

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК-664.8.022

DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_1_5

М. Р. Хазипов, А. А. Сагдеев, Г. С. Сагдеева

АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА, РЕГЕНЕРИРОВАННОГО МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Ключевые слова: катализатор селективного гидрирования LD-145, экстракция, сверхкритический диоксид углерода, модификация, активность.

Оценена активность образцов катализатора селективного гидрирования LD-145 после сверхкритической флюидной экстракционной регенерации при температуре 473K и давлении 20МПа чистым сверхкритическим диоксидом углерода и модифицированным гексаном и этанолом. Избирательность и химическая активность катализатора определены на модельном веществе по скорости химической реакции гидрообессеривания вещества с образованием дибензотиофена и реакции гидрирования вещества с образованием нафталина на проточной экспериментальной установке, основными элементами которой являются насос высокого давления, охладитель и сепараторы высокого и низкого давления. С помощью хроматографа «Кристалл-2000» определен качественный состав гидронизата. Активность в целевой реакции гидрирования нафталина дезактивированного катализатора составила 41,3%; катализатора, регенерированного чистым сверхкритическим диоксидом углерода – 43,4%; образца, регенерированного смесью сверхкритический диоксид углерода +этанол – 45,5%; а образца, регенерированного смесью сверхкритический диоксид углерода +гексан – 57%. Таким образом, наибольшая гидрирующая способность достигнута на образце, регенерированного смесью сверхкритический диоксид углерода +гексан. Результаты испытаний свидетельствуют о повышении каталитической активности образцов катализатора, подвергнутых регенерации методом сверхкритической флюидной экстракции. Установлено, что при этом повышаются, как гидрирующие, так гидрообессеривающие функции катализатора. Достигнутый в данной работе уровень восстановления целевой гидрирующей активности катализатора составляет 57%. Уровень восстановления каталитической активности образцов отработанного катализатора может быть улучшен за счет оптимизации условий осуществления сверхкритического флюидного экстракционного процесса, более удачного подбора физико-химической природы экстрагента и возможно более раннего отказа от метода окислительной регенерации исследуемого катализатора в период его эксплуатации.

M. R. Khazipov, A. A. Sagdeev, G. S. Sagdeeva

ACTIVITY OF NICKEL-MOLYBDENUM CATALYST REGENERATED BY SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION METHOD

Keywords: selective hydrogenation catalyst LD-145, extraction, supercritical carbon dioxide, modification, activity.

The activity of selective hydrogenation catalyst samples after supercritical fluid extraction regeneration at a temperature of 473 K and a pressure of 20 MPa with pure supercritical carbon dioxide and modified with hexane and ethanol was evaluated. The selectivity and chemical activity of the nickel-molybdenum catalyst LD-145 was determined on a model substance by the rate of the chemical reaction of hydrodesulfurization of the substance with the formation of dibenzotiofene and the hydrogenation reaction of the substance with the formation of naphthalene in a flow-through experimental setup. The qualitative composition of the hydronisate was determined by gas-liquid chromatography on a Kristall-2000 chromatograph. The activity in the target reaction of naphthalene hydrogenation of the deactivated catalyst was 41.3%; catalyst regenerated with pure supercritical carbon dioxide – 43.4%; sample regenerated with a mixture of supercritical carbon dioxide + ethanol – 45.5%; and the sample regenerated with a mixture of supercritical carbon dioxide + hexane – 57%. Thus, the highest hydrogenation capacity was achieved on the sample regenerated with modified supercritical carbon dioxide hexane. Thus, the test results indicate an increase in the catalytic activity of catalyst samples that were regenerated by the supercritical fluid extraction method. It has been established that both the hydrogenating and hydrodesulfurizing functions of the catalyst can be restored. The level of recovery of the target hydrogenating activity of the catalyst achieved in this work is 57%. The level of recovery of catalytic activity of the spent catalyst samples can be improved by optimizing the conditions of supercritical fluid extraction process, more successful selection of the physical and chemical nature of the extractant and possibly earlier abandonment of the method of oxidative regeneration of the investigated catalyst during its operation.

Введение

В процессе эксплуатации большинство катализаторов теряют свою активность, что приводит к необходимости периодической регенерации и замены отработанного катализатора. В нефтехимической промышленности для повышения активности отработанных катализаторов

традиционно применяется окислительная регенерация. Однако, в ходе этой регенерации происходит изменение состава, структуры и удельной поверхности катализатора. В России уделяется большое внимание созданию новых более совершенных методов регенерации катализаторов, отвечающих повышенным технико-экономическим и экологическим требованиям [1-3]. Есть

предположение, что одним из альтернативных методов может являться использование сверхкритических флюидных сред. Метод сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) в задаче регенерации катализаторов выглядит более предпочтительнее, т.к. в этом случае не существует границ раздела фаз, поверхностное натяжение, капиллярный эффект. Это приводит к повышению проникающей способности СКФ сред в пористые структуры катализаторов. Положительные результаты использования СКФЭ процесса многократно подтверждены как экспериментальными исследованиями, так и промышленными реализациями [4-10].

Настоящая работа является продолжением работ [11-14], связанных с исследованием возможности восстановления активности катализатора LD-145, регенерированного с использованием метода СКФЭ.

Экспериментальная часть

Избирательность и химическая активность катализатора LD-145 определена по скорости химической реакции гидрообессеривания вещества с образованием дибензотиофена и реакции гидрирования вещества с образованием нафталина в проточной экспериментальной установке (рис. 1).

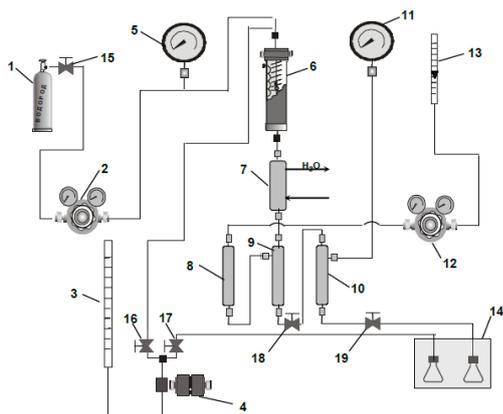


Рис. 1 – Схема экспериментальной установки гидрирования: 1 – баллон; 2 – редуктор; 3 – мерная емкость; 4 – насос высокого давления; 5 – манометр; 6 – реактор; 7 – охладитель; 8 – фильтр; 9 – сепаратор высокого давления; 10 – сепаратор низкого давления; 11 – манометр; 12 – редуктор; 13 – ротаметр; 14 – сборник; 15, 16, 17, 18, 19 – вентили

Fig. 1 – Scheme of the experimental hydrogenation unit: 1 - cylinder; 2 - reducer; 3 - measuring tank; 4 - high pressure pump; 5 - pressure gauge; 6 - reactor; 7 - cooler; 8 - filter; 9 - high pressure separator; 10 - low pressure separator; 11 - pressure gauge; 12 - reducer; 13 - rotameter; 14 - collector; 15, 16, 17, 18, 19 - valves

Модельное вещество из емкости 3, через вентиль 16 смешиваясь с водородом, поступающим из емкости 1 через редуктор 2, подается насосом 4 в реактор 6. Реактор прогревается разными электронагревателями в трех зонах: верхней, средней

и нижней. Контроль и регулирование температуры происходит с помощью термопары и регулятора-измерителя соответственно. На входе в реактор установлен обратный клапан. На рисунке 2 представлен порядок загрузки в реактор химически нейтрального карбида кремния и катализатора.

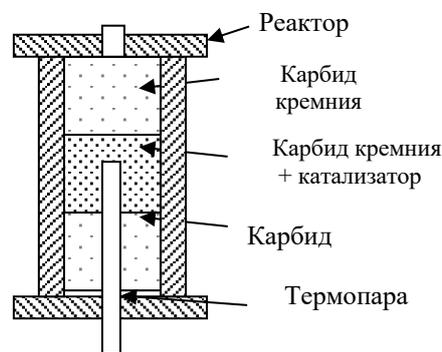


Рис. 2 – Схема загрузки инертного материала и катализатора в реактор

Fig. 2 – Scheme of inert material and catalyst loading into the reactor

Продукт реакции из реактора попадает в холодильник 7, где разделяется на газ и конденсат. Конденсат оседает в сепараторе высокого давления 9, а газ через редуктор 12 идет в ротаметр 13 для контроля расхода. Конденсат через вентиль 18 поступает в сепаратор низкого давления 10, откуда через вентиль 19 в пробоотборник.

Кроме того данная установка служит для сульфидирования катализатора, а именно для превращения неактивных оксидов металлов в активные сульфиды металлов, т.е. для активации катализатора. Этот процесс осуществляется в среде смеси газа H_2S/H_2 , с расходом 2 л/ч при медленном нагреве (200 градусов в час) катализатора в реакторе до температуры 673K, с последующей выдержкой два с половиной часа и охлаждением до температуры каталитического процесса.



С помощью хроматографа «Кристалл-2000» определен качественный состав гидронизата. Все измерения проводились до получения постоянных значений конверсии сырья.

Селективность катализатора оценивалась путем расчета отношения продукта реакции к содержанию бифенила в процессе гидрообессеривания и нафталина в процессе гидрирования.

В качестве объектов исследований выбраны пять образцов катализатора:

№ 1 – отработанный;

№ 2 – регенерированный методом СКФЭ процесса с использованием чистого диоксида углерода;

№ 3 – регенерированный методом СКФЭ процесса с использованием диоксида углерода, модифицированного гексаном;

№ 4 – регенерированный методом СКФЭ процесса с использованием диоксида углерода, модифицированного этанолом;

№ 5 – новый -свежий в оксидной форме.

Регенерация образцов катализатора LD-145 (№2-4) методом СКФЭ процесса проводилась при температуре 473К и давлении 20МПа.

В реакции гидрообессеривания дибензотиофена оценивалась активность образцов катализатора по константе скорости:

$$k_{ГДС}^{ДБТ} = - \frac{F_{ДБТ}}{m} \ln(1 - x_{ДБТ}),$$

где $F_{ДБТ}$ – расход дибензотиофена, моль/ч; m – масса катализатора, г; $x_{ДБТ}$ – конверсия дибензотиофена, %.

Подобным же образом оценивалась гидрирующая способность образцов катализатора по отношению к нафталину.

Результаты и обсуждение

Оценка восстановления активности катализатора в целевых реакциях после регенерации проведена посредством конверсии модельной смеси, в состав которой входили дибензотиофен 0.98 мас. %, нафталин 3 мас. %, н-гексадекан (C₁₆H₁₄) 1 мас. % и растворитель – толуол.

Численные значения констант скорости в реакции гидрообессеривания дибензотиофена и гидрирования нафталина приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты каталитических испытаний

Table 1 – Results of catalytic tests

Образец	Конверсия, %		$k_{HDS} \times 10^4$ (molg ⁻¹ h ⁻¹)	$k_{HYD} \times 10^4$ (molg ⁻¹ h ⁻¹)
	ДБТ	Нафт.		
1	30	12	4.9	9.7
	16	7		
2	57	16	10.6	10.2
	42	9		
3	44	21	6.8	13.4
	28	12		
4	57	18	11.1	10.7
5	76	32	17.1	23.5

Литература

1. Е.С. Шарова, Э.Д. Иванчина, А.В. Костенко, С.А. Фалеев, *Известия Томского политехнического университета*, 312,3, 38-43 (2008).
2. С.Г. Крашук, Б.Б. Жарков, В.В. Бурлов, *Нефтепереработка и нефтехимия*, 8, 10-17 (2003).
3. Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин, Б.Б. Жарков, А.Н. Шакун, *Технология нефти и газа*, 1, 3-9 (2005).
4. Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова, *Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров*. ФЭН, Казань, 328 (2000).
5. F.M.Gumerov, A.A. Sagdeev, R.F. Gallyamov, A.T. Galimova, K.A. Sagdeev, *International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography*, 2, 1-14 (2014).
6. T.R. Bilalov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, Kh.E. Kharlampidi, G.I. Fedorov, A.A. Sagdeev, R.S. Yarullin, I.A. Yakushev, *Russian Journal of Physikal Chemistry B*, 3,7,80-92 (2009).
7. Р.Ф. Галлямов, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*, 5,1, 40-51(2010).
8. В.И. Богдан, А.Е. Коклин, В.Б. Казанский В.Б., *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*, 1,2, 5-12 (2006).
9. К.А. Сагдеев, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров, Р.Ф. Галлямов Р.Ф., *Известия высших учебных заведений*, 57,8, 64-67 (2014).
10. А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров, В.З. Кузьмин, *Вестник технологического университета*, 16,1, 44-47 (2013).
11. К.А. Сагдеев, Р.Ф. Галлямов, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров, *Вестник технологического университета*, 1, 47-49 (2012).
12. М.Р. Хазипов, К.А. Сагдеев, Р.С. Гатин, А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, *Вестник технологического университета*, 21, 7,66-69 (2018).

Активность регенерированных образцов можно выразить в процентном отношении к активности свежего катализатора, принятую за 100 %. Тогда согласно данным, представленным в таблице, активность в целевой реакции гидрирования нафталина отработанного катализатора, т.е. образца № 1 составила 41,3%; образца № 2 – 43,4 %; образца № 3 – 57%, образца № 4 – 45,5 %. Таким образом, наибольшая гидрирующая способность достигнута на образце №3, регенерированном модифицированным гексаном СК-СО₂.

В реакции гидродесульфирования, образец №3 проявляет наименьшую активность (40%) в то время, как образец №4, регенерированный смесью СК-СО₂+этанол является самым активным (65 %).

Заключение

Проведена оценка активности пяти образцов катализатора LD-145 по конверсии реакции гидрообессеривания дибензотиофена и гидрирования нафталина на модельном веществе. Результаты испытаний свидетельствуют о повышении каталитической активности образцов катализатора, подвергнутых регенерации методом сверхкритической флюидной экстракции.

Установлено, что образцы катализатора, по факту направленные на утилизацию, можно регенерировать в сверхкритических флюидных условиях с целью повторного использования. Достигнутый в данной работе уровень восстановления целевой гидрирующей активности катализатора составляет 57 %. При этом, уровень восстановления каталитической активности образцов отработанного катализатора может быть и улучшен за счет оптимизации условий осуществления СКФЭ процесса, более удачного подбора физико-химической природы экстрагента и возможно более раннего отказа от метода окислительной регенерации обсуждаемого катализатора в период его эксплуатации. К этому мнению склоняют результаты подобных работ, реализованных авторами настоящей статьи, применительно к иным катализаторам [15-16]

13. A.A. Sagdeev, A.T. Galimova, M.R. Khazipov, I.L. Pastushenko, I.L. Akhmetshin, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 537, 47-51,(2019).
14. Н.Н.Саримов, М.Р. Хазипов, Ф.М. Гумеров, А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, *Теоретические основы химической технологии*, 52,1, 45- 52, (2018).
15. К.А. Сагдеев, Р.Ф. Галлямов, Ф.М. Гумеров, А.А. Сагдеев, *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 57,8,64-67, (2014).
16. К.А. Сагдеев, М.Р. Хазипов, А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров, Р.С. Яруллин, *Катализ в промышленности*, 15,6, 6-13, (2015).
- I.A.Yakushev, *Russian Journal of Physikal Chemistry B*, 3,7,80-92 (2009).
- 7.R.F. Galliamov, A.A. Sagdeev, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, *Supercritical fluids. Theory and Practice*, 5,1, 40-51(2010).
- 8.V.I. Bogdan, A.E. Koklin, V.B. Kazansky, *Supercritical fluids. Theory and practice*,1,2, 5-12 (2006).
- 9.K.A. Sagdeev, A.A. Sagdeev, F.M. Gumerov, R.F. Galliamov, R.F., *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 57,8, 64-67 (2014).
10. A.T. Galimova, A.A. Sagdeev, F.M. Gumerov, V.Z. Kuzmin, *Herald of Kazan Technological University*, 16,1, 44-47 (2013).
11. K.A. Sagdeev, R.F. Galliamov, A.A. Sagdeev, F.M. Gumerov, *Herald of Kazan Technological University*, 1, 47-49 (2012).
12. M.R. Khazipov, K.A. Sagdeev, R.S. Gatin, A.T. Galimova, A.A. Sagdeev, *Herald of Technological University*, 21, 7,66-69 (2018).
13. A.A. Sagdeev, A.T. Galimova, M.R. Khazipov, I.L. Pastushenko, I.L. Akhmetshin, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 537, 47-51,(2019).
14. N.N. Sarimov, M.R. Khazipov, F.M. Gumerov, A.T. Galimova, A.A. Sagdeev, *Theoretical bases of chemical technology*, 52, 1, 45-52, (2018).
15. K.A. Sagdeev, R.F. Galliamov, F.M. Gumerov, A.A. Sagdeev, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 7, 8, 64-67, (2014).
16. K.A. Sagdeev, M.R. Hazipov, A.T. Galimova, A.A. Sagdeev, F.M. Gumerov, R.S. Yarullin, *Catalysis in Industry*, 15, 6, 6-13, (2015).

References

- 1.E.S. Sharova, E.D. Ivanchina, A.V. Kostenko, S.A. Faleev, *Izvestiya Tomskogo politicheskogo universiteta*, 312.3, 38-43 (2008).
- 2.S.G. Krashchuk, B.B. Zharkov, V.V. Burlov, *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 8, 10-17 (2003).
- 3.E.F. Kaminsky, V.A. Khavkin, B.B. Zharkov, A.N. Shakun, *Oil and Gas Technology*, 1, 3-9 (2005).
- 4.F.M. Gumerov, A.N. Sabirzyanov, G.I. Gumerova, *Sub- and supercritical fluids in polymer processing*. FEN, Kazan, 328 (2000).
- 5.F.M. Gumerov, A.A. Sagdeev, R.F. Gallyamov, A.T. Galimova, K.A. Sagdeev, *International Journal of Analytical Mass Spektrometry and Chromatography*, 2, 1-14 (2014).
- 6.T.R. Bilalov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, Kh.E. Kharlampidi, G.I. Fedorov, A.A. Sagdeev, R.S. Yarullin,

© **М. Р. Хазипов** – канд. тех. наук, доцент кафедры процессы и аппараты химической технологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, e-mail: 2351092@mail.ru; **А. А. Сагдеев** – канд. тех. наук, доцент кафедры процессы и аппараты химической технологии, КНИТУ, e-mail: sagdeev_aa@mail.ru; **Г. С. Сагдеева** – канд. пед. наук, доцент, кафедра общей химии и биотехнологии, Нижнекамский химико-технологический институт (филиал КНИТУ), Нижнекамск, e-mail: sagdeeva_g@mail.ru.

© **М. R. Khazipov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Processes and Apparatuses of Chemical Technology (PACT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, e-mail: 2351092@mail.ru; **A. A. Sagdeev** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the PACT department, KNRTU, Kazan, Russia, e-mail: sagdeev_aa@mail.ru; **G. S. Sagdeeva** – PhD (Pedagogic Sci.), Associate Professor, Department of General Chemistry and Biotechnology, Nizhnekamsk Institute of Chemical Technology (branch of KNRTU), Nizhnekamsk, e-mail: sagdeeva_g@mail.ru.