

УДК 541.13

**ОБРАБОТКА ЗАКОКСОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА Pt-Re/ γ -Al₂O₃,
ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫМ ОЗОНОМ,
РАСТВОРЕННЫМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ
УГЛЕРОДА**

¹С. Н. Гайдамака*, ²В. В. Тимофеев, ²Ю. В. Гурьев,
²Д. А. Леменовский, ²Г. П. Брусова, ¹О. О. Паренаго,
³В. Н. Баграташвили, ²В. В. Лунин

¹Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии РАН,
Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

³Учреждение Российской академии наук Институт проблем лазерных и информационных
технологий РАН, Троицк, Московская область

*S.Gaidamaka@gmail.com

Поступила в редакцию 26.01.2010 г.

Исследована возможность низкотемпературной (50 ÷ 150 °С) регенерации закоксованных биметаллических катализаторов риформинга Pt-Re/ γ -Al₂O₃ высококонцентрированным раствором озона в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО₂). С использованием методов спектроскопии комбинационного рассеяния, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что твердые органические отложения (кокс), являющиеся побочными продуктами риформинга, путем обработки смесью O₃/СК-СО₂ могут быть частично удалены с мезопористой поверхности катализатора без потери активных компонентов (Pt, Re). Показано, что обработка катализатора Pt-Re/ γ -Al₂O₃ раствором озона в СК-СО₂ приводит к изменению параметров (конверсия, селективность) процесса каталитического риформинга *n*-гептана.

К л ю ч е в ы е с л о в а: катализаторы риформинга углеводородов, кокс, сверхкритический диоксид углерода, озон.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема регенерации отработанных дорогостоящих промышленных катализаторов, в частности, гетерогенных биметаллических катализаторов риформинга углеводородов, весьма актуальна. Для гетерогенных мезопористых катализаторов риформинга Pt-Re/ γ -Al₂O₃ основной причиной дезактивации является образование на поверхности катализатора продуктов уплотнения органической природы (кокса) [1, 2]. «Коксом» в каталитической реакции риформинга углеводородов являются в основном различные поликонденсированные ароматические соединения с большой молекулярной массой, низким соотношением Н/С и высокой температурой их окисления (500 ÷ 600 °С), образующиеся в качестве побочных продуктов при продолжительном протекании целевой реакции [3]. В зависимости от природы катализатора, типа сырья, условий реакции существует несколько путей регенерации закоксованных гетерогенных катализаторов [4]. Так, традиционная регенерация

катализаторов риформинга (Pt-Re/ γ -Al₂O₃) представляет собой процесс высокотемпературного окисления кокса молекулярным кислородом при температуре ~ 500 °С в потоке сухого воздуха. Однако высокотемпературная обработка не только удаляет кокс, но способна вызвать сегрегацию активных компонентов (Pt, Re) [5—7] и ускоренную дезактивацию катализатора при дальнейшем его использовании в процессе риформинга [6, 8].

Перспективным методом восстановления активности является обработка дезактивированных катализаторов сверхкритическими флюидами (СКФ), в первую очередь, сверхкритическим диоксидом углерода (СК-СО₂) [9—11]. Процесс регенерации катализатора в этом случае состоит в удалении продуктов уплотнения с поверхности катализатора путем растворения углеродсодержащих отложений и их механического вымывания потоком СК флюида. При этом трудно ожидать, что все продукты уплотнения, особенно их высокомолекулярные компоненты, будут растворяться в СК-СО₂ и удаляться из пор катализатора.

Другой метод регенерации закоксованных катализаторов, развиваемый в работах [6, 7, 12—15], основан на применении озона — одного из наиболее реакционно-способных и экологически безопасных окислителей [16]. Так, в работе [6] показано, что пропускание через закоксованный катализатор Pt-Re/ γ -Al₂O₃ озono-воздушной смеси, содержащей 1 % озона, дает возможность значительно снизить температуру обработки катализатора по сравнению с высокотемпературным выжиганием кокса в присутствии кислорода. Согласно [6, 7] такая низкотемпературная регенерация катализаторов при обработке O₃ обеспечивает сохранение исходной структуры металлической фазы катализатора. Хорошо известно, что озон, активно взаимодействуя с органическими соединениями, может приводить их к окислению и деструкции. Окисление полиароматических соединений ведет к образованию органических кислот; так, при окислении фенантрена и нафталина образуются соответственно дифеновая и фталевые кислоты [17].

В представленной работе исследуется процесс низкотемпературной обработки закоксованных биметаллических гетерогенных катализаторов риформинга Pt-Re/ γ -Al₂O₃ с помощью высококонцентрированного раствора озона в СК-СО₂. Потенциальные возможности такой методики состоят в следующем. Прежде всего, в СК-СО₂ возможно получение высокого (до 0,1 МПа) парциального давления озона без риска его спонтанного взрывного разложения. Это обеспечивается высокой теплоемкостью сверхкритического флюида и низкой скоростью термического разложения O₃ в СК-СО₂ [18]. Кроме того, в результате частичного растворения в СК-СО₂ коксовых отложений растворенный озон способен легче проникать во внутреннюю пористую структуру катализатора и более равномерно воздействовать на его компоненты во всем объеме зерна. И, наконец, СК-СО₂ как эффективный растворитель [19, 20] может удалять из катализатора продукты озонирования органической массы коксовых отложений.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Образцы катализаторов

В наших экспериментах использовались два образца биметаллических катализаторов Pt-Re/ γ -Al₂O₃ одинакового состава (содержание Pt и Re 0,25 и 0,40 % мас.

Таблица 1

Характеристики катализаторов

Тип катализатора Pt-Re/ γ -Al ₂ O ₃	S исходного катализатора, м ² /г	S закоксованного катализатора, м ² /г	Средний диаметр пор исходного катализатора, нм	S катализатора после обработки O ₃ /СК-CO ₂ , м ² /г
А	257	180	7,5	245
Б	188	132	8,4	159

соответственно), сформованных в виде экструдатов диаметром 2 мм. Образец А (длина экструдатов 4 мм) был закоксован в процессе риформинга углеводородов в промышленном реакторе; образец Б (длина экструдатов 5 мм) был закоксован в процессе риформинга *n*-гептана в лабораторном реакторе. Текстуальные характеристики используемых в наших экспериментах катализаторов приведены в таблице 1.

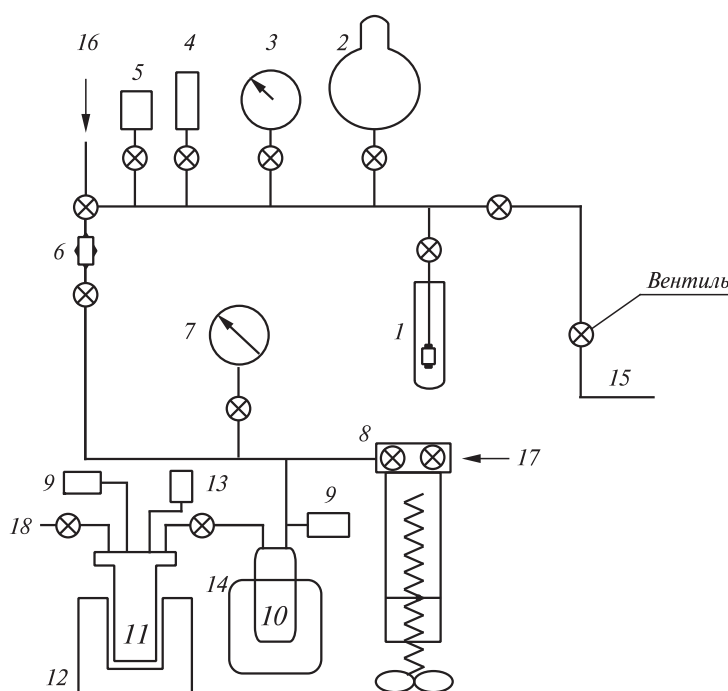


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки:

1 — резервуар для хранения жидкого озона при 77 К; 2 — емкость для хранения газов; 3 — образцовый стрелочный вакуумметр; 4 — вакуумметр термопарный; 5 — вакуумметр деформационный газоразрядный ВДГ-1; 6 — переход: стекло — ковар — металл; 7 — манометр высокого давления; 8 — шприцевой пресс; 9 — цифровой датчик высокого давления; 10 — смеситель O₃ и CO₂; 11 — реактор; 12 — термостатируемый блок нагревателя; 13 — датчик термопары; 14 — сосуд Дюара для вымораживания в смеситель жидкого озона при 77 К из резервуара 1; 15 — соединение с вакуумным насосом; 16 — соединение с установкой синтеза высококонцентрированного озона; 17 — соединение с баллоном с CO₂; 18 — вентиль сброса избыточного давления из установки

1.2. Методика обработки катализаторов озоном в СК-СО₂ и в смеси с газообразным СО₂

В экспериментах осуществлялась обработка закоксованных катализаторов озоном в СК-СО₂ в реакторе в статических условиях. На рис. 1 представлена блок-схема экспериментальной установки.

Синтез высококонцентрированного озона из чистого кислорода осуществляли в «тихом» разряде по методике М. Григгса [21] в статических условиях при температуре 77 К.

Непосредственно перед экспериментом навеску исследуемого образца катализатора (1 г) помещали в реактор объемом 65 см³. Реактор вакуумировался до остаточного давления 1,33 Па. Далее жидкий озон, находящийся при температуре 77 К в резервуаре для хранения, испарялся и конденсировался в смесителе, имеющем объем 15 см³, при той же температуре. После этого смеситель и находящийся в нем жидкий озон медленно нагревали до комнатной температуры, при этом озон переводился в газообразное состояние. Затем в смеситель добавляли СО₂ марки ОСЧ (99,99 %) до давления 1 МПа. Полученную смесь О₃ и СО₂ напускали в реактор, снабженный магнитной мешалкой. Давление смеси доводилось до 6 МПа за счет добавления газообразного СО₂ из баллона шприцевым прессом. Последующим нагреванием реактора и дополнительной компрессией смесь озона и диоксида углерода доводили до сверхкритического состояния. При этом температура в реакторе поддерживалась неизменной в течение всего эксперимента, а давление СК-СО₂ составляло от 15 до 18 МПа. Образец катализатора выдерживали в реакторе при этих условиях в течение 20—120 минут. Затем давление СО₂ в реакторе снижали до атмосферного, и проводилось вакуумирование образца в течение 1 часа. Таким способом проводили однократную обработку озоном катализатора. Образец А обрабатывали озоном в смеси с СО₂ 3 раза, а образец Б — 9 раз. После завершения процесса обработки образцов катализатора смесью О₃/СК-СО₂ их извлекали из реактора и проводили исследования катализаторов физико-химическими методами.

Методика обработки катализатора смесью озона с газообразным СО₂ совпадает с методикой обработки смесью О₃/СК-СО₂ за исключением того, что диоксид углерода в этом случае не доводился до сверхкритического состояния. Давление газообразного СО₂ составляло 6 МПа, а температура смеси поддерживалась постоянно равной 50 °С.

1.3. Проведение каталитических экспериментов

Образец Б испытывался в модельной каталитической реакции риформинга *n*-гептана. Процесс осуществлялся в реакторе проточного типа при атмосферном давлении и температуре 400 °С. Мольное соотношение *n*-гептана и водорода в подаваемой газовой смеси составляло 1 : 9 при объемной скорости 100 мл/мин. Масса катализатора в реакторе составляла 0,7 г. Непосредственно перед опытом загруженный в реактор катализатор активировали в потоке водорода при температуре 500 °С в течение 2 часов.

Отбор проб для последующего анализа продуктов риформинга проводился 1 раз в час в течение 12 часов; при этом происходило заметное снижение конверсии и изменение состава продуктов реакции.

Идентификацию продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографе HP-5890 с кварцевой капиллярной колонкой с нанесен-

ной фазой SE-30 (50 м) и квадрупольным масс-анализатором (газ-носитель — гелий).

Количественный анализ продуктов реакции проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором в аналогичных условиях (капиллярная колонка с фазой SE-30, газ-носитель — гелий). Обработку хроматограмм проводили с помощью программно-аппаратного комплекса «Хроматэк Аналитик».

В смеси идентифицированы исходный *n*-гептан и его изомеры. Среди ароматических продуктов преобладают бензол и толуол, в заметно меньших концентрациях присутствуют этилбензол и изомеры ксилола. Другие ароматические соединения присутствуют в следовых количествах.

Анализ продуктов крекинга (углеводородов $C_1—C_6$) проводили на хроматографе Chrom 5 с детектором по теплопроводности и кварцевой капиллярной колонкой PLOT- Al_2O_3/KCl (длина 50 м, диаметр 0,5 мм, температура термостата колонок 70 °С, газ-носитель — водород). Обработку хроматограмм осуществляли с помощью компьютерной программы «Экохром». В этой фракции преобладают метан, этан, пропан, изобутан, *n*-бутан, *n*-пентан.

1.4. Исследования катализаторов физико-химическими методами

Степень закоксованности катализатора в лабораторном эксперименте определяли методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и масс-спектрометрии (МС). Для проведения ТГ, ДСК и масс-спектрального анализов по H_2O и CO_2 в режиме термопрограммированного окисления (ТПО) на термоанализаторе Netzsch 449С, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром, использовали 20 мг образца катализатора, помещенного в поток смеси 20 % кислорода и 80 % аргона при атмосферном давлении. Экспериментальные данные ТПО образцов были получены при линейном росте температуры со скоростью 10 °С/мин от комнатной до 800 °С и при постоянной объемной скорости газового потока, равной 100 мл/мин. Определяли изменение массы образца, а также тепловые потоки, которые фиксировали калориметрическим датчиком. Спектры КР образцов регистрировали на Фурье-спектрометре EQUINOX 55/S с приставкой КР марки FRA-106. Присутствие Pt и Re на стенках реактора в результате обработки катализаторов озоном в СК- CO_2 определяли при помощи рентгеноспектрального анализатора Hewlett Packard «Pioneer». Чувствительность анализатора по Pt и Re составляла $5 \cdot 10^{-5}$ % мас. ИК спектры поглощения катализаторов, обработанных озоном в СК- CO_2 , получали на ИК Фурье-спектрометре Thermo Nicolet IR-200; образцы катализаторов готовились в виде таблеток из смеси порошков катализатора и бромистого калия.

Величину удельной поверхности катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb 1.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Обработка закоксованных катализаторов Pt-Re/ γ - Al_2O_3 чистым СК- CO_2

На начальном этапе работы была предпринята попытка удалить с поверхности отработанных катализаторов коксовые отложения экстракцией их сверхкри-



Рис. 2. Фотографии образцов Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализатора (А):
1 - исходный; 2 - обработанный в O₃/СК-CO₂ при 50° С; 3 - закоксованный

тическим CO₂. При этом последовательно увеличивали время обработки образцов в реакторе (2—6 часов), а также давление сверхкритического флюида CO₂ (10—20 МПа) и его температуру (50—100 °С) в системе. Результаты термогравиметрического анализа закоксованных образцов катализаторов А и Б, обработанных только в СК-CO₂, показали, что существенного уменьшения количества коксовых отложений в образцах после такой обработки не происходит, что, видимо, вызвано их низкой растворимостью в СК-CO₂. Именно поэтому для низкотемпературной очистки катализаторов от кокса мы использовали высококонцентрированный озон, растворенный в СК-CO₂.

2.2. Обработка закоксованного образца А смесью O₃/СК-CO₂

Отметим, что обработка катализаторов смесью O₃/СК-CO₂ всегда происходила в «мягком» режиме, т. е. никогда не сопровождалась неуправляемым тепловым взрывным разложением, типичным для концентрированного озона при его давлении выше $1,33 \cdot 10^3$ Па [16].

На рис. 2 (см. цветную вкладку) представлены фотографии исходного, отработанного (закоксованного) и обработанного 9 раз смесью O₃/СК-CO₂ после работы в процессе риформинга образца А в двух различных формах — в форме экструдатов и в измельченной форме. Прежде всего, следует отметить отчетливый визуальный эффект после обработки образца O₃/СК-CO₂. Цвет исходного катализатора светло-серый, тогда как цвет отработанного (закоксованного) катализатора — черный. Цвет обработанного озоном катализатора — светло-желтый. Показательно, что окраска всех измельченных образцов практически равномерна по объему и полностью идентична окраске соответствующих экструдатов. Это свидетельствует о том, что весь объем зерна катализатора равномерно обрабатывается озоном. В таблице 1 приведены данные по измерению удельной поверхности катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb 1. Видно, что значения удельной поверхности обработанных O₃/СК-CO₂ катализаторов при этом приближаются к исходным величинам.

На рис. 3 представлены полученные спектры КР семи различных образцов катализатора: закоксованного (1); образцов, отличающихся временем обработки озоном в СК-CO₂ при температуре 50 °С (2—4); регенерированного традиционным методом высокотемпературного окисления в токе воздуха (5); а также с последующим восстановлением его в водороде (6) и закоксованного исходного (7). Отметим, что высокая интенсивность сигнала в области спектра выше 2100 см⁻¹ связана с паразитной ИК термолюминесценцией образца, а не с возбуждением КР. Чем темнее катализатор, тем сильнее он нагревается под действием достаточно интенсивного лазерного излучения, используемого для возбуждения сигнала КР. Сигнал же в диапазоне 1900 ÷ 1000 см⁻¹ является сигналом КР от образцов катализатора, который соответствует колебательному спектру углеродсодержащих продуктов, составляющих массу кокса [22]. Из спектров КР, представленных на рис. 3, следует, что после обработки отработанного катализатора смесью O₃/СК-CO₂ происходит снижение содержания в нем коксовых отложений, сопоставимое с достигаемым при регенерации катализаторов традиционным методом, т. е. при прокаливании катализатора при 500 °С в потоке сухого воздуха в течение 6 часов.

Исследование закоксованного образца методом ТПО показало, что наличие твердых органических отложений характеризуется одним высокоинтенсивным

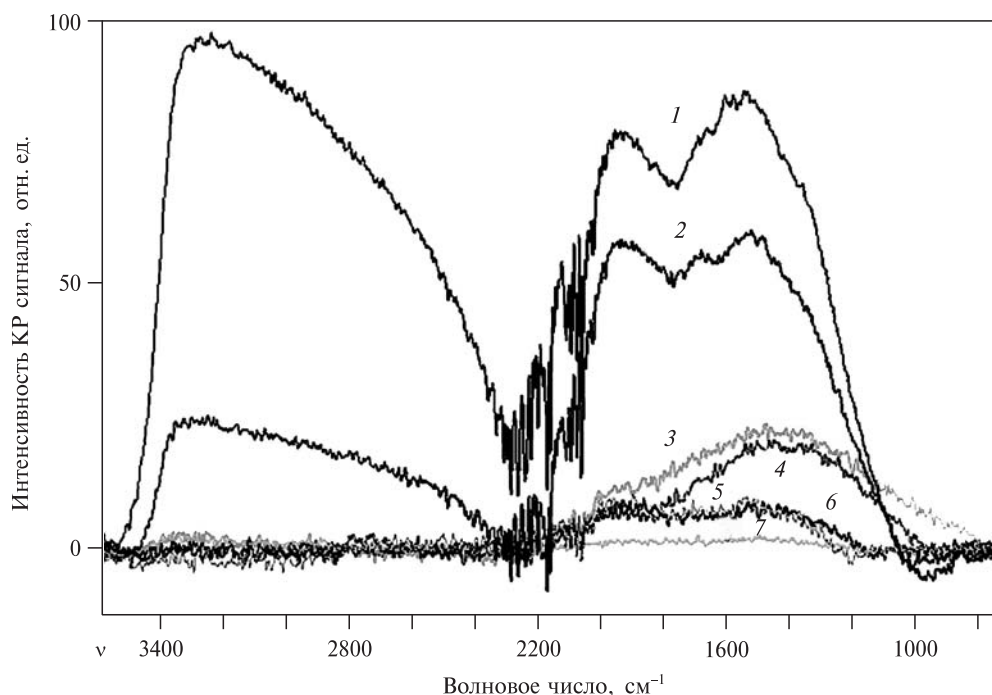


Рис. 3. КР спектр закоксованного Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализатора А и его КР спектры после разных режимов обработки:

1 — закоксованный катализатор; 2 — обработанный катализатор O₃/СК-CO₂, 50 °С, $t = 0,4$ ч; 3 — обработанный катализатор O₃/СК-CO₂, 50 °С, $t = 2,5$ ч; 4 — обработанный катализатор O₃/СК-CO₂, 50 °С, $t = 3$ ч; 5 — отжиг катализатора при 500 °С, $t = 6$ ч в токе воздуха; 6 — отжиг катализатора при 500 °С, $t = 6$ ч в токе воздуха + H₂; 7 — исходный катализатор. Количество O₃ = $3,5 \cdot 10^{-4}$ молей в реакторе

экзотермическим эффектом, который соответствует окислению кокса с максимумом при температуре 530 °С. На рис. 4 это представлено кривой 1. При этом по данным ТГ (кривая 2) общее количество накопленных отложений составляло 6,45 % мас. Иная картина наблюдалась для Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализаторов, обработанных смесью O₃/СК-CO₂. Здесь отмечают низкоинтенсивные экзотермические эффекты с максимумами при температурах около 336 и 443 °С (кривая 3 на рис. 4). Это указывает как на снижение количества кокса, так и на изменение его химического состава при окислении озоном. Общее количество накопленных продуктов уплотнения после обработки в O₃/СК-CO₂ уменьшилось и составило 5,43 % мас. (кривая 4 на рис. 4). Эти данные качественно согласуются с результатами работы [6], полученными при обработке закоксованных катализаторов газовой озono-кислородной смесью.

Видно, что количество окислителя в системе оказалось недостаточным для более высокой степени удаления продуктов уплотнения с поверхности катализатора. Поэтому для более полного удаления органических отложений с поверхности катализатора было увеличено количество O₃ в реакторе. Допустимо возможным оказалось увеличение начального количества озона примерно в 7 раз (до $2,5 \cdot 10^{-3}$ молей O₃). Длительность каждой обработки катализаторов составляла 2 часа. Результаты таких обработок представлены на рис. 5. В этом случае наблюда-

Обработка закоксованного катализатора Pt-Re/ γ -Al₂O₃ высококонцентрированным озоном, растворенным в сверхкритическом диоксиде углерода

ется только один низкоинтенсивный экзотермический эффект с максимумом выделения CO₂ при температуре 268 °С.

Для определения влияния температуры сверхкритического флюида закоксованный образец катализатора А обрабатывали O₃/СК-CO₂ при температурах 100 и 150 °С. ТПО катализаторов, обработанных при этих температурах, представлены на рис. 6 и 7, показали наличие слабовыраженных экзотермических эффектов с температурами максимумов 285 и 271 °С. По данным масс-спектрометрии значительного выделения углекислого газа при этом не регистрируется. Это означает, что углеродные отложения после обработки переведены, по-видимому, в кислородсодержащие органические соединения и содержатся на поверхности катализатора в малых количествах.

Для оценки эффективности СК-CO₂ как растворителя в процессе удаления углеродсодержащих отложений в присутствии озона мы провели эксперимент по обработке закоксованного катализатора газообразной смесью O₃/CO₂ при температуре 50 °С. На рис. 8 представлены данные ТПО закоксованного катализатора А, обработанного при этих условиях. Здесь, как и при обработке O₃/СК-CO₂ при той же температуре (см. рис. 5), наблюдается один экзотермический эффект с температурой максимума 265 °С. Но по данным ТГ и масс-спектрального анализа регистрируется большая потеря массы катализатора, обработанного в газовой смеси O₃/CO₂ (см. рис. 8). Кроме того, имеет место и более значительное выделение CO₂, чем при обработке в СК условиях. Это означает, что после

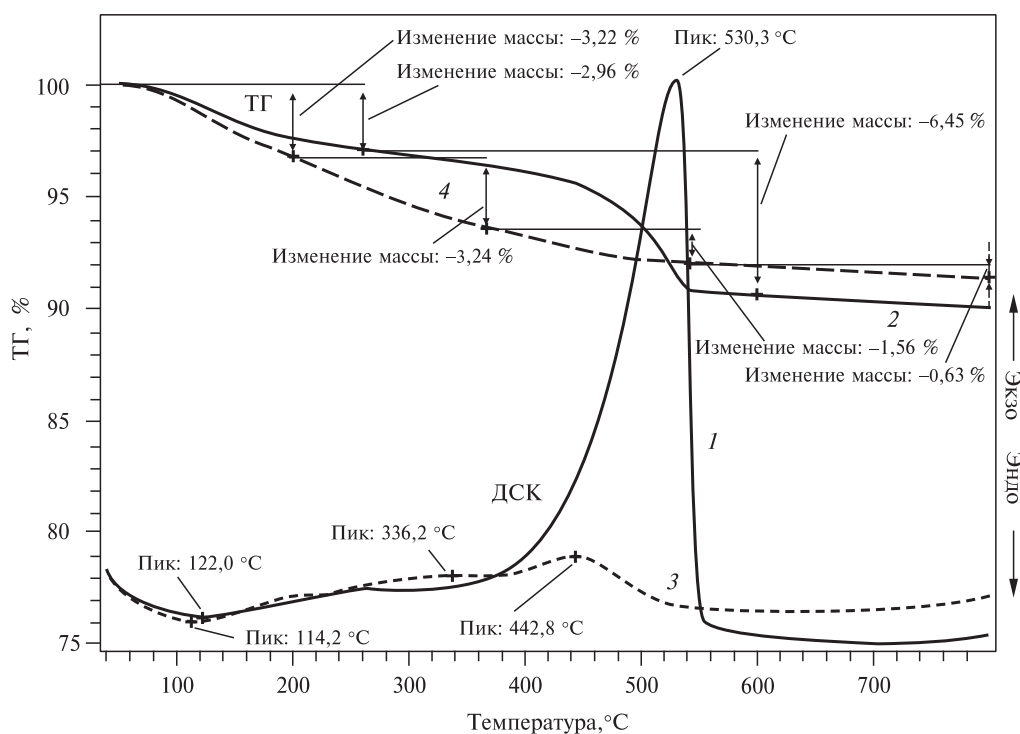


Рис. 4. Температурно-программируемое окисление (ТПО) органических отложений на закоксованном Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализаторе А по данным термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК):

1, 2 — закоксованный; 3, 4 — обработанный O₃ ($3,5 \cdot 10^{-4}$ молей)/СК-CO₂ при 50 °С

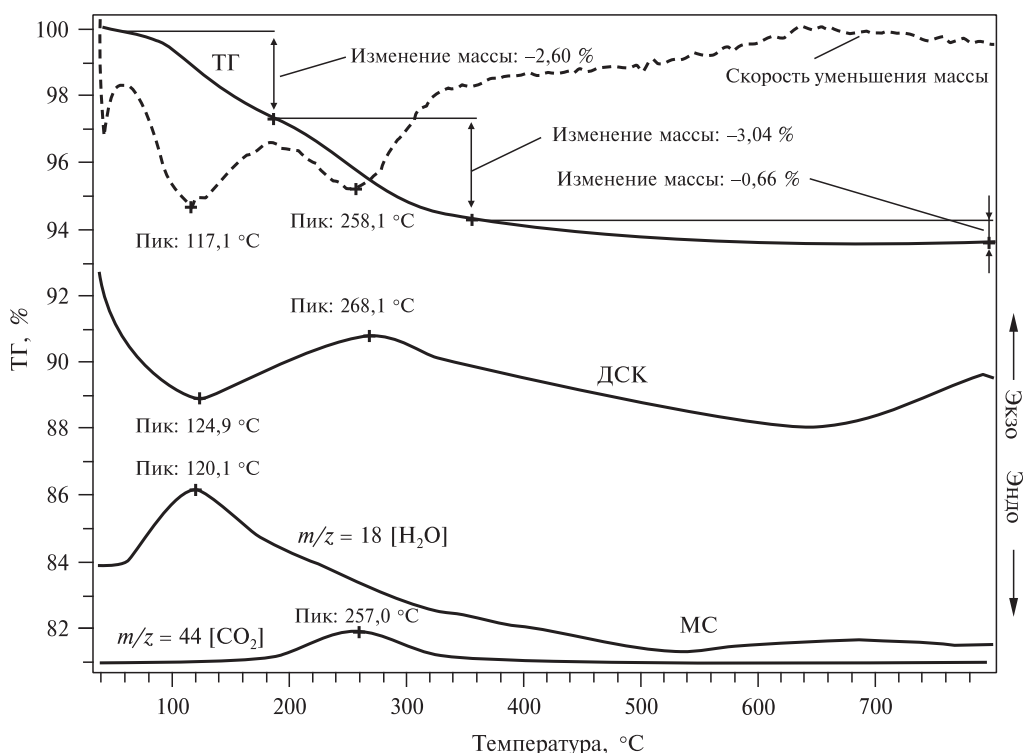


Рис. 5. ТПО органических отложений на закоксованном Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализаторе А по данным ТГ, ДСК и масс-спектрального анализа (МС), обработанном O₃ ($2,5 \cdot 10^{-3}$ молей)/СК-CO₂ при 50 °C

обработки катализатора газовой смесью O₃/CO₂ количество продуктов уплотнения, оставшихся на поверхности катализатора, выше, чем в случае его обработки O₃/СК-CO₂.

Как следует из результатов ТГ, ДСК и МС исследований образцов катализаторов А, обработанных O₃ ($2,5 \cdot 10^{-3}$ молей) в СК-CO₂ и газовой смесью O₃ ($2,5 \cdot 10^{-3}$ молей) и CO₂ (6 МПа) при температуре 50 °C, в них отчетливо наблюдаются остатки углеродсодержащей фазы. Исследование ИК-спектров поглощения образцов этих катализаторов показало наличие слабых полос поглощения в области 1650 ÷ 1700 см⁻¹. Такое поглощение характерно для карбоксильных групп ароматических карбоновых кислот. Появление таких кислот является закономерной стадией разрушения и окисления озоном конденсированных ароматических соединений [17], составляющих, как указывалось ранее, основу кокса. Сами же эти образовавшиеся кислоты более устойчивы к воздействию O₃ и претерпевают окончательную окислительную деструкцию под действием озона значительно медленнее, чем конденсированные ароматические компоненты коксовых отложений.

2.3. Обработка закоксованного образца Б смесью O₃/СК-CO₂

На рис. 9 представлены КР спектры для образцов катализатора Б: закоксованного (1), закоксованного и обработанного озоном в СК-CO₂ (2) и исходного (3) при температуре 50 °C.

Обработка закоксованного катализатора Pt-Re/ γ -Al₂O₃ высококонцентрированным озоном, растворенным в сверхкритическом диоксиде углерода

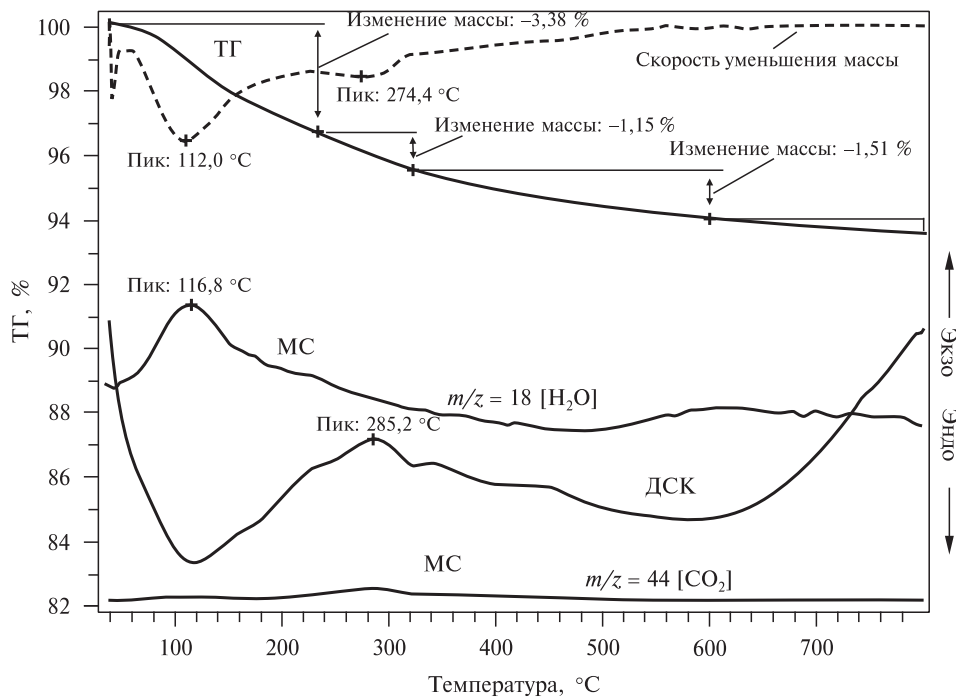


Рис. 6. ТПО органических отложений на закоксованном Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализаторе А по данным ТГ, ДСК и МС, обработанном в O₃ ($2,5 \cdot 10^{-3}$ молей)/СК-CO₂ при 100 °С

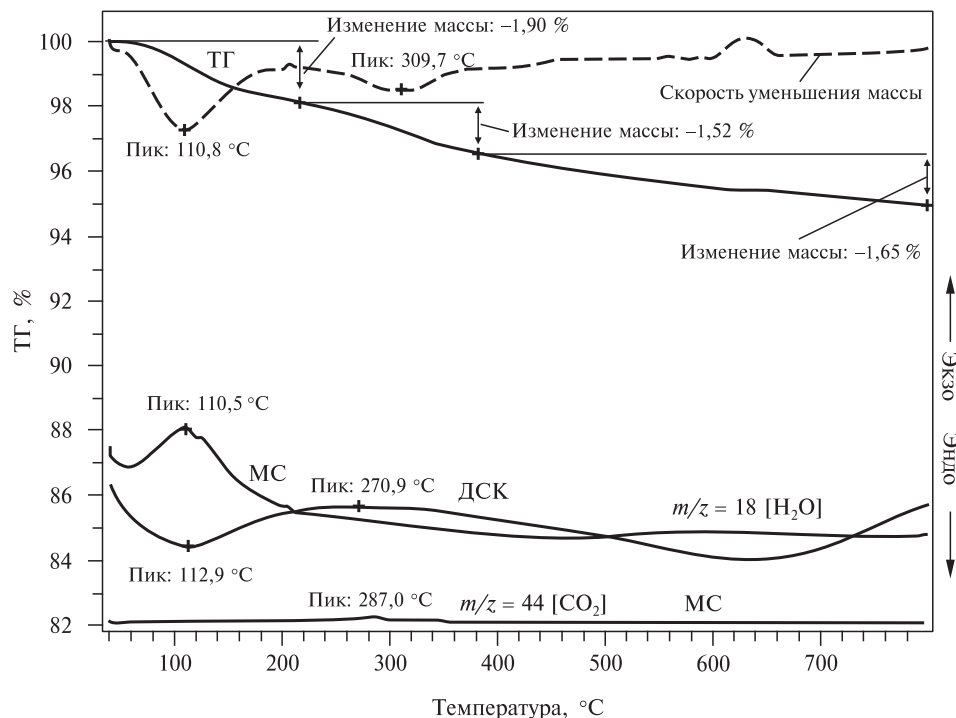


Рис. 7. ТПО органических отложений на закоксованном Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализаторе А по данным ТГ, ДСК и МС, обработанном в O₃ ($2,5 \cdot 10^{-3}$ молей)/СК-CO₂ при 150 °С

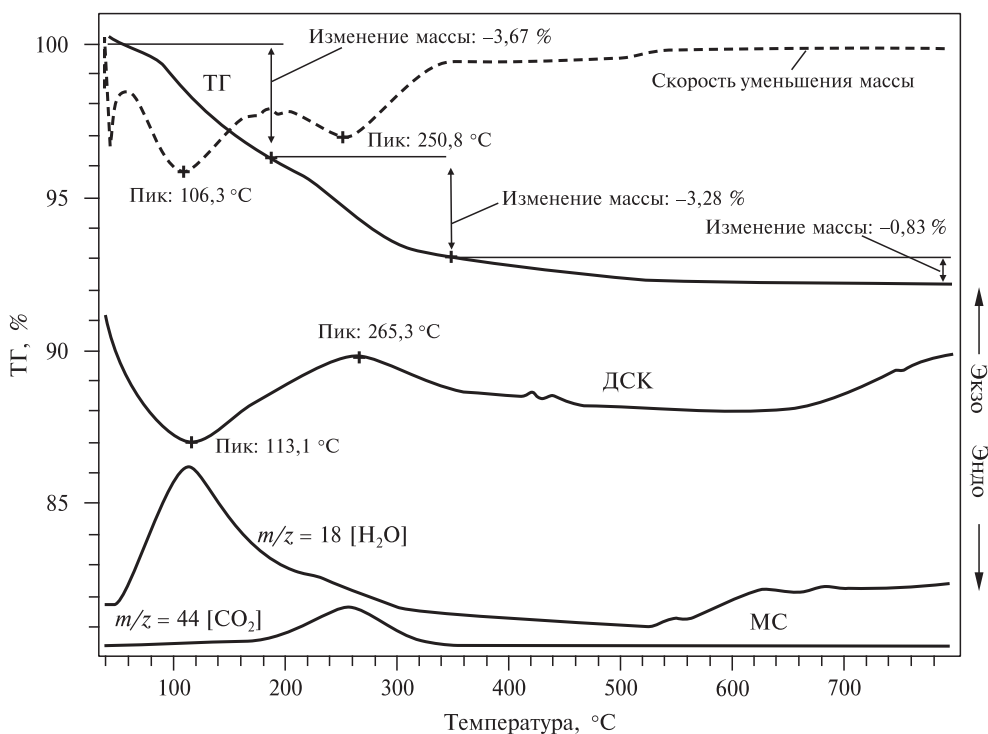


Рис. 8. ТПО органических отложений на закоксованном Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализаторе А по данным ТГ, ДСК и МС, обработанном O₃ ($2,5 \cdot 10^{-3}$ молей) в буфере CO₂ при 50 °С

Для достижения высокой степени удаления коксовых отложений с поверхности образцов катализатора Б было увеличено количество его обработок смесью O₃/СК-CO₂ по сравнению с закоксованным образцом катализатора А. Действительно, как видно из данных рис. 9, спектр КР образца после девяти обработок уже практически не содержит полос, соответствующих коксовым отложениям, и практически совпадает со спектром КР исходного катализатора.

На рис. 10 представлены данные экспериментов по ТПО образца катализатора Б, закоксованного в процессе риформинга *n*-гептана. Видно, что окислению твердых органических отложений соответствует один экзотермический эффект с максимумом при температуре 456 °С. ТПО обработанного озоном в СК-CO₂ закоксованного катализатора (см. рис. 11) показывает, что экзотермический эффект наблюдается при более низкой температуре (296 °С). По результатам масс-спектрометрического анализа значительного выделения углекислого газа в этом случае не наблюдается.

Поскольку спектры КР несут в себе информацию о внешней поверхности образцов, в них не проявляются полосы, соответствующие органическим компонентам, содержащимся внутри пор катализатора. По этой причине данные ТПО и масс-спектрометрии содержат более полную и точную информацию о количестве и составе коксовых отложений. По-видимому, остаточные коксовые отложения после обработки озоном в СК-CO₂ находятся внутри пор носителя.

Рентгеноспектральный анализ проб металла со стенок реактора, в котором осуществлялась обработка образцов катализаторов А и Б смесью O₃/СК-CO₂,

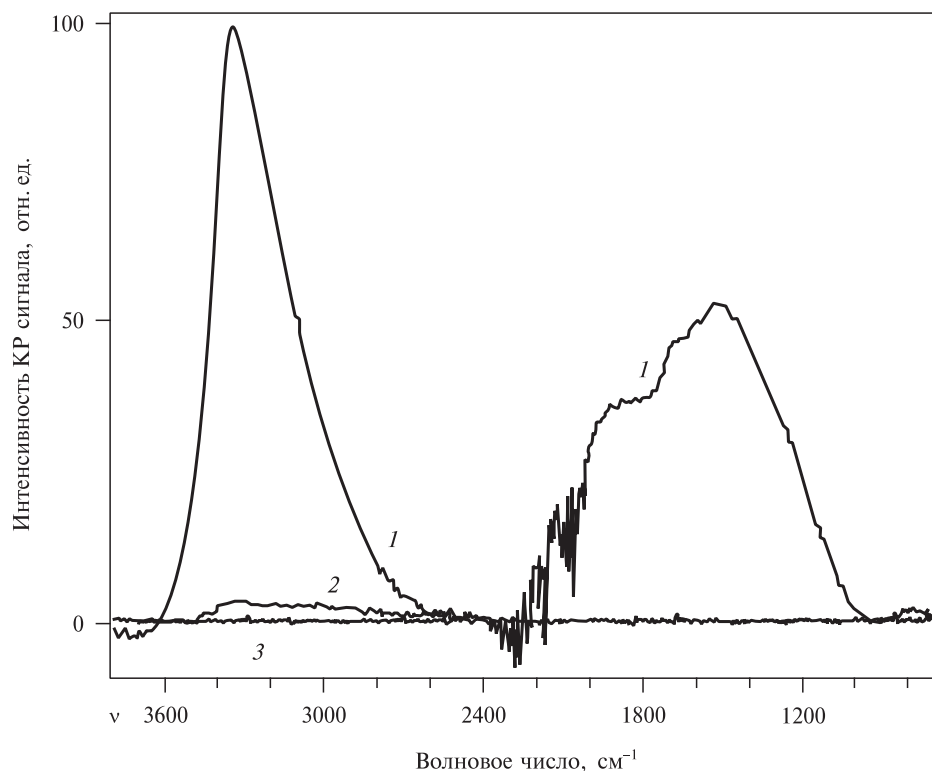


Рис. 9. КР спектры Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализатора Б:

1 — закоксованный; 2 — закоксованный и обработанный в O₃/СК-CO₂, 50 °С; 3 — исходный.
Количество O₃ = 2,5 · 10⁻³ молей в реакторе

показал отсутствие в них Pt и Re на уровне чувствительности прибора. Это позволяет говорить об отсутствии уноса активных компонентов из гранул катализаторов в процессе их обработки озоном в СК-CO₂.

Как было указано в разделе 1.3, в качестве модельной каталитической реакции для образца катализатора Б использовался процесс риформинга *n*-гептана, целевыми продуктами в котором являются ароматические соединения, а также продукты изомеризации исходного углеводорода. В то же время легкие продукты, т. е. продукты крекинга C₁—C₆, являются нежелательными.

В таблице 2 приведены полученные параметры процесса каталитического риформинга *n*-гептана для исходного, закоксованного, а также обработанного озоном в среде СК-CO₂ образцов катализатора. Для закоксованного и обработанного O₃/СК-CO₂ катализатора селективность по продуктам ароматизации и изомеризации значительно увеличивается по сравнению с исходным и закоксованным катализаторами, при снижении селективности по продуктам крекинга. Однако наблюдается уменьшение конверсии. Из этих данных следует, что каталитические свойства образцов сложным образом зависят как от наличия кокса, так и от его состава, который меняется в процессе окислительной обработки. Кроме того, такая обработка сильно влияет на состояние активного (металлического) компонента катализатора, о чем свидетельствуют, в частности, различия в цвете исходного и обработанного озоном образцов.

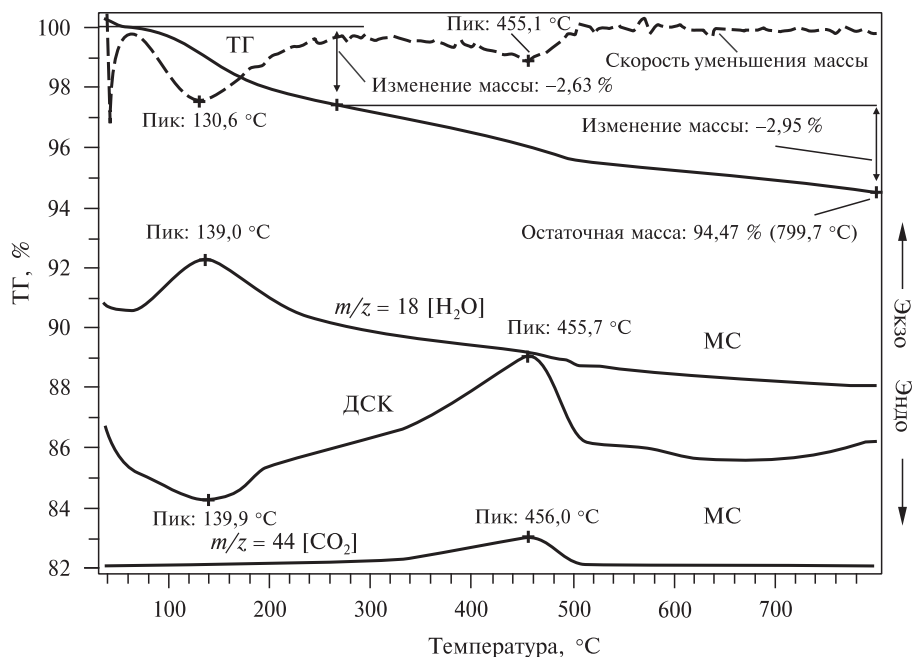


Рис. 10. ТПО органических отложений на закоксованном Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализаторе Б по данным ТГ, ДСК и МС

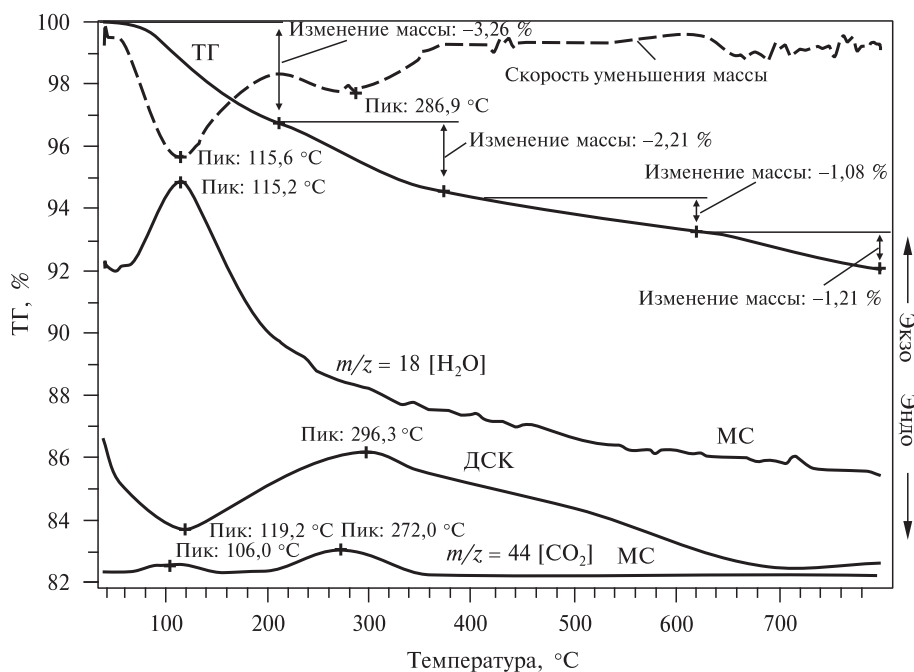


Рис. 11. ТПО органических отложений на закоксованном Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализаторе Б по данным ТГ, ДСК и МС. RG-682, обработанный O₃ ($2,5 \cdot 10^{-3}$ молей)/СК-CO₂ при 50°C

Таблица 2

Результат риформинга *n*-гептана на катализаторе Pt-Re/ γ -Al₂O₃ (Б)

Контрольные параметры реакции риформинга	Состояние катализатора		
	Исходн.	Закокск.	Закоксованный и обработанный O ₃ /СК-CO ₂
Конверсия гептана, %	97	92	85
Селективность продуктов ароматизации, %	22	17	26
Селективность углеводородов C ₁ —C ₆ , %	63	56	34
Селективность продуктов изомеризации, %	15	27	40

В целом, анализ данных, полученных для двух исследованных катализаторов риформинга с использованием комплекса физико-химических методов, позволяет сделать вывод, что обработка этих образцов смесью O₃/СК-CO₂ приводит к снижению содержания в катализаторе коксовых отложений. При этом удаление продуктов уплотнения происходит при более низких температурах (50 ÷ 150 °С), чем при традиционном высокотемпературном окислении (500 °С). Выявление природы изменений, происходящих в катализаторе под действием озона, и их влияние на протекание каталитической реакции требует дополнительных исследований.

ВЫВОДЫ

1. Коксовые отложения плохо растворимы в СК-CO₂; их удаление без окислительной обработки неэффективно.
2. Эффективное удаление кокса из катализаторов может осуществляться при относительно низких температурах (до 150 °С) обработкой высококонцентрированным озоном, растворенным в сверхкритическом диоксиде углерода.
3. Воздействие смеси O₃/СК-CO₂ на закоксованный катализатор Pt-Re/ γ -Al₂O₃ приводит к увеличению его селективности по продуктам ароматизации и изомеризации *n*-гептана при снижении выхода продуктов крекинга.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 08-03-00476а и 09-03-12146 офи_м).

Один из авторов — С.Н. Гайдамака — также благодарит РФФИ (грант № 09-03-12144 офи_м) за дополнительную поддержку в проведении работы.

Авторы благодарят М.Н. Кирикову и А.Н. Харланова за помощь в проведении физико-химических исследований катализаторов, техническую помощь и полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ostrovskiy N.M.* Кинетика дезактивации катализаторов. М.: Наука, 2001. 209 с.
2. *Beltramini J.N., Datta R.* React. Kinet. Catal. Lett. 1991. Vol. 44. No. 2. P. 353.
3. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. С. 544.
4. *Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутенов Б.И.* Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия, 1987. 144 с.
5. *Guryev Y.V., Ivanova I.I., Lunin V.V., Grunert W., Van den Berg M.W.E.* Applied Catalysis. 2007. A: General Vol. 329. P. 16.
6. *Pieck C.L., Querini C.A., Parera J.M.* Appl. Catal. 1997. A: General Vol. 165. P. 207.
7. *Pieck C.L., Vera C.R., Querini C.A., Parera J.M.* Applied Catalysis. 2005. A: General Vol. 278. P. 173.
8. *Pieck C.L., Marecot P., Parera J.M., Barbier J.* Proc. XIV Iberoam. Symp. Catal. 1994. No. 2. P. 283.
9. *Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б.* СКФ-ТП. 2006. Т. 1. № 2. С. 5.
10. *Иконников В.К., Ромащенко Н.Д., Сиротин С.А., Харченко С.С.* IV Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». Казань, 11—13 сентября 2007.
11. *Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Харлампиди Х.Э., Федоров Г.И., Сагдеев А.А., Яруллин Р.С., Якушев И.А.* СКФ-ТП. 2009. Т. 4. № 2. С. 34.
12. *Pieck C.L., Jablonski E.L., Parera J.M.* Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. Vol. 88. P. 289.
13. *Hutchings G.J., Cooperthwaite R.G., Themistoleous T., Foulds G.A., Bieltovitch A.S., Loots B.J., Nowitz G., Van Eck P.* Appl. Catal. 1987. Vol. 34. P. 153.
14. *Cooperthwaite R.G., Hutchings G.J., Jonston P., Orchard S.W.* J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. Vol. 82. No. 1. P. 1007.
15. US Patent 5183789 (Feb 2, 1993).
16. *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
17. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. С. 190.
18. *Тимофеев В.В., Леменовский Д.А., Житнев Ю.Н., Лунин В.В., Авдеев М.В., Попов В.К., Баграташвили В.Н.* Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. С. 1445.
19. *Поляков М., Баграташвили В.Н.* Рос. хим. журнал. 1999. Т. 43. № 2. С. 93.
20. *Леменовский Д.А., Баграташвили В.Н.* Соросовский образовательный журнал. 1999. № 10. С. 36.
21. *Griggs M.* J. of Chemical Physics. 1968. Vol. 49. No. 2. P. 857.
22. *Sabrak Z.* React. Kinet. Catal. Lett. 2000. Vol. 69. No. 1. P. 177.

PROCESSING OF COKED Pt-Re/ γ -Al₂O₃ CATALYSTS WITH HIGH-CONCENTRATION OZONE DISSOLVED IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

¹S.N. Gaydamaka*, ²V.V. Timofeev, ²Yu.V. Guryev, ²D.A. Lemenovskiy,
²G.P. Brusova, ¹O.O. Parenago, ³V.N. Bagratashvili, ²V.V. Lunin

¹Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³Institute of Laser and Information Technologies RAS, Troitsk,
Moscow Region, Russia

The potential of low-temperature (50 ÷ 150 °C) regeneration of coked bimetallic Pt-Re/ γ -Al₂O₃ catalysts of reforming with high concentration ozone dissolved in

Обработка закоксованного катализатора Pt-Re/ γ -Al₂O₃ высококонцентрированным озоном, растворенным в сверхкритическом диоксиде углерода

supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) have been studied. Our Raman, thermogravimetric, and differential micro-calorimetric studies have shown that solid organic deposits (coke) being a side products of reforming process can be partially removed from coked mesoporous catalyst surface by its processing with O₃/SC-CO₂ mixture without any loss of active component (Pt, Re). Processing of coked Pt-Re/ γ -Al₂O₃ catalysts with O₃/SC-CO₂ mixture causes alterations of parameters (conversion, selectivity) of catalytic *n*-heptane reforming.

Key words: catalysts of reforming, coke, supercritical carbon dioxide, ozone.
