

УДК 662.749.351

Исследование реакции озонолиза каменноугольного сырого бензола

Е. С. МИХАЙЛОВА^{1,2}, С. Ю. ЛЫРЩИКОВ¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2,3}¹Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: MihaylovaES@iccms.sbras.ru

²Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, Кемерово 650000 (Россия)³Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

(Поступила 09.04.14; после доработки 17.04.14)

Аннотация

Изучено влияние озонирования на изменение компонентного состава каменноугольного сырого бензола. Установлено, что озонирование способствует уменьшению количества непредельных, сернистых соединений и относительному увеличению доли бензола.

Ключевые слова: бензол каменноугольный, озонирование

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мощности по производству бензола в мире превышают 50 млн т. Крупнейшие производители бензола – страны Северной Америки, Западной Европы, Северо-Восточной Азии. В совокупности их доля составляет три четверти мировых мощностей [1]. Согласно прогнозу, до 2020 г. спрос на бензол будет расти в среднем на 2.8 % в год и в итоге составит 57 млн т [2, 3].

В этой связи большой интерес представляют альтернативные источники получения ароматических углеводородов, к которым, в частности, относятся продукты коксования угля.

В сыром бензоле содержатся непредельные и сернистые соединения. Известно, что даже незначительные примеси серы в бензоле и толуоле, применяемых в процессах органического синтеза, вызывают быстрое отравление катализатора, а смолистые ве-

щества, образующиеся в результате полимеризации непредельных соединений, покрывают поверхность катализатора и дезактивируют ее. Таким образом, для получения из сырого бензола чистых продуктов его необходимо предварительно очищать.

Практически все производства каменноугольного бензола основаны на сернокислотном методе очистки бензолно-толуольно-ксилольной фракции (БТК), который позволяет получить бензол марки “для нитрации”. Вместе с тем этот процесс сопровождается накоплением кислой смолки, утилизация которой сопряжена с определенными проблемами [4, 5]. В настоящее время распространен метод каталитической гидроочистки, который сочетается в одном технологическом процессе гидронолиз сернистых соединений и гидрирование ненасыщенных углеводородов. Это обеспечивает получение чистого продукта – ценного сырья для химического синтеза органи-

ческих соединений, но сам метод довольно дорогостоящий [6, 7].

Один из возможных способов очистки каменноугольного сырого бензола – его озонирование. Этот метод давно зарекомендовал себя при очистке сточных вод от фенолов, используется в окислительной очистке нефтяных дизельных фракций [8, 9]. Озон отличается избирательным электрофильным присоединением к непредельным соединениям, полициклическим аренам и гетероатомным соединениям [10]. Помимо уникальной химической активности озона к достоинствам метода относятся мягкие условия процесса, обеспечивающие интенсивное протекание реакций при умеренных температурах даже в отсутствие катализаторов [11–13]. Применительно к сырому бензолу, который является смесью трех основных продуктов – бензола, толуола и ксилола, метод озонирования может способствовать получению фракции БТК и последующему выделению чистого бензола. Кроме того, по сравнению с традиционными методами при использовании озона не образуются в больших количествах минеральные отходы, отделение которых от продуктов реакции и утилизация требуют больших дополнительных затрат [14–17].

Цель данной работы – исследование влияния озонлиза на компонентный состав каменноугольного сырого бензола в присутствии катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали сырой бензол (СБ) производства ОАО “Кокс” (г. Кемерово), соответствующий тре-

бованиям ТУ 1104-241419-395-167–2001. В исходном образце СБ идентифицировано пять основных индивидуальных соединений – бензол (62.89 %), толуол (32.28 %), ксилолы (1.38 %), циклопентадиен (1.14 %), октадиен (1.91 %) (табл. 1).

Ранее мы показали [18], что озонирование сырого бензола даже в отсутствие катализаторов позволяет снизить количество непредельных и сернистых соединений. В работе [18] исходный сырой бензол озонировали, полученную озонированную смесь пропускали через адсорбционную колонку, заполненную силикагелем АСКГ для удаления смолистых кислородсодержащих соединений. Полученную на выходе из колонки смесь углеводородов разделяли перегонкой с применением дефлегматора высотой 40 см до температуры 80.1 °С, для выделения бензольной фракции. Характеристика этой фракции представлена в табл. 1, 2.

В данной работе реакцию озонирования сырого бензола проводили по такой же методике, при атмосферном давлении в термостатированном реакторе барботажного типа с непрерывной подачей озono-кислородной смеси. Но, в отличие от [18], опыты велись в присутствии оксидов металлов (CuO, NiO) с навеской 0.1 г. Характеристики исходных оксидов металлов представлены в табл. 3. Объем обрабатываемой пробы СБ равен 50 мл. Озон получали в генераторе ОГВК-02К (фирма МЭЛП, С.-Петербург) с использованием барьерного разряда. Условия процесса: концентрация озона в озono-кислородной смеси 30 мг/л, температура 25 °С, продолжительность 1 ч. Обработку озонированного продукта, удаление смолистых кислородсодержащих соединений и выделение бензольной фракции

ТАБЛИЦА 1

Компонентный состав исходного сырого бензола (СБ) и бензольных фракций, мас. %

Вещества	Образцы				
	Исходный СБ	Бензольная фракция без озонирования	Озонированный СБ без катализатора	в присутствии CuO	в присутствии NiO
1,3-Циклопентадиен	1.14	1.51	1.10	0.86	0.31
Бензол	62.89	77.15	79.8	82.18	88.50
Толуол	32.28	18.48	16.30	13.55	9.00
Ксилолы	1.38	2.20	2.10	2.10	1.50
3,5-Октадиен	1.91	0.66	0.70	1.31	0.69

ТАБЛИЦА 2

Свойства сырого бензола и бензольных фракций

Образцы	Кислотное число, мг/100 г	Бромное число, г/100 мл	Содержание CS_2 , %
Исходный СБ	1.100	3.400	0.480
Озонированный СБ без катализаторов	3.600	2.678	0.301
То же в присутствии CuO	4.889	2.144	0.150
То же в присутствии NiO	5.213	0.968	0.140

проводили по вышеописанной методике. Основные свойства этой бензольной фракции озонированного СБ в присутствии CuO и NiO представлены в табл. 1.

Для сравнительного анализа результатов воздействия озонолитической обработки на состав бензольной фракции проводили отдельные опыты по ее выделению из исходного СБ без озонирования. Исходный СБ пропускали через адсорбционную колонку, а полученную на выходе из колонки смесь углеводородов разделяли по вышеописанной методике для выделения бензольной фракции (см. табл. 1).

Кислотное число исходного сырого бензола и полученных бензольных фракций определяли по реакции этих смесей с KOH, бромное – с бромид-броматной смесью, содержание сероуглерода – йодометрическим титрованием.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Hewlett Packard, который включает газовый хроматограф HP-5890 серии II и масс-селективный детектор HP-5971. Капиллярная колонка – HP-5MS (5 % дифенил, 95 % диметилсилоксан) размером 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий, скорость потока 1 мл/мин. Температурный режим нагрева колонки: 2 мин при 50 °С, повышение температуры до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, 30 мин при 300 °С. Температура испарителя 280 °С, источника ионов – 175 °С. Скорость сканирования 1.2 скан/с в области 30–650 а. е. м. Кислородсодержащие продукты перед хроматографированием предварительно этерифицировали метанольным раствором хлористого водорода. Идентификацию компонентов по масс-спектрам проводили при помощи информационно-поисковых систем AMDIS и Agilent ChemStation.

ИК-спектры поглощения регистрировали на спектрометре Tensor-27 фирмы Bruker в области волновых чисел 400–4000 cm^{-1} (разрешение

2 cm^{-1} , число сканов пробы 64) с использованием жидкостной кюветы с окнами из KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ИК-спектроскопии (рис. 1) при исследовании образца СБ обнаружены полосы поглощения следующих структурных фрагментов (ν , cm^{-1}): связей C–H ароматических колец (3040, 1610, 1500) с высокой степенью моно- и бизамещения ароматического водо-

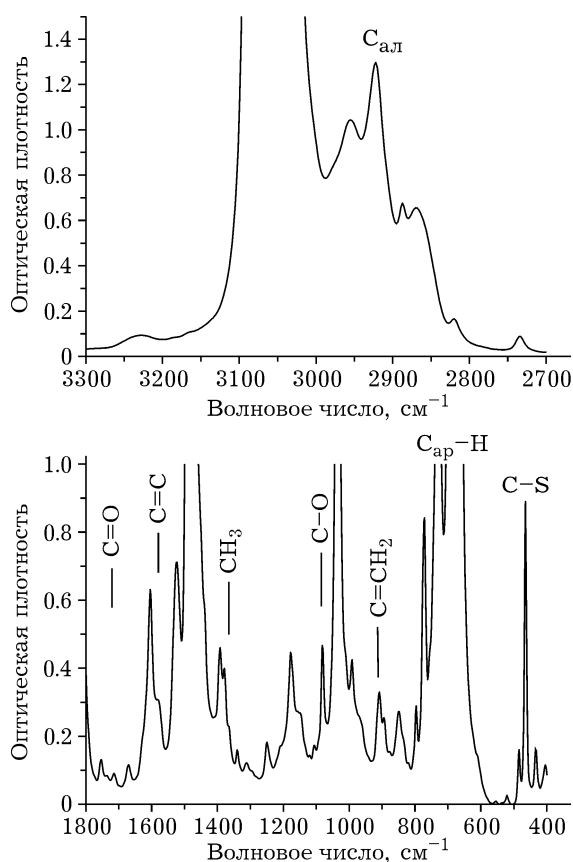


Рис. 1. ИК-спектр исходного сырого каменноугольного бензола.

рода (690, 740, 780); слабоинтенсивное поглощение в области валентных (2940, 2850) и деформационных колебаний (1460, 1380) указывает на невысокое общее содержание в продуктах соединений алифатического типа при повышенных интенсивностях полос поглощения метильных групп (1380) и циклоалка(е)нов (1005, 975, 910); кислородсодержащие структуры представлены моно- и дикарбоновыми ароматическими (3400, 2720, 1690, 1270) и алифатическими (1710) кислотами (1715, 1210), кетозфирами и лактонами (1770, 1840); в составе СБ также идентифицируются незначительные количества гетероатомных серосодержащих соединений (2750, 1060–1100, 480–500).

Процесс озонирования СБ в присутствии оксидов металлов сопровождается интенсивным образованием кислородсодержащих продуктов, в результате чего кислотное число повышается (см. табл. 2). При этом окраска продукта изменяется от исходной ярко-желтой до ярко-оранжевой. Смолистые продукты становятся малорастворимыми в бензоле и конденсируются на стенках реактора.

В результате озонирования уменьшается содержание непредельных и сернистых соединений в продукте. К примеру, значение бромного числа, которое характеризует присутствие в продуктах соединений с ненасыщенными связями $C=C$, уменьшилось на 37 % в образце ис-

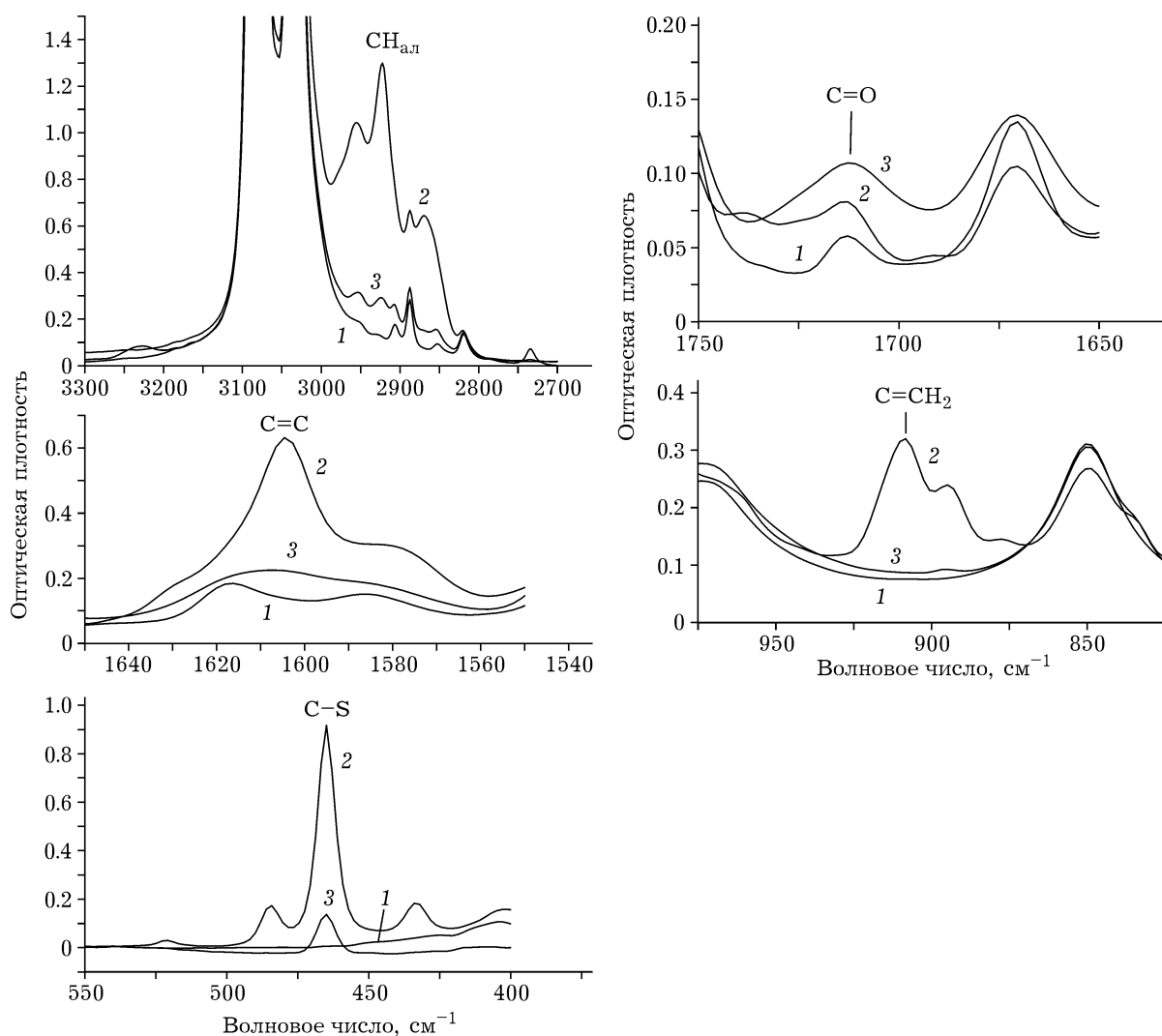


Рис. 2. ИК-спектры бензола квалификации "ч. д. а." (1), исходного (2) и озонированного сырого бензола в присутствии NiO (3).

ТАБЛИЦА 3

Характеристики оксидов металлов квалификации "ос. ч."

Образцы	$S_{уд}$, м ² /г (общая, БЭТ)	$V_{пор}$, см ³ /г (БЭТ)	Плотность, г/см ³
CuO	4.98	0.02	6.31
NiO	0.11	0.07	6.67

ходного СБ и до 78 % – в образце озонированного СБ без катализаторов.

Содержание сероуглерода, составляющего основную долю серосодержащих компонентов, уменьшается в присутствии оксида меди на 68.8 %, оксида никеля – на 71 %.

Методом хромато-масс-спектрометрии в исходном образце СБ идентифицировано пять основных индивидуальных соединений – бензол, толуол, орто-, пара- и мета-ксилолы, которые составляют почти 92 % от суммы всех хроматографически идентифицированных соединений (см. табл. 1). Остальные соединения представлены циклодиенами. Тиофены и азотсодержащие соединения хроматографически не идентифицируются, возможно, ввиду их низкого содержания в продукте. Образованный при данных условиях СБ подвергали адсорбционной очистке от смолистых продуктов на колонке с силикагелем. Углеводородная фракция озонированного СБ, по данным хромато-масс-спектрометрии, представлена главным образом бензолом (~82 %) и толуолом (~13 %), оставшаяся часть (~2 %) приходится на сопряженные диены.

Наиболее заметное влияние обработка озоном оказала на содержание непредельных соединений циклического характера (циклодиены), что согласуется с результатами определения бромного числа. Заметно уменьшается содержание метилбензола (толуола), диметилбензола (ксилолов) – на 57 % в образце исходного СБ и на 72 % в образце озонированного СБ без катализаторов (см. табл. 1, рис. 2). Возрастает содержание целевого компонента (бензола).

Данные, полученные химическими методами, подтверждаются результатами ИК-спектроскопии (см. рис. 2). Снижается доля непредельных связей С=C (880–900 см⁻¹), что согласуется с данными химического анализа сырого бензола. Уменьшаются полосы поглощения алкенов (1630, 900 см⁻¹), циклоалке-

нов (880 см⁻¹). Слабое поглощение при 480 см⁻¹ может указывать на присутствие сернистых соединений. Слабоинтенсивное поглощение в области валентных (2940, 2850 см⁻¹) и деформационных колебаний (1460, 1380 см⁻¹) свидетельствует о невысоком общем содержании в продуктах соединений алифатического типа. Уменьшение интенсивности полос по сравнению с исходным сырым бензолом, вероятно, связано с вступлением в реакции с озоном алкильных заместителей бензольных колец.

Процесс озонирования сырого бензола в присутствии оксида меди также характеризуется уменьшением полосы поглощения алифатических групп С–Н в области валентных (2940, 2850 см⁻¹) и деформационных колебаний (1460, 1380 см⁻¹), неразличимы полосы поглощения непредельных связей СН=СН (1610, 880–900 см⁻¹). Низкая интенсивность поглощения при 2920 см⁻¹ указывает на незначительное присутствие моноалкилзамещенных бензолов (толуола), а в интервале 450–500 см⁻¹ – на присутствие сернистых соединений (С–S). В присутствии оксида меди содержание CS₂ уменьшается в меньшей степени, нежели в случае оксида никеля.

Преобладающий тип реакций с бензольными углеводородами – радикальные. Они протекают по связи С–Н у углеродных атомов в α-положении к ароматическому ядру, не затрагивая цикла, причем их вероятность возрастает с увеличением числа заместителей [10]. Непредельные углеводороды взаимодействуют с озоном по механизму электрофильного присоединения к связи С=C с образованием монодикарбоновых алифатических кислот и альдегидов или превращаются в полимероподобные сшитые структуры. Сернистые соединения реагируют с озоном, образуя SO₂ и сульфоксиды.

По данным ИК-спектроскопии, полученный озонлизом в присутствии катализаторов продукт близок к бензолу квалификации "ч. д. а.". Результаты ИК-спектроскопического исследования и хромато-масс-спектрометрического анализа показывают, что эти оксиды оказывают схожее каталитическое влияние на процесс озонолитической обработки. Дальнейшие работы будут посвящены исследованиям по кинетике озонлиза на специально приготовленных оксидных и платиновых катализаторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование озонолитической обработки в присутствии оксидов металлов и последующая адсорбционная очистка позволяют повысить содержание наиболее ценного целевого компонента – бензола. Процесс озонирования исходного сырого бензола в присутствии катализатора способствует снижению содержания непредельных соединений циклического характера, а также удалению серосодержащих компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 The technology for producing aromatic hydrocarbons.
URL: <http://www.uhde.biz>
- 2 Обзор российского и мирового рынка бензола.
URL: <http://www.rccgroup.ru>
- 3 Обзор рынка бензола в СНГ // www.marketing.rbc.ru
- 4 Титушкин В. А., Фроловнин Ю. В. // Кокс и химия. 2006. № 3. С. 43–46.
- 5 Янчицкий В. В., Михно С. И. // Кокс и химия. 2002. № 7. С. 21–24.
- 6 Ковалев Е. Т., Черновол П. А., Журавлев В. И., Серик Д. Т., Комаров А. С. // Кокс и химия. 2003. № 11. С. 21–23.
- 7 Рубчевский В. Н., Былков В. Г., Овчинникова С. А., Чернышов Ю. А., Ковалева Н. И. // Кокс и химия. 2004. № 3. С. 28–30.
- 8 Лихтерова Н. М., Лунин В. В., Торховский В. Н., Французов В. К., Кириллова О. И. // Нефтехимия. 2005. Т. 45, № 1. С. 3–14.
- 9 Камьянов В. Ф., Сивиритов П. П., Литвинцев И. Ю., Антонова Т. В. // Химия уст. разв. 1999. Т. 7, № 2. С. 141–155.
- 10 Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.
- 11 Ismagilov F. R., Khairulin I. Kh., Khairulin S. R., Ismagilov Z. R., Maksudov D. V. // Eurasian Chem.-Tech. J. 2002. Vol. 4. P. 271–276.
- 12 Otsuki S., Nonaka T., Qian W., Ishihara A., Kabe T. // J. Jpn. Petrol. Inst. 1999. Vol. 42. P. 315–320.
- 13 De Souza W. F., Guimaraes I. R., Guerreiro M. C., Oliveira L. C. // Appl. Catal. 2009. Vol. 360. P. 205–209.
- 14 Wang D., Qian E. W., Amano H., Okata K., Ishihara A., Kabe T. // Appl. Catal. 2003. Vol. 253. P. 91–99.
- 15 Nanoti A., Dasgupta S., Goswami A. N., Nautiyal B. R., Rao T. V., Sain B., Sharma Y. K., Nanoti S. M., Garg M. O., Gupta P. // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. Vol. 124 (1–3). P. 94–99.
- 16 Mei H., Mei B. W., Yen T. F. // Fuel. 2003. Vol. 82. P. 405–414.
- 17 Sampanthar J. T., Xiao H., Dou J., Yin Nah T., Rong X., Kwan W. P. // Appl. Catal. B: Environ. 2006. Vol. 63. P. 85–93.
- 18 Семенова С. А., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2013. № 6. С. 36–40.