

А. Т. Галимова, А. А. Сагдеев

КОМПЛЕКСНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКСИД АЛЮМИНИЯ АКТИВНЫЙ

Ключевые слова: оксид алюминия активный, хроматографический анализ, комплексный термический анализ, ИК-спектроскопия.

Проведены хроматографический анализ экстракта отработанного катализатора, комплексный термический анализ и ИК-спектроскопия.

Keywords: active aluminum oxide, chromatographic analysis, complex thermal study, infrared spectroscopy.

The chromatographic analysis of dead catalysts extract, complex thermal study and infrared spectroscopy is researched.

Введение

Одной из стадий производства стирола является дегидратация метилфенилкарбинола. В качестве катализатора этого процесса используется активный оксид алюминия марки АОА-1, физико-химические характеристики которого приведены в таблице 1 [1].

Таблица 1 - Физико-химические характеристики катализатора

| | |
|--|---|
| Наименование показателя | Активный оксид алюминия АОА-1 |
| 1. Внешний вид | Гранулы цилиндрической формы белого цвета, допускается кремоватый оттенок |
| 2. Размеры гранул, мм: диаметр длина, не более | 5,0±1,0 18 |
| 3. Насыпная плотность, г/дм ³ | 450 – 550 |
| 4. Прочность при истирании, %, не менее | 65,0 |
| 5. Удельная поверхность, м ² /г | не менее 200 |

В ходе протекания реакции дегидратации метилфенилкарбинола в стирол на поверхности катализатора происходит отложение кокса, вследствие чего снижается его активность [2].

Настоящая работа посвящена анализу состава веществ, загрязняющих катализатор оксид алюминия активный, с целью определения возможности его регенерации с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса [3].

1. Экспериментальная часть

Состав экстракта отработанного катализатора определяли методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл-2000» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке CP-WAX 52 длиной 50 м и диаметром 0,32 мм (толщина неподвижного слоя полиэтиленгликоля 1,2 мкм) при температуре 90 °С. В качестве газа-носителя использовался азот.

Жидкая проба вводилась в испаритель в количестве 0,6 мкл; температура испарителя варьировалась в пределах 10 – 200 °С; температура детектора составляла 260 °С. Анализ хроматограммы проводился с использованием программного комплекса NetChom v1.5 [4].

Хроматографический анализ экстракта катализатора показал состав, представленный в таблице 2 [5].

Таблица 2 - Состав отработанного катализатора (оксид алюминия активный)

| Наименование | Содержание, % масс |
|--------------------|--------------------|
| стирол | 19,63 |
| метилстирол | 16,44 |
| ацетофенон | 6,54 |
| метилфенилкарбинол | 28,22 |
| фенол | 16,89 |
| прочее | 12,28 |

Природа и количество кокса, отложившегося на поверхности дезактивированного катализатора определялись методом комплексного термического анализа – одновременной термогравиметрии и деривативной термогравиметрии (ТГ-ДТГ) на дериватографе системы «F.PAULIK» производства компании «МОН» (Венгрия) в интервале температур 20 – 850 °С в открытых тарельчатых платиновых тиглях в воздушной среде из навесок в 0,6 г. Абсолютная погрешность определения температуры составляет ±4 °С, а относительная погрешность определения массы равна ±0,5 % [6].

Качественный анализ загрязняющих соединений дезактивированного катализатора оксид алюминия активный проведен с использованием ИК-спектроскопического исследования. Образец катализатора массой 10 г заливали 25 мл хлороформа. Через 2 часа полученный экстракт переносили на пластинку из NaCl и после выпаривания хлороформа получали тонкую пленку исследуемого вещества. Пластинку помещали в ИК-Фурье спектрофотометр Vector 33, оборудованный приставкой НПВ0 (нарушенное полное внутреннее отражение), и записывали спектры в диапазоне длин волн 400 ÷ 2000 см⁻¹ при комнатной температуре в течение 1 мин.

2. Результаты и обсуждение

Данные комплексного термического анализа (ТГ-ДТГ) представлены на рис. 1 и в таблице 3. Наблюдается незначительное уменьшение веса дезактивированного катализатора при его нагревании, сопровождающееся двумя экзотермическими и двумя эндотермическими эффектами. Эндотермический эффект при $100 \div 120$ °С объясняется удалением воды и легколетучих углеводородов. Экзотермические эффекты, чьи максимумы приходятся на температуры 320 °С и 490 °С говорят о протекании окислительных процессов. Эндотермический процесс ($560 \div 850$ °С) указывает на присутствие коксовых отложений на поверхности катализатора. Наличие нескольких эффектов объясняется неоднородностью состава отложений. Наибольшая потеря веса катализатора наблюдается в области температур $440 \div 560$ °С. Общее количество коксовых отложений достигает 9,7 %.

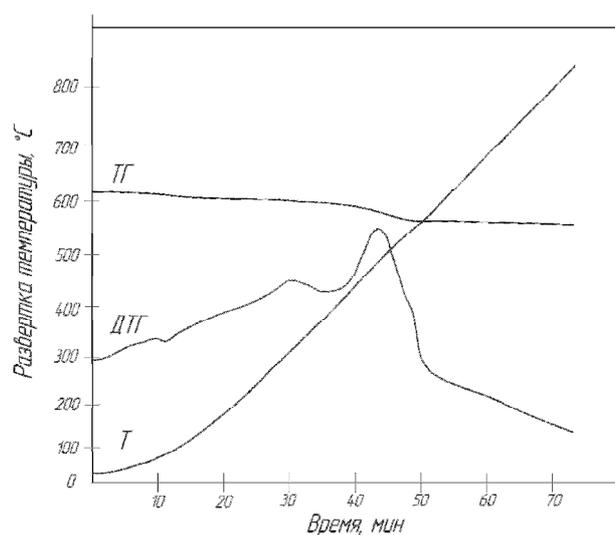


Рис. 1 – Результаты ТГ-ДТГ дезактивированного катализатора оксид алюминия активный

Таблица 3 - Данные совместных анализов ИК-спектроскопии и ТГ-ДТГ дезактивированного катализатора

| Температура, °С | Наименование | Массовая доля, % |
|-----------------|-------------------------|------------------|
| < 120 | Легколетучие компоненты | 1,9 |
| 300 ÷ 440 | Полимер стирола | 1,6 |
| 440 ÷ 560 | Смолы | 4,8 |
| 560 ÷ 850 | Кокс | 1,4 |

Хроматографический и комплексный термический анализ, а также ИК-спектры свежего и дезактивированного катализатора (рис. 2) показали, что коксовые отложения состоят в основном из продуктов реакции. Это стирол, метилфенилкарбинол, ацетофенон, олигомеры стирола, эфиры МФК, полимер стирола и смолы.

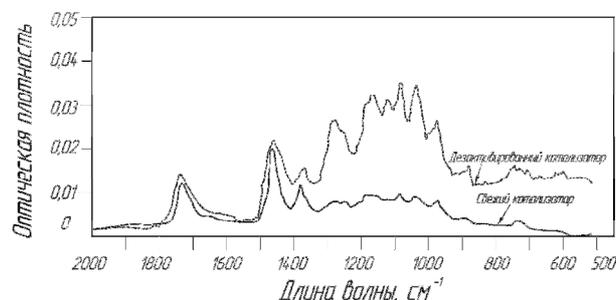


Рис. 2 – ИК-спектр свежего и дезактивированного катализатора оксид алюминия активный

Заключение

Полученные результаты анализа позволяют выбрать методику исследования растворимости данных веществ, а также установить условия осуществления сверхкритического флюидного экстракционного процесса, обеспечивающие удаление коксоотложений и восстановление приемлемого уровня активности катализатора оксид алюминия активный.

Литература

- ГОСТ 8136-85 Оксид алюминия активный.
- Кузнецов, В.И. Развитие учения о катализе / В.И. Кузнецов. – М. : Наука, 1994. – 231 с.
- Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Изд. «ФЭН», 2000, 328 с.
- Галлямов, Р.Ф. Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2010. Т.5. №1, С. 40-51.
- Галимова, А.Т. Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2013. – №15 (Т. 16). С. 296 – 298.
- Галимова, А.Т. Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2013. – №1 (Т. 16). С. 44 – 47.