

нашим данным, приходится 41 % углерода, и со степенью кристалличности не ниже Y = 85 %. В графите НовЭЗ относительное содержание кристаллической фазы 2 больше (44 %), но степень графитации ниже - Y = 83 %. Могут ли данные

различия, выявленные методом РФА, сказаться на циклической стабильности анодных материалов из этих графитов, должны показать конкретные испытания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iijima, T. Electrode characteristics of various carbon materials for lithium rechargeable batteries / T. Iijima, K. Suzuki, Y. Matsuda // Synthetic Metals, 1995. – V. 73. – P. 9 - 20.
2. Wu, Y.P. Carbon anode materials for lithium ion batteries / Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze // Journal of Power Sources, 2003. – V. 114. – P. 228 - 236.
3. Noel, M. Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes / M. Noel, V. Suryanarayanan // Journal of Power Sources, 2002. – V. 111. – P. 193 - 209.
4. Imoto, H. Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries / H. Imoto, M. Nagamine, Y. Nishi // The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, 1995. – P. 43.
5. Y. Liu, J.S. Xue, T. Zheng, J.R. Dahn // Carbon, 1996. – V. 34. – P. 193 - 200.
6. R.E. Franklin // Proc. Roy. Soc. A 209, 1951. – P. 196.
7. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения // А. Вест. М.: Мир, 1988. – 692с.
8. Картотека ASTM дифракционные данные графита (PDF 01-089-7213).
9. Чудинов, Е.А. Теоретическое и экспериментальное обоснование технологических решений по повышению эксплуатационных характеристик литий-ионного аккумулятора с модифицированными электродами и электролитами // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. Саратов, 2012. – 36с.

□ Авторы статьи:

Барнаков Чингиз Николаевич докт.хим.наук, в.н.с., зав. лаб. Института углехимии и химиче- ского материаловедения СО РАН, e-mail: barnakov@rambler.ru	Малышева Валентина Юрьевна ведущий технолог Института углехи- мии и химического материаловедения СО РАН, e-mail: v23091@yandex.ru	Попова Анна Николаевна канд.хим.наук, с.н.с. КемНЦ СО РАН, e-mail: h991@yandex.ru	Хохлова Галина Павловна канд.хим.наук, с.н.с. Института углехимии и хими- ческого материло- ведения СО РАН, e-mail: gkhokhlova@yandex.ru	Исмагилов Зинфер Ришатович член корр. РАН, докт.хим.наук директор Института углехи- мии и химического материаловедения СО РАН, e-mail: @iccms.sbras.ru
---	--	--	--	---

УДК: 662.749.351

Е. С. Михайлова, З. Р. Исмагилов

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОЗОНИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА КАМЕННОУГОЛЬНОГО СЫРОГО БЕНЗОЛА

Производство чистого бензола затруднено вследствие содержания в нем сернистых и непредельных соединений. В настоящее время для снижения количества примесей в мире применяется метод каталитической гидроочистки на алюмокобальтмолибденовом катализаторе (АКМ) [1,2].

Целью данной работы было установить влияние озонолиза в присутствии оксидов металлов 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.

Озонирование проводили при атмосферном давлении в терmostатированном реакторе барботажного типа с непрерывной подачей озоно-кислородной смеси в присутствии оксидов металлов. Озон получали в генераторе ОГВК-02К фирмы МЭЛП (Санкт-Петербург) с использованием барьерного разряда. Процесс вели при концентра-

Таблица 2. Компонентный состав исследуемых образцов

Вещество	Содержание компонентов в сыром бензole, масс.%		
	Исходный СБ	№ 1. Озонированный СБ в присутствии CuO	№ 2. Озонированный СБ в присутствии NiO
1,3 Циклопентадиен	1,14	0,87	0,31
Бензол	61,89	82,18	88,51
Толуол	32,48	13,65	9,0
Ксиолы	1,36	2,1	1,5
3,5 октадиен	1,91	1,31	0,69

ции 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) [3].

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

Хромато-масс-спектрометрический анализ

диметилсилоксан) 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

Таблица 1. Химический анализ

Наименование	Кислотное число, мг/100г	Бромное число, г/100мл	Содержание CS ₂ , %
Исходный СБ	1,100	3,400	0,480
№ 1. Озонированный СБ в присутствии CuO	4,889	2,144	0,150
№ 2. Озонированный СБ в присутствии NiO	5,213	0,968	0,140

проводили на приборе «Hewlett Packard», включающем газовый хроматограф HP-5890 серии II и масс-селективный детектор HP-5971. Капиллярная колонка – HP-5MS (5%-дифенил, 95%-

«Bruker» в области волновых чисел 400-4000 см⁻¹ с использованием оптической кюветы из KBr.

Процесс озонирования сырого бензола сопровождается интенсивным образованием кислород-

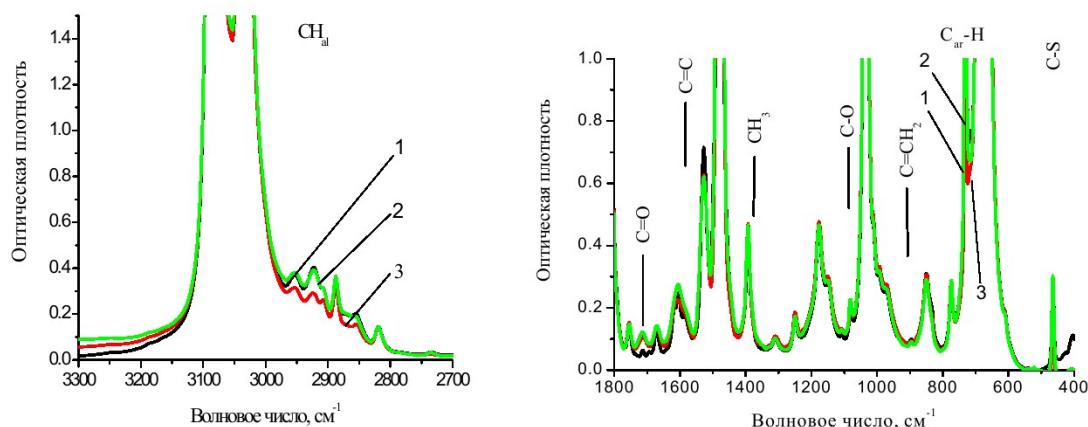


Рис.1. ИК-спектры: 1- озонированного СБ в присутствии CuO, 2- озонированного СБ в присутствии NiO, 3-бензол марки ч.д.а.

содержащих продуктов в результате чего кислотное число повышается (табл.1). При этом окраска продукта изменяется от исходной ярко-желтой до ярко-оранжевой.

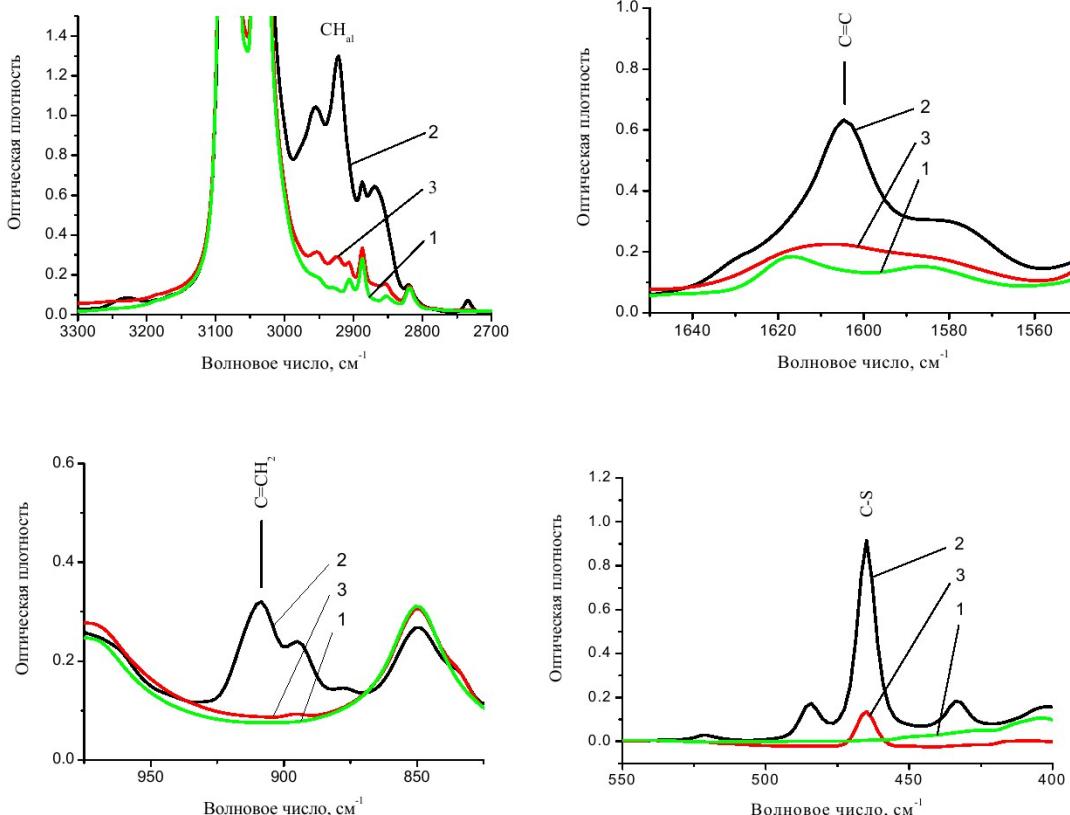


Рис.2. ИК-спектры: 1 - бензол марки ч.д.а., 2 - исходного СБ, 3 - озонированного СБ в присутствии

В результате озонирования отмечается уменьшение содержания непредельных и сернистых соединений в продукте. К примеру, значение бромного числа, которое характеризует присутствие в продуктах соединений с ненасыщенными C=C-связями уменьшилось на 37 % в образце 1, в то время как в образце 2 на 78 %.

Содержание сероуглерода, составляющего основную долю серосодержащих компонентов, уменьшается на 68,8 % и 71% соответственно.

Данные, полученные химическими методами подтверждаются результатами ИК-спектроскопии (рис.1). Практически не различимы полосы поглощения образцов 1, 2 из непредельных CH=CH-связей ($880-900\text{ cm}^{-1}$). Незначительное поглощение C-H-алифатических групп в области валентных (2940, 2850) и деформационных колебаний (1460, 1380), указывают на незначительное присутствие моно-алкилзамещенных бензолов (толуола). Слабое поглощение при 480 cm^{-1} может характеризовать присутствие сернистых соединений. Применение данного способа очистки способствует получению продукта, максимально приближенного по ИК-спектру к бензолу квалификации ч.д.а.

Методом ИК-спектроскопии (рис. 2,3) при исследовании образца СБ обнаружены полосы поглощения следующих структурных фрагментов (ν, cm^{-1}): ароматических колец (3040, 1610, 1500) с

высокой степеньюmono- и бизамещения ароматического водорода (690, 740, 780); кислородсодержащие структуры представлены моно- и дикарбоновыми ароматическими (3400, 2720, 1690, 1270) и алифатическими (1710) кислотами (1715, 1210), кетоэфирами и лактонами (1770, 1840); в составе СБ также идентифицируются незначительные количества гетероатомных серосодержащих соединений (2750, 1060-1100, 480-500).

В результате озонолитической обработки в компонентном составе исследуемых образцов изменяется соотношение индивидуальных соединений (табл. 2).

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 (ксилолы) на 57% в образце №1 и на 72% в образце №2 (табл.2, рис.2,3). Увеличивается содержание целевого компонента (бензола).

Слабоинтенсивное поглощение в области валентных (2940, 2850) и деформационных колеба-

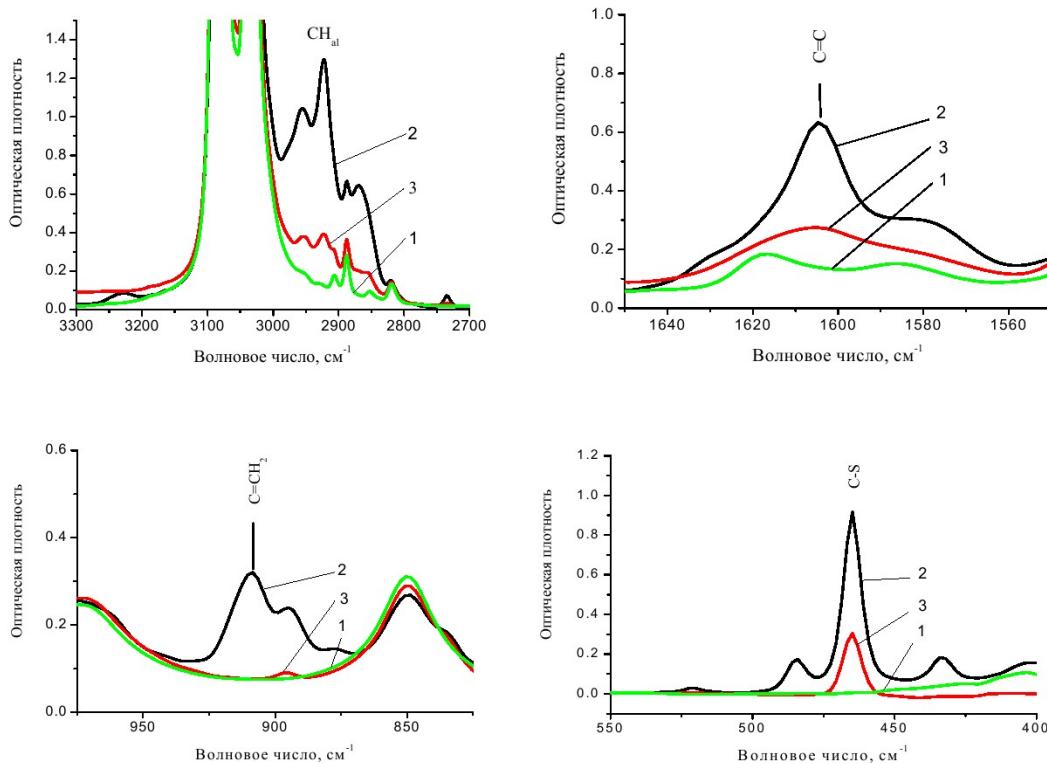


Рис. 3. Ик-спектры: 1 - бензол марки ч.д.а., 2 - исходного СБ, 3 - озонированного СБ в присутствии CuO

ний (1460, 1380) указывает на невысокое общее содержание в продуктах соединений алифатического типа.

Таким образом, на основании полученных результатов можно констатировать, что использование озонолитической обработки в присутствии оксидов металлов с последующей адсорбционной очисткой способствует повышению содержания в СБ наиболее ценного целевого компонента бензола и снижению содержания побочных продуктов. Оксиды переходных металлов показали определенную катализическую активность. В целом, результаты показывают перспективность продолже-

ния исследования.

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. Ощепков, И.А. Производство особо чистого бензола для органического синтеза из «сырых» бензолсодержащих продуктов пиролиза твердых горючих ископаемых на активированном алюмомолибденовом катализаторе / И.А. Ощепков // Вестник КузГТУ. – 2011. – №5. – С.100-104.
2. Семенова, С.А. Состав смолистых продуктов озонирования сырого бензола / С.А. Семенова, Е.С. Михайлова, З.Р. Исмагилов // Кокс и химия. – 2013. – № 1. – С. 40-44.

□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,
дир. ИУХМ, зав. каф. углехимии,
пластмасс и инженерной защиты
окружающей среды КузГТУ,
e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru*