

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	$5,0 \pm 1,0$ 18
3. Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	450 - 550
4. Прочность при истирании, %, не менее	65,0
5. Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /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 - одновременно 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  $\pm 4$  °С, а относительная погрешность определения массы равна  $\pm 0,5$  % [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  $400 \div 2000 \text{ см}^{-1}$  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  $100 \div 120 \text{ }^\circ\text{C}$  объясняется удалением воды и легколетучих углеводородов. Экзотермические эффекты, чьи максимумы приходятся на температуры  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $490 \text{ }^\circ\text{C}$  говорят о протекании окислительных процессов. Эндотермический процесс ( $560 \div 850 \text{ }^\circ\text{C}$ ) указывает на присутствие коксовых отложений на поверхности катализатора. Наличие нескольких эффектов объясняется неоднородностью состава отложений. Наибольшая потеря веса катализатора наблюдается в области температур  $440 \div 560 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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, $^\circ\text{C}$	Наименование	Массовая доля, %
120	Легколетучие компоненты	1,9
$300 \div 440$	Полимер стирола	1,6
$440 \div 560$	Смола	4,8
$560 \div 850$	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.