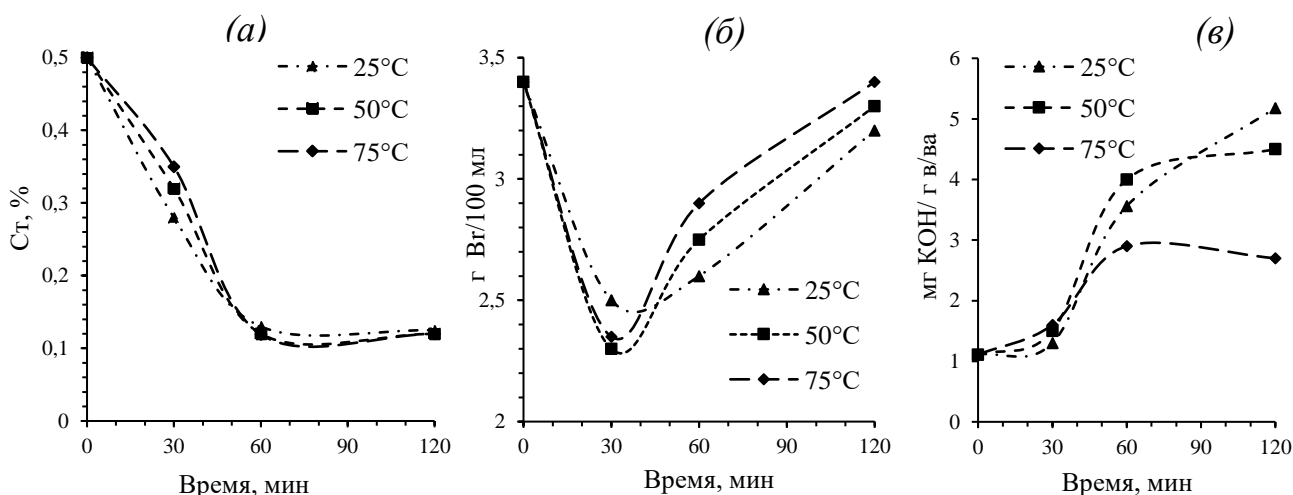
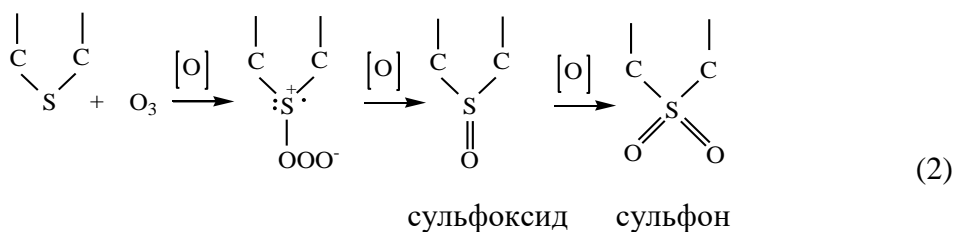
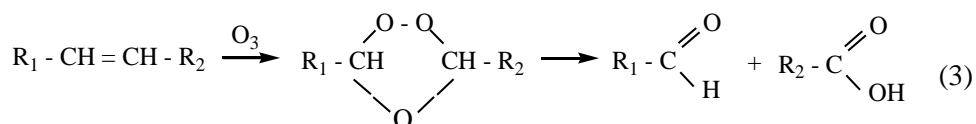


Рисунок 2 – Влияние длительности и температуры озонирования сырого каменноугольного бензола на содержание (а) – тиофена, (б) – бромное число и (в) – кислотное число ($C_{O_3} = 30$ мг/л).

Видно, что содержание тиофена в реакционной смеси в течение 60 мин. окислительной обработки снижается на 75 %, и при дальнейшем увеличении продолжительности эксперимента его концентрация остается постоянной. Основным продуктом первой стадии реакции является сульфоксид, который далее окисляется до сульфона.



Изучение влияния температуры озонирования (концентрация озона в озон-кислородной смеси 30 мг/л) на изменение содержания тиофена, бромного и кислотного чисел в реакционной смеси проводили при 25, 50 и 75°C. Проведение экспериментов при более высоких температурах нецелесообразно, так как происходит разложение озона. Анализ полученных данных показывает, что температура озонирования (в интервале 25-75 °С) практически не влияет на эффективность окисления тиофена (рисунок 2, а). Содержание непредельных соединений снижается в течение первых 30 минут, о чем свидетельствует уменьшение бромного числа (рисунок 2, б). При дальнейшем увеличении продолжительности и температуры озонирования наблюдалось повышение бромного числа продукта, что связано с развитием полимеризационных процессов и образованием смолистых продуктов. Можно предположить, что на начальном этапе озон внедряется в непредельные соединения по связям С=C с образованием озонидов, которые далее разлагаются до альдегидов и карбоновых кислот.



Процесс озонлиза сырого бензола сопровождается изменением и его общей кислотности, свидетельствующей об увеличении количества продуктов с кислыми функциональными группами (рисунок 2, в). На начальном этапе озонирования (до 30 мин.) кислотное число оставалось постоянным. Дальнейшее увеличение времени эксперимента приводит к интенсивному образованию кислородсодержащих продуктов, в результате чего кислотное число повышалось в 3-5 раз. При этом окраска продукта изменяется от исходной ярко-желтой до ярко-оранжевой, образующиеся смолистые продукты становятся нерастворимыми в бензоле и конденсируются на стенках реактора. Таким образом, совокупность полученных аналитических данных позволяет утверждать, что при температуре 25 °С оптимальным временем проведения озонлиза сырого каменноугольного бензола является 60 мин., поскольку при этом достигается существенное снижение концентрации тиофена и непредельных соединений.

Влияние концентрации озона на эффективность проведения процесса озонлиза оценивалось по количеству поглощенного озона, отнесенного на 1 грамм сырого бензола (рисунок 3, а).

$$A(t) = \frac{C_{O_3} * V}{m} * t, [\text{моль/г}]$$

где C_{O_3} – концентрация поглощенного озона, моль/л, V – скорость потока озон-кислородной смеси л/мин, m – масса сырого каменноугольного бензола, г., t – время озонирования, мин.

Анализ кинетики процесса озонирования сырого каменноугольного бензола (рисунок 3, а) показал, что удельное поглощение озона реакционной смесью максимально на начальных этапах окисления (до 40 мин.), что связано, по-видимому, с взаимодействием озона с тиофеном и непредельными соединениями. Дальнейшее окислительное воздействие сопровождается уменьшением скорости поглощения озона (рисунок 3, б), вероятно, вследствие снижения концентрации тиофена и непредельных соединений в результате их конверсии в продукты озонолиза. Из рис. 3 видно, что увеличение концентрации O_3 в реакционной смеси от 30 до 60 мг/л мало влияет на количество поглощенного озона. Следовательно, целесообразно проводить озонолиз при концентрации озона 30 мг/л.

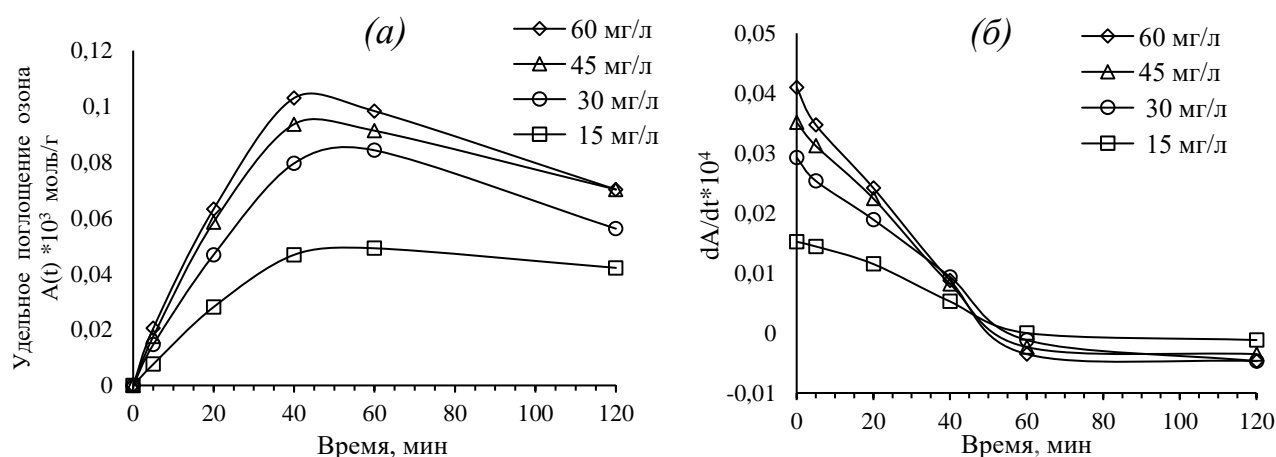


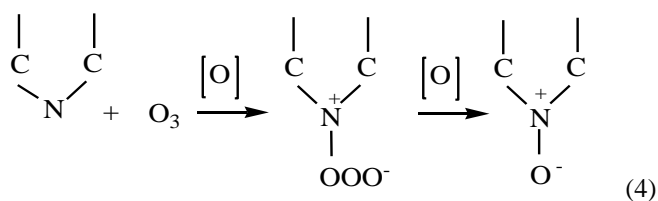
Рисунок 3 – Кинетические зависимости (а) – удельного поглощения озона, (б) – скорости поглощения в процессе озонолиза сырого бензола при концентрациях озона 15 мг/л, 30 мг/л, 45 мг/л и 60 мг/л ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\omega_{O_3} = 15$ л/час).

Хромато-масс-спектрометрический анализ показал, что после озонирования (концентрация озона 30 мг/л) каменноугольного бензола при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ содержание тиофена через 60 мин. снижается на 75 %, а непредельных соединений на 60 % (таблица 1).

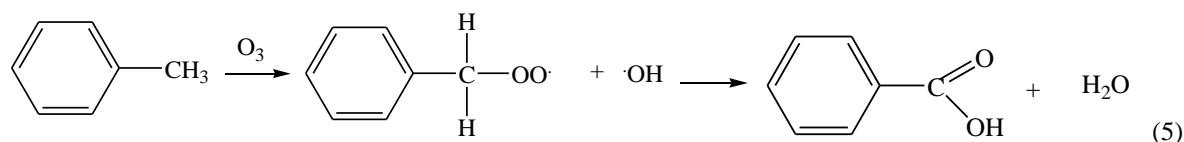
Таблица 1 – Компонентный состав исходного и озонированного каменноугольного бензола ($C_{O_3} = 30$ мг/л, $T = 25$ °С, $t = 60$ мин.)

Соединения	Содержание, мас. %	
	Исходный сырой каменноугольный бензол	Озонированный каменноугольный бензол
Непредельные соединения	0,678	0,267
-дициклопентадиен	0,051	0,009
-гексен	0,030	0,003
-инден	0,510	0,183
-стирол	0,087	0,072
Ароматические углеводороды	98,080	99,489
-бензол	80,097	81,582
-толуол	14,605	15,396
-ксилолы	2,285	2,321
-этилбензол	0,083	0,031
-нафталин	1,010	0,159
Гетероциклические соединения	1,039	0,179
-тиофен	0,509	0,130
-пиридин	0,530	0,049
Кислородсодержащие соединения	0,120	0,023
-пропанол	0,106	0,002
-бензофуран	0,014	0,021
Прочие	0,083	0,042

В процессе озонирования сырого каменноугольного бензола также наблюдается снижение содержания пиридина на 90%. Реакция протекает с образованием N-окси оснований:



Реакции с метильными группами, непосредственно связанными с ароматическим циклом, протекают медленно. При расщеплении π -связи C-C в углеродной цепи образуются ароматические кислоты (производные бензойной, нафтеновой и др.) и алифатические или алициклические кислоты и альдегиды. Например, для толуола реакция протекает следующим образом:



Таким образом, проведено исследование процесса озонирования сырого каменноугольного бензола в зависимости от варьирования параметров озоннолиза: температуры, времени и содержания озона в кислородной смеси. Найдены оптимальные условия проведения процесса окисления – температура 25 °С, продолжительность 60 мин., концентрация озона 30 мг/л. При указанных условиях озоннолиза окислялось до 75 % тиофена. Показано, что при озонировании сырого бензола протекают селективные реакции окисления отдельных групп органических соединений. Увеличение времени окисления и повышение температуры нецелесообразно, так как с их ростом в реакционной смеси интенсифицируются процессы полимеризации непредельных соединений с образованием смолистых веществ. При технологическом получении товарного бензола процессы полимеризации нежелательны, так как приводят к осмолению технологического оборудования.

В четвертой главе изложены результаты исследования каталитического и некаталитического озоннолиза бензольной фракции. Используемые катализаторы в качестве активных компонентов содержали оксиды Mg-Cr-O, а также Pt и Pd, нанесенные на оксид алюминия (таблица 2).

Таблица 2 – Характеристика исходных катализаторов

№ п/п	Наименование катализатора	Состав катализатора	Содержание активного компонента, %
1	ИК 12-72	Mg-Cr-O/Al ₂ O ₃	3-12
2	АП 64	Pt/Al ₂ O ₃	0,62
3	ПЦА 2	Pd – CeO ₂ /Al ₂ O ₃	2

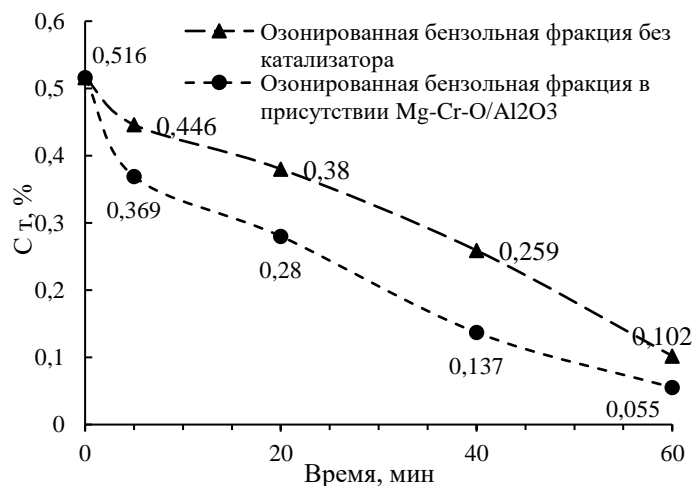
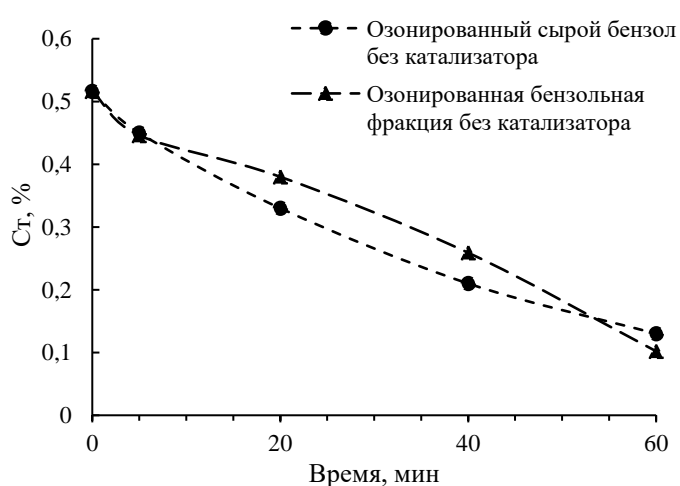
Эффективность процесса озонирования определяли по степени превращения тиофена в бензольной фракции. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Анализ данных таблицы показывает, что озонирование бензольной фракции на катализаторах способствует более эффективному окислению тиофена и непредельных соединений. При этом, озонирование на Mg-Cr-O/Al₂O₃ позволяет окислить до 90% тиофена, некаталитическое озонирование - 80 %.

Таблица 3 – Влияние озонирования на состав бензольной фракции ($C_{O_3} = 30 \text{ мг/л}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ мин.}$)

Соединение	Содержание, % мас.				
	Исходная фракция	Озонированная фракция			
		Без катализатора	Mg-Cr-O/ Al ₂ O ₃	Pd – CeO ₂ / Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃
Непредельные соединения	0,082				
-циклопентадиен	0,050	0,003	-	-	-
-гексен	0,032	-	-	-	-
Ароматические углеводороды	99,143	99,678	99,864	99,782	99,676
-бензол	97,303	97,805	97,990	97,953	97,825
-толуол	1,808	1,843	1,847	1,799	1,820
-ксилолы	0,032	0,030	0,027	0,030	0,031
Гетероциклические соединения	0,589	0,143	0,085	0,114	0,187
-тиофен	0,516	0,102	0,055	0,075	0,146
-пиридин	0,073	0,041	0,030	0,039	0,041
Кислородсодержащие соединения					
-пропанол	0,128	0,090	0,034	0,069	0,090
Прочие	0,058	0,086	0,017	0,035	0,047

На рисунке 4 представлены кинетические кривые изменения концентрации тиофена в процессе каталитического озонлиза (концентрация озона 30 мг/л, температура 25 °С).



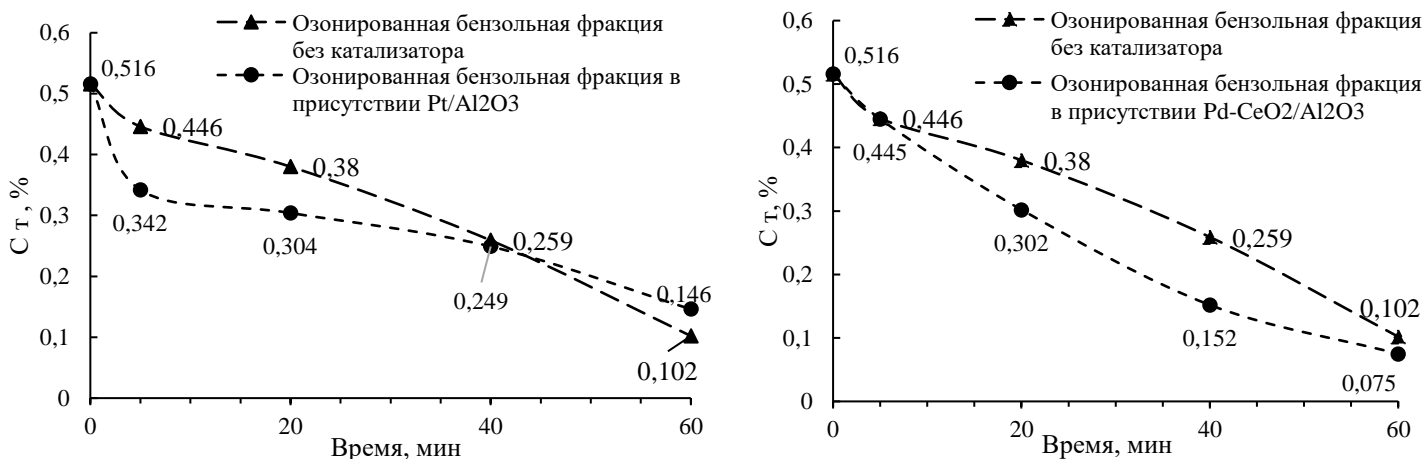


Рисунок 4 – Изменение концентрации тиофена (C_T, %) в сыром бензоле и бензольной фракции от времени проведения озонлиза (C_{O₃}= 30 мг/л, T= 25 °C). Опыты с катализатором и без катализатора.

Рассмотрение кинетических кривых показывает, что динамика каталитического окисления тиофена зависит от типа катализатора. При озонировании бензольной фракции в присутствии Mg-Cr-O/Al₂O₃ наблюдается период разработки катализатора и сохранения его активности в течение 60 мин., Pt/Al₂O₃ катализатор практически теряет активность через 40 мин.

Исследование текстурных характеристик исходных катализаторов показало, что катализаторы Mg-Cr-O/Al₂O₃ и Pd-CeO₂/Al₂O₃ характеризуются практически мономодальной мезопористой структурой, максимальный объем пор приходится на поры с размером 8-9 нм и 10-15 нм соответственно. Катализатор Pt/Al₂O₃ отличается бимодальным распределением пор по размерам с размерами 4 и 20 нм (рисунок 5).

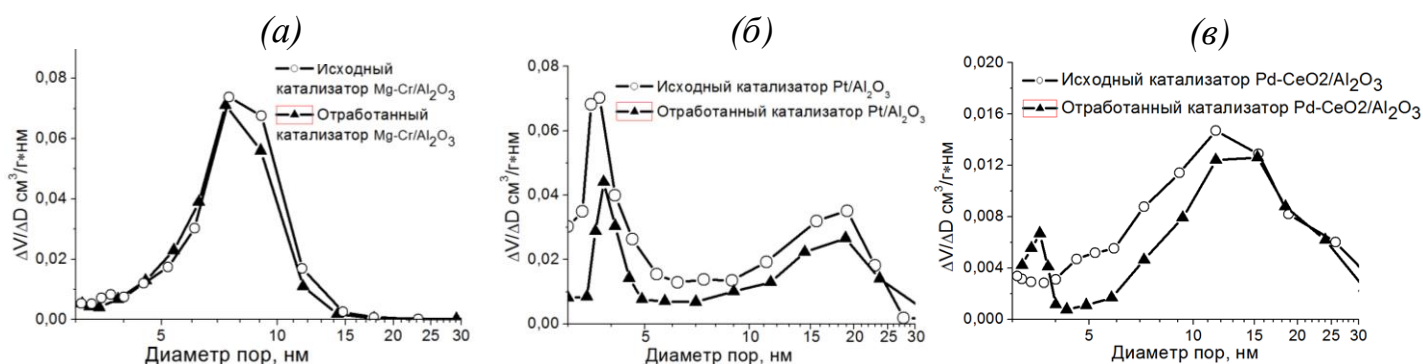


Рисунок 5 – Кривые распределения пор по размерам для различных катализаторов: а) Mg-Cr-O/Al₂O₃, б) Pt/Al₂O₃, в) Pd-CeO₂/Al₂O₃.

После проведения процесса озонирования тип пористой структуры катализаторов сохранялся, однако наблюдалось уменьшение величины

удельной поверхности, что может указывать на заполнение пор (или их блокировании) смолистыми продуктами реакции (таблица 4). При этом распределение пор по размерам для отработанных катализаторов Mg-Cr-O/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃ мало изменялось, а для катализатора Pd-CeO₂/Al₂O₃ наблюдалось существенное увеличение доли пор с малыми размерами.

Таблица 4 – Текстульные характеристики образцов катализаторов

Наименование	Mg-Cr-O/Al ₂ O ₃		Pt/Al ₂ O ₃		Pd-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	
	Исходный	После озонирования	Исходный	После озонирования	Исходный	После озонирования
Удельная поверхность, м ² /г	157,5	140,1	70,32	64,06	173,71	136,03
Объем мезопор по ВН, см ³ /г	0,39	0,34	0,24	0,23	0,61	0,51

Для изучения углеродсодержащих отложений были проведены исследования отработанных образцов катализаторов методом ДТА/ДТГ в окислительной атмосфере. По данным термического анализа установлено, что выгорание продуктов уплотнения происходит в интервале температур 150-500°C, с максимумом в интервале температур 250-280 °C (таблица 5).

Таблица 5 – Результаты термогравиметрического анализа отработанных катализаторов в окислительной атмосфере

Наименование	Интервал основного газовыделения (T ₁ -T ₂), °C	Температура максимального газовыделения T _{max} , °C	Скорость максимального газовыделения V _{max} , %/min	Потеря массы, мас. % при температурах	
				20-150	150-500
Mg-Cr-O/Al ₂ O ₃	150-500	282,6	0,84	3,8	15,3
Pt/Al ₂ O ₃	150-500	250,3/361,4	0,13/0,16	3,5	8,1
Pd-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	150-500	258,6	0,21	2,5	8,3

По данным масс-спектрометрического анализа при окислении отработанных катализаторов Mg-Cr-O/Al₂O₃ и Pd-CeO₂/Al₂O₃ в области 200-400 °C, в отходящем газе обнаруживаются диоксид углерода и вода. Выгорание продуктов уплотнения на Pt/Al₂O₃ катализаторе происходит в более широком температурном диапазоне до 500 °C, что может быть связано с присутствием более конденсированных отложений. В температурной области 200-350 °C

выделяются SO_2 и SO_3 , образующиеся при окислении адсорбированных на поверхности катализатора сернистых соединений. Полученные аналитические данные показывают, что для катализатора $Mg-Cr-O/Al_2O_3$ наблюдается более высокая скорость потери массы и более низкая температура, при которой она достигается, что указывает на большую реакционную способность к окислению кислородом.

По данным рентгеновской дифракции в процессе озонирования бензольной фракции фазовый состав катализаторов практически не изменяется.

Таким образом, установлено, что использование каталитической системы $Mg-Cr-O/Al_2O_3$ в процессе озонлиза бензольной фракции сырого каменноугольного бензола способствует снижению концентрации тиофена на 90%. При этом на поверхности катализатора происходит накопление продуктов уплотнения, которые приводят к снижению каталитической активности.

В пятой главе исследована возможность извлечения продуктов окисления, образующихся в процессе озонлиза, методами адсорбции и экстракции. Изложены данные по их химическому и компонентному составу.

В процессе озонирования бензольной фракции образуются продукты окисления, состоящие в основном из сульфонов (продукты окисления тиофена), а также смолистых веществ различного состава и кислотности (продукты окисления непредельных соединений). Установлено, что выход продуктов окисления не превышает 3 мас. %.

Использовали два способа извлечения: путем адсорбции на силикагеле марки АСКГ и сернокислотной экстракции. Установлено, что оба способа показывают практически одинаковую эффективность. Однако, при адсорбционном способе достигается более глубокое удаление тиофена - до 96,5 % (остаточное содержание 0,018 %) (таблица 6).

Таблица 6 – Эффективность методов извлечения продуктов окисления (мас.%)

Соединение	Озонированная бензольная фракция с $Mg-Cr-O/Al_2O_3$	Адсорбционная очистка	Экстракционная очистка
Ароматические углеводороды			
-бензол	97,990	98,072	98,050
-толуол	1,847	1,848	1,848
-ксилолы	0,027	0,027	0,027
Гетероциклические соединения			
-тиофен	0,055	0,018	0,027
-пиридин	0,030	0,025	0,023
Пропанол	0,034	0,010	0,016
Прочие	0,017	0,0	0,0

По данным ИК-спектроскопии и химического анализа, продукты окисления представлены низкомолекулярными кислородсодержащими соединениями, включающими карбоксильные, карбонильные, гидроксильные группы, эфирные группы и кислород гетероциклов, а также соединений, содержащих серу и азот (таблица 7).

Таблица 7 – Химический состав продуктов окисления

Выход, мас. %	Элементный состав, %					Функциональный состав, мг-экв/г			Бромное число
	С	Н	О	N	S	COOH	ОН	СО	
3,0	72,5	5,9	20,6	0,9	0,1	1,68	1,12	2,03	1,5

По результатам хромато-масс-спектрометрического анализа в составе продуктов с вероятностью > 90 % идентифицированы предельные карбоновые кислоты, бензальдегид, диметилловый эфир бутандиовой кислоты, метиловый эфир 5-оксогексановой кислоты, метиловый эфир бензойной кислоты, 1-этил-2-метил бензол, 3-метил-бензол, пиридин, метилпиридин, *n*-алканы с длиной цепи от C₁₈ до C₂₂ *n*-алкены с длиной цепи от C₂₀ до C₂₂. С меньшей степенью вероятности идентифицируются оксо-, окси-, карбоксилсодержащие, а также гетероатомные пента- и гексациклические соединения сложного строения (таблица 8).

Таблица 8 – Групповой состав продуктов окисления

Класс соединений	Содержание компонентов, отн. % от суммы идентифицированных соединений
Кислородсодержащие соединения	35,8
Ароматические углеводороды	24,0
Непредельные углеводороды	21,8
Азотсодержащие соединения	13,8
<i>n</i> -алканы с длиной цепи от C ₁₈ до C ₂₂	2,6
<i>n</i> -алкены с длиной цепи от C ₂₀ до C ₂₂	2,0

По данным термогравиметрического анализа, проведенного в инертной атмосфере, деструкция продуктов окисления, образующихся при озонировании бензольной фракции, характеризуется интервалом газовыделения в интервале температур от 80 до 600 °С с максимумом при 146 °С и скоростью потери массы 18,7 %/мин (таблица 9).

Таблица 9 – Результаты термогравиметрического анализа продуктов окисления в инертной атмосфере

Интервал основного газовыделения (T_1-T_2), °C	Температура максимального газовыделения T_{max} , °C	Скорость максимального газовыделения V_{max} , %/min	Потеря массы мас. %, в интервале температур, °C		
			20-80	80-200	200-600
60-200	145,9	18,7	3,5	82,8	7,5

Основная потеря массы (82,8 %) наблюдается в области температур 80-200 °C. В области 200-600 °C газовыделение практически заканчивается, незначительная потеря массы (7,5 %), по-видимому, связана с реакциями дегидрирования углеродного остатка. Общая потеря массы (20-600 °C) при этом составила 93,8 %. По данным масс-спектрометрического анализа, в температурном интервале 100-250 °C фиксируется выделение серосодержащих фрагментов с массовыми числами m/z 35 (H_3S), 44 (CS^+), 82 ($Ar-H_2SO_3$), 125 ($Ar-SO^+$), кислородсодержащих фрагментов с массовыми числами m/z 28 (CO), 29 (CHO^+), 43 (CH_3CO^+), 58 ($C_nH_{2n}O^+$), также фиксируются фрагменты с m/z 51, 76 (C_nH_n , C_nH_{n+1} , фрагменты ароматических углеводородов). Кривые газовыделения с m/z 28, 29, 43, 44, помимо основных низкотемпературных пиков также имеют интенсивности в более высокотемпературной зоне, что указывает на появление осколков вторичных продуктов термической деструкции продуктов окисления.

Таким образом, установлено, что образующиеся в процессе каталитического озонирования бензольной фракции продукты окисления состоят из смеси ароматических и непредельных углеводородов, кислород-, азот и серо-содержащих соединений. Показано, что применение каталитического озонолиза бензольной фракции с последующей адсорбционной очисткой от продуктов окисления позволяет достичь степени очистки от тиофена до 96,5 %.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведены исследования процесса очистки сырого каменноугольного бензола с применением метода озонирования при варьировании температуры, времени и содержания озона в озон-кислородной смеси. Найденны оптимальные условия проведения окислительного процесса – температура 25 °C, продолжительность 60 мин., концентрация озона 30 мг/л.

Установлено, что в данных условиях при озонлизе сырого каменноугольного бензола окисляется до 75 % тиофена.

2. Показано, что при озонировании сырого бензола протекают селективные реакции окисления отдельных групп органических соединений: сернистые соединения окисляются до сульфоксидов, непредельные углеводороды - до альдегидов и алифатических карбоновых кислот при незначительном образовании смолистых веществ. При этом взаимодействие озона с ароматическими соединениями протекает без деструкции ароматических циклов.

3. Установлено, что применение Pt/Al₂O₃, Pd-CeO₂/Al₂O₃ и Mg-Cr-O/Al₂O₃ катализаторов в процессе озонлиза бензольной фракции способствует более глубокому окислению тиофена. На наиболее активном Mg-Cr-O/Al₂O₃ катализаторе степень окисления тиофена достигает 90%. Установлено, что в процессе озонлиза на поверхности катализаторов накапливаются углеродистые отложения, включающие адсорбированные серосодержащие соединения, а также конденсированные смолистые вещества.

4. Показано, что образующиеся в процессе озонлиза продукты окисления состоят из смеси ароматических и непредельных углеводородов, кислород-, азот и серо-содержащих соединений, с незначительным содержанием *n*-алканов с длиной цепи от C18 до C22 и *n*-алкенов с длиной цепи от C20 до C22.

5. Установлено, что применение каталитического озонлиза бензольной фракции с последующей адсорбционной очисткой от продуктов окисления позволяет достичь степени удаления тиофена до 96,5 %.

Основное содержание диссертации изложено в работах

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Семенова С.А., Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р., Лырщиков С.Ю. Влияние озонирования на изменение углеводородного состава каменноугольного сырого бензола // Кокс и химия. – 2013. – №6. – С.36-40.

2. Семенова С.А., Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р. Состав смолистых продуктов озонирования сырого бензола // Кокс и химия. – 2013. – №1. – С. 40-44.

3. Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р., Захаров Ю.А. Выявление влияния озонирования в присутствии CoAu/C катализатора на изменение компонентного состава каменноугольного сырого бензола // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2013. – №5. – С. 66-69.

4. Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р. Изучение влияния озонирования в

присутствии оксидов металлов на изменение компонентного состава каменноугольного сырого бензола // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2013. – №5. – С. 73-76.

5. *Михайлова Е.С., Лырщиков С.Ю., Исмагилов З.Р.* Исследование реакций озоннолиза каменноугольного сырого бензола // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т.22. – С. 313-318.

6. *Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р., Шикина Н.В.* Исследование физико-химических свойств катализаторов в реакции озоннолиза каменноугольного сырого бензола // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т.24, №3. – С. 369-377.

7. *Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р.* Анализ методов очистки каменноугольного сырого бензола // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т.25, №2. – С. 117-128.

Тезисы докладов и материалы конференций:

8. *Михайлова Е.С., Семенова С.А.* Очистка каменноугольного сырого бензола от непредельных и сернистых соединений озонированием // III Всероссийская 56 научно – практическая конференция молодых ученых «Россия молодая». Кемерово, 11-15 апреля 2011. С.221-223.

9. *Михайлова Е.С.* Очистка коксохимического сырого бензола от вредных соединений озонированием // Материалы X Международной научно-технической конференции молодых специалистов. Новокузнецк, 22-25 марта 2012. С.10-11.

10. *Михайлова Е.С.* Оптимизация процесса озонирования сырого каменноугольного бензола // Материалы конференции молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения». Кемерово, 17-18 мая 2012. С.25.

11. *Михайлова Е.С., Махортова Е.С., Семенова С.А.* Оценка влияния озонирования на компонентный состав сырого бензола // Материалы IV Всероссийской 57 научно – практической конференции молодых ученых «Россия молодая». Кемерово, 24-27 апреля 2012. С.190-193.

12. *Михайлова Е.С., Семенова С.А., Исмагилов З.Р.* Преобразование компонентного состава сырого каменноугольного бензола при взаимодействии с озоном // Материалы международной молодежной конференции «Функциональные материалы в катализе и энергетике» Новосибирск, 25-29 июня 2012. С.98-100.

13. *Семенова С.А., Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р.* Взаимодействие компонентов сырого бензола с озоном // Материалы II Всероссийского симпозиума с международным участием «Углехимия и экология Кузбасса». Кемерово, 3-4 октября. 2012. С.58.

14. *Михайлова Е.С.* Адсорбционная очистка каменноугольного сырого бензола // Материалы VII Международного симпозиума «Физика и химия

углеродных материалов. Наноинженерия». Алматы, 19-21 сентября 2012. С.230-232.

15. Михайлова Е.С., Семенова С.А., Исмагилов З.Р. Оптимизация процесса озонирования сырого каменноугольного бензола // II конференция молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения». Кемерово, 16-17 мая 2013. С.37.

16. Ismagilov Z.R., Mikhaylova E.S. Purification of crude coal benzene by ozonization in the presence of oxide catalyts // International Pittsburgh Coal Conference Beijing. China, 2013. С.6.

17. Михайлова Е.С. Процесс озонирования сырого каменноугольного бензола // Материалы XII Международной научно-технической конференции молодых специалистов. Новокузнецк, 22-25 апрель 2014. С.8-9.

18. Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р. Исследование процесса озонолиза каменноугольного сырого бензола в присутствии твердых катализаторов // Материалы Международного Российско-Казахстанского симпозиума «Углехимия и экология Кузбасса». Кемерово, 5-8 октября 2014. С.59.

19. Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р. Очистка каменноугольного сырого бензола // «Реактив». Новосибирск, 28 сентября-1 октября 2015. С.69

20. Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р. Каталитический озонолиз каменноугольного сырого бензола // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург, 26-30 сентября 2016. С.126.