

УДК 662.749.351

DOI: 10.15372/KhUR20170201

Анализ методов очистки каменноугольного сырого бензола

Е. С. МИХАЙЛОВА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}

¹Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово, Россия

E-mail: MihaylovaES@iccms.sbras.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

(Поступила 22.09.16)

Аннотация

Продукция органического синтеза находит широкое применение в повседневной жизни, начиная от лекарственных, душистых препаратов, лаков, красителей вплоть до пластмасс, каучука и т. д. Основным промышленным сырьем для получения подобных продуктов является бензол, который входит в десятку важнейших веществ химической промышленности, будучи высоколиквидной и дорогостоящей продукцией. В этой связи данный продукт выпускается как на предприятиях нефтехимии, так и на коксохимических заводах.

Сырой каменноугольный бензол содержит непредельные и сернистые соединения, и для получения из него чистых продуктов его необходимо предварительно очищать от этих нежелательных примесей. Даже незначительное количество серы в бензоле и толуоле при их использовании в процессах органического синтеза вызывает быстрое отравление катализатора, а смолистые вещества, образующиеся в результате полимеризации непредельных соединений, покрывают поверхность катализатора и тем самым дезактивируют ее.

В настоящем обзоре выполнен анализ опубликованных работ по методам очистки каменноугольного сырого бензола от непредельных и сернистых соединений. Рассмотрены преимущества и недостатки известных методов. Показана перспективность озонолитической очистки каменноугольного сырого бензола.

Ключевые слова: каменноугольный сырой бензол, сернокислотная очистка, каталитическая гидроочистка, окисление, озонирование

Оглавление

1. Основные технологии производства бензола и области потребления	117
1.1. Состав и свойства каменноугольного сырого бензола	119
1.2. Влияние бензола и его производных на окружающую среду	120
2. Способы очистки сырого бензола от непредельных и сернистых соединений	120
2.1. Сернокислотная очистка	120
2.2. Каталитическая гидроочистка	121
2.3. Физико-химические методы очистки	122
2.4. Использование окислительных методов	122
3. Озонкаталитическая очистка каменноугольного сырого бензола	123
3.1. Реакции озона с углеводородами	123
3.2. Озонкаталитическая очистка каменноугольного сырого бензола	125
4. Заключение	125

1. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗОЛА И ОБЛАСТИ ПОТРЕБЛЕНИЯ

Бензол входит в десятку важнейших веществ химической промышленности, будучи высоколиквидной и дорогостоящей продукцией, и находит широкое применение в органическом синтезе [1–3].

Производство бензола основано на переработке целого ряда сырьевых компонентов: риформата каталитического риформинга, пиролизного бензина парофазного крекинга и сырого бензола коксохимических заводов (рис. 1) [4].

В зависимости от технологии получения и назначения выделяют бензол нефтяной и каменноугольный “высшей очистки”, “для синтеза”, “высшего сорта”, “первого сорта”, “для нитрации”, “технический”, “сырой” [5].

Мировой спрос на бензол в настоящее время превышает 40 млн т/год, и основной его объем (более 95 %) производится из нефтехимического сырья, как правило, с использованием технологии гидроочистки. В то же время в Европе (Германия, Польша, Чехия, Бельгия) четыре завода работают на каменноугольном сырье. Мировыми лидерами в производстве бензола являются компании Exxon Mobil Chemical, Dow Chemical, Shell Chemical.

Российские перерабатывающие компании выпустили в 2015 г. примерно 1.38 млн т бензола, при этом доля каменноугольного бензола достигала 25 % (рис. 2).

Согласно исследованиям, за период с 2010 по 2014 гг. производство бензола в РФ выросло на 5 %. Следует отметить, что в этот период ежегодные объемы производства бензола в России достигали 1073–1214 т. Рост объемов производства в 2015 г. составил 13.8 % [6].

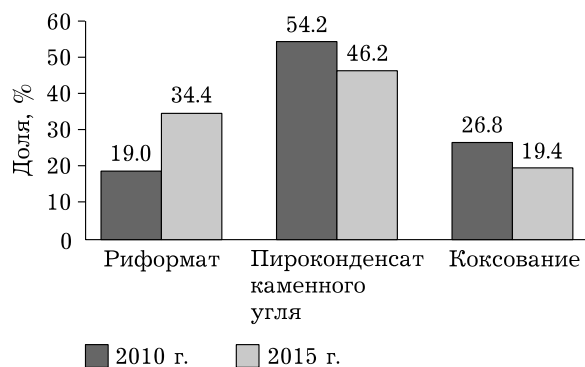


Рис. 1. Источники ароматических углеводородов мира

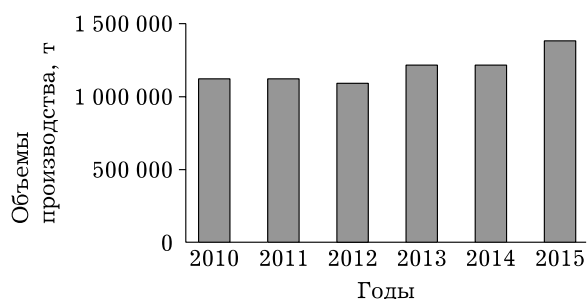


Рис. 2. Динамика производства бензола в России.

Основными производителями каменноугольного бензола в России являются: ОАО “Алтай-кокс” (45 тыс. т), ОАО “Северсталь”, ОАО “Кокс”, ОАО “Кузнецкий металлургический комбинат”, ОАО “Западно-Сибирский металлургический комбинат” (80 тыс. т), ОАО “Новолипецкий металлургический комбинат” (40 тыс. т), ОАО “Мечел” и ОАО “Магнитогорский металлургический комбинат” (рис. 3).

Более 95 % производимого в России бензола потребляется внутри страны. Крупнейшим импортером российского бензола выступает Финляндия, преимущественно закупая бензол сырой (неочищенный) у металлургических компаний. Ежегодно Россия импортирует около 15 тыс. т бензола (в основном из Украины и Казахстана), что составляет менее 2 % от объемов потребления (рис. 4) [2].

Ожидается, что годовой спрос на бензол вырастет почти на 4 %, поскольку рынок конечных продуктов, таких как полистирол, поликарбонаты, фенольные смолы и нейлон, быстро развивается [3]. В период 2011–2014 гг. средние цены производителей на бензол выросли на 31.8 %: с 23 365.4 до 30 796.3 руб./т. Пиковое повышение средних цен производителей зафиксировано в 2013 г. и составило 15.1 %. В 2016 г. ожидаемый уровень производства бензола в России достигнет 1.3 млн т, в том числе коксохимического – примерно 140 тыс. т, а потребление – 1.19 млн т.

Сырой каменноугольный бензол необходимо предварительно очищать от непредельных и сернистых соединений, так как даже незначительные примеси серы в бензоле и толуоле, применяемых в процессах органического синтеза, вызывают быстрое отравление катализатора, а смолистые вещества, образующиеся в результате полимеризации не-

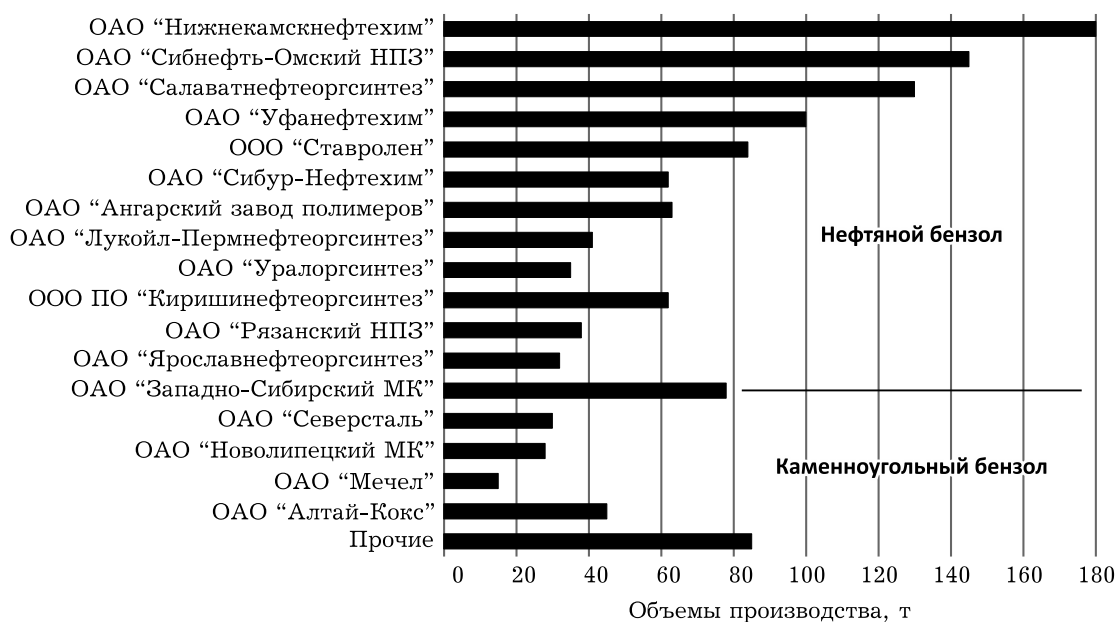


Рис. 3. Производство бензола в России.

предельных соединений, покрывают поверхность катализатора и дезактивируют ее.

Настоящий обзор посвящен анализу известных методов очистки каменноугольного сырого бензола. Показана возможность применения озонокаталитической очистки каменноугольного сырого бензола.

1.1. Состав и свойства каменноугольного сырого бензола

Каменноугольный сырой бензол – смесь ароматических углеводородов, преимущест-

венно бензола (55–57%), толуола (10–18%), ксилолов (2.5–6.0%), триметилбензолов и этилтолуолов (1.0–2.0%), непредельных соединений (циклопентадиена, стирола, индена в сумме 7–10%). В качестве примесей в его состав входят сернистые соединения (сероуглерод, тиофен), насыщенные углеводороды, фенол, пиридин [4, 5].

Каменноугольный сырой бензол выделяют из коксового газа абсорбцией при атмосферном давлении поглотительными маслами каменноугольного или нефтяного происхождения и последующей отгонкой острым паром и

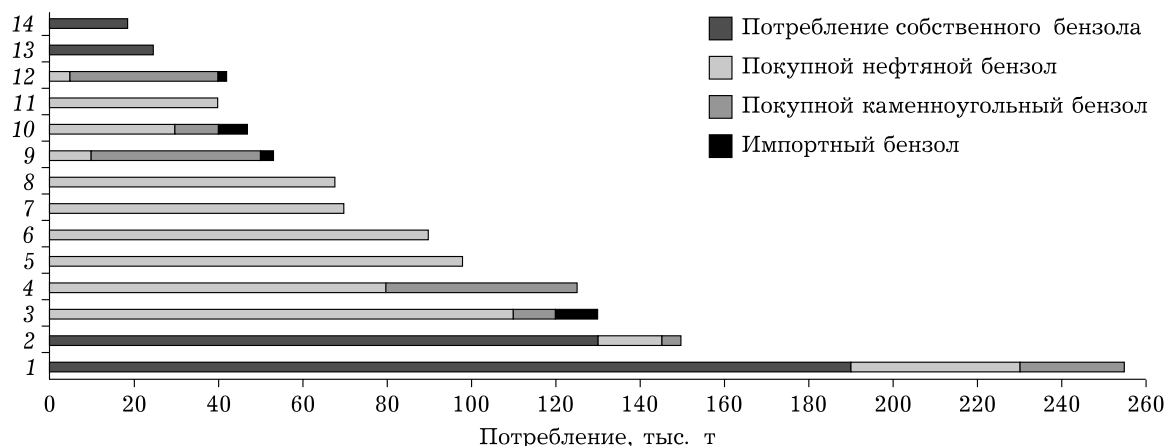


Рис. 4. Потребление бензола в России: 1 – АО "Нижнекамскнефтехим"; 2 – АО "Салаватнефтеоргсинтез"; 3 – АО "Куйбышевазот"; 4 – АО "Кемеровозот"; 5 – АО "Сибур-Пермь"; 6 – АО "Уфаоргсинтез"; 7 – АО "Щекиназот"; 8 – АО "Омский каучук"; 9 – АО "Самараоргсинтез"; 10 – АО "Оргсинтез" (Казань); 11 – ООО "Саратоворгсинтез"; 12 – АО "Промсинтез" (г. Чапаевск); 13 – АО "Ангар, компания "Ринко-ЮКОС"; 14 – АО "Киришинефтеоргсинтез".

дистилляцией с выделением продукта с конечной температурой кипения 200 °С. Он представляет собой прозрачную жидкость от светло- до темнокоричневого цвета, не содержит взвешенных частиц, с запахом углеводородов. Температура кипения 150–200 °С, температура замерзания – от –20 до –25 °С, плотность при 20 °С примерно 0.9 кг/дм³ [7].

Выход каменноугольного сырого бензола при коксовании углей варьирует в пределах 0.8–1.1 % на исходный безводный уголь и в среднем примерно равен 1 %. По выходу и составу каменноугольный сырой бензол, получаемый на разных заводах, примерно одинаковый, что обусловлено однотипностью аппаратного оформления процесса коксования и высокой конечной температурой пиролиза в коксовой камере. Незначительные изменения состава и выхода сырого бензола связаны с природой коксуемых углей, температурным режимом коксования и конструкцией коксовых печей.

1.2. Влияние бензола и его производных на окружающую среду

Основные источники антропогенного воздействия на атмосферный воздух, водные и почвенные ресурсы – предприятия, осуществляющие добычу и переработку каменного угля. Коксохимические заводы направляют в отвалы значительные объемы кислой смолки, образующейся при переработке каменноугольного сырого бензола, что приводит к загрязнению окружающей среды и деградации (разрушению) экологических систем. По этой причине разработка альтернативных и экологических методов малотоннажной очистки каменноугольного сырого бензола имеет актуальное значение.

2. СПОСОБЫ ОЧИСТКИ КАМЕННОУГОЛЬНОГО СЫРОГО БЕНЗОЛА

Переработка каменноугольного сырого бензола предполагает выделение из него чистых ароматических углеводородов: бензола, толуола, сольвента (смесь ди- и триметилбензолов) – фракция БТК, а также инден-кумароновой фракции. Для получения из бензола чистых

продуктов требуется его предварительная очистка от непредельных и сернистых соединений, которые оказывают негативное влияние в процессах органического синтеза [8].

В этой связи в любую схему переработки включают предварительные стадии подготовки, которые обеспечивают удаление до требуемой глубины примесей сернистых, непредельных и насыщенных углеводородов. Требования к качеству чистых продуктов бензолного ряда регламентируются ГОСТом 8448–78.

2.1. Сернокислотная очистка

Анализ предложенных в последние годы методов выделения и очистки каменноугольного бензола показывает, что принципиально новых процессов не создано, а совершенствование сернокислотного способа предлагается осуществлять очисткой узких фракций и дополнением его стадий экстрактивной ректификацией с целью выделения тиофеновых концентратов и неароматических углеводородов [9, 10]. Внедрение этих предложений позволило повысить эффективность сернокислотного способа [11, 12]. Также для очистки сырого бензола предлагается использовать “кислую смолку” [13]. Широко известны способы очистки бензола, основанные на использовании кислотных агентов. Сырой бензол, содержащий тиофен и непредельные соединения, обрабатывают серной кислотой в присутствии фенолов и алифатических альдегидов, содержание которых в кислотном слое составляет 5–15 % [14].

Сернокислотный метод очистки каменноугольного сырого бензола до сих пор главенствует в коксохимической промышленности. Возникшие в середине прошлого века трудности с получением глубоко очищенных сортов бензола и утилизацией отходов были преодолены за счет внедрения непрерывной очистки с использованием статических смесителей [15] и применения двухступенчатой очистки серной кислотой с присадками непредельных соединений вместо очистки олеумом [16], разработкой технологии утилизации кислой смолки и кубовых остатков в виде воздушно-масляных эмульсий, подаваемых в шихту [17]. В настоящее время сернокислотный метод

очистки применяется в двух вариантах – для очистки фракции БТК [18] и при получении бензола для синтеза [19].

Сырой бензол, как правило, предварительно разделяют на легкую часть, выкипающую до 150 °С, и остаток (тяжелый бензол). После отделения легкокипящих углеводородов, присутствие которых усложняет очистку, остаток – фракция бензол–толуол–ксилол–солювент (БТКС) – направляется на сернокислотную очистку. Очистка проводится в непрерывном процессе в системе статических смесителей (один из вариантов – шаровые смесители). Серная кислота в этом процессе служит катализатором. Расход концентрированной серной кислоты достигает 70 кг на 1 т сырья.

Очищенная фракция после отделения от отработанной кислоты, кислой смолки, нейтрализации и отпарки разделяется на товарные продукты: бензол, толуол, смесь ксилолов и ароматический растворитель – сольвент. Бензол при этом отвечает требованиям марки “для нитрации”. Для повышения глубины очистки от тиофена бензол подвергается повторной очистке серной кислотой с присадками непредельных соединений и экстрактивной ректификации – для снижения содержания примесей насыщенных углеводородов.

Общие потери при очистке обычно составляют 3–5 %. В практических условиях выход чистых продуктов равен 91–93 % от количества бензола, отогнанного до 180 °С, что обусловлено значительными потерями при переработке головной фракции.

К недостаткам сернокислотной очистки относятся несколько завышенные потери чистых продуктов, образование отходов производства в виде кислой смолки и получение отработанной (регенерируемой) кислоты, применение которой для производства сульфата аммония затруднительно [20].

2.2. Каталитическая гидроочистка

Одним из методов очистки каменноугольного сырого бензола является каталитическая гидрогенизация, которая наряду с глубокой очисткой от сернистых и непредельных соединений обеспечивает глубокое удаление насыщенных углеводородов.

Гидрогенизационные методы очистки основаны на реакциях гидрогенолиза примесей сернистых и непредельных соединений до газообразных или легколетучих веществ, отделяемых от бензольных углеводородов простыми способами. Очистка бензольных углеводородов в присутствии водорода в газовой фазе над катализатором осуществляется под давлением. В качестве гидрирующего агента, наряду с водородом, используются водородсодержащие газы, в частности, в коксохимической промышленности очищенный коксовый газ с содержанием водорода не менее 60 %. Условия процесса (температура, давление, соотношение водород/сырье, время контакта, тип катализатора) подбираются таким образом, чтобы практически полностью обеспечить гидрогенолиз сернистых, непредельных, кислород- и азотсодержащих примесей и исключить протекание реакций гидрирования ароматических углеводородов. Водород расходуется, главным образом, на деструктивную гидрогенизацию тиофена и сероуглерода и гидрирование циклопентадиена и стирола. На практике объемы потребляемого водородсодержащего газа и газа сбросного в топливную систему примерно равны (150–180 м³ на 1 т сырья). Сбросный газ обедняется водородом с 58–60 до 48–50 об. % и обогащается метаном, бутаном, этаном, парами воды, сероводородом.

Известно множество вариантов каталитической гидроочистки каменноугольного сырого бензола. Наиболее распространенный из них – среднетемпературная (350–380 °С, давление 40–45 атм) гидроочистка, реализованная в СССР еще в 1968 г., которая обеспечивает получение бензола с содержанием тиофена 0.0001–0.0004 % и температурой кристаллизации 530–535 °С [21]. Известен способ гидроочистки при 250–400 °С и давлении 25–60 атм в присутствии катализатора, содержащего 0.3 мас. % Pd на оксиде алюминия [22]. Он требует сложного аппаратного оформления и использования дорогостоящего катализатора, а потому является неэкономичным. Известны и другие технологические решения, позволяющие без привлечения дополнительных технологий получать гидроочисткой бензол: понижение давления до 10 атм при 480–500 °С

[23, 24], использование на второй ступени цеолитсодержащих катализаторов при 450–480 °С [25] или при 475–480 °С с использованием в качестве сырья для гидроочистки смеси “сырой бензол/нафталиновая фракция” [26].

Снижение содержания примесей насыщенных углеводородов, количество которых в процессе гидроочистки возрастает, и тиофена до уровня требований стандарта на бензол марки “высшей очистки” достигнуто с повышением температуры до 400 °С и применением экстрактивной ректификации на стадии выделения бензола [27].

В установке высокотемпературной гидроочистки процесс проводят на алюмокобальт-молибденовом катализаторе под давлением 4 МПа (40 атм) и температуре выше 550 °С. Это создает условия для гидрокрекинга насыщенных углеводородов, а следовательно, для улучшения качества бензола и повышения его выхода до 98 % [20, 28–35].

Для получения бензолных продуктов, не содержащих насыщенных углеводородов, предусматривается сочетание каталитической гидроочистки с экстрактивной ректификацией [36].

Имеются многочисленные работы по разработке катализаторов гидроочистки. Например, цикл работ [37–42] посвящен разработке платиновых катализаторов гидрообессеривания.

Гидрогенизационные методы очистки позволяют минимизировать содержание примесей сернистых, непредельных, а в ряде модификаций процесса – и насыщенных соединений, и получить продукты высокого качества практически без отходов производства. Недостатки методов связаны с высокими капитальными затратами из-за необходимости проводить работы под давлением до 40 атм при высоких температурах (до 400 °С) и использовать водород или очищенные водородсодержащие газы. В этой связи достоинства процесса лучше проявляются на крупных централизованных установках.

2.3. Физико-химические методы очистки

К физическим методам относятся: ректификация (азеотропная) [43, 44], кристаллизация [45], адсорбция (хемосорбция) [46], очистка безводным хлористым алюминием и его ком-

плексами при 35–80 °С [47], очистка газообразным или жидким фтористым водородом при повышенном или нормальном давлении, трехфтористым бором или его комплексами [48], очистка газообразным хлором в безводных условиях [49, 50], окислительная очистка активным кислородом, пероксидом водорода или электрохимическое окисление на аноде [51, 52], очистка над скелетным никелевым катализатором [53], очистка ртутью [54], очистка хлористым сульфуром в присутствии пиридина или его производных [55], экстракция фенилацетонитрилом [56], очистка металлическим натрием или калием либо их сплавами при повышенных температуре и давлении [57].

Физические методы оказались непригодны для разделения, так как тиофен с бензолом образует смешанные кристаллы [58]. Предложенные для химической очистки реагенты не обеспечивают необходимой глубины очистки, процессы отличаются длительностью и многократностью операций обработки и потому не нашли промышленного применения.

Другую группу способов очистки составляют физико-химические методы, в основе которых лежит принцип химического воздействия на тиофен и последующего физического разделения бензола и продуктов ректификации тиофена. Среди физико-химических методов подавляющее число работ посвящено способам очистки бензола от насыщенных и гетероатомных углеводородов методами экстрактивной ректификации и жидкостной экстракции [59].

2.4. Использование окислительных методов очистки

В области создания нетрадиционных процессов обессеривания топлив ведутся активные исследования. Поскольку состав нежелательных продуктов нефтяных и каменноугольных жидких продуктов аналогичен, полученные закономерности [60] целесообразно учитывать при разработке технологии озонолиза каменноугольного сырого бензола.

В настоящее время известно большое количество методов окислительного обессеривания нефтепродуктов, которые предполагают их непосредственную обработку окислителем и последующее экстракционное или абсорбционное выделение полярных продуктов

окисления (сульфонов и сульфоксидов) или их термическое разложение до диоксида серы и углеводорода [61–63].

В работах [64–74] рассматривалось окисление сернистых соединений нефтяных фракций пероксидом водорода и алкилгидропероксидами, с использованием различных катализаторов: соединений металлов (Mo, V, W), органических кислот и др. Несмотря на высокую степень очистки от сернистых соединений, эти процессы не нашли технического применения в промышленности из-за высокой стоимости окислителей и образования устойчивых водонефтяных эмульсий.

Сегодня предложены методы обессеривания нефтепродуктов с использованием ионных жидкостей, содержащих ионы Cu(I) и Ag(I) [64–75]. Вследствие образования π -комплексов ионов Cu и Ag с тиофеновыми производными происходят абсорбция ионов и дальнейшая регенерация ионных жидкостей низкомолекулярными парафиновыми углеводородами. Сочетание данного метода с окислением в присутствии пероксида водорода позволяет удалить из смеси (нефтепродуктов) до 99 мас. % серы, но отсутствие крупнотоннажных производств ионных жидкостей сдерживает его применение.

Известны способы глубокой очистки дизельных топлив от общей серы. Так, в работе [64] глубокое обессеривание достигалось за счет сочетания электрохимического каталитического окисления жидкофазного плазменного окисления в присутствии кислорода при 85 °С с экстракцией сернистых продуктов окисления.

Известны также способы окисления тяжелых нефтяных остатков кислородом воздуха, с увеличением выхода светлых малосернистых дистиллятов при последующем крекинге оксидата [76–81]. Однако процесс окисления осуществляется при высокой температуре (450 °С) и повышенном давлении, что небезопасно в связи с угрозой воспламенения нефтепродукта.

Перспективные исследования по обессериванию проводились с использованием озонирования нефтепродуктов. Этот метод окисления основан на избирательном электрофильном присоединении озона к сернистым соединениям и полициклическим аренам, входящим в состав топливных фракций [64, 82]. Он по-

зволяет десульфурезировать тяжелые нефтяные фракции, разрушать конденсированные сернистые соединения и полиареновые структуры без использования катализаторов и водородсодержащего газа [64, 83–90]. Упомянутые исследования касались извлечения окисленных сернистых веществ с использованием экстракционного и термического способа их удаления [91–97].

3. ОЗОНОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА КАМЕННОУГОЛЬНОГО СЫРОГО БЕНЗОЛА

3.1. Реакции озона с углеводородами различных классов

В работах [62, 83, 84, 88, 98] показана возможность значительного увеличения выхода дистиллятных фракций из нефтей и природных битумов, а также продуктов ожижения бурых углей при сравнительно низкотемпературной термодеструкции, инициированной озонидами и сульфоксидами.

При озонировании органических веществ возможны два механизма химических превращений: электрофильное присоединение озона по π -связям в молекулах непредельных соединений или реакции, протекающие по радикально-цепному механизму. Вероятность наличия обоих типов реакций при озонировании сырого бензола примерно одинаковая [99].

Озон способен к взаимодействию с любыми органическими соединениями, вступая с ними либо в реакции электрофильного присоединения, либо в радикально-цепные реакции.

Реакции электрофильного присоединения.

Реакции присоединения озона по π -связям в молекулах непредельных и ароматических углеводородов и гетероорганических соединений являются специфическими и в практическом отношении наиболее важными.

В непредельных соединениях озон внедряется по связи O=C с образованием озонидов, которые легко разрушаются при нагревании или под действием химических реагентов. Это позволяет как бы “разрезать” углеводородный скелет точно по месту двойной связи. Озониды неустойчивы, и уже при комнатной температуре распадаются на два фрагмента, один из которых содержит карбонильную группу, второй – биполярный ион. Образование конеч-

ных продуктов происходит в результате соединения фрагментов после изменения их взаимной ориентации и при различных превращениях биполярного иона [100].

Как правило, другие функциональные группы реагируют медленнее, чем связи С=C. Ароматические соединения, реагируя с озоном, также образуют озониды [101, 102]. Реакция с бензолом идет с трудом, поскольку образование промежуточных и конечных соединений связано с нарушением π -сопряжения системы и требует значительных затрат энергии (в инертной среде $K_{\text{бенз}} = 0.06$ л/(моль · с)). В результате конечным продуктом являются насыщенные озониды, разлагающиеся под действием температуры с образованием глиоксалево́й кислоты.

Окислительные радикально-цепные реакции. При обработке озонкислородными смесями все ароматические углеводороды и гетероатомные соединения, содержащие в молекулах насыщенные фрагменты, могут подвергаться радикально-цепным окислительным превращениям. Роль окислителя в таких превращениях играют молекулы O_3 , а озон служит инициатором цепных реакций. В результате образуется широкий набор карбоновых кислот, карбонильных соединений, спиртов и пероксидов. Атака свободных радикалов в окислительных процессах может быть ориентирована на любые связи С–Н в насыщенных фрагментах молекул. В результате атомы водорода отщепляются и образуются соответствующие пероксидные радикалы. Распад последних способствует генерации новых алкильных, алкоксильных и других радикалов, продолжающих развитие цепного процесса, а также разнообразных молекулярных продуктов. Лимитирующей стадией процесса окисления является отрыв водорода от исходной молекулы.

Окисление по первичным атомам С в насыщенных фрагментах молекул идет крайне медленно (скорости окисления n -алканов C_5-C_{14} изменяются от 0.015 до 0.036 л/(моль · с)). Скорость окисления метильных групп резко повышается, когда они непосредственно связаны с ароматическим циклом, и нарастает симбатно числу таких заместителей (например, для толуола $K = 0.17$ л/(моль · с), а для гексаметилбензола – 245 л/(моль · с)). При расщеплении π -связи С–С в углеродной цепи образуются

ароматические кислоты (производные бензойной, нафтенной и др.) и алифатические или алициклические кислоты и альдегиды.

Окисление спиртов и простых эфиров идет с разрывом связи С–Н и сопровождается образованием смесей альдегидов, кетонов, кислот, сложных эфиров и пероксидов.

Реакции с сернистыми соединениями. В работе [99] описаны реакции с насыщенными сульфидами, дисульфидами и полисульфидами. Показано, что сульфиды легко реагируют с озоном (константа скорости $K = (1.5-1.9) \cdot 10^3$ л/(моль · с)). Следует отметить, что константа скорости взаимодействия озона и сульфидов сопоставима с таковой для фенолов ($1 \cdot 10^3$ л/(моль · с)) и значительно превышает константу скорости окисления группы SH_2 в алкильных заместителях, а также константу скорости окисления ароматических углеводородов (0.06–0.5 л/(моль · с)). Соответственно, можно предположить, что реакция преимущественно протекает по атому серы. Основной продукт первой стадии реакции – сульфоксид, который далее может окисляться до сульфона, но со значительно (в 50–100 раз) меньшей скоростью.

По результатам работы [103] предложена схема реакции, на первом этапе которой осуществляется перенос электрона от атома серы к молекуле озона и образуется ионная пара. Ионная пара выступает в качестве первичного продукта в реакциях сульфидов с гидропероксидами. В растворе, насыщенном кислородом, конечными продуктами являются сульфоксиды и сульфоны [103–105].

По данным работ [106–115], озон с веществами ряда дибензотиофена и им подобным реагирует по принципу электрофильного присоединения. Образующиеся в результате окисления сульфоксиды, сульфоны и другие продукты окисления, как отмечалось ранее, могут быть выделены с помощью экстракции или термическим разложением (вследствие их невысокой термической стабильности) с выделением диоксида серы [116, 117].

Таким образом, можно выделить следующие основные реакции, характеризующие химический потенциал озона:

1. Электрофильное взаимодействие озона со связями С=C непредельных соединений ($K = 5 \cdot 10^5$ л/(моль · с)).

2. Электрофильное взаимодействие озона со связями С=С бензола ($K = 0.06$ л/(моль · с)).

3. Радикальные реакции окисления алкильных заместителей ароматических структур ($K = 0.1-0.5$ л/(моль · с)).

4. Взаимодействие озона с соединениями, содержащими гетероатомы S (тиофеновыми, сульфидными группами) ($K = 1 \cdot 10^3$ л/(моль · с)).

5. Учитывая наличие в каменноугольном сыром бензоле смеси насыщенных, ароматических, алкилированных и гидроароматических углеводородов, а также серосодержащих веществ, необходимо подобрать такие условия окисления, при которых реакция озонлиза не будет затрагивать основной компонент – бензола.

3.2. Озонокаталитическая очистка каменноугольного сырого бензола

На основании проведенного анализа существующих методов очистки каменноугольного бензола и того факта, что состав нежелательных примесей целевых продуктов нефтеперерабатывающей и коксохимической отраслей примерно одинаковый, одним из возможных способов очистки каменноугольного сырого бензола также может стать озонирование.

В этой связи в работах [118, 119] исследовано влияние озонлиза на изменение компонентного состава каменноугольного сырого бензола. Анализ состава продуктов озонирования дает основание полагать, что взаимодействие озона с компонентами сырого бензола (бензолом, толуолом, ксилолом) протекает преимущественно без деструкции ароматических циклов. Преобладающим типом реакций с бензольными углеводородами являются радикальные реакции, протекающие по π -атому к ароматическому ядру без затрагивания цикла, причем их вероятность возрастает с увеличением числа заместителей. Непредельные углеводороды взаимодействуют с озоном по механизму электрофильного присоединения к связи С=С с образованием моно-, дикарбоновых алифатических кислот и альдегидов или превращаются в полимероподобные сшитые структуры. Сернистые соединения реагируют с озоном с образованием SO_2 и сульфоксидов. Использование предва-

рительной озонолитической обработки и последующей адсорбционной очистки даже без применения дополнительной операции дистилляции способствует повышению содержания (примерно на 30 %) в сыром бензоле наиболее ценного целевого компонента (бензола) и снижению содержания побочных продуктов.

В работах [120–122] показана возможность удаления сернистых и непредельных соединений методом каталитического озонлиза. Катализаторами выбраны нанесенные на Al_2O_3 образцы, содержащие в качестве активных компонентов отдельно хромит магния, платину или палладий. Показано, что в ходе каталитического озонолитического обессеривания бензольной фракции происходит накопление углеродных фрагментов, которое связано с адсорбцией серосодержащих молекул на поверхности катализатора, а также с процессом окисления сконденсированных углеводородных фрагментов сырья. Термогравиметрический анализ показал, что эти продукты удаляются с поверхности катализатора в области температур 200–400 °С. При этом, согласно анализу рентгеноструктурных данных, в процессе окисления бензольной фракции озонкислородной смесью фазовый состав катализаторов не изменяется, следовательно, процесс регенерации катализатора позволит восстановить активность катализатора и продлить срок его службы, что особенно актуально для процессов с использованием катализаторов на основе дорогостоящих благородных металлов. Наибольшая степень удаления сернистых соединений наблюдается в присутствии нанесенного хромита магния. Степень конверсии сернистых соединений составила 90 %. В целом, результаты показали перспективность дальнейшего исследования.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ методов очистки каменноугольного бензола от непредельных и сернистых соединений, предложенных за последние годы, показывает, что основным направлением исследований является совершенствование существующих технологий сернокислотной и каталитической гидроочистки.

В области создания нетрадиционных процессов обессеривания топлив ведутся активные исследования, одним из направлений в нефтехимии является окисление примесей озоном. Поскольку состав нежелательных продуктов нефтяных и каменноугольных жидких продуктов аналогичен, полученные закономерности целесообразно учитывать при разработке технологии озонолиза каменноугольного сырого бензола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- URL: [http://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/suche.html?query = aromatic + hydrocarbons](http://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/suche.html?query=aromatic+hydrocarbons) + // (дата обращения 20.04.2017)
- Обзор российского и мирового рынка бензола
URL: <http://www.rccgroup.ru> (дата обращения 20.04.2017)
- Обзор рынка бензола в СНГ
URL:<http://www.marketing.rbc.ru/> (дата обращения 20.04.2017)
- Справочник коксохимика / Под ред. А. К. Шелкова. Т. 3. М.: Металлургия, 1966. 391 с.
- Титушкин В. А., Фролов Ю. В. // Кокс и химия. 2006. № 3. С. 43–46.
- Рынок бензола. Текущая ситуация и прогноз 2017–2021 гг.
URL: <http://www.alto-group.ru> (дата обращения 20.04.2017)
- Коляндра Л. Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. Харьков: Металлургиздат, 1962. 472 с.
- Кауфман А. А., Харлампович А. А. Технология коксохимического производства. Екатеринбург: ВУХИН – НКА, 2005. 288 с.
- Коробчанский В. И. // Кокс и химия. 1996. № 4. С. 33–37.
- Зарецкий М. И. // Кокс и химия. 2002. № 9. С. 30–35.
- Зарецкий М. И. // Кокс и химия. 2004. № 6. С. 20–24.
- Рублевский В. Н., Былков В. Г., Овчинникова С. А., Чернышев Ю. А., Ковалева Н. И. // Кокс и химия. 2004. № 2. С. 28–33.
- Пат. 2119472 С1 РФ, 1998.
- Пат. 72464 12 С 1/04 РФ, 1975.
- Карлинский Л. Е., Левантович И. А. // Кокс и химия. 1956. № 5. С. 49–52.
- А. с. 157675 СССР, 1963.
- Юркина Л. П., Керн А. А., Пинчугов В. Н., Акулов П. В. // Вопр. технологии улавливания и переработки продуктов коксования: Сб. науч. тр. М: Металлургия, 1975. № 4. С. 124.
- Янчицкий В. В., Михно С. И. // Кокс и химия. 2002. № 7. С. 21–25.
- Рубчевский В. Н., Былков В. Г., Овчинникова С. А., Чернышев Ю. А. // Кокс и химия. 2004. № 3. С. 28–30.
- Ma X. L., Sakanishi K. Y., Mochida I. // Ind. Eng. Chem. Res. 1994. Vol. 33(2). P. 218–222.
- Сипович С. Ю., Еру И. И., Орлов М. П. // Кокс и химия. 1969. № 11. С. 26.
- А. с. 1339696 СССР, 1983.
- Карлинский Л. Е., Эльберт Э. И., Титушкин В. А., Смирнов В. К., Кацобашвили Я. Р. // Кокс и химия. 1969. № 9. С. 29–31.
- Эльберт Э. И., Титушкин В. А., Смирнов В. К. // Кокс и химия. 1972. № 7. С. 35–38.
- Двинин В. А., Шакун А. Н., Ильичева Л. Ф. // Кокс и химия. 1987. № 3. С. 30–34.
- Заманов В. В., Кричко А. А., Озеренко А. В., Фросин С. Б. // ХТТ. 2005. № 3. С. 67–69.
- Ковалев Е. Т., Чернова П. А., Журавлев П. И. // Кокс и химия. 2003. № 11. С. 21–25.
- Houalla M., Broderick D. H., Sapre A. V., Nag N. K., Beer V. H. J. D., Gates B. C., Kwart H. // J. Catal. 1980. 61(2). P. 523–527.
- Macaud M., Milenkovic A., Schulz E., Lemaire M., Vrinat M. // J. Catal. 2000. 193(2). P. 255–263.
- Ma X. L., Sakanishi K., Mochida I. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35(8). P. 2487–2494.
- Sapre A. V., Broderick D. H., Fraenkel D., Gates B. C., Nag N. K. // Aiche J. 1980. Vol. 26(4). P. 690–694.
- Ancheyta J., Morales P., Betancourt G., Centeno G., Marroquin G., Munoz J. A. D. // Energ. Fuels. 2004. Vol. 18(4). P. 1001–1004.
- Пат. 2031904 РФ, 1995.
- Подорожанский М. Н., Привалов В. Е., Шустиков В. И., Привалов З. Г., Яворская А. Г. // ХТТ. 1975. № 4. С. 112–115.
- Производство индивидуальных ароматических углеводов (бензола и толуола)
URL: <http://www.e-him.ru> (дата обращения 20.04.2017)
- Кричко А. А., Петров Ю. И., Пучков В. А., Артемова Н. И., Большаков Д. А., Давыдова М. К., Камбаров Ю. Г., Алиев Р. М. // Кокс и химия. 1981. № 1. С. 22–25.
- Пат. 2296618 РФ, 2005.
- Пат. 2313389 РФ, 2006.
- Пат. 2314154 РФ, 2008.
- Пат. 2311959 РФ, 2007.
- Пат. 2342994 РФ, 2009.
- Ismagilov Z. R., Yashnik S. A., Startsev A. N., Boronin A. I., Stadnichenko A. I., Kriventsov V. V., Kasztelan S., Guillaume D., Makkee M., Moulijn J. A. // Catal. Today. 2009. Vol. 144, No. 3–4. P. 235–250.
- French K. H. V. // The Gas World, Coking Sect. 1949. Vol. 130, No. 3381. P. 65–68.
- USA Pat. No. 2427988, 1947; No. 2439777, 1948; No. 2926134, 1960.
- Molinari I. L. D. // Coke and Gas. 1961. Vol. 23, No. 270. P. 453.
- Haresnape D., Filder F. A., Laury R. A. // Ind. Eng. Chem. 1949. Vol. 41, No. 12. P. 2691–2697.
- Волков Б. В. // Кокс и химия. 1957. № 1. С. 53–54; А. с. 362799 СССР, 1973.
- USA Pat. Nos. 2462391, 2464520, 1949; 2563087, 1951.
- Нечипоренко Н. Н. // Кокс и химия. 1962. № 12. С. 43–45.
- Molony O. W., Huges D. // J. Appl. Chem. 1958. Vol. 8, No. 10. P. 690–700.
- Кичкин Г. И., Великовский А. С. // Химия и технология топлив и масел. 1957. № 5. С. 59–61.
- Нечипоренко Н. Н., Манойленко Б. Р. // Кокс и химия. 1960. № 3. С. 37–42.
- Graul R. J., Karabinos J. V. // Science. 1946. No. 2710. P. 557–558.

- 54 Belgium Pat. No. 538866, 1959.
- 55 Пат. ПНР No. 55804, 1968; пат. ФРГ No. 1262252, 1968.
- 56 USA Pat. No. 266794, 1954.
- 57 USA Pat. No. 2960546, 1960; Wright O. L., Vanceri F. J. // *Ind. Eng. Chem.* 1961. Vol. 53, No. 1. P. 15–18.
- 58 Кравченко В. М. // *ЖПХ.* 1950. Т. 23, № 3. С. 288–298.
- 59 Трейбал Р. *Жидкостная экстракция.* М.: Химия, 1966. 724 с.
- 60 Камьянов В. Ф., Елисеев В. С., Кряжев Ю. Г. // *Нефтехимия.* 1978. Т. 18, № 1. С. 138–144.
- 61 Литвинцев И. Ю. // *Усп. химии.* 2005. № 1. С. 14.
- 62 Камьянов В. Ф., Сивиритов П. П., Литвинцев И. Ю., Антонова Т. В. // *Химия уст. разв.* 1999. № 7. С. 33–38.
- 63 Камьянов В. Ф. // *Технологии ТЭК.* 2005. №1 (20). С. 32.
- 64 Анисимов А. В., Тараканова А. В. // *Журн. Росс. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева.* 2008. Т. L II, № 4. С. 33–40.
- 65 Шарипов А. Х., Нигматуллин В. Р., Нигматуллин И. Р., Закиров Р. В. // *Химия и технология топлив и масел.* 2006. № 6. С. 45–51.
- 66 Rao T. V., Sain B., Kafola S., Nautiyal B. R., Sharma Y. K., Nanoti S. M., Garg M. O. // *Energy Fuels.* 2007. Vol. 21, No. 6. P. 3420–3424.
- 67 Shiraishi Y., Hirai T. // *Energy and Fuels.* 2004. Vol. 18, No. 1. P. 37–40.
- 68 Ramirez-Verduzco L. F., Torrez-Garcia E., Gomez-Quintana R., Gonzalez-Pena V., Murrieta-Guevara F. // *Catal. Today.* 2004. Vol. 98, No. 1–2. P. 289–294.
- 69 Caero L. C., Hernandez E., Pedraza F., Murrieta F. // *Catal. Today.* 2005. Vol. 107–108. P. 564–569.
- 70 Etemadi Omid Etemadi, Fu Yen Teh // *Energy & Fuels.* 2007. Vol. 21, No. 4. P. 2250–2257.
- 71 Саматов Р. Р., Шарипов А. Х., Кольчев В. М., Джемилев У. М. // *Нефтепереработка и нефтехимия.* 2006. № 1. С. 27.
- 72 W. Qian Eika, Dumeignil Franck, Amano Hiroshi, Ishihara Atsushi // *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 2005. Vol. 5, No. 40. P. 430–432.
- 73 Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Weihua Qian E., Kabe T. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. Vol. 279, No. 1–2. P. 279–287.
- 74 Нигматуллин В. Р. // *Нефтепереработка и нефтехимия.* 2012. № 4. С. 46–48.
- 75 Lu Liang, Cheng Shifu, Gao Jinbao, Gao Guohua, He Mingyuan // *Energy Fuels.* 2007. Vol. 21 (1). P. 383–384.
- 76 Пат. 2232789 РФ, 2004.
- 77 Пат. 2289607 РФ, 2006.
- 78 Пат. 2335525 РФ, 2008.
- 79 Пат. 2458967 РФ, 2012.
- 80 Ханикян В. Л. *Окислительное инициирование низкотемпературной переработки остаточных нефтяных фракций:* дис. ... канд. хим. наук. М., 2007. 167 с.
- 81 Галиев Р. Г., Луганский А. И., Третьяков В. Ф., Мороз И. В., Ермаков А. Н. // *Мир нефтепродуктов.* 2007. № 8. С. 16–19.
- 82 Лихтерова Н. М., Лунин В. В., Торховский В. Н., Сазонов Д. С., Васильева Е. С., Кириллова О. И. // *Хим. технология топлив и масел.* 2006. № 4. С. 47–52.
- 83 Камьянов В. Ф., Лебедев А. К., Сивиритов П. П. Томск: МГП “Раско”, 1997. 258 с.
- 84 Лебедев А. К., Цой Л. А., Сагаченко Т. А., Камьянов В. Ф. // *Нефтехимия.* 1981. Т. 21, № 2. С. 278–286.
- 85 Лунин В. В., Французов В. К., Лихтерова Н. М. // *Нефтехимия.* 2002. Т. 42, № 3. С. 195–202.
- 86 Лунин В. В., Попович М. П., Ткаченко С. Н. *Физическая химия озона.* М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
- 87 Лихтерова Н. М., Лунин В. В., Торховский В. Н., Сазонов Д. С., Васильева Е. С., Кириллова О. И. // *Хим. технология топлив и масел.* 2006. № 4. С. 18–22.
- 88 Камьянов В. Ф. // *Технологии ТЭК.* 2005. № 2. С. 62–68.
- 89 Пат. 2123026 РФ, 1998.
- 90 Сазонов Д. С. *Получение компонентов сырья экологически чистого дизельного топлива методом озонотизации среднетемпературных фракций нефти:* дис. ... канд. техн. наук. М., 2010. 262 с.
- 91 Камьянов В. Ф., Елисеев В. С., Кряжев Ю. Г., Туйчиев Ш., Нуманов И. У. // *Нефтехимия.* 1978. Т. 18, № 1. С. 138–144.
- 92 Камьянов В. Ф., Лебедев А. К., Сивиритов П. П. *Основные направления реакций и продукты озонотизации нефтяного сырья.* Томск: ТНЦ СО РАН, 1996. Препринт № 2. 84 с.
- 93 Камьянов В. Ф., Лебедев А. К., Сивиритов П. П. *Преобразования нефтяных компонентов при озонотизации.* Томск: ИПФ ТПУ, 1997. 67 с.
- 94 Камьянов В. Ф., Лебедев А. К., Сивиритов П. П. *Озонотизация в переработке природного углеводородного сырья.* Томск: ИПФ ТПУ, 1997. 43 с.
- 95 Baltimor Md., Grace W. R. // *Ozone Generation and Commercial Ozone Generation.* Am. Chem. Soc. Washington D. C., 2001. Ser. 21. P. 3031.
- 96 Камьянов В. Ф., Френкель В. Я. *Современная нефтепереработка, специфика ее осуществления на малотоннажных предприятиях и новые перспективы.* Томск: ТНЦ СО РАН, 1994. Препринт № 3. 84 с.
- 97 Baltimor Md., Grace W. R. // *Ozone Generation and Commercial Ozone Generation.* Am. Chem. Soc. Washington D. C., 2001. Ser. 21. P. 3096.
- 98 Елисеев В. С., Камьянов В. Ф., Нуманов И. У. // *Нефтехимия.* 1980. Т. 20, № 2. С. 277–284.
- 99 Одинокоев В. Н., Жемайдук Л. П., Толстикова Г. А. // *Журн. орган. химии.* 1978. Т. 14, № 1. С. 54–59.
- 100 Галстян А. Г., Галстян С. Г., Тюпало Н. Ф. // *Журн. прикл. химии.* 2010. Т. 83, № 2. С. 268–271.
- 101 Разумовский С. Д. *Кислород – элементарные формы и свойства.* М.: Химия, 1979. 304 с.
- 102 Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1971. С. 2657.
- 103 Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. *Озон и его реакции с органическими соединениями.* М.: Наука, 1974. 322 с.
- 104 Bailey P. S. // *Chem. Revs.* 1958. Vol. 58, No. 7. – P. 925–1010.
- 105 Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. *Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе.* М.: Наука, 1965. 430 с.
- 106 Кривцов Е. Б. *Преобразование сернистых соединений и ароматических углеводородов дизельных фракций нефтей в процессах окислительного обессеривания:* автореф. ... канд. хим. наук. Томск, 2011. 24 с.
- 107 Антонова Т. В. *Преобразования нефтяных компонентов при озонотизации:* автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1999.
- 108 Кривцов Е. Б., Головка А. К. // *Матер. VI Всерос. науч.-практ. конф. “Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа”,* Томск, 8–12 октября 2007 г. Томск, 2007. С. 156–159.
- 109 Кривцов Е. Б., Головка А. К. // *Нефтепереработка и нефтехимия.* 2011. № 1. С. 3–7.
- 110 Кривцова К. Б., Кривцов Е. Б., Головка А. К. // *Матер. VI Междунар. конф. студентов и молодых ученых “Перспективы развития фундаментальных наук”.* Томск, 2009. С. 402–405.

- 111 Кривцов Е. Б., Головки А. К. // Химия уст. разв. 2009. Т. 17, № 1. С. 89–95.
- 112 Кривцов Е. Б., Головки А. К., Лутченко И. В. // Матер. IV Всерос. науч. молодежной конф. “Под знаком Сигма”. Омск, 29–31 мая 2007 г. Омск, 2007. С. 107–108.
- 113 Кривцов Е. Б., Головки А. К. // Матер. VI Междунар. конф. “Химия нефти и газа”. Томск, 5–9 сентября 2006 г. Томск, 2006. С. 461–465.
- 114 Кривцов Е. Б., Головки А. К. // Матер. VII Междунар. конф. “Химия нефти и газа”. Томск: Изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 2009. С. 592–595.
- 115 Кривцов Е. Б., Головки А. К. // Матер. V Всерос. науч.-практ. конф. “Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа”. Томск, 21–24 сентября 2010 г. Томск: Изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 2010. С. 69–72.
- 116 Будник В. А., Гариффулин Т. М., Зольников В. В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 12. С. 19–25.
- 117 Сигэру Оаэ. Химия органических соединений серы: пер. с япон. М.: Химия, 1975. 512 с.
- 118 Семенова С. А., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2013. № 1. С. 40–44.
- 119 Семенова С. А., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р., Лырщиков С. Ю. // Кокс и химия. 2013. № 6. С. 36–40.
- 120 Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р., Захаров Ю. А. // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. 2013. № 5. С. 66–69.
- 121 Михайлова Е. С., Лырщиков С. Ю., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 3. С. 313–318.
- 122 Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р., Шикина Н. В. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 3. С. 369–377.