

УДК 662.749.351

DOI: 10.15372/KhUR20160312

Исследование физико-химических свойств катализаторов в реакции озонолиза каменноугольного сырого бензола

Е. С. МИХАЙЛОВА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}, Н. В. ШИКИНА²

¹Институт углехимии и химического материаловедения

Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: MihaylovaES@iccms.sbras.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

Аннотация

С использованием физико-химических методов анализа (РФА, БЭТ, ТГА, СЭМ) исследованы характеристики катализаторов процесса озонолитической обработки ароматических углеводородов. Обнаружено, что в реакции озонолитического обессеривания углеводородов наиболее эффективна каталитическая система Mg–Cr. Установлено, что в ходе каталитического озонолитического обессеривания бензольной фракции на поверхности катализатора накапливаются углеродные фрагменты, что связано с адсорбцией серосодержащих молекул и с процессом окисления сконденсированных углеводородных фрагментов сырья.

Ключевые слова: бензол каменноугольный, озонирование, хромато-масс-спектрометрический анализ, катализаторы, дифференциально-термический анализ

ВВЕДЕНИЕ

Продукция органического синтеза в настоящее время находит широкое применение в повседневной жизни, начиная от лекарственных, душистых препаратов, лаков, красителей и вплоть до пластмасс, каучука и т. д. Основным промышленным сырьем для получения этих продуктов является бензол. Сырой бензол как таковой не находит квалифицированного применения, будучи смесью различных соединений: бензола, толуола, ксиолов (суммарное содержание около 90 % [1], остальное – сернистые и непредельные соединения). Даже незначительные примеси серы в бензоле и толуоле, применяемых в процессах органического синтеза, вызывают быстрое отравление катализатора, а смолистые вещества, образующиеся в результате

полимеризации непредельных соединений, покрывают поверхность катализатора и тем самымdezактивируют ее. Таким образом, поиск методов получения чистых продуктов из сырого бензола имеет актуальное значение.

Среди методов обессеривания ароматических углеводородов наибольшее развитие получили каталитические окислительные методы десульфирования [2–8]. Теоретической основой для этих исследований стали данные о том, что окислительный потенциал сернистых соединений ниже окислительных потенциалов углеводородов. В качестве окислителей используют пероксид водорода, кислород воздуха и озон. Ранее [9–15] была показана возможность снижения содержания сернистых соединений путем озонолитической обработки сырого каменноугольного бензола. В качестве катализаторов окисления используются

оксиды металлов переходной валентности. В работах [16–18] рассматривалось окисление сернистых соединений нефтяных фракций в сочетании с различными катализаторами, содержащими соединения металлов Mo, V, W.

Цель данной работы – исследование физико-химических характеристик катализаторов после применения их в процессе катализического озонолиза бензольной фракции сырого каменноугольного бензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали бензольную фракцию (БФ), выделенную из сырого каменноугольного бензола (СБ), соответствующего требованиям ТУ 1104-241419-395-167-001.

Выбор сырья определен тем, что основные примеси, содержащиеся в сыром каменноугольном бензole (непредельные и сернистые соединения), полностью сосредоточены в бензольной (головной) фракции. Бензольную фракцию выделяли из СБ на лабораторной ректификационной колонке, до температуры 80.1 °C. Характеристика этой фракции представлена в табл. 1.

В качестве катализитических систем выбраны системы на алюмосиликатной основе, содержащие в качестве активных компонентов Mg–Cr, а также катализитические системы, содержащие Pd и Pt (табл. 2).

Процесс окисления проводили в потоке озонокислородной смеси в реакторе барботаж-

ТАБЛИЦА 2

Состав и свойства исходных катализаторов

Катализатор	Фазовый состав	Содержание активной фазы, %
ИК 12-72	Mg–Cr//Al ₂ O ₃	3–12
ПЦА 2	Pd–Ce//Al ₂ O ₃	2
АП 64	Pt//Al ₂ O ₃	0.62

ного типа, при температуре 25 °C; скорость потока озонокислородной смеси 15 л/ч; концентрация озона смеси 30 мг/л; продолжительность процесса 1 ч; объем бензольной фракции 50 мл. Объем катализатора, вводимого в реакционную смесь, равен 1 см³, размер частиц менее 1 мм. Характеристика исходных катализаторов представлена в табл. 2. Количество озона на входе и выходе из реактора контролировали с помощью прибора ИКО, предназначенного для измерения концентрации озона в автоматическом и непрерывном режиме. Эффективность процесса озонирования в присутствии катализаторов определяли по конечному содержанию серосодержащих соединений в бензольной фракции (см. табл. 1).

Хромато-масс-спектрометрический анализ (ХМС) продуктов озонирования проводили на приборе “Хроматек Кристалл 5000.2”. Капиллярная колонка – ВР-1 (100 % диметилсиликсан), 60 м × 0.32 мм. Газ-носитель – гелий, скорость потока 2 мл/мин. Режим температуры колонки: от 50 до 180 °C. Температура испарителя 200 °C.

ТАБЛИЦА 1

Состав бензольной фракции (БФ) сырого каменноугольного бензола

Соединения	Содержание, мас. %	в озонированной БФ, в присутствии		
		ИК 12-72	ПЦА 2	АП-64
Пропанол	0.15	0.01	–	0.01
Метилциклогексан	0.02	0.01	0.01	0.01
Метициклогексан	0.02	0.01	0.01	0.03
Бензол	97.35	98.15	97.65	97.86
Тиофен	0.52	0.06	0.09	0.15
Гептан	0.02	0.02	0.02	0.01
Пиридин	0.08	0.04	0.04	0.04
Толуол	1.81	1.67	2.15	2.01
М ксиол	0.03	0.03	0.03	0.03

Текстурные характеристики катализаторов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К (-195.97°C). Измерения изотерм адсорбции-десорбции N_2 проводили на автоматической волюметрической установке ASAP-2400 (Micromeritics, США).

Фазовый состав катализаторов определяли методом рентгеновской дифракции. Порошковые дифрактограммы записывали с помощью дифрактометра HZG-4C (Freiburger Prazisionmechanic, Германия) в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}70^{\circ}$ с использованием монохроматического CoK_{α} -излучения. Идентификация фаз проводилась с использованием кристаллографической базы данных X-ray Powder Diffraction File JCPDS-ICDD.

Дифференциальный термический анализ (DTA-TG) проводили на установке Netzsch STA 409 PG. Масс-спектры продуктов термической деструкции регистрировали на масс-спектрометрической приставке QMS 409 Aeolos при ионизации с электронным ударом с энергией 70 эВ в диапазоне сканирования 1–300 а.е.м. Образец (25 мг, фракционный состав <0.25 мм) помещали в тигель. Анализ проводился в потоке кислорода (15 мл/мин) и гелия (50 мл/мин), со скоростью нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур $25\text{--}1000^{\circ}\text{C}$.

Микрофотографии поверхности катализаторов получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA, при помощи детектора вторичных электронов (SEI) при ускоряющем напряжении 25 кВ в формате JPEG с разрешением 1280×960 пикселей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты процесса озонирования БФ, выделенной из СБ, в присутствии катализаторов приведены в табл. 1. В составе исходной БФ идентифицировано девять основных соединений. Анализ полученных данных показывает, что в результате окислительного воздействия в ней уменьшается содержание сернистых и непредельных соединений. Степень превращения сернистых соединений варьирует в пределах 70–90 %. Наибольшая степень удаления сернистых соединений в процессе окисления достигается в присутствии катализатора ИК 12-72 (см. табл. 1).

Дезактивация катализаторов в первую очередь связана с закоксовыванием и блокировкой активных центров коксогенными структурами (КГС). Отложение углеродных остатков на поверхности катализаторов преимущественно обусловлено протеканием реакций взаимодействия непредельных соединений с озоном.

Исследования образцов методом сканирующей электронной спектроскопии проводились при различных увеличениях с изучением морфологии поверхности катализаторов. Видно, что морфология катализаторов различна. По данным СЭМ установлено, что поверхность катализатора ИК 12-72 обладает пористой структурой. Поверхность катализаторов на основе Pd и Pt после проведения процесса озонирования представляет собой обуглероженную, неоднородную поверхность, часть которой имеет плотную струк-

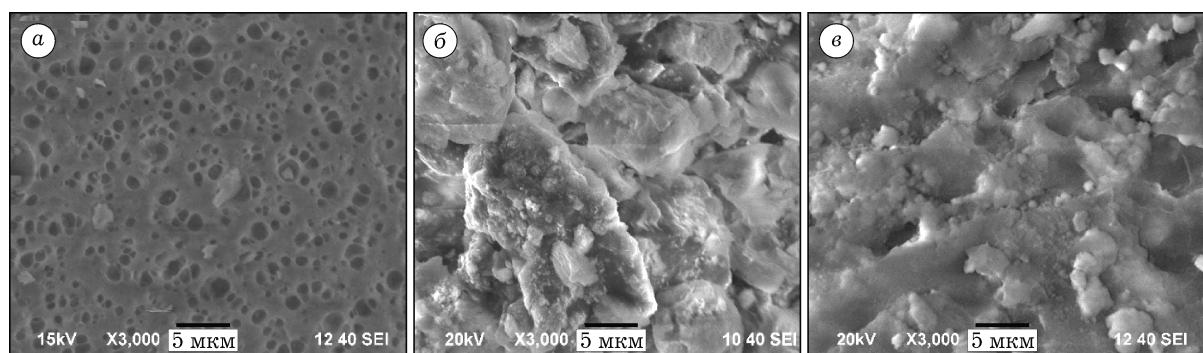


Рис. 1. Морфология поверхности отработанных катализаторов: *а* – ИК12-72, *б* – ПЦА 2, *в* – АП-64.

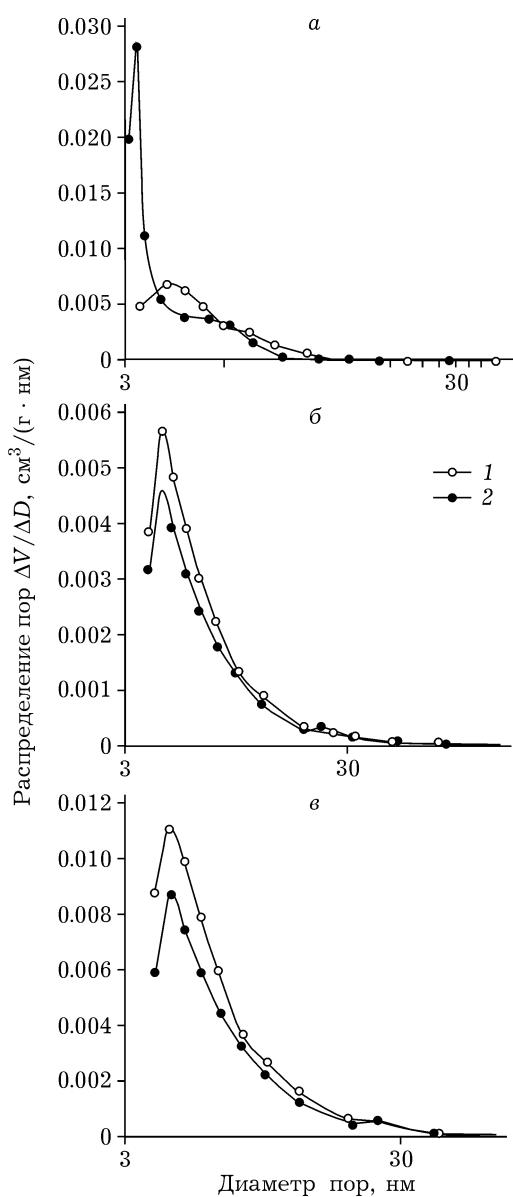


Рис. 2. Кривые распределения пор по размерам катализаторов ИК 12-72 (а), б – ПЦА 2 (б), АП-64 (в): 1 – исходный, 2 – отработанный.

туру в виде глобул, собранных в более крупные агломераты (рис. 1).

Исследование текстурных характеристик катализаторов показало, что изотермы образ-

цов относятся к IV типу по классификации IUPAC, а это указывает на наличие мезопор с характерными размерами в диапазоне 2–30 нм.

Распределение пор по размерам в катализаторах показано на рис. 2. В отработанном катализаторе ИК 12-72 возрастает доля тонких пор размером 3–10 нм, что связано с механической недоступностью внутренней поверхности гранулы для крупных молекул-коксогенов сырья. Анализ распределения пор по размерам отработанных катализаторов ПЦА 2 и АП-64 показал, что в процессе озонирования не происходит перераспределения пор, что, вероятно, связано с образованием меньшего количества смолистых продуктов (см. рис. 2). Удельная поверхность катализатора АП-64 в процессе озонирования практически не изменяется, что указывает на отсутствие уноса активного компонента из гранул катализатора (табл. 3).

Согласно данным термогравиметрического анализа, для катализатора ИК 12-72, исходного и после реакции, фиксируется потеря массы в области низких температур (до 100 °C). При этом данные масс-спектрометрического анализа газовой фазы указывают на выделение воды (рис. 3). Однако в случае отработанного образца катализатора ИК 12-72 также фиксируется выделение H₂O в области температур 200–300 °C. Возможно, это связано с деструкцией кислородсодержащих групп, образующихся на поверхности катализатора в процессе окислительной модификации СБ.

Накопление фрагментов углерода обусловлено процессом окисления сконденсированных углеводородных фрагментов, который сопровождается потерей массы и выделением тепла. Температурная область выгорания сконденсированного кокса зависит от степени его конденсации: чем она выше, тем выше температура полного выгорания кокса. В данном случае фиксируется наличие слабоконденси-

ТАБЛИЦА 3

Текстурные характеристики образцов катализаторов

Характеристики	ИК 12-72	ПЦА 2	АП-64
Удельная поверхность, м ² /г	157.5/140.1	173.71/136.03	70.32/64.06
Объем мезопор по BJH, см ³ /г	0.39/0.34	0.61/0.51	0.24/0.23

Примечание. Первое значение – исходный, второе – после озонирования.

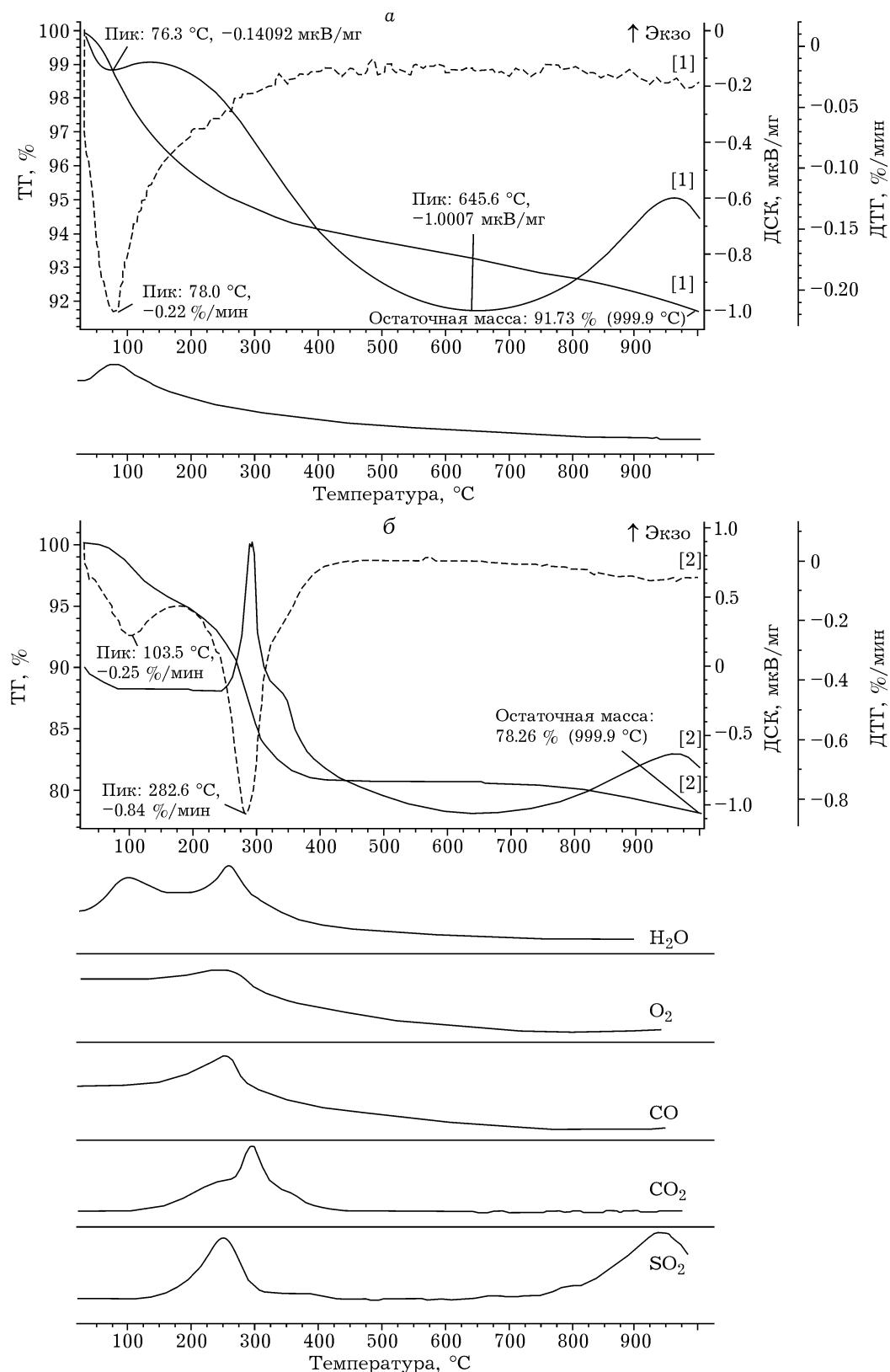


Рис. 3. Данные ДТА-ТГ для исходного (а) и отработанного (б) катализатора ИК 12-72.

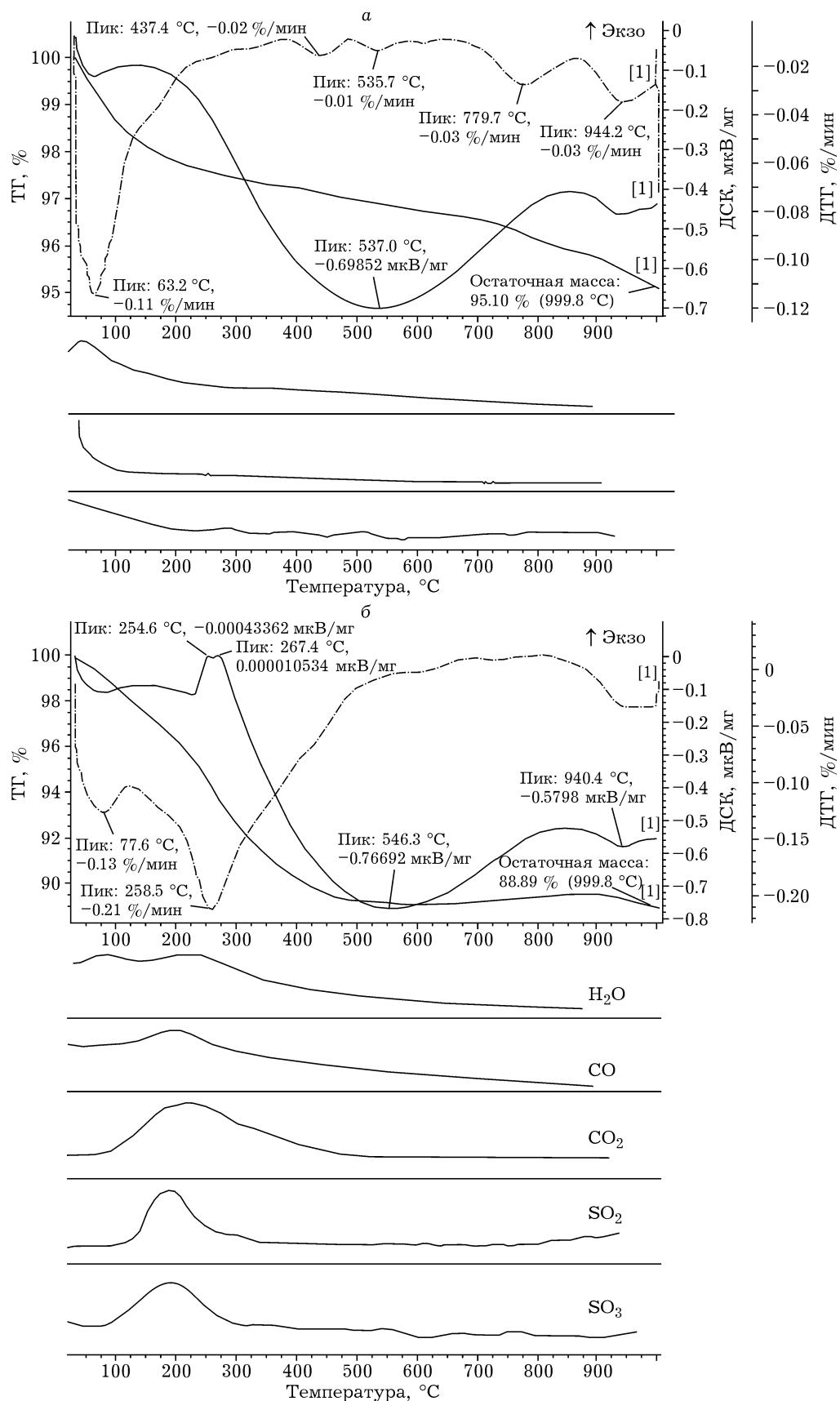


Рис. 4. Данные ДТА-ТГ для исходного (а) и отработанного (б) катализатора ПЗА 2.

ТАБЛИЦА 4

Результаты термогравиметрического анализа исходного и отработанного образцов катализаторов

Катализаторы	Интервал основного газовыделения T_1-T_2 , °C	Температура максимального газовыделения T_{\max} , °C	Скорость максимального газовыделения V_{\max} , %/мин	Δm , мас. %	
				при температурах, °C	20–150 150–600
ИК 12-72					
Исходный	20–150	78.0	0.22	3.4	3.2
Отработанный	200–400	282.6	0.84	3.8	15.4
ПЦА 2					
Исходный	20–150	63.2	0.11	1.9	1.4
Отработанный	150–400	258.6	0.21	2.5	8.4
АП-64					
Исходный	20–150	82.2	0.22	3.2	4.9
Отработанный	150–500	250.3, 361.4	0.13, 0.16	3.5	8.7

рованного кокса (300–320 °C). В температурной области выгорания конденсированных углеродных фрагментов обнаружены соединения серы (200–350 °C), что связано с процессами окисления тиофена, которые протекают через его адсорбцию на поверхности катализатора. Также фиксируется интенсивный пик выделения SO₂ в области выше 900 °C, обусловленный разложением на поверхностях сульфатов металлов, образующихся из соответствующих оксидов в ходе реакции окислительного обессеривания серосодержащих молекул в БФ. Полученные данные согласуются с результатами ХМС озонирования БФ, согласно которым, наибольшая степень удаления сернистых соединений характерна для катализатора ИК 12-72 (см. табл. 2). Общая потеря массы образца катализатора ИК 12-72 при этом составила 21.7 % (табл. 4).

Характер термогравиметрических кривых для катализаторов ПЦА 2 идентичен таковому для катализатора ИК 12-72 (рис. 4). Накопление фрагментов углерода связано с процессом окисления сконденсированных углеводородных фрагментов, которое сопровождается потерей массы и выделением тепла. В данном случае наблюдается конденсированный кокс (200–400 °C). Фрагменты соединений серы фиксируются в области температур 200–350 °C, а также выше 900 °C, что может указывать на схожий механизм окислительного модифицирования БФ. Общая

потеря массы образца катализатора ПЦА 2 при этом составила 11.1 % (см. табл. 4).

На ТГА-кривой катализатора АП-64 до и после реакции также фиксируется потеря массы в области низких температур (до 100 °C), но температура максимального газовыделения в этом случае выше (см. табл. 4). Накопление фрагментов углерода также обусловлено окислением сконденсированных углеводородных фрагментов. В данном случае наблюдаются две температурные области выгорания кокса: в диапазоне 200–300 °C – слабоконденсированный кокс, а также 300–500 °C – сильноконденсированный кокс. Соединения серы фиксируются в температурной области выгорания конденсированных углеродных фрагментов (рис. 5).

Анализ рентгеноструктурных данных показал, что в процессе окисления БФ озона окислородной смесью фазовый состав катализаторов не изменяется (табл. 5). Следовательно, регенерация катализатора позволяет восстановить его активность и продлить срок службы, что особенно актуально для процессов, в которых используются дорогостоящие катализаторы на основе благородных металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно заключить, что использование ката-

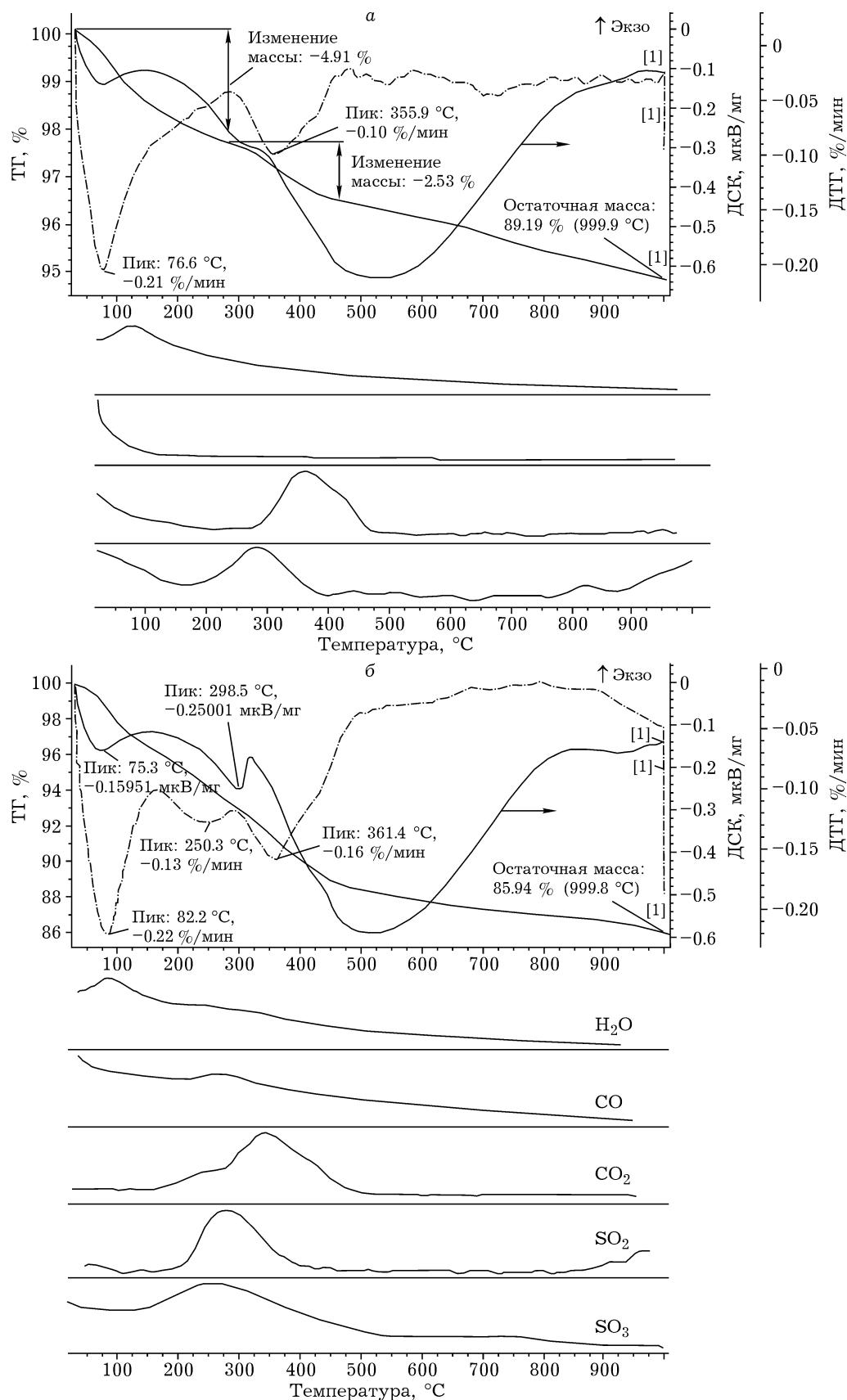


Рис. 5. Данные ДТА-ТГ для исходного (а) и отработанного (б) катализатора АП-64.

ТАБЛИЦА 5

Фазовый состав исходных и отработанных катализаторов

Катализаторы	Состав	Фазовый состав
ИК 12-72		
Исходный	Mg – Cr // Al_2O_3	Фазы низкотемпературного твердого раствора на базе шпинельной структуры Al_2O_3 с параметром ячейки $a = 7.954 \text{ \AA}$
Отработанный	Mg–Cr// Al_2O_3	Дифракционные картины идентичны
ПЦА 2		
Исходный	Pd–Ce// Al_2O_3	Фазы CeO_2 ($43\text{--}1003^\circ$) с размером частиц более 500 \AA , следы фазы PdO ($41\text{--}1442^\circ$) (единственная самая сильная линия на 39.50°), фаза Al_2O_3 на дифракционной картине не проявляется из-за малого содержания и наложения линий оксида церия
Отработанный	Pd–Ce// Al_2O_3	Дифракционные картины идентичны
АП-64		
Исходный	Pt// Al_2O_3	Фазы низкотемпературной формы Al_2O_3 (вероятно, γ -) с параметром ячейки $a = 7.913 \text{ \AA}$
Отработанный	Pt// Al_2O_3	Дифракционные картины идентичны

литической системы Mg–Cr в процессе озонолитической обработки бензольной фракции сырого каменноугольного бензола способствует значительному снижению в ней серосодержащих компонентов. Показано, что в ходе катализитического озонолитического обессеривания бензольной фракции происходит накопление углеродных фрагментов, связанное с адсорбцией серосодержащих молекул на поверхности катализатора, а также с процессом окисления сконденсированных углеводородных фрагментов сырья. Термогравиметрический анализ показал, что эти продукты удаляются с поверхности катализатора в области температур $200\text{--}400^\circ\text{C}$, при этом фазовый состав катализатора не изменяется.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН за помощь в выполнении и интерпретации результатов анализов: Л. М. Хицовой (дифференциальный-термический анализ), Г. С. Козловой (сканирующая электронная микроскопия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Титушкин В. А., Фроловнин Ю. В. // Кокс и химия. 2006. № 3. С. 43–46.
- 2 Анисимов А. В. Тараканова А. В. // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 2008. Т. LII, № 4. С. 33–40.
- 3 Шарипов А. Х., Нигматуллин В. Р., Нигматуллин И. Р., Закиров Р. В. // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 6. С. 45–51.
- 4 Rao T. V., Sain B., Kafola S., Nautiyal B. R., Sharma Y. K., Nanoti S. M., Garg M. O. // Energy Fuels. 2007. Vol. 21, No. 6. P. 3420–3424.
- 5 Shiraishi Y., Hirai T. // Energy and Fuels. 2004. Vol. 18, No. 1. P. 37–40.
- 6 Ramirez-Verduzco L. F., Torrez-Garcia E., Gomez-Quintana R., Gonzalez-Pena V., Murrieta-Guevara F. // Catal. Today. 2004. Vol. 98, No. 1–2. P. 289–294.
- 7 Eika W., Qian Franck Dumeignil, Hiroshi Amano, Atsushi Ishihara // Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 2005. Vol. 5, No. 40. P. 430–432.
- 8 Нигматуллин В. Р. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 4. С. 46–48.
- 9 Камьянин В. Ф., Сивирилов П. П., Литвинцев И. Ю. // Химия уст. разв. 1999. Т. 7, № 1. С. 33–38.
- 10 Исмагилов Ф. Р., Хайруллин И. Х., Хайруллин С. Р., Исмагилов З. Р., Максудов Д. В. // Euras. Chem.-Technol. J. 2002. No. 4. P. 271–276.
- 11 Камьянин В. Ф., Сивирилов П. П., Литвинцев И. Ю., Антонова Т. В. // Химия уст. разв. 1999. Т. 7, № 2. С. 141–155.
- 12 Семенова С. А., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2013. № 1. С. 40–44.
- 13 Семенова С. А., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р., Лыршиков С. Ю. // Кокс и химия. 2013. № 6. С. 36–40.
- 14 Михайлова Е. С., Лыршиков С. Ю., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 3. С. 313–318.
- 15 Otsuki S., Nonaka T., Qian W., Ishihara A., Kabe T. // J. Jpn. Petrol. Inst. 1999. Vol. 42. P. 315–320.
- 16 Caero L. C., Hernandez E., Pedraza F., Murrieta F. // Catal. Today. 2005. Vol. 107–108. P. 564–569.
- 17 Omid Etemadi, Fu Yen Teh // Energy & Fuels. 2007. Vol. 21, No. 4. P. 2250–2257.
- 18 Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Qian E. Weihua, Kabe T. // Appl. Catal. A: Gen. 2005. Vol. 279, No. 1–2. P. 279–287.

