

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов, В. Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство / В. Кузнецов, О. Панькина, Р. Мачковская, и др. // Компоненты и технологии. – 2005. – № 6. – С. 12 – 16.
2. Стевич, З. Упрощенный метод измерений при исследовании суперконденсаторов / З. Стевич, М. Райчик-Вуясинович, З Стоилькович // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2002. – №4-5. – С. 19 – 20.
3. Барнаков, Ч. Н. Пат. 2206394 Российская Федерация, МПК 7 B01 J 20/20, C01 B 31/12. Способ полученияnanoструктурированного углеродного материала / С. К. Сеит-Аблаева, А. П. Козлов, Ю. В. Рокосов, В. Б. Фенелонов, В. Н. Пармон // Заявитель и патентообладатель Институт угля и углехимии СО РАН, заявл. 26.08.02; опубл. 20.06.03, Бюл. № 17. – 9 с.: ил.1.
4. Tamai, H. Preparation of polyaniline coated activated carbon and their electrode performance for supercapacitor / H. Tamai, M. Hakoda, T. Shiono, H. Yasuda // J. Mater. Sci. – 2007. – V. 42. – P. 1293 – 1298.
5. Chen, W. Electrochemical and capacitive properties of polyaniline-implanted porous carbon electrode for supercapacitors / W. Chen, T. Wen // Journal of Power Sources. – 2003. – V. 117. – P. 273 – 282.

□Авторы статьи

Пузынин

Андрей Владимирович , кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории энергетических соединений и нанокомпозитов Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,

Email: doran@ngs.ru

Козлов

Алексей Петрович , кандидат химических наук, ученый секретарь Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,

Email:KozlovAP@iccms.sbras.ru.

Адуев

Борис Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора по научной работе Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,

Email:lesinkoiuxm@yandex.ru.

Ефимова

Ольга Сергеевна , канд. хим. наук, научный сотрудник лаб. высокотемпературных процессов химии углеродных материалов и угля Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,

Email: efimovaos@mail.ru.

Барнаков

Чингиз Николаевич, доктор химических наук, зав. лаб. высокотемпературных процессов химии углеродных материалов и угля Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,

Email: barnakov@rambler.ru.

Белокуров

Геннадий Михайлович , кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории энергетических соединений и нанокомпозитов Института углехимии и химического материаловедения СО РАН.

Самаров

Александр Владимирович, инженер-технолог лаборатории высокотемпературных процессов химии углеродных материалов и угля Института углехимии и химического материаловедения СО РАН.

Исмагилов

Зинфер Ришатович , член-корреспондент РАН, профессор, директор Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,

Email:IsmagilovZR@iccms.sbras.ru.

УДК: 662.749.351

Е. С. Михайлова, З. Р. Исмагилов, Ю. А. Захаров

ВЫЯВЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОЗОНИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ СоАu/C КАТАЛИЗАТОРА НА ИЗМЕНЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА КАМЕННОУГОЛЬНОГО СЫРОГО БЕНЗОЛА

В настоящее время большое количество ароматических углеводородов для органического синтеза получают из переработки сырых бензольных фракций, выделяемых из продуктов пиролиза твердых топлив. Сырой каменноугольный бензол (СБ), получают в качестве побочного продукта

коксохимического производства из прямого коксового газа. [1].

Известно, что основными примесями ухудшающими качество сырого бензола являются сернистые (сероуглерод, тиофены), непредельные (олефины, диолефины) и насыщенные углеводороды (алканы, циклоалканы). На данный момент,

промышленность стран располагает сернокислотной очисткой бензола, позволяющая получить бензол марки «для нитрации» и сопровождающаяся накоплением кислой смолки [2,3]. В меньшей степени распространен метод каталитической гидроочистки, который сочетает в одном технологическом процессе гидрогенолиз сернистых соединений и гидрирование ненасыщенных углеводородов, что дает возможность получения чистого продукта, являющегося ценным сырьем для химического синтеза органических соединений [4, 5].

Целью данной работы было установить влияние озонолиза в присутствии катализатора на изменение компонентного состава каменноугольного сырого бензола.

В качестве объекта исследования использовали сырой бензол (СБ) производства ОАО «Кокс», г. Кемерово, соответствующий требованиям ТУ 1104-241419-395-167-2001. Характеристика исходного образца СБ приведена в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика сырого бензола

Наименование показателя	Значение
Внешний вид - Прозрачная жидкость желто-оранжевого цвета без взвешенных частиц	
Плотность, г/см ⁻³	0,87
Температура, при которой отгоняется 97 % продукта, °C	до 140
Содержание, масс. %	
бензола	50,6
толуола	30,7
ксилолов	10,6
сероуглерода	0,48
Кислотность, мг·г ⁻¹	1,10
Бромное число, %	3,40

Озонирование проводили при атмосферном давлении в терmostатированном реакторе барботажного типа с непрерывной подачей озона-кислородной смеси в присутствии СоAu/C катализатора. Озон получали в генераторе ОГВК-02К фирмы МЭЛП (Санкт-Петербург) с использованием барьера разряда. Процесс вели при концентрации 30 мг/л озона, температурах 25°C и продолжительности 1 ч. Объем обрабатываемой пробы СБ - 50 мл.

По окончании процесса озонированный продукт пропускали через адсорбционную колонку, заполненную силикагелем АСКГ для удаления смолистых кислородсодержащих соединений. Углеводородную фракцию отделяли, а кислородсодержащие продукты экстрагировали спиртобензольной смесью (1:1).

Кислотное число определяли по реакции сырого бензола с KOH, бромное – с бромид-броматной смесью, содержание сероуглерода – йодометрическим титрованием.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе «Hewlett Packard», включаяющем газовый хроматограф HP-5890 серии II и масс-селективный детектор HP-5971. Капиллярная колонка – HP-5MS (5%-дифенил, 95%-диметилсиликсан) 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм. Газ носитель – гелий, скорость потока 1 мл/мин. Режим повышения температуры колонки: 2 мин при 50 °C, от 50 до 300 °C со скоростью 10 град/мин, 30 мин при 300 °C. Температура испарителя 280 °C, источника ионов – 175 °C. 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 диффузного отражения регистрировали на спектрометре Tensor-27 фирмы «Bruker» в области волновых чисел 400-4000 см⁻¹ с использованием оптической кюветы из KBr.

Изображения образцов получены на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 LA в режиме вторичных электронов (SEI) и отраженных электронах в режиме композиционного контраста (BES) при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 10мм. Образцы приклеивались токопроводящим клеем к латунным столикам и изучались в микроскопе без напыления.

Элементный состав образцов определялся с помощью энергодисперсионного спектрометра (EDS) JED 2300. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, рабочее расстояние 10мм, ток пучка подбирался для оптимальной скорости счета импульсов, накопление спектра проводилось в течение 100 сек. Расчет концентраций элементов проводился бес стандартным (standardless) методом с ZAF коррекцией с помощью программного обеспечения поставляемого вместе с EDS детектором.

В качестве катализатора был использован синтезированный на НМУК Co10% Au1%

В качестве НМУК был использован сибунит, элементный анализ которого представлен в табл.2.

Таблица 2. Элементный анализ

Наименование	Элементный анализ, %		
	C	O	S+Cl
Сибунит	91	8	1

Распределение частиц золота и кобальта на углеродной подложке представлено на рис.1.

Методом хромато-масс-спектрометрии в сыром бензоле ОАО «КОКС» идентифицировано 13 индивидуальных соединений с вероятностью идентификации выше 90 % (табл. 3). Основные компоненты продукта – бензол, толуол, орто-, пара- и метаксилолы составляют около 92 % от суммы всех хроматографируемых соединений. Остальные соединения представлены алканами (2,5 %), алкилбензолами (0,2 %), циклодиенами (3,3 %).

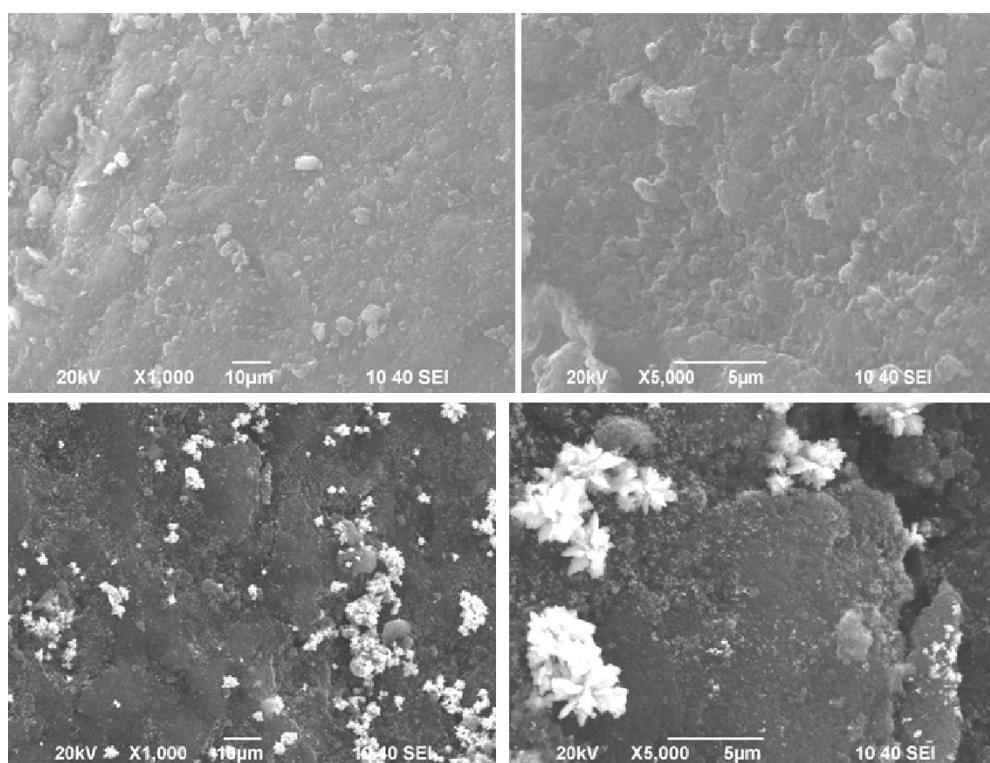


Рис. 1. Распределение частиц золота и кобальта

%), эфирами алифатических и ароматических кислот (2,3 %). Тиофены и азотсодержащие соединения хроматографически не идентифицируются, возможно, ввиду их низкого содержания в продукте.

В результате озонолитической обработки в

компонентном составе сырого бензола (образец 2) изменяется соотношение индивидуальных соединений (табл. 3). Наиболее заметное влияние обработка озоном оказала на содержание непредельных соединений циклического характера (цикло- и дициклопентадиены). Заметно уменьшается со-

Таблица 3. Компонентный состав сырого бензола и его фракций

№ п/п	Вещество	Относительное содержание компонентов, отн. %		
		1	2*	3
1	гексан	-	0,3	-
2	1,3-циклопентадиен	1,1	0,92	-
3	бензол	50,6	83,3	89,32
4	толуол	30,7	12,3	8,60
5	октан	2,0	-	-
6	этилциклогексан	0,5	-	-
7	этилбензол	0,2	-	-
8	1,2+1,3+ 1,4-диметилбензол	10,6	-	-
9	метилциклогексан	0,4	3,18	2,08
10	бициклопентадиен	2,2	-	-
11	цикlopентан	-	-	-
12	фталевая кислота, бутиловый эфир	0,1	-	-
13	адипиновая кислота, этил-гексиловый эфир	2,2	-	-

* - озонирование СБ без присутствия катализатора, 1 – исходный (СБИ) образец СБ, 2* - бензольная фракция озонированный при 25 °C СБ, 3- озонированный СБ в присутствии кат. 1% Au – 10%Co / C.

Таблица 4. Содержание сероуглерода

Наименование	Исходный СБ	Озонированный без катализатора	Озонированный в присутствии 1% Au – 10%Co / C
Содержание CS ₂ , %	0,212	0,101	0,044

держание алканов, метилбензола (толуола), диметилбензола (ксилолы). Значительно уменьшаются полосы поглощения С-Н-алифатических групп в области валентных (2940, 2850) и деформационных колебаний (1460, 1380), не различимы полосы поглощения непредельных $\text{CH}=\text{CH}$ -связей (880–900 cm^{-1}). Незначительное поглощение при 2920 cm^{-1} и 735 cm^{-1} указывают на незначительное присутствиеmono-алкилзамещенных бензолов (толуола). Слабое поглощение при 480 cm^{-1} может характеризовать присутствие сернистых соединений. В свою очередь озонированный СБ в присутствии кат. 1% Au – 10%Co / С показывает наибольшую степень удаления непредельных соединений (на 47 % больше чем тот же показатель без присутствия катализатора). Увеличивается содержание целевого компонента (бензола) на 6%. В ИК-спектрах наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения С=O-групп лактонов и ангидридов (1750 cm^{-1}), алифатических кислот (1720, 1200 cm^{-1}) и дикарбоновых ароматических кислот (1670, 1200 cm^{-1}), С-O-групп линейных (1150 cm^{-1}) и циклических (1080 cm^{-1}) эфиров.

Уменьшаются полосы поглощения алкенов (1630, 900 cm^{-1}), циклоалкенов (880 cm^{-1}) и S-S-связей (500 cm^{-1}). Применение данного способа очистки способствует получению продукта, максимально приближенного по ИК-спектру к бензолу квалификации ч.д.а.

Содержание сероуглерода, составляющего ос-

новную долю серосодержащих компонентов, уменьшается при озонировании в присутствии катализатора на 80%. В то время как сам процесс озонирования способствует уменьшению количества сероуглерода лишь на 50% (табл.4).

Таким образом, на основании полученных результатов можно констатировать, что использование озонолитической обработки в присутствии СоAu/C с последующей адсорбционной очисткой способствует повышению содержания в СБ наиболее ценного целевого компонента бензола и снижению содержания побочных продуктов.

Авторы выражают благодарность Захарову Ю.А. за предоставленные образцы катализатора, а также научным сотрудникам и инженерам и инженерам ИУХМ СО РАН и ЦКП КемНЦ за помочь в выполнении и интерпретации результатов физико-химических методов анализа: В.Ю. Малышевой, Л.М. Хицовой, С.Ю. Лырщиковой, Н.А. Король, А.Н. Поповой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по государственному контракту № 14.513.11.0059 на выполнение поисковых научно-исследовательских работ с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования Кемеровского научного центра СО РАН».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fraser, K.A.* and Ind. 1961 - №. - P.61.
2. Титушкин, В.А. О совершенствовании технологии переработки сырого каменноугольного бензола и обеспечении требований к качеству бензольных продуктов / В.А. Титушкин, Ю.В. Фроловин // Кокс и химия. – 2006. – № 3. – С. 43-46.
3. Янчицкий, В.В. Ректификация сырого бензола / В.В. Янчицкий, С.И. Михно // Кокс и химия. – 2002. – № 7. – С. 21-24.
4. Ковалев, Е.Т. Улучшение качества продуктов ректификации благодаря применению гидроочистки бензола / Е.Т. Ковалев, П.А. Черновол, В.И. Журавлев и др. // Кокс и химия. – 2003. – № 11. – С. 21-23.
5. Рубчевский, В.Н. Промышленный опыт получения бензола «для синтеза» высшего сорта / В.Н. Рубчевский, В.Г. Былков, С.А. Овчинникова и др. // Кокс и химия. – 2004. – № 3. – С. 28-30.

□Авторы статьи:

Михайлова
Екатерина Сергеевна,
аспирант Института углехимии
и химического материаловедения
СО РАН, тел. 8 923 601 07 96

Исмагилов
Зинфер Ришатович,
член-корр. РАН, доктор хим.
наук, директор Института углехимии
и химического материаловедения СО РАН, зав. каф.
углехимии, пластмасс и инженерной защиты окружающей
среды КузГТУ, e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

Захаров
Юрий Александрович,
член-корр. РАН, доктор хим.
наук, зав. каф. химии твердого
тела КемГУ, г.н.с. Института
углехимии и химического мате-
риаловедения СО РАН