

Введение Предметом данного исследования является катализатор оксид алюминия активный, используемый на ОАО «Нижнекамскнефтехим» в процессе дегидратации метилфенилкарбинола (МФК) в стирол. Ранее авторы работы [1] провели исследования по регенерации катализатора оксид алюминия активный чистым диоксидом углерода. Известно, что регенерация катализатора проходит значительно лучше при добавлении модификатора. Модификатор необходим при извлечении полярных компонентов с использованием неполярного диоксида углерода, а также для увеличения выхода экстракта и формирования более мягких условий осуществления экстракционного процесса. Добавление полярных соразтворителей часто приводит к значительному росту растворимости. Учитывая, что силы взаимодействия между молекулами соразтворителя и растворяемых веществ являются специфичными, часто имеет место улучшение избирательности процесса экстракции [2]. Рис. 1 – Влияние соразтворителей различной природы на изменения массы катализатора «Никель на кизельгуре» в процессе регенерации [3] Исходя из этого в работе [3] было исследовано влияние соразтворителей различной природы на изменение массы катализатора «Никель на кизельгуре» в процессе регенерации. В качестве соразтворителей были выбраны хлороформ, метанол, ацетон и диметилсульфоксид (ДМСО). Концентрация соразтворителей варьировалась в диапазоне значений от 0 до 9 % массовых. Результаты измерений при $T = 343 \text{ K}$ и $P = 20 \text{ МПа}$ представлены на рис. 1. Из графика видно, что с увеличением концентрации соразтворителя, изменение массы катализатора возрастает, проходит через максимум и в дальнейшем убывает. Оптимальное значение концентрации соразтворителя находится в диапазоне 6,5 – 7,5 %. Наибольшая степень извлечение дезактивирующих соединений обеспечивается при использовании в качестве соразтворителя ДМСО. Этот соразтворитель обладает более высокой полярностью ($13,5 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$), по сравнению с остальными веществами (хлороформ – $3,8 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$, метанол – $5,7 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$, ацетон – $9 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$) [4], что позволяет наиболее полно экстрагировать полярные соединения. На основе этих исследований в качестве соразтворителя при регенерации катализатора оксид алюминия активный был выбран 7% ДМСО. 1. Экспериментальная часть В рамках настоящей работы создана экспериментальная установка (рис. 2), позволяющая Рис. 2 – Схема экспериментальной установки 1 – баллон с CO_2 , 2 – жидкостной насос для подачи CO_2 , 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 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 [5]. Процесс модификации экстрагента осуществлялся добавлением соразтворителя в диоксид углерода перед подачей их в ячейку. Установка смонтирована на базе жидкостного плунжерного насоса марки «LIQIPUMP 312/1». 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 (0 ÷ 9%) 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 2ТРМ1. Для контроля температуры используются хромель-копелевые термодпары, 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.

2. Результаты и обсуждение
Процесс регенерации катализатора оксид алюминия активный модифицированным сверхкритическим диоксидом углерода проведен при температуре $T = 423 \text{ K}$ и давлении $P = 20 \text{ МПа}$. Результаты исследования представлены на рис. 3. Как видно из графика, добавление модификатора позволило значительно (на 40 %) увеличить способность СК CO₂ экстрагировать дезактивирующие соединения, и тем самым интенсифицировать процесс регенерации катализатора.

Рис. 3 Изменения массы катализатора в процессе его регенерации в зависимости от массы, участвовавшего в процессе экстрагента (модифицированный CO₂): 1 – сверхкритический CO₂; 2 – сверхкритический CO₂ + 7% ДМСО

Заключение
Модификация диоксида углерода полярной добавкой предопределила возможность удавления полярных соединений, входящих в состав кокса, тем самым значительно увеличила возможности CO₂ – СКФЭ-процесса по сравнению с экстракцией чистым СК CO₂.