

Введение В процессе получения бензола на ОАО «Нижнекамскнефтехим» используется пиролизный бензин, представляющий собой фракцию углеводородов C5-C9. Из за наличия в нем большого количества непредельных углеводородов и сероорганических соединений проводится его специальная очистка. Наиболее распространенным методом очистки фракции пиробензина от примесей диеновых и олефиновых углеводородов является их селективное гидрирование. Процесс гидрирования диеновых углеводородов в бензол-толуол-ксилольной (БТК) фракции проводят на алюмопалладиевом катализаторе LD-265 с целью полного удаления нестабильных компонентов пиробензина - диолефинов, алкенилароматики, соединений стирола и частичного удаления олефинов. В результате протекания побочных реакций, а именно, термической и каталитической полимеризации нестабильных соединений, на рабочей поверхности катализатора откладываются продукты реакций полимеризации, снижая его активность и межрегенерационный период работы. Для удаления продуктов уплотнения с поверхности катализаторов в химической промышленности традиционно применяют окислительную газоздушную регенерацию, заключающуюся в контролируемом выжиге кокса газовыми смесями, содержащими окислители (кислород) при температурах катализа и выше. Однако регенерация с помощью кислородсодержащего газа является многостадийным, трудоемким и энергозатратным процессом. Поэтому в последние годы большой интерес у исследователей вызывает возможность регенерации закоксованных катализаторов с использованием процесса сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) [1-3]. Сверхкритические флюидные (СКФ) технологии имеют значительные преимущества по сравнению с традиционными методами. В этом случае рабочая среда, находящаяся в сверхкритическом флюидном состоянии, уникальным образом сочетает в себе растворяющую способность, традиционно присущую жидким органическим растворителям, а также низкую вязкость и высокую диффузионность, характерные газообразным средам. Последнее обеспечивает высокие массообменные характеристики процессам с участием сверхкритических флюидов [4]. Несмотря на то, что в качестве СКФ растворителей и экстрагентов используется достаточно широкий спектр веществ в сверхкритическом флюидном состоянии, тем не менее, именно сверхкритический диоксид углерода (СК CO<sub>2</sub>) является наиболее популярным и широко востребованным. Это обусловлено удобными критическими параметрами CO<sub>2</sub> (Т<sub>кр</sub> = 304,14 К, р<sub>кр</sub> = 7,378 МПа), его инертностью, пожаро- и взрывобезопасностью [5], а также экологичностью как получаемого продукта, так и производства в целом. Настоящая работа посвящена исследованию каталитической активности алюмопалладиевого катализатора, регенерированного с использованием сверхкритического CO<sub>2</sub>. Экспериментальные каталитические испытания проведены в научно-технологическом центре ОАО «Нижнекамскнефтехим» на

проточно-циркуляционной установке (рис.1). Исходное сырье загружается путем перекачки азота через сифон в дозирующий сосуд 6, при этом верхний вентиль 32 открыт для выхода газа. В термостат 37 заливается дистиллированная вода, которая через шланги поступает в рубашку дозирующего сосуда. Заданная температура в термостате устанавливается и поддерживается посредством электронного регулятора. Сырье дозирующим насосом 7 подается в реактор 1, туда же подается водород из баллона 11 через форконтрактор 38, газовый фильтр 4 и осушитель 48 при закрытом вентиле 45. Слив конденсата, образующегося в процессе активации катализатора, загруженного в форконтрактор осуществляется через красномедную спираль 46 в емкость для слива конденсата 47 закрытием вентилей 43, 44 и открытием вентиля 45. Продукты реакции после реактора охлаждаются в холодильнике 2 и поступают для разделения фаз в охлаждаемый сепаратор 3. Газообразные продукты из сепаратора через буферную емкость 5 и газовый счетчик 8 сбрасываются в вытяжной шкаф. По мере заполнения сепаратора, жидкий продукт выводится из него под давлением водорода через вентиль тонкой регулировки 31 и собирается в колбу-приемник, находящуюся в вытяжном шкафу. Рис. 1 - Принципиальная схема проточно-циркуляционной установки для изучения гетерогенных каталитических процессов: 1 - реактор; 2 - холодильник; 3 - сепаратор жидкости; 4 - газовый фильтр; 5 - буферный сосуд; 6 - дозирующий сосуд; 7 - дозирующий насос; 8 - газовый счетчик; 9, 10, 36 - технический манометр; 11 - водородный баллон; 12 - азотный баллон; 13 водородный редуктор; 14 - азотный редуктор; 15, 16, 40 - терморегулятор температуры; 17 - регистратор температуры; 18, 19, 20, 21, 22, 41, 42 - термопара; 23, 24, 25, 26 - вентиль тонкой регулировки; 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 43, 44, 45, 50, 51, 52 - вентиль; 34 - манометр; 35, 39 - выключатель; 37 - термостат; 38 - форконтрактор; 46 - спираль из красномедной линии; 47 - емкость для слива конденсата; 48 - осушитель газов; 49 осушитель азота Азот из баллона 12 подается в реактор через осушитель газа 49 и открытый вентиль 50. Для подачи азота в форконтрактор вентиль 50 закрывается, а вентили 25, 51, 52 открываются. Изотермические условия реакции обеспечивают два терморегулятора 15, 16. Температура стенок реактора и реакционной зоны измеряются пятью термопарами 18, 19, 20, 21, 22 и регистрируются многоточечным потенциометром 17. Температура форконтрактора регулируется терморегулятором 40 по термопаре 41 и регистрируется многоточечным потенциометром по термопаре 42. Необходимое давление в системе устанавливается подачей сжатого газа (азота), которое контролируется манометрами 9, 10. На испытание были представлены четыре катализатора: исходный отработанный катализатор-образец №1, подвергнутый перед выгрузкой в заводских условиях окислительной регенерации при температуре 450 °С, и три образца под номерами № 2,3,4, регенерированных с

использованием сверхкритического диоксида углерода при давлении 20МПа и температуре 1500С. Образец №2 соответствовал катализатору, регенерированному чистым СК CO<sub>2</sub>, а образцы № 3 и № 4 были регенерированы СК CO<sub>2</sub>, модифицированным 6 масс.% диметилсульфоксида (ДМСО) и этанола соответственно. Перед испытанием каждый образец был предварительно восстановлен в среде водорода повышением температуры со скоростью 50 °С в час до 160 °С и выдержан при этой температуре в течение 8 часов. Испытания проведены в лабораторном реакторе в среде реального сырья процесса гидрирования БТК-фракции в жидкой фазе в идентичных условиях для всех образцов при следующем технологическом режиме: давление, атм. - 40; объемная скорость подачи сырья, ч<sup>-1</sup> - 2,5; объемная скорость подачи водорода, мл/мин-500; входная температура процесса, °С - 40; объем катализатора, мл - 50. Контроль активности катализатора проводили по диеновому и бромному числам, характеризующим содержание диеновых и непредельных углеводородов в гидрированном продукте - гидрогенизате. Определение диенового числа углеводородов основано на взаимодействии непредельных соединений с сопряженными двойными связями с малеиновым ангидридом в кипящем толуоле в присутствии йода. Добавление йода ускоряет реакцию диеновых углеводородов с малеиновым ангидридом. Непрореагировавший малеиновый ангидрид подвергают гидролизу 1н раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина. Величина бромного числа характеризует содержание компонентов в пробе, реагирующих с бромом. На основе бромного числа может быть найдена величина олефиновой непредельности различных соединений. Методика определения бромного числа в БТК-фракции заключается в следующем: проба, растворенная в четыреххлористом углероде, взаимодействует с избытком стандартного раствора бромид-бромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/дм<sup>3</sup> (0,5н), в присутствии ледяной уксусной кислоты, при комнатной температуре, с последующим восстановлением избытка брома йодидом калия. Затем оттитровывают свободный йод стандартным раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм<sup>3</sup> (0,1н) и рассчитывают количество пробы, прореагировавшее с бромом. Полный углеводородный состав БТК-фракции до и после гидроочистки ее на образцах №1 - №4 алюмопалладиевого катализатора определяли методом хроматографического анализа с использованием хроматографа «Кристалл-люкс 4000 М». Результаты и их обсуждение Проанализированы исходная БТК -фракция и полученные гидрогенизаты каждого образца на углеводородный состав, определены значения диенового и бромного чисел, результаты которых представлены в таблицах 1 и 2

Таблица 1 - Углеводородный состав БТК-фракции до и после гидроочистки ее на образцах №1-4 LD-265			
Наименование компонентов	Концентрация, % масс.	Выход из реактора	Выход из реактора

Выход из реактора Выход из реактора Исходное сырье до реактора образец №1  
 образец №2 образец №3 образец №4 Метанол - 0,0004 - - - Этанол - 0,7749 1,7260  
 0,0856 0,6499 Дивинил 0,0008 - - - Сумма углеводородов C5, в том числе: 2,007  
 2,263 1,7139 1,7503 1,6667 Сумма амиленов 0,0016 0,1149 0,0876 0,0849 0,0998  
 Пентаны 0,0004 0,0367 0,0240 0,0539 0,0372 Изопрен 0,0115 Сл. Сл. Сл. Сл.  
 Сумма пипериленов 0,0459 0,0027 0,0030 0,0013 0,0036 Пентадиен 0,0005 - - -  
 Циклопентадиен 1,8505 0,1883 0,1866 0,0975 0,1262 Циклопентан 0,0383 0,7540  
 0,6720 1,0950 0,8415 Циклопентен 0,0583 0,8181 0,7033 0,4165 0,5584 Сумма  
 неароматических углеводородов C6, в том числе: 5,4735 2,5002 2,9551 3,7656  
 3,5880 Гексан 0,4500 0,5615 0,5076 0,6025 0,5532 Гексен+гексадиен 0,0130  
 0,0235 0,0285 0,0554 0,0574 Сумма изомеров гексена 0,1729 0,1159 0,4425 0,2452  
 0,4427 Сумма изомеров гексадиена 0,4202 0,2485 0,2900 0,2191 0,2647 Сумма  
 углеводородов метил-ЦПД 3,3161 0,5571 0,5486 0,2952 0,4181  
 Метилциклопентан 0,5296 0,6810 0,5334 1,0330 0,7677 Циклогексан 0,1508  
 0,2484 0,2216 0,3482 0,2803 Сумма углеводородов C7, в том числе: 1,9683 1,9698  
 2,099 1,4034 1,1334 Гептан 0,2307 0,3073 0,2977 0,3224 0,3124 Сумма изомеров  
 гептадиена 0,0391 - Метилциклогексан 0,2176 0,2254 0,2296 - 0,2293 Сумма  
 углеводородов C7H10+C7H12 1,3827 1,3486 0,1745 - - Сумма углеводородов  
 C7H14 0,0982 0,0885 0,1267 - - Сумма углеводородов C8, в том числе: 0,2709  
 0,5913 0,5764 0,9864 1,2284 Октан 0,0842 0,1079 0,1376 0,0888 0,4380 Октен  
 0,0093 - - - - Сумма у/в C8H10+C8H12 C8H14+ C8H16 0,1774 0,4834 0,4388 0,8976  
 0,7904 Сумма углеводородов C9 и выше, в том числе: 0,3847 0,2690 0,4622 0,7402  
 0,1352 Сумма углеводородов C9H10 0,1198 0,2038 0,4622 - - Сумма  
 углеводородов C10 0,0157 - - - - Сумма углеводородов C11 0,0315 - - - - Сумма  
 углеводородов C12H14+C13H14 0,0054 - - - - Дициклопентадиен 0,0333 0,0094  
 0,0204 0,0118 0,0185 Сумма ароматических углеводородов, в том числе: 89,8504  
 90,5054 89,4263 91,2357 91,5964 Бензол 50,7303 52,4159 50,3222 51,9146 52,1029  
 Тoluол 22,9639 22,6439 22,9901 22,9628 22,9294 Нафталин 0,0114 0,0072 0,0200  
 0,0220 0,0039 Сумма ксилолов 6,7341 6,3916 6,6969 6,6322 6,5485 Стирол 7,5655  
 2,5418 2,4804 1,4561 2,0353 Этилбензол 1,7694 6,5050 6,6111 7,9995 7,2103  
 Изопропилбензол 0,0176 - 0,0147 - - Метилстирол 0,0115 - 0,0308 0,0125 0,0119  
 Сумма углеводородов C9H12 и выше 0,0467 - 0,2556 0,2360 0,3771 Сумма  
 неидентифицир. компонентов: 0,0424 1,2008 2,7671 0,0328 0,0205 ИТОГО: 100  
 100 100 100 100 Как уже отмечалось, каталитическая активность образцов  
 катализатора оценивалась по остаточному значению диенового числа в  
 гидрогенизате. Так же для ее подтверждения дополнительно определены в  
 гидрированных продуктах бромное число и конверсии двух компонентов -  
 стирола и метилциклопентадиена. Сравнительный анализ остаточного значения  
 диенового числа в гидрированной БТК-фракции показал, что гидрогенизат,  
 полученный на отработанном катализаторе, подвергнутом окислительной  
 регенерации, имеет диеновое число 2,85 гJ2/100г. Хотя согласно требованиям

технологического регламента цеха 2107 ОАО «Нижекамскнефтехим» норма не более 2 гJ<sub>2</sub>/100г, что указывает на сравнительно низкую каталитическую активность образца №1. Гидрогенизат, полученный на катализаторе, прошедшем регенерацию чистым СК СО<sub>2</sub> (образец №2), имеет диеновое число 2,40 гJ<sub>2</sub>/100г, также выше нормы, но при этом наблюдается тенденция увеличения каталитической активности по сравнению с образцом №1. Таблица 2 - Сравнительный анализ гидрирования БТК-фракций, полученных на образцах №1-4 катализатора LD-265

Наименование показателя	Диеновое число, гJ <sub>2</sub> /100г	Бромное число, гBr <sub>2</sub> /100г	Стирол, % масс.	Метилцикло-пентадиен, % масс.
Отработанный катализатор LD-265, подвергнутый окислительной регенерации при температуре 450 0С - образец №1				
Исходное сырье	18,3	32,3	7,57	3,21
Гидрогенизат	2,85	20,5	2,6	0,56
Разница значений	15,45	11,8	4,97	2,65
Конверсия, %	65,7	82,6		
Отработанный катализатор LD-265, прошедший регенерацию методом СКФЭ при давлении 20МПа и температуре 150 0С чистым СК СО <sub>2</sub> - образец №2				
Исходное сырье	18,3	32,3	7,57	3,21
Гидрогенизат	2,4	19,0	2,48	0,55
Разница значений	15,9	13,3	5,09	2,66
Конверсия, %	67,2	82,9		
Отработанный катализатор LD-265, прошедший регенерацию методом СКФЭ при давлении 20МПа и температуре 150 0С модифицированным 6% масс. диметилсульфоксида СК СО <sub>2</sub> - образец №3				
Исходное сырье	18,3	32,3	7,57	3,21
Гидрогенизат	1,5	16,2	1,45	0,36
Разница значений	16,8	16,1	6,12	2,85
Конверсия, %	80,8	88,8		
Отработанный катализатор LD-265, прошедший регенерацию методом СКФЭ при давлении 20МПа и температуре 150 0С модифицированным 6% масс. этанола СК СО <sub>2</sub> - образец №4				
Исходное сырье	18,3	32,3	7,57	3,21
Гидрогенизат	2,0	17,0	1,7	0,4
Разница значений	16,3	15,3	5,87	2,81
Конверсия, %	77,5	87,5		

Растворяющая способность неполярного диоксида углерода по отношению к полярным веществам может быть значительно повышена добавлением полярных соразтворителей, что продемонстрировано в работах [6-7]. В связи с этим были проведены исследования процесса регенерации катализатора с использованием СК СО<sub>2</sub>, модифицированного добавкой 6 % масс. диметилсульфоксида и этанола. Регенерация с использованием модифицированного диоксида углерода позволила более эффективно удалить полярные соединения, входящие в состав кокса, по сравнению с чистым СК СО<sub>2</sub>, что подтверждается, как видно из таблицы 2, уменьшением диеновых чисел гидрогенизатов до 1,5 гJ<sub>2</sub>/100г и 2 гJ<sub>2</sub>/100г, и бромных чисел до 16,2 гBr<sub>2</sub>/100г и 17 гBr<sub>2</sub>/100г, полученных на образцах №3 и №4 соответственно. Результаты испытаний показали, что образец №3 имеет более высокую каталитическую активность по отношению к остальным испытанным образцам. Это связано, вероятно, с тем, что ДМСО обладает более высокой полярностью (13,03·10<sup>-30</sup> Кл·м) по сравнению с этанолом (5,67·10<sup>-30</sup> Кл·м), хлороформом (3,17·10<sup>-30</sup> Кл·м), метанолом (0,57·10<sup>-30</sup> Кл·м) [8], что позволяет наиболее полно экстрагировать полярные соединения. Кроме того, наблюдается увеличение значений конверсии стирола и

метилциклопентадиена для образцов катализаторов, прошедших регенерацию методом СКФЭ по сравнению с образцом после окислительной регенерации. Так разница значений конверсии стирола и метилциклопентадиена для образцов №3 и №1 составила 15,1% и 6,2%. Заключение Проведено испытание каталитической активности алюмопалладиевого катализатора, регенерированного при температуре 150 0С и давлении 20 МПа с использованием как чистого, так и модифицированного ДМСО (6 %масс.) и этанолом (6 %масс.) сверхкритического диоксида углерода. Контроль активности проведен по диеновому и бромному числам, характеризующим содержание диеновых и непредельных углеводородов. Определен методом хроматографического анализа углеводородный состав БТК-фракции до и после гидроочистки ее на регенерированных образцах катализатора LD-265. Установлено, что модифицирование СК CO<sub>2</sub> полярной добавкой способствует более полному удалению коксовых отложений и обеспечивает повышение каталитической активности катализаторов. Таким образом, достигнутые значения диеновых и бромных чисел, а также конверсии стирола и циклопентадиена для испытанных образцов свидетельствуют об эффективности СКФЭ процесса в задаче извлечения дезактивирующих веществ с поверхности алюмопалладиевого катализатора.