

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

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АЛЮМОПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА, РЕГЕНЕРИРОВАННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO<sub>2</sub> – ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА

*Ключевые слова:* алюмопалладиевый катализатор, регенерация, сверхкритический диоксид углерода, модифицированный сверхкритический диоксид углерода, каталитическая активность.

*Проведено испытание каталитической активности алюмопалладиевого катализатора, регенерированного при температуре 150 °С и давлении 20 МПа с использованием как чистого, так и модифицированного сверхкритического CO<sub>2</sub>.*

*Keywords:* palladium catalyst regeneration, supercritical carbon dioxide, modified supercritical carbon dioxide, catalytic activity.

*There has been carried out a test of catalytic activity of a palladium catalyst regenerated at a temperature of 150 °C and a pressure of 20 MPa using both pure and modified supercritical CO<sub>2</sub>.*

### Введение

В процессе получения бензола на ОАО «Нижнекамскнефтехим» используется пиролизный бензин, представляющий собой фракцию углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>. 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 газозвоздушную 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> ( $T_{кр} = 304,14$  К,  $p_{кр} = 7,378$  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>.

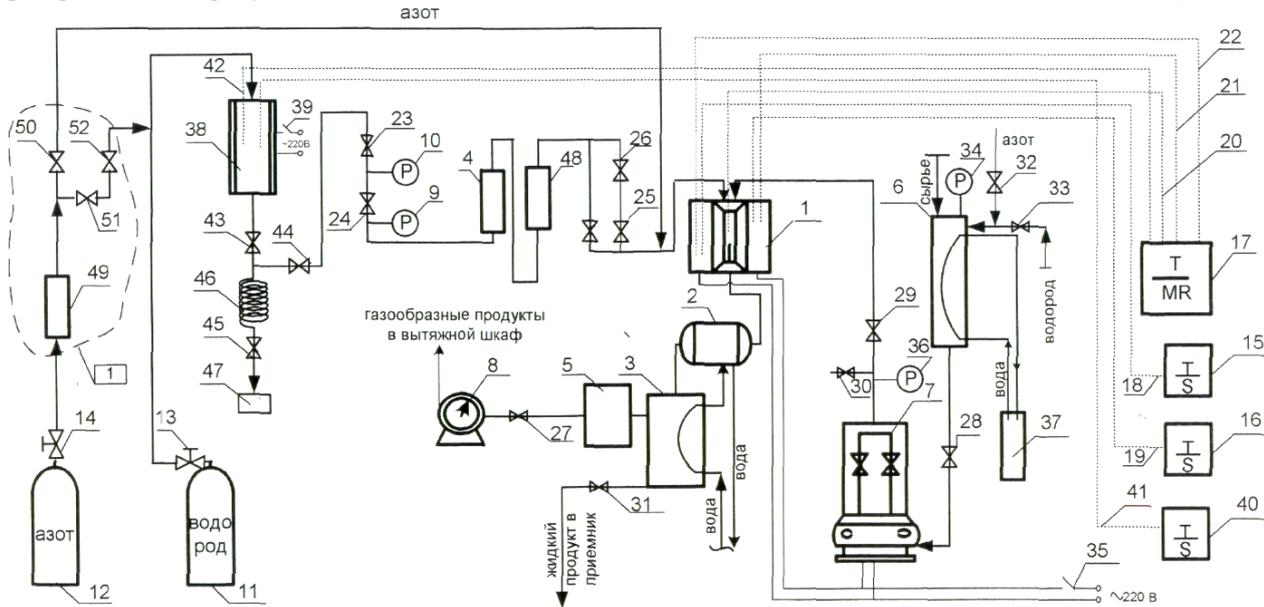
### Экспериментальная часть

Каталитические испытания проведены в научно-технологическом центре ОАО «Нижнекамскнефтехим» на проточно-циркуляционной установке (рис. 1).

Исходное сырье загружается путем перекачивания азота через сифон в дозировочный сосуд 6, при этом верхний ventиль 32 открыт для выхода газа. В термостат 37 заливается дистиллированная вода, которая через шланги поступает в рубашку дозировочного сосуда. Заданная температура в термостате устанавливается и поддерживается посредством электронного регулятора. Сырье дозировочным насосом 7 подается в реактор 1, туда же подается водород из баллона 11 через форконтактор 38, газовый фильтр 4 и осушитель 48 при закрытом ventиле 45. Слив конденсата, образующегося в процессе активации катализатора, загруженного в форконтактор осуществляется через красномедную спираль 46 в емкость для слива конденсата 47 закрытием ventилей 43, 44 и открытием ventиля 45. Продукты реакции после реактора охлаждаются в холодильнике 2 и поступают для разделения фаз в охлаждаемый сепаратор.

ратор 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 - дозировочный сосуд; 7 - дозировочный 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 - форконтактор; 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 форконтактор 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 форконтактора 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 150°С. Образец №2 соответствовал катализатору, регенерированному чистым СК СО<sub>2</sub>, а образцы № 3 и № 4 были регенерированы СК СО<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.				
	Верх колонны	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	-	-	-	-
<b>Сумма углеводородов C<sub>5</sub>, в том числе:</b>	<b>2,007</b>	<b>2,263</b>	<b>1,7139</b>	<b>1,7503</b>	<b>1,6667</b>
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
<b>Сумма неароматических углеводородов C<sub>6</sub>, в том числе:</b>	<b>5,4735</b>	<b>2,5002</b>	<b>2,9551</b>	<b>3,7656</b>	<b>3,5880</b>
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
<b>Сумма углеводородов C<sub>7</sub>, в том числе:</b>	<b>1,9683</b>	<b>1,9698</b>	<b>2,099</b>	<b>1,4034</b>	<b>1,1334</b>
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 C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> +C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	1,3827	1,3486	0,1745	-	-
Сумма углеводородов C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	0,0982	0,0885	0,1267	-	-
<b>Сумма углеводородов C<sub>8</sub>, в том числе:</b>	<b>0,2709</b>	<b>0,5913</b>	<b>0,5764</b>	<b>0,9864</b>	<b>1,2284</b>
Октан	0,0842	0,1079	0,1376	0,0888	0,4380
Октен	0,0093	-	-	-	-
Сумма у/в C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> +C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> + C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	0,1774	0,4834	0,4388	0,8976	0,7904
<b>Сумма углеводородов C<sub>9</sub> и выше, в том числе:</b>	<b>0,3847</b>	<b>0,2690</b>	<b>0,4622</b>	<b>0,7402</b>	<b>0,1352</b>
Сумма углеводородов C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	0,1198	0,2038	0,4622	-	-
Сумма углеводородов C <sub>10</sub>	0,0157	-	-	-	-
Сумма углеводородов C <sub>11</sub>	0,0315	-	-	-	-
Сумма углеводородов C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> +C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	0,0054	-	-	-	-
Дициклопентадиен	0,0333	0,0094	0,0204	0,0118	0,0185
<b>Сумма ароматических углеводородов, в том числе:</b>	<b>89,8504</b>	<b>90,5054</b>	<b>89,4263</b>	<b>91,2357</b>	<b>91,5964</b>
Бензол	50,7303	52,4159	50,3222	51,9146	52,1029
Толуол	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 C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> и выше	0,0467	-	0,2556	0,2360	0,3771
<b>Сумма неидентифицир. компонентов:</b>	<b>0,0424</b>	<b>1,2008</b>	<b>2,7671</b>	<b>0,0328</b>	<b>0,0205</b>
<b>ИТОГО:</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

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 гJ<sub>2</sub>/100г. Хотя согласно требованиям технологического регламента цеха 2107 ОАО «Нижнекамскнефтехим» 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.	Метилциклопентадиен, % масс.
<b>Отработанный катализатор LD-265, подвергнутый окислительной регенерации при температуре 450 °С - образец №1</b>				
Исходное сырье	18,3	32,3	7,57	3,21
Гидрогенизат	<b>2,85</b>	<b>20,5</b>	2,6	0,56
Разница значений	15,45	11,8	4,97	2,65
Конверсия, %			<b>65,7</b>	<b>82,6</b>
<b>Отработанный катализатор LD-265, прошедший регенерацию методом СКФЭ при давлении 20МПа и температуре 150 °С чистым СК СО<sub>2</sub> – образец №2</b>				
Исходное сырье	18,3	32,3	7,57	3,21
Гидрогенизат	<b>2,4</b>	<b>19,0</b>	2,48	0,55
Разница значений	15,9	13,3	5,09	2,66
Конверсия, %			<b>67,2</b>	<b>82,9</b>
<b>Отработанный катализатор LD-265, прошедший регенерацию методом СКФЭ при давлении 20МПа и температуре 150 °С модифицированным 6% масс. диметилсульфоксида СК СО<sub>2</sub> – образец №3</b>				
Исходное сырье	18,3	32,3	7,57	3,21
Гидрогенизат	<b>1,5</b>	<b>16,2</b>	1,45	0,36
Разница значений	16,8	16,1	6,12	2,85
Конверсия, %			<b>80,8</b>	<b>88,8</b>
<b>Отработанный катализатор LD-265, прошедший регенерацию методом СКФЭ при давлении 20МПа и температуре 150 °С модифицированным 6% масс. этанола СК СО<sub>2</sub> – образец №3</b>				
Исходное сырье	18,3	32,3	7,57	3,21
Гидрогенизат	<b>2,0</b>	<b>17,0</b>	1,7	0,4
Разница значений	16,3	15,3	5,87	2,81
Конверсия, %			<b>77,5</b>	<b>87,5</b>

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 про-

ведены 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 °С 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 СО<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.

### Литература

1. *Билалов, Т.Р.* Синтез и регенерация палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода/Т.Р. Билалов, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов //Сверхкритические флюиды: теория и практика.-2009.-Т. 4. №2.-С. 34 – 52;
2. *Галлямов, Р.Ф.* Регенерация катализатора «никель на кизельгуре» с использованием сверхкритического диок-

- сида углерода / Р.Ф. Галлямов, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов // Сверхкритические флюиды: теория и практика.-2010.-Т.5. №1.-С.40-51.
3. *Богдан, В.И.* Регенерация дезактивированных палладиевых катализаторов селективного гидрирования ацетилена сверхкритическим CO<sub>2</sub> / В.И. Богдан //Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2006.-Т. 1. №2.- С.5-12.
  4. *Гумеров, Ф.М.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова. - Казань.: ФЭН, 2000. - 328 с.
  5. Диоксид углерода: Свойства, улавливание (получение), применение: учебник / А.К. Чернышев [и др.]; под ред. Ф.М. Гумерова. – М., 2013.- 903 с.
  6. *Галлямов, Р.Ф.* Исследование процесса регенерации катализатора «Никель на кизельгуре» и использованием модифицированного сверхкритического диоксида углерода / Р.Ф. Галлямов, А.А. Сагдеев, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского государственного университета. – 2010. - №5. - С. 103-111.
  7. *Галимова, А.Т.* Исследование процесса регенерации катализатора оксид алюминия активный в среде сверхкритического диоксида углерода / А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, В.З. Кузьмин, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского государственного университета. – 2013. - №3. -С. 185-188.
  8. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1: А - Дарзана / Ред-кол.: Кнунянц И.Л. [и др.]. – М.: Сов. энцикл., 1988. – 623 с.

---

© **К. А. Сагдеев** – ст. препод. каф. ТФНТ НХТИ (филиала) КНИТУ, Sagdeev\_KA@taneco-npз.ru; **И. Ф. Назмиева** – кандидат технических наук, начальник лаборатории НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим»; **Р. Ф. Галлямов** – канд. техн. наук, доц. каф. МАХП НХТИ (филиала) КНИТУ; **А. А. Сагдеев** – канд. техн. наук, зав. каф. техники и физики низких температур НХТИ (филиала) КНИТУ; **Ф. М. Гумеров** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. ТОТ КНИТУ.