

термостата – 35 и 280 °С соответственно; выдержка термостата колонки при начальной температуре – 1 минута; температура термостата колонки изменялась со скоростью 10 °С/ мин; газ-носитель – гелий; объем вводимой пробы – 0,2 мкл. Пробы вводили в хроматограф в режиме с делением потока 1 : 40. Регистрацию масс-спектров компонентов сырья и получаемых продуктов проводили в режиме по полному ионному току. Полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными масс-спектрами (библиотеки NIST98, WILEY7п, PMW TOXR). Количественный состав фракций рассчитан методом нормировки. Данные по составу каменноугольной смолы приведены с учетом объемов каждой фракции.

Групповой углеводородный состав полученных дистиллятных фракций смолы определяли на хроматографе «ХРОМАТЭК» (Германия), содержание серы – прибором POST LEKI P1437 (Германия) методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

В таблице 1 приведен химический состав негидроочищенных дистиллятных фракций смолы полукоксования угля месторождения «Шубаркуль». Из таблицы 1 следует, что в их состав входят алкилпроизводные ароматических углеводородов с числом ароматических колец 1-4. В составе дистиллятов с температурой кипения до 180 °С идентифицированы бензол и его метил-, этил- и пропил-производные. В составе фракции с температурой кипения 180-320 °С обнаружены следы этих соединений (< 0,1 мас. %). Эта фракция по своему химическому составу состоит в основном из триметил- и этилпроизводных бензола, фенола и его метил-производных. Кроме того, в ее составе идентифицированы инден, нафталин и их алкилпроизводные, а также в небольшом количестве дифенил, аценафтен и дибензфуран. Характер распределения гетероатомов S-, N-, O, в составе ароматических структур смолы из Шубаркульского угля, различный. Азот находится в составе как шестичленных, так и пятичленных колец, кислород – в составе гидроксильной группы и в пятичленном кольце, а сера – только в составе пятичленного кольца (тиофеновый фрагмент). Результаты гидрооблагораживания смолы, подвергнутой озонированию, приведены в таблице 2, из которой видно, что озонлиз уже при времени озонирования 30 минут и изменении температуры гидрооблагораживания от 350 до 450 °С способствует увеличению образования легких и средних дистиллятов по сравнению с проведением процесса в сопоставимых условиях, но без озонирования.

При озонирования смолы в течение 60 минут при температуре 400 °С отмечен максимальный суммарный выход указанных дистиллятов (48,2 %), что по-видимому, связано с углублением протекания процесса крекинга, о чем свидетельствует более высокое образование бензиновой и дизельной фракций (14,8 и 33,4 % соответственно) по сравнению с временем воздействия озона на смолу 30 и 90 минут при той же температуре.

Следует отметить, что при изменении температуры гидрооблагораживания смолы в интервале 350-450 °С и времени озонирования от 30, 60 до 90 минут суммарный выход дистиллятных фракций и выход дистиллятных фракций с температурой кипения до 180 °С и 180-320 °С в отдельности имеют максимум при температуре 400 °С. По-видимому, при температуре 350 °С замедляются реакции распада макромолекул смолы на радикалы с меньшей молекулярной массой, а при повышенной температуре (450 °С) протекают реакции рекомбинации радикалов, которые приводят к уплотнению смоляных продуктов.

Следует отметить, что озонирование смолы в течение 60 минут позволяет при последующей гидрогенизационной

переработке удалить серу из смолы на 95 % и получить низкосернистые бензиновые фракции с содержанием серы 0,001 % (табл. 3) и с содержанием аренов до 55 % (табл. 4). При этом в реакции с озоном вступают главным образом полициклические арены, непредельные соединения и алкильные заместители ароматических структур с образованием моноциклических аренов и новых соединений с циклоалкильным углеводородным каркасом.

Из таблицы 4 видно, что при проведении гидрооблагораживания смолы после воздействия озона содержание ароматических углеводородов фракции с температурой кипения до 180 °С увеличилось с 17,2 до 55,1 %, изо-парафиновых + нафтеновых – с 11,54 до 17,68 %, а содержание олефинов снизилось с 2,3 до 1,57 %, что показывает эффективность предварительной обработки каменноугольной смолы озоном. Кроме того, при гидрооблагораживании озонированной смолы в присутствии наногетерогенного дисульфида молибдена происходит изменение химического и группового углеводородного состава, а также выход светлых дистиллятных фракций КУС.

В результате озонирования и гидрооблагораживания каменноугольной смолы полукоксования угля Шубаркульского месторождения в присутствии наногетерогенного молибден-сульфидного катализатора существенно увеличивается выход дистиллятных фракций с температурой кипения до 180 °С и выход суммарных светлых дистиллятов по сравнению с проведением процесса без озонирования. Достигается преобразование группового углеводородного состава фракции с температурой кипения до 180 °С с увеличением выхода ароматических углеводородов и снижением сернистых и непредельных соединений.

Внедрение гидрогенизационных процессов переработки КУС и технологий обработки смолы озоном в коксохимии позволит увеличить степень полезного использования нативного углеводородного сырья и повысить качество получаемых дистиллятов и индивидуальных химических веществ.

Литература

- 1 Бейлина Н. Ю., Заманов В. В., Кричко А. А., Озеренко А. А., Озеренко Е. А., Фросин С. Б. Новая концепция переработки коксохимической смолы // Химия твердого топлива. 2006. № 5. – С. 22-29.
- 2 Кричко А. А., Озеренко А. А., Заманов В. В., Фросин С. Б. // Труды II Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». – Уфа: Издательство Башгипронефтехим. 2005. – С. 36.
- 3 Камьянов В. Ф., Лебедев А. К., Сивирлилов П. П. Озонлиз нефтяного сырья. – Томск: МГП «Раско», 1997. – 271 с.
- 4 Камьянов В. Ф., Сивирлилов П. П., Литвинцев И. Ю., Антонова Т. В. Озонлиз в переработке природного углеводородного сырья // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. № 7. – С. 141-155.
- 5 Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука, 1974. – 322 с.
- 6 Коган Л. А., Сухорукова Е. А., Беднов В. М. // Кокс и химия. 1971. № 1. – С. 96.
- 7 Семенова С. А., Гаврилюк О. М., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. Окислительное модифицирование каменноугольной смолы озоном в различных средах // Химия твердого топлива. 2012. № 6. – С. 23-28.
- 8 Литвиненко М. С., Носалевич И. М. Химические продукты коксования для производства полимерных материалов. – Харьков: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962. – 278 с.
- 9 Макаров Г. Н., Харлампович Г. Д. Химическая технология твердых горючих ископаемых. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
- 10 Семенова С. А., Гаврилюк О. М., Патраков Ю. Ф. Анализ компонентного состава групповых фракций каменноугольной коксохимической смолы // Вестник КузГТУ. 2010. № 5. – С. 135.