

Введение Предметом данного исследования является катализатор оксид алюминия активный, используемый на ОАО «Нижнекамскнефтехим» в процессе дегидратации метилфенилкарбинола (МФК) в стирол. По мере протекания реакции дегидратации метилфенилкарбинола на поверхности катализатора происходит отложение кокса, вследствие чего снижается его активность. Через 400-600 часов работы катализатор подвергается регенерации паровоздушной смесью [1] для восстановления активности. Однако данный метод не позволяет в полной мере провести регенерацию катализатора, так как невозможно удалить весь кокс, часть его неизбежно остается на катализаторе. Так же существует опасность спекания катализатора в связи с образованием полимера стирола, что естественно приводит к уменьшению срока службы катализатора. Одним из вариантов решения данных проблем является применение в процессах регенерации катализатора сверхкритических флюидных растворителей. Сверхкритическая флюидная технология имеет значительные преимущества по сравнению с традиционными методами. Плотность, растворяющая способность и транспортные свойства веществ значительно изменяются при переходе от газовой и жидкой фаз к сверхкритическому состоянию. При этом, сверхкритические флюиды имеют физические свойства как у жидкости (высокая плотность и растворяющая способность), а диффузионные свойства как у газа (сжимаемость, заполнение всего объема емкости, высокая диффузия). Сверхкритическая среда представляет собой уникальное сочетание растворяющей способности и теплопроводящих свойств [2]. Экспериментальная часть В рамках настоящей работы создана экспериментальная установка (рис. 1), позволяющая реализовать сверхкритический флюидный экстракционный (СКФЭ) процесс с целью регенерации катализатора оксид алюминия активный. Данная экспериментальная установка, имеющая возможность использования чистого и модифицированного флюидного экстрагента, защищена патентом на полезную модель РФ [3]. Процесс модификации экстрагента может осуществляться добавлением соразтворителя в диоксид углерода перед подачей их в ячейку. Рис. 1 - Схема экспериментальной установки: 1 - баллон с CO₂, 2 - жидкостной насос для подачи CO₂, 3 - холодильный агрегат, 4 - конденсатор, 5 - шприцевой насос для подачи соразтворителя; 6 - емкость для соразтворителя; 7 - экстракционная ячейка; 8 - теплообменник; 9 - ТЭНы, 10 - регулирующий вентиль (с функциями дросселирующего устройства), 11 - сборник экстракта Установка смонтирована на базе жидкостного плунжерного насоса. Для нормальной работы насоса необходимо обеспечивать подачу жидкого диоксида углерода на контур всасывания. Сжижение газа происходит в конденсаторе и непосредственно в насосе за счет циркуляции хладагента в рубашке охлаждения насоса и межтрубном пространстве конденсатора. Конструктивной особенностью насоса является наличие двух насосных головок плунжеры которых, работая последовательно, сглаживают пульсацию потока флюида.

Благодаря этому достигается высокая степень равномерности расхода газа. Шприцевой насос высокого давления марки СФЭ-400 служит для подачи модификатора из емкости. Необходимая концентрация модификатора в сверхкритическом (СК) CO₂ (3 ÷ 10%) устанавливается путем регулирования расхода соразтворителя в диапазоне 0,01 ÷ 11 мл/мин. Обратные клапаны, используемые в системе, предотвращают возврат газа и жидкости обратно в насосы. Экстракционная ячейка помещена в теплообменник, представляющий собой толстостенную медную трубку. Нагрев осуществляется за счет ТЭНа, намотанного на теплообменник в виде металлического коаксиального кабеля. Температура экстракционной ячейки поддерживается с помощью электронного измерительного регулятора 2TRM1. Для контроля температуры используются хромель-копелевые термодатчики, установленные на концах ячейки. Точность измерения температуры оценивается в пределах ±0,05 °С. Для определения изменения массы катализатора, а соответственно и количества извлеченных дезактивирующих веществ, производится его взвешивание до и после эксперимента на электронных весах «САРТО ВЛТ-150-П» с точностью измерений ± 10⁻⁶ кг. Кроме того, в рамках данного исследования проведены измерения селективности, то есть способности протекания химической реакции в определенном направлении, а именно свойств получать те продукты реакции, на которые направлена химическая реакция и конверсии регенерированного катализатора на установке, схема которой представлена на рис. 2. Рис. 2 - Установка для исследования процессов парофазной дегидратации МФК 1 - реактор, 2 - испаритель, 3 - сепаратор, 4 - обратный холодильник, 5 - приемник углеводородной фракции дистиллята (катализата), 6 - приемник водной фракции дистиллята, 7 - дозирующий насос подачи МФК, 8 - дозирующий насос подачи воды, 9 - емкость подачи МФК, 10 - емкость подачи воды Из емкости 9 насосом 7 в испаритель 2, заполненный битым кварцевым стеклом, подается фракция МФК. Туда же подается дистиллированная вода из емкости 10 насосом 8 и происходит их испарение при температуре 300 °С. Пары воды и МФК из испарителя поступают в реактор 1, заполненный катализатором, где протекает реакция гидратации. Из нижней части реактора продукты реакции поступают в обратный холодильник 4, где происходит их конденсация. Далее конденсат стекает в сепаратор 3, где разделяется на водную и углеводородную фракции. Из сепаратора углеводородная фаза (верхний слой) стекает в приемник 5, а водная фаза (нижний слой) в приемник 6. Затем катализат из емкости 5 исследуется хроматографическим анализом. Условия проведения экспериментов: весовое соотношение МФК:H₂O = 1:1, подача МФК и H₂O - 45 см³/ч, объем загруженного в реактор катализатора - 100 см³. Длительность процесса парофазной дегидратации МФК составляет 10 часов. Результаты и обсуждение

Определение возможности регенерации закоксованного катализатора предполагает знание растворимости чистых компонентов

дезактивирующих соединений в сверхкритическом диоксиде углерода. Исходя из этого был проведен анализ работ [4, 5, 6], посвященных растворимости данных веществ в сверхкритическом диоксиде углерода, а именно, стирола, МФК, этилбензола, который показал удовлетворительную растворимость чистых компонентов в СК CO₂. Процесс регенерации катализатора оксид алюминия активный проведен при температуре 150 °С в диапазоне давлений 10÷30 МПа. Результаты исследования представлены на рис. 3. Рис. 3 - Изменение массы катализатора в процессе его регенерации в зависимости от массы использованного экстрагента (чистый CO₂) Как видно из рис. 3, наблюдается уменьшение первоначальной массы катализатора, что указывает на принципиальную возможность регенерации катализатора обсуждаемым методом.

Большой эффект может быть достигнут при изменении режимных параметров, а также за счет физико-химической природы экстрагента, прежде всего модификацией той или иной полярной добавкой. К тому же, метод сверхкритической флюидной экстракции в процессе регенерации не вызывает разрушение структуры катализатора, которое имеет место в случае традиционного метода регенерации. Активность катализатора характеризует изменение скорости реакции при введении в реакционную систему катализатора. Иногда как меру активности катализатора используют энергию активации, степень превращения реагента (конверсию), выход продукта реакции, время или температуру реакции, при которых достигается определенная степень превращения. В данном случае критерием оценки активности катализатора оксид алюминия активный служила степень превращения МФК (конверсия МФК) и селективность по стиrolу. В состав фракции МФК входят высококипящие продукты, общая сумма которых определяется как тяжелый остаток. В составе тяжелого остатка присутствуют соединения (эфир МФК, фенилэтанол) способные в ходе реакции превращаться в стирол или МФК. Поэтому в экспериментах по испытанию катализаторов наряду с конверсией МФК оценивали также и конверсию тяжелого остатка.

Результаты проверки конверсии МФК и селективности катализатора оксид алюминия активный представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Значения конверсий МФК и тяжелого остатка, селективности образования стирола	
Свежий катализатор	Регенерированный катализатор паровоздушной смесью СК CO ₂ 1-10 часов работы
Конверсия МФК, %	99,80 99,69 99,77
Конверсия тяжелого остатка, %	75,01 69,85 70,44
Селективность образования стирола (на разложенный МФК), % мол.	100 86,99 93,97
Селективность образования стирола (на разложенный МФК и тяжелый остаток), % мол.	103,9 90,70 97,69

Заключение Результаты исследования процесса регенерации катализатора оксид алюминия активный в среде сверхкритического диоксида углерода позволяют сделать вывод о возможности успешного проведения процесса регенерации данным методом. Достигнутое

значение конверсии МФК на регенерированном катализаторе в СК CO₂, а, значит, и восстановленная его активность свидетельствуют об эффективности СКФЭ-процесса в задаче извлечения дезактивирующих веществ с поверхности катализатора оксид алюминия активный.