

**РЕГЕНЕРАЦИЯ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА
ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В СРЕДЕ
МОДИФИЦИРОВАННОГО СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂**

Б. Т. Бурганов*, Х. Э. Харлампиди, Ф. М. Гумеров, В. Ф. Хайрутдинов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

*burganovbt@gmail.com

Поступила в редакцию 10.06.2015 г.

Приведены результаты регенерации дезактивированного палладиевого катализатора гидрирования ацетиленов с использованием сверхкритического флюидно-экстракционного процесса, реализованного при $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 250\text{ бар}$. Активность катализатора, регенерированного в среде сверхкритического диоксида углерода, модифицированного ацетоном, сопоставима с активностью катализатора, регенерированного традиционным методом.

К л ю ч е в ы е с л о в а: ацетилен, гидрирование, палладиевый катализатор, регенерация, сверхкритический CO₂, модификатор.

ВВЕДЕНИЕ

Нанесенные палладиевые катализаторы селективного гидрирования ненасыщенных соединений активно применяются в процессах очистки химического сырья, в том числе при удалении ацетиленовых и диеновых углеводородов из состава олефинов, которые используются в алкилировании бензола при получении этилбензола и изопропилбензола, а также в производстве полимеров [1, 2]. Необходимость очистки сырья обусловлена тем, что диены и алкины являются каталитическими ядами для катализаторов в процессах последующей переработки мономеров.

В процессе эксплуатации катализаторов гидрирования на поверхности и в порах катализатора неизбежно образуются углеводородные отложения — продукты уплотнения непредельных соединений (так называемое «зеленое масло»), которые по мере накопления дезактивируют катализатор [3—5]. Вследствие дезактивации температуру ведения процесса повышают, что негативно сказывается на селективности ввиду увеличения скорости гидрирования целевых продуктов. Поэтому существует потребность в периодической регенерации катализатора для удаления углеводородных отложений. Традиционный процесс окислительной регенерации ведется с использованием кислородсодержащих соединений [6—8] при достаточно высоких температурах (350—550 °C), что, как правило, является причиной спекания частиц палладия в составе катализатора [8, 9]. Как следствие, сокращаются длительность межрегенерационных циклов, число возможных регенераций и срок эксплуатации катализатора в целом.

В настоящее время в мире, в том числе и в России, ведутся работы по синтезу катализаторов с использованием нетрадиционных методов [10—16]. В их число входит использование для этой цели сверхкритического флюидного CO_2 -импрегнационного процесса. Отличие этого метода от традиционных заключается, например, в том, что он позволяет наносить на подложку активный компонент с узким распределением частиц, что положительно сказывается на их каталитических свойствах. Применение к подобным катализаторам высокотемпературной регенерации, как правило, приводит к агрегации, миграции и укрупнению частиц активного компонента [8, 9], что в целом нивелирует преимущества нетрадиционных способов получения. Поэтому регенерация с помощью сверхкритического флюидного CO_2 -экстракционного процесса [17—24], позволяющего удалять углеводородные отложения при более низких температурах (100—150 °С), представляет интерес не только по причине энергосбережения и ряда иных факторов, но и с целью исключения вышеотмеченных явлений агрегации и укрупнения частиц активного компонента.

В научной литературе отсутствуют какие-либо данные по регенерации катализаторов, приготовленных с использованием сверхкритического флюидного CO_2 -импрегнационного процесса. Целью настоящего исследования был синтез палладиевого катализатора пропиткой носителя в среде сверхкритического (СК) CO_2 , проведение ускоренной дезактивации образцов и их регенерации традиционным методом [25] и путем сверхкритической флюидной CO_2 -экстракции с последующей оценкой сравнительной эффективности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы, аппаратура и методы исследования

В работе использованы следующие реагенты:

- углекислота с содержанием CO_2 не менее 99,5 %;
- ацетон марки «ч.д.а.» с содержанием основного вещества не менее 99,75 %.

Образцы палладиевого катализатора на основе оксида алюминия марки А-64 [26] с содержанием палладия 0,1 % масс. получали пропиткой носителя гексафторацетилацетонатом палладия с использованием статического режима сверхкритического флюидного CO_2 -импрегнационного процесса.

Известно, что бутadiен-1,3, образующийся в процессе гидрирования ацетилен в этан-этиленовой смеси, является предшественником «зеленого масла» [27, 28]. Поэтому ускоренную дезактивацию приготовленных образцов катализатора проводили реакцией гидрирования бутadiена-1,3 до бутенов и бутанов при недостатке водорода (мольное соотношение бутadiен : водород 2 : 1). Условия дезактивации: температура 250 °С, время 18 ч.

Принципиальная схема сверхкритической флюидной CO_2 -экстракционной установки проточного типа, предназначенной для регенерации дезактивированных образцов палладиевого катализатора, представлена на рис. 1.

Диоксид углерода из баллона 1 подавали в систему с помощью жидкостного насоса высокого давления 3. Одновременно с помощью жидкостного насоса 7 в систему вводили модификатор (полярный соразтворитель) основного экстрагента. Экстракционный процесс реализовывался в экстракторе высокого давления 8, где был расположен образец дезактивированного катализатора. СК флюид представлял собой смесь CO_2 и модификатора (ацетона).

**Регенерация палладиевого катализатора
гидрирования ацетилена в среде модифицированного сверхкритического CO_2**

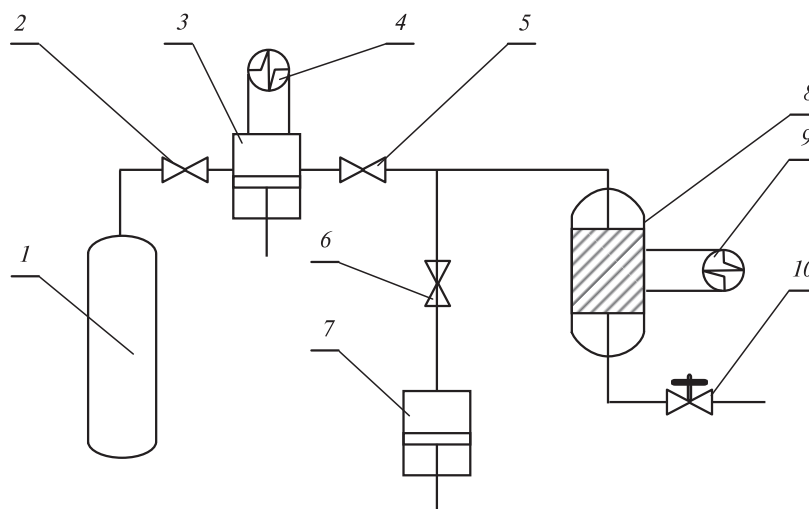


Рис. 1. Принципиальная схема сверхкритической флюидной CO_2 -экстракционной установки:

1 — баллон с CO_2 ; 2, 5, 6 — вентили; 3 — насос подачи CO_2 ; 4 — холодильник; 7 — насос для подачи полярного соразвителя; 8 — экстрактор высокого давления; 9 — теплообменник; 10 — регулятор давления «до себя»

Традиционный процесс окислительной регенерации проводили путем двухчасовой циркуляции воздуха через экстрактор при $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Многократную промывку дезактивированного образца катализатора ацетоном осуществляли в экстракторе Сокслета в течение 18 ч с продолжительностью цикла 4,5 мин при температуре кипения ацетона $56,1\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении.

Проверку активности регенерированных образцов палладиевого катализатора проводили на лабораторной проточной установке для процесса гидрирования ацетилена в составе этан-этиленовой смеси, описанной в работе [26]. Объем загрузки катализатора составлял $0,25\text{ см}^3$, объемная скорость 7200 ч^{-1} . Конверсию ацетилена определяли в интервале температур $40\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ с шагом $10\text{ }^\circ\text{C}$. Процессу гидрирования предшествовало двухчасовое восстановление регенерированного образца в токе водорода при $250\text{ }^\circ\text{C}$.

Количественный анализ сырья и продуктов реакции проводили на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 (ДИП) с использованием метода внутренней нормализации с поправочными коэффициентами. Термопрограммирование осуществляли в диапазоне $50\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Использована капиллярная колонка ValcoPlot VP-Alumina-KCl длиной 50 м и внутренним диаметром 0,53 мм.

Термопрограммируемое окисление (ТПО) и импульсное кислородно-водородное титрование образцов проводили на приборе Quantachrome ChemBET Pulsar TPR/TPD. Предварительно образцы палладиевого катализатора дегазировали в токе Ar при $250\text{ }^\circ\text{C}$ (1 ч) и восстанавливали в токе водорода при $250\text{ }^\circ\text{C}$ (1 ч). ТПО проводили в токе смеси $5\% O_2 + 95\% He$ при режиме подъема температуры $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ для навески катализатора 0,05 г. Перед импульсным титрованием образцы дегазировали в токе Ar ($250\text{ }^\circ\text{C}$; 1 ч), восстанавливали в токе водорода ($250\text{ }^\circ\text{C}$; 1 ч), опять дегазировали в Ar ($250\text{ }^\circ\text{C}$; 1 ч), окисляли в токе O_2 ($100\text{ }^\circ\text{C}$; 1 ч) и дегазировали в Ar ($100\text{ }^\circ\text{C}$; 1 ч).

Удельную поверхность исходного Al_2O_3 определяли методом термодесорбции азота на установке NOVA 2200e фирмы «Quantachrom» (США). Расчет удельной поверхности Al_2O_3 проводили по методу Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Деактивирующие катализатор соединения, как правило, содержат полярные и неполярные группы, что делает необходимым модификацию экстрагента полярной добавкой той или иной химической природы. К ним относятся этанол, метанол, хлороформ, ацетон, диметилсульфоксид и др. По результатам ряда исследований [13, 19, 22—24], применительно к задаче регенерации дезактивированных катализаторов с использованием СК- CO_2 экстракционного процесса ацетон предпочтителен в сравнении с этанолом, метанолом и хлороформом, но уступает диметилсульфоксиду. Однако, поскольку серусодержащие соединения являются каталитическими ядами для палладиевых катализаторов [29, 30], был выбран ацетон.

Для определения оптимального содержания соразтворителя в модифицированном экстрагенте проведено исследование эффективности процесса СК- CO_2 экстракционной регенерации в зависимости от концентрации ацетона (рис. 2). При этом с учетом опыта предыдущих исследований в качестве параметров для регенерационного процесса приняты: $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 250\text{ бар}$.

Характер представленной зависимости свидетельствует об оптимальной концентрации ацетона в СК- CO_2 , равной 6 % масс. Исходя из литературных данных [31—34], наличие максимума, по-видимому, связано с падением плотности СК флюида с увеличением содержания в нем ацетона при данных параметрах, что негативно влияет на эффективность регенерации. Высказывается также мнение о том, что с ростом содержания соразтворителя может образоваться двухфазная система «сверхкритический флюид — жидкость». В работах [32—34], посвященных экстракции с использованием СК- CO_2 с добавлением соразтворителя, наблюдалась аналогичная закономерность, когда выход целевого продукта проходил через максимум в зависимости от концентрации модификатора СК- CO_2 .

На рис. 3 приведено изменение массы дезактивированного образца палладиевого катализатора в процессе СК- CO_2 экстракционной регенерации.

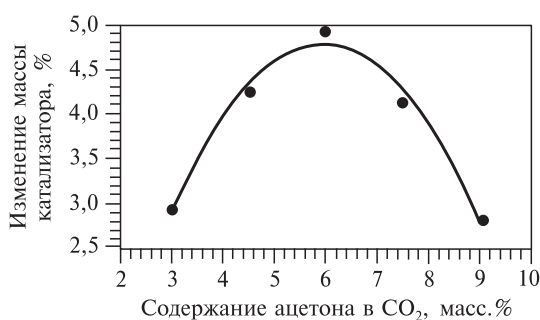


Рис. 2. Зависимость изменения массы дезактивированного катализатора в процессе регенерации СК флюидом от содержания ацетона в СК- CO_2 при $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 250\text{ бар}$

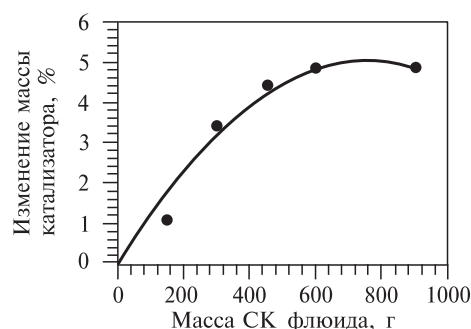


Рис. 3. Зависимость изменения массы дезактивированного образца палладиевого катализатора от расхода СК флюида: $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 250\text{ бар}$; ацетон — 6 % масс.; массовый расход диоксида углерода — 1 г/мин

**Регенерация палладиевого катализатора
гидрирования ацетилена в среде модифицированного сверхкритического CO_2**

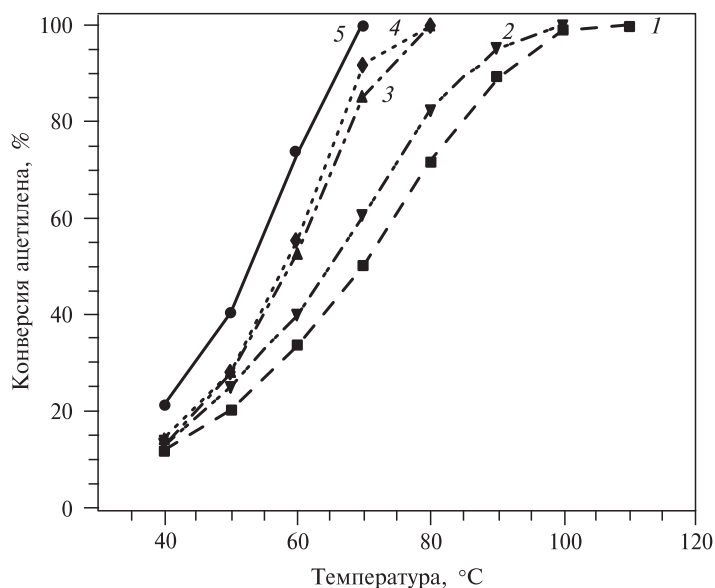


Рис. 4. Конверсия ацетилена в составе этан-этиленовой фракции на различных образцах палладиевого катализатора:

1 (■) — дезактивированный катализатор; 2 (▼) — дезактивированный катализатор, промытый ацетоном; 3 (▲) — дезактивированный катализатор, регенерированный СК флюидом; 4 (◆) — дезактивированный катализатор, регенерированный воздухом; 5 (●) — свежий катализатор

На рис. 4 приведены значения конверсии ацетилена в составе этан-этиленовой фракции для различных образцов палладиевого катализатора.

Как и следовало ожидать, наиболее активным является свежий катализатор. При 70 °C конверсия составляет 100 %. Активность катализатора, регенерированного с использованием сверхкритического флюидного CO_2 -экстракционного процесса, сопоставима с активностью катализатора, подвергнутого окислительной регенерации кислородом воздуха. При этом промывка катализатора ацетоном в экстракторе Сокслета при температуре его кипения восстанавливает активность дезактивированного катализатора лишь незначительно.

В таблице 1 представлены результаты оценки удельной поверхности образцов палладиевого катализатора.

Окислительная регенерация кислородом воздуха практически полностью восстанавливает удельную поверхность дезактивированного катализатора, в то время

Таблица 1

Удельная поверхность образцов палладиевого катализатора

Образец	Удельная поверхность, m^2/g
Свежий	190
Дезактивированный	136
Дезактивированный/регенерированный воздухом	184
Дезактивированный/регенерированный СК флюидом	164
Дезактивированный/промытый ацетоном	160

как значения удельной поверхности образцов, регенерированного в сверхкритической флюидной среде и промытого ацетоном, близки друг к другу и лежат в пределах между значениями удельной поверхности свежего и дезактивированного образцов. Однако при этом необходимо иметь в виду, что если диоксид углерода способствует удалению дезактивирующих соединений во всем объеме образца катализатора, то ацетон в рамках процесса жидкостной экстракции регенерирует лишь корочковый слой. По всей видимости, именно этот фактор объясняет несколько иную картину, имеющую место на рис. 4 применительно к сопоставляемым подходам к регенерации.

Результаты применения метода термопрограммируемого окисления к образцам палладиевого катализатора представлены на рис. 5.

Наибольшее поглощение кислорода наблюдается на дезактивированном образце палладиевого катализатора, в то время как образец, регенерированный СК флюидом, поглощает наименьшее количество O_2 . Для свежего и для регенерированного воздухом катализаторов поглощение кислорода из смеси практически отсутствует. Можно сделать вывод, что регенерация в сверхкритической флюидной среде удаляет значительное количество углеводородных отложений из дезактивированного образца палладиевого катализатора, что положительно сказывается на его активности. Меньшая активность в сопоставлении со свежим образцом связана с неполным удалением дезактивирующих соединений. Это может быть вызвано не вполне оптимальными условиями процесса регенерации (режимные параметры его проведения, природа соразтворителя и, возможно, основного экстрагента). Промывка дезактивированного катализатора ацетоном в экстракторе Сокслета при атмосферном давлении удаляет меньшее количество дезактивирующих отложений по сравнению с регенерацией СК флюидом, чем и объясняется небольшое отличие активности данного образца от активности дезактивированного катализатора.

В таблице 2 приведены результаты кислородно-водородного титрования образцов палладиевого катализатора.

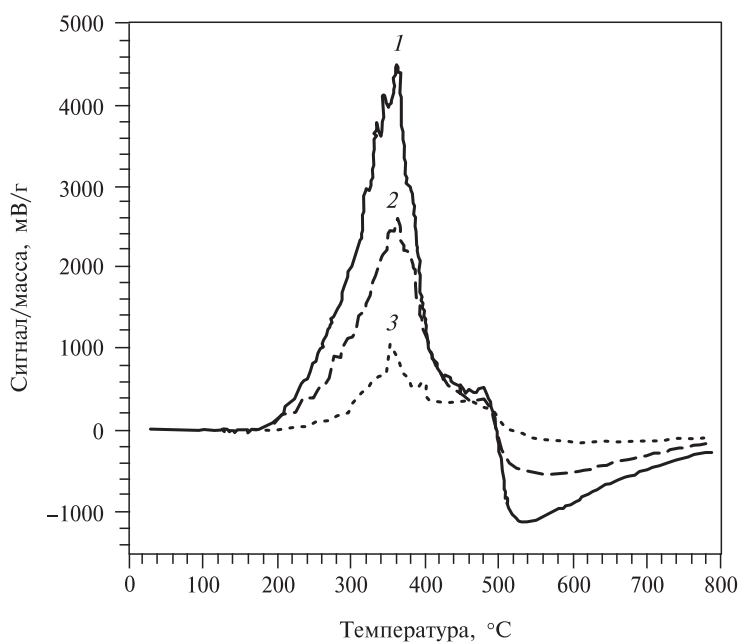


Рис. 5. Кривые ТПО различных образцов палладиевого катализатора:

1 — дезактивированный катализатор; 2 — дезактивированный катализатор, промытый ацетоном; 3 — дезактивированный катализатор, регенерированный СК флюидом

Таблица 2

Образец	H/Pd	S _{уд} , м ² /г(Pd)	D, %	D _{ср} , нм
Свежий	0,374	111	24,9	3,75
Деактивир./регенерированный воздухом	0,186	55,4	12,4	7,51
Деактивир./регенерированный СК флюидом	0,368	109,4	24,6	3,80

Можно сделать вывод, что процесс СК-CO₂ экстракционной регенерации не влияет на дисперсность катализатора, так как укрупнение частиц палладия не наблюдается. Это объясняется, в том числе, и низкой температурой осуществления процесса. При проведении высокотемпературной окислительной регенерации кислородом воздуха наблюдается увеличение среднего размера частиц и снижается удельная поверхность металла, что негативно сказывается на каталитических свойствах соответствующего образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сверхкритическая флюидная CO₂-экстракционная регенерация может быть использована в качестве энергосберегающей альтернативы традиционной окислительной регенерации, особенно в случае тех катализаторов, свойства которых существенно зависят от размеров частиц активного компонента. Учитывая возможность изменения растворяющей способности сверхкритической флюидной среды посредством оптимизации режимных параметров осуществления процесса, а также подбора природы соразтворителя, можно добиться увеличения степени регенерации дезактивированного катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания (ПНИЛ 02.14), а также Соглашения № 14.574.21.0085 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414X0085).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Navalikhina M.D., Krylov O.V. Russ. Chem. Rev. 1998. Vol. 67. No. 7. P. 587.
2. Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 248.
3. Asplund S. J. Catal. 1996. Vol. 158. No. 1. P. 267.
4. Sárkány A. React. Kinet. Catal. Lett. 2001. Vol. 74. No. 2. P. 299.
5. Rahimpour M.R., Dehghani O., Gholipour M.R., Shokrollahi Yancheshmeh M.S., Seifzadeh Haghghi S., Shariati A. Chem. Eng. J. 2012. Vol. 198–199. P. 491.
6. Pachulski A., Schödel R., Claus P. Appl. Catal. Gen. 2011. Vol. 400. No. 1–2. P. 14.
7. Lin T.-B., Chou T.-C. Ind. Eng. Chem. Res. 1995. Vol. 34. No. 1. P. 128.
8. Almanza L.O., Martinez O.I. Catalyst Deactivation 2001/Ed. by J.J. Spivey, G.W. Roberts, B.H. Davis. Vol. 139. Elsevier, 2001. P. 311.
9. Liu R.-J., Crozier P.A., Smith C.M., Hucul D.A., Blackson J., Salaita G. Appl. Catal. Gen. 2005. Vol. 282. No. 1–2. P. 111.
10. Tyurina L.A., Nikolaev S.A., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Smirnov V.V., Zhanaveskin K.L. Catal. Ind. 2009. Vol. 1. No. 3. P. 179.
11. Dhepe P.L., Fukuoka A., Ichikawa M. Catal. Lett. 2002. Vol. 81. No. 1–2. P. 69.
12. Kim J., Roberts G.W., Kiserow D.J. Chem. Mater. 2006. Vol. 18. No. 20. P. 4710.

13. *Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Харлампи Х.Э., Федоров Г.И., Сагдеев А.А., Яруллин Р.С., Якушев И.А.* СКФ-ТП. 2009. Т. 4. № 2. С. 34.
14. *Garrido G.I., Patcas F.C., Upper G., Türk M., Yilmaz S., Kraushaar-Czarnetzki B.* Appl. Catal. Gen. 2008. Vol. 338. No. 1–2. P. 58.
15. *Royuela S., Morere J., Pando C., Renuncio J.A.R.* Proceedings of the X Conference on Supercritical Fluids and Their Applications. Naples, Italy. 2013. P. 307.
16. *Zakharov A.A., Jaddoa A.A., Bilalov T.R., Gumerov F.M.* Int. J. of Anal. Mass Spectrom. Chromatogr. 2014. Vol. 2. No. 4. P. 113.
17. *Vradman L., Herskowitz M., Korin E., Wisniak J.* Ind. Eng. Chem. Res. 2001. Vol. 40. No. 7. P. 1589.
18. *Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б.* СКФ-ТП. 2006. Т. 1. № 2. С. 5.
19. *Галлямов Р.Ф., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р.* СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 1. С. 40.
20. *Шурияжданов Р.Р.* СКФ-ТП. 2011. Т. 6. № 1. С. 19.
21. *Gaydamaka S.N., Timofeev V.V., Lemenovskii D.A., Kardashev S.V., Parenago O.O., Bagratashvili V.N., Sergienko S.A., Brusova G.P., Lunin V.V.* Catal. Ind. 2013. Vol. 5. No. 3. P. 216.
22. *Галимова А.Т., Сагдеев А.А., Кузьмин В.З., Гумеров Ф.М.* СКФ-ТП. 2014. Т. 9. № 4. С. 32.
23. *Gumerov F.M., Sagdeev A.A., Gallyatov R.F., Galimova A.T., Sagdeev K.A.* Int. J. of Anal. Mass Spectrom. Chromatogr. 2014. Vol. 2. No. 1. P. 1.
24. *Гумеров Ф.М., Сагдеев А.А., Билалов Т.Р., Jaddoa A.A., Харлампи Х.Э., Бурганов Б.Т. и др.* Катализаторы: регенерация с использованием сверхкритического флюидного CO₂-экстракционного процесса. Казань: Бриг, 2015.
25. *Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутенов Б.И.* Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия, 1987.
26. *Бурганов Б.Т., Каралин Э.А., Васильев В.А., Харлампи Х.Э.* Вестник Казанского технол. ун-та. 2014. Т. 17. № 23. С. 53.
27. *Ahn I.Y., Lee J.H., Kum S.S., Moon S.H.* Catal. Today. 2007. Vol. 123. No. 1–4. P. 151.
28. *Ahn I.Y., Lee J.H., Kim S.K., Moon S.H.* Appl. Catal. Gen. 2009. Vol. 360. No. 1. P. 38.
29. *Bartholomew C.H., Agrawal P.K., Katzer J.R.* Advances in Catalysis. 1982. Vol. 31. P. 135.
30. *Maxted E.B.* Advances in Catalysis. New York: Academic Press, 1951. Vol. 3. P. 129.
31. *Machmudah S., Shotipruk A., Goto M., Sasaki M., Hirose T.* Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. No. 10. P. 3652.
32. *Asep E.K., Jinap S., Jahurul M.H.A., Zaidul I.S.M., Singh H.* Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 2013. Vol. 20. P. 152.
33. *Sağın U., Yıldız N., Çalimli A.* Sep. Sci. Technol. 2004. Vol. 39. No. 11. P. 2677.
34. *Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Филонова О.В., Ветрова Е.В., Максименко Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И.* СКФ-ТП. 2013. Т. 8. № 1. С. 69.

THE REGENERATION OF PALLADIUM CATALYST OF ACETYLENE HYDROGENATION IN MODIFIED SUPERCRITICAL CO₂

B.T. Burganov, Kh.E. Kharlampidi, F.M. Gumerov, V.F. Khairutdinov

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education “Kazan National Research Technological University”, Kazan, Russia

The results of the regeneration of a deactivated palladium catalyst of acetylene hydrogenation using the supercritical fluid extraction process at $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 250\text{ bar}$ are shown. The activity of the catalyst regenerated in supercritical carbon dioxide modified with acetone comparable with activity of the catalyst regenerated by the conventional method.

Key words: acetylene hydrogenation, palladium catalyst regeneration, supercritical CO₂, modifier.