

УДК 66.097.3:66.061

К.А. Сагдеев, Р.Ф. Галлямов, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров

РЕГЕНЕРАЦИЯ АЛЮМОПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Ключевые слова: сверхкритический диоксид углерода, катализатор, регенерация.

Изучена возможность регенерации катализатора LD-265 с использованием сверхкритического флюидного CO₂-экстракционного процесса. Исследования проведены при температурах 70 °C и 150 °C в диапазоне давлений от 10 МПа до 30 МПа с использованием чистого сверхкритического диоксида углерода.

Keywords: supercritical carbon dioxide, catalyst, regeneration

The possibility of LD-265 catalyst's regeneration was examined using pure supercritical carbon dioxide in the isotherms of 70 °C and 150 °C at the pressures between 10 MPa and 30 MPa.

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 «Нижнекамскнефтехим» 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 $293 \div 1123$ 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.

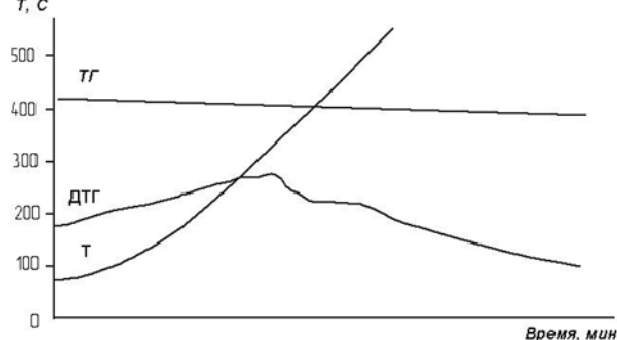


Рис. 1 – ТГ-ДТГ кривые отработанного катализатора LD-265

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 °С, P=20 МПа	3,70
Регенерированный катализатор t=150 °С, P=10 МПа	3,11
Регенерированный катализатор t=150 °С, P=20 МПа	2,46

Повышение температуры и давления положительно сказываются на процессе регенерации катализаторов как видно из табл. 2 и рис. 2.

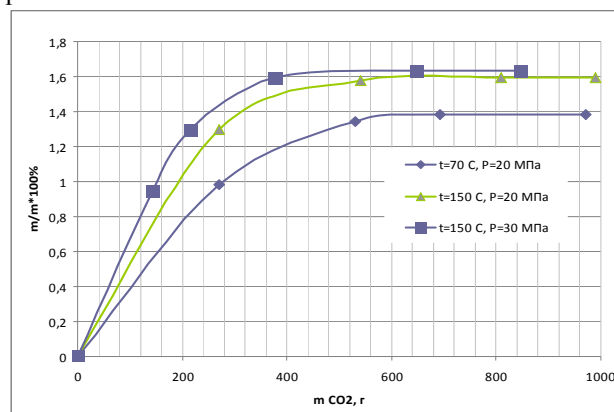


Рис. 2 – Изменение массы катализатора LD-265 в процессе его регенерации в зависимости от массы, участвующего в процессе экстрагента (чистый CO₂).

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).

Литература

1. Сагдеев К.А. Вестник Казан. технол. ун-та. 2012, Том 15, №1 с. 47 – 49.
2. Богдан В.И. Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006, Том 1. №2. с. 5 - 12.

3. Билялов Т.Р. Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2009, Том 4. №2. с. 34-52.
4. Галлямов Р.Ф. Вестник Казан. технол. ун-та. 2010, №5 с. 103 – 111.
5. Патент на полезную модель РФ № 99340 опубл. 20.11.2010.

© **К.А. Сагдеев** – старший преподаватель кафедры техники и физики низких температур Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», e-mail: kamiladze@mail.ru; **Р. Ф. Галлямов** – канд. техн. наук, доцент кафедры машины и аппараты химических производств Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; **А.А. Сагдеев** – канд. техн. наук, декан механического факультета Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; **Ф.М. Гумеров** – докт. техн. наук, заведующий кафедрой теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВПО «КНИТУ»