

Введение Роль катализаторов в настоящее время сложно переоценить. В значительной мере прогресс развития современных технологий определяется широким применением катализаторов, с помощью которых низкосортное сырье превращается в высокоценные продукты. Одним из основных полупродуктов ОАО «Нижнекамскнефтехим» является бензол, получаемый из пиролизного бензина, представляющего собой фракцию углеводородов C5-C9. Ценность данного бензина заключается в наличии в нем ароматических углеводородов, включая бензол и бензолобразующие соединения. Однако наличие в пиролизном бензине большого количества непредельных углеводородов и сероорганических соединений требует его специальной очистки, которая осуществляется в две стадии. Первый этап заключается в полном удалении нестабильных компонентов пиролизного бензина (диолефинов, алкенилароматики, соединений стирола) и частичном удалении олефинов посредством селективного гидрирования на палладиевом катализаторе LD-265. Второй этап предусматривает глубокую очистку ароматической фракции C6-C8 от олефинов совместно с гидрообессериванием методом селективного гидрирования на никель-молибденовом (LD-145) и кобальт-молибденовом (HR-406) катализаторах [1]. Быстрая дезактивация катализаторов является общей проблемой различных каталитических процессов в традиционных условиях. В процессе селективного гидрирования диолефинов, олефинов и гидрообессеривания, протекают неблагоприятные реакции такие, как поликонденсация, термическая и каталитическая полимеризация нестабильных соединений. В результате этих побочных реакций на активной поверхности катализатора образуются коксовые отложения, значительно уменьшающие активность и межрегенерационный период работы катализатора. Для удаления коксовых отложений с катализаторов на предприятиях химической промышленности традиционно используют так называемую окислительную регенерацию, заключающуюся в контролируемом выжиге кокса газовыми смесями, содержащими окислители (кислород) при температурах катализа и выше. Однако регенерация с помощью кислородсодержащего газа или термическая обработка острым паром является многостадийным, трудоемким и энергозатратным процессом. Одним из перспективных методов, на наш взгляд, является регенерация закоксованных катализаторов с использованием процесса сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ). Такие исследования применительно к катализаторам селективного гидрирования в последние годы уже проводились авторами ряда работ [2-4]. Целью настоящей работы является исследование возможности регенерации отработанного алюмопалладиевого катализатора LD-265 селективного гидрирования диеновых углеводородов методом СКФ-СО₂ экстракции. Экспериментальная часть

Описание экспериментальной установки, созданной в рамках настоящего исследования, позволяющей реализовать как методику измерения растворимости, так и исследования сверхкритического

флюидного процесса в целях регенерации катализаторов с использованием чистого и модифицированного флюидного экстрагента приведено в работе [5]. Образцы отработанных закоксованных катализаторов, предварительно обработанные паровоздушной смесью, получены с предприятия ОАО «Нижекамскнефтехим» с реакторов гидрирования при их замене по истечении рабочего цикла. Физико-химические характеристики катализатора LD-265 приведены в табл. 1. Количество коксовых отложений определялось методом комплексного термического анализа — одновременно термогравиметрии, деривативной термогравиметрии и дифференциального термического анализа (ТГ-ДТГ) на дериватографе системы «F.PAULIK» производства компании MOM (Венгрия) в интервале температур 293 ÷ 1123 К в открытых тарельчатых платиновых держателях на воздухе; величина навески 600 мг. Абсолютная погрешность определения температуры составляет ± 5 К, а относительная погрешность измерения массы при заданной чувствительности 0,2 мг составляет $\pm 0,5$ %. Таблица 1 – Физико-химические характеристики катализатора LD-265

Внешний вид	Шарики светло-коричневого цвета
Диаметр шариков, мм	2-4
Содержание палладия (Pd), % масс.	0,3
Удельная поверхность, м ² /гр	70,0
Общий объем пор, см ³ /гр	0,6
Насыпная плотность, кг/л	0,66
Прочность шариков на раздавливание, МПа	1,55

минимум Результаты и обсуждение Данные комплексного термического анализа (ТГ-ДТГ) представлены на рис. 1 и в табл. 2. Рис. 1 – ТГ-ДТГ кривые отработанного катализатора LD-265. Максимальная потеря веса отработанного катализатора и, соответственно, максимальный термический эффект наблюдается при температуре 320 °С. При нагревании образца отработанного катализатора наблюдается плавное уменьшение веса (4,29 %), сопровождающееся двумя экзотермическими эффектами. Экзотермические эффекты (максимумы при температурах 320 °С и 420 °С) свидетельствуют о протекании окислительных процессов и о неоднородности состава коксовых отложений. Более высокая температура выгорания углеводородных отложений на втором пике свидетельствует о наличии более высококонденсированных структур кокса. Нагревание образца, регенерированного катализатора методом СКФЭ, сопровождается плавным уменьшением веса, характеризующимся только одним экзотермическим эффектом, максимум которого приходится на температуру 420 °С. Отсутствие одного из эффектов свидетельствует об удалении легкокипящей фракции загрязняющих веществ. Процесс регенерации катализатора проводился с использованием чистого сверхкритического CO₂ при температурах 70 и 150 °С и давлениях 10, 20 и 30 МПа. При этом наблюдается потеря массы регенерированных образцов катализатора до 2,46 %, что указывает на принципиальную возможность удаления отложений кокса. Таблица 2 – Потеря массы образцов катализатора обнаруженная методом ТГ-ДТГ

Наименование образца катализатора	Потеря массы катализатора, %
Отработанный катализатор	4,29
Регенерированный катализатор t=70 °С, P=10	

МПа 3,74 Регенерированный катализатор $t=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=20\text{ МПа}$ 3,70
Регенерированный катализатор $t=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ МПа}$ 3,11 Регенерированный
катализатор $t=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=20\text{ МПа}$ 2,46 Повышение температуры и давления
положительно сказываются на процессе регенерации катализаторов как видно
из табл. 2 и рис. 2. Рис. 2 – Изменение массы катализатора LD-265 в процессе его
регенерации в зависимости от массы, участвующего в процессе экстрагента
(чистый CO_2). Заключение Незначительная потеря массы отработанного
катализатора LD-265 в процессе СКФЭ связана с предварительной обработкой
катализатора паровоздушной смесью в реакторе гидрирования перед выгрузкой
с целью предупреждения образования взрывоопасной смеси. Однако, сам факт
потери массы регенерированных образцов катализатора свидетельствует об
удалении дезактивирующих соединений с его поверхности, что подтверждает
возможность использования сверхкритического флюидного экстракционного
процесса в целях регенерации катализаторов. Большой эффект может быть
достигнут изменением параметров осуществления процесса, а также
модифицированием экстрагента (прежде всего введением той или иной
полярной добавки)