
УДК-664.8.022

РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА «ОКСИД АЛЮМИНИЯ АКТИВНЫЙ» В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

¹А. Т. Галимова*, ¹А. А. Сагдеев, ¹В. З. Кузьмин, ²Ф. М. Гумеров

*¹Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО КНИТУ,
Нижнекамск, Республика Татарстан, Россия*

*²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», Казань, Республика Татарстан, Россия*

* tukhvatova-albinka@mail.ru

Поступила в редакцию 16.07.2013 г.

Исследована природа соединений, дезактивирующих катализатор «оксид алюминия активный». Приведены результаты регенерации катализатора с использованием чистого и модифицированного полярной добавкой (2 % масс. диметилсульфоксида) сверхкритического диоксида углерода.

Ключевые слова: регенерация, катализатор «оксид алюминия активный», сверхкритический диоксид углерода, активность, селективность.

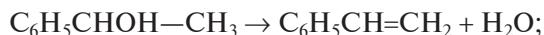
ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных производств на ОАО «Нижнекамскнефтехим» является получение стирола по реакции дегидратации метилфенилкарбинола (МФК), которую проводят в адиабатических условиях с промежуточным подогревом контактного газа. Помимо этого технологический процесс включает в себя стадии [1]:

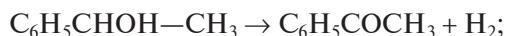
- ректификации катализата;
- гидрирования ацетофенона.

Дегидратация метилфенилкарбинола осуществляется в присутствии катализатора «оксид алюминия активный» [2] при температуре 250–320 °С. При этом протекает ряд процессов, продукты которых распределяются следующим образом:

96 % масс. — в стирол по реакции



2,5 % масс. — в ацетофенон и водород по реакции



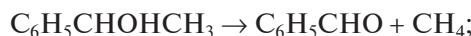
0,6 % масс. — в ацетофенон и этилбензол по реакции



0,2 % масс. — в α-метилстирол и бензойную кислоту по реакции



0,2 % масс. — в бензальдегид и метан по реакции



0,5 % масс. — в бензол.

По мере протекания реакции дегидратации метилфенилкарбинола снижается активность катализатора вследствие его зауглероживания. Через 400—600 часов работы катализатор подвергается регенерации для восстановления активности. Регенерация катализатора проводится паровоздушной смесью при температуре 400—600 °С. Однако данный метод не позволяет в полной мере провести регенерацию катализатора, так как невозможно удалить весь кокс, часть которого неизбежно остается на катализаторе. Также существует опасность отравления катализатора в связи с полимеризацией стирола, что естественно приводит к уменьшению срока службы катализатора.

Резюмируя вышеизложенное, можно сделать вывод о необходимости поиска новых способов регенерации катализатора «оксид алюминия активный», которые осуществляются при меньших энергозатратах и на принципах экологической безопасности. Авторы полагают, что одним из таких перспективных методов регенерации катализаторов является процесс сверхкритической флюидной экстракции, который был уже успешно реализован в задачах регенерации палладиевых катализаторов [3, 4], а также катализатора «никель на кизельгуре» [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились на специально созданной установке для регенерации катализатора «оксид алюминия активный» методом сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) (рис. 1). В ней предусмотрена возможность использования как чистого, так и модифицированного флюидного экстрагента. Модификация экстрагента может осуществляться добавлением сорастворителя в диоксид углерода перед подачей его в ячейку.

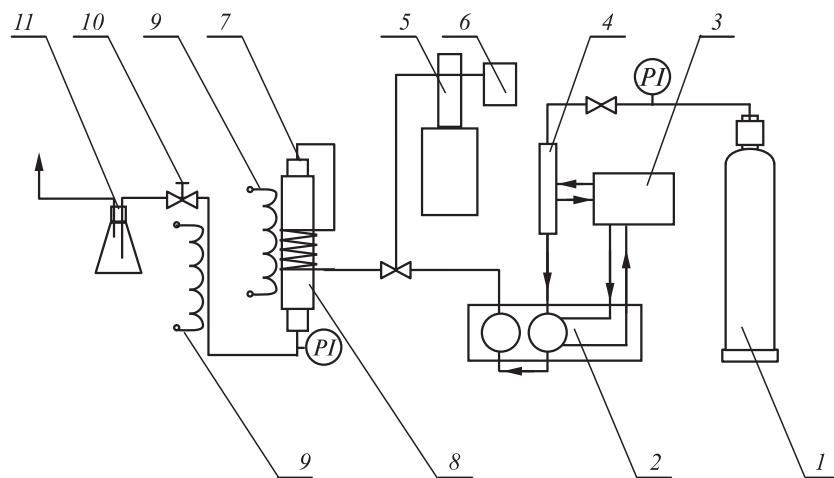


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — баллон с CO_2 ; 2 — жидкостной насос для подачи CO_2 ; 3 — холодильный агрегат; 4 — конденсатор; 5 — шприцевой насос для подачи сорастворителя; 6 — емкость для сорастворителя; 7 — экстракционная ячейка; 8 — теплообменник; 9 — ТЭНЫ; 10 — регулирующий вентиль (с функциями дросселирующего устройства); 11 — сборник экстракта

Установка защищена патентом РФ на полезную модель [7]. Она смонтирована на базе жидкостного плунжерного насоса марки «LIQUPUMP 312/1». Для нормальной работы насоса необходимо обеспечивать подачу жидкого CO₂ на контур всасывания. Сжижение газа происходит в конденсаторе и непосредственно в насосе за счет циркуляции хладагента в рубашке охлаждения насоса и межтрубном пространстве конденсатора. Конструктивной особенностью насоса является наличие двух насосных головок, плунжеры которых, работая последовательно, сглаживают пульсацию потока флюида. Благодаря этому достигается высокая степень равномерности подачи флюида.

Шприцевой насос высокого давления марки СФЭ-400 служит для подачи модификатора из емкости. Необходимая концентрация (1—9 % масс.) модификатора в сверхкритическом (СК) CO₂ устанавливается путем регулирования расхода сорастворителя в диапазоне 0,01—11 мл/мин.

Обратные клапаны, используемые в системе, предотвращают возврат газа и жидкости обратно в насосы.

Экстракционная ячейка помещена в теплообменник, представляющий собой толстостенную медную трубку. Нагрев осуществляется за счет электрического нагревателя, намотанного на теплообменник. Температура экстракционной ячейки поддерживается с помощью электронного измерительного регулятора 2TPM1. Для контроля температуры используются хромель-копелевые термопары, установленные на концах ячейки. Точность измерения температуры оценивается в пределах ±0,05 °C.

Для определения изменения массы катализатора и соответственно количества извлеченных дезактивирующих веществ производилось его взвешивание до и после экстракции на электронных весах САРТО ВЛТ-150-П с точностью ±10⁻⁶ кг.

Состав веществ, экстрагируемых с отработанного катализатора, определяли методом газовой хроматографии с использованием хроматографа ХроматЭК-Кристалл-2000 с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке СР-WAX 52 длиной 50 м и диаметром 0,32 мм при температуре 90 °C. В качестве газа-носителя использовался азот. Жидкая проба вводилась в испаритель в количестве 0,6 мкл; температура испарителя варьировалась в пределах 10—200 °C; температура детектора составляла 260 °C. Анализ хроматограммы проводился с использованием программного комплекса NetChom v1.5.

Образцы дезактивированного катализатора исследованы методом комплексного термического анализа (термогравиметрия + дифференциальный термический анализ, ТГ-ДТА). Исследования проведены на термоанализаторе (дериватографе) Q-1500 производства завода МОМ (Венгрия) в интервале температур 20—850 °C в открытых тарельчатых платиновых держателях на воздухе; навеска — 600 мг. Абсолютная погрешность определения температуры ±5 °C, относительная погрешность измерения массы при заданной чувствительности 0,2 мг составляет ±0,5 %.

Для проведения ИК-спектроскопических исследований загрязняющих отложений образец дезактивированного катализатора заливали хлороформом; через 2 часа полученный хлороформный экстракт переносили на пластинку из NaCl, после чего выпаривали хлороформ и получали тонкую пленку исследуемого вещества. Пластинку помещали в ИК-Фурье спектрофотометр Vector 33 и записывали спектры в диапазоне длин волн 600—4000 см⁻¹ при комнатной температуре в течение 1 мин.

Каталитические свойства (конверсию и селективность в реакции превращения МФК) образцов до и после регенерации изучали на установке, схема кото-

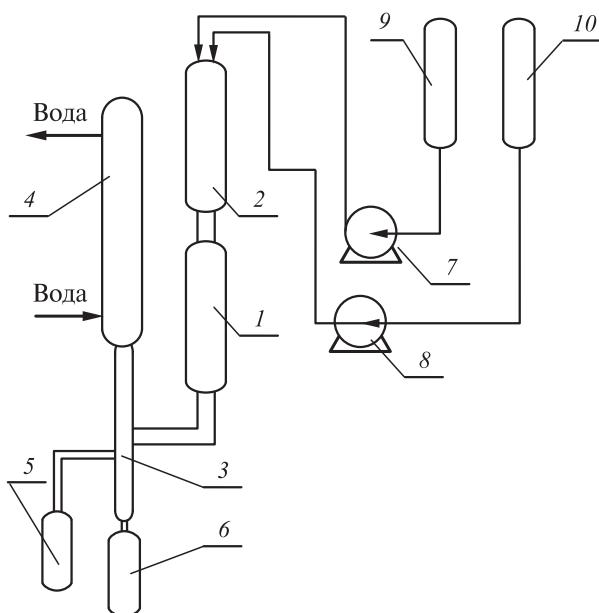


Рис. 2. Установка для исследования процессов парофазной дегидратации МФК:
1 — реактор; 2 — испаритель; 3 — сепаратор; 4 — обратный холодильник; 5 — приемник углеводородной фракции дистиллята (катализата); 6 — приемник водной фракции дистиллята; 7 — дозирующий насос подачи МФК; 8 — дозирующий насос подачи воды; 9 — емкость подачи МФК; 10 — емкость подачи воды

рой представлена на рис. 2. Из емкости 9 насосом 7 в испаритель 2, заполненный битым кварцевым стеклом, подается фракция МФК. Туда же подается дистиллированная вода из емкости 10 насосом 8 и происходит их испарение при температуре 300 °C. Пары воды и МФК из испарителя поступают в реактор 1, заполненный катализатором, где протекает реакция дегидратации. Из нижней части реактора продукты реакции поступают в обратный холодильник 4, где происходит их конденсация. Далее конденсат стекает в сепаратор 3, где разделяется на водную и углеводородную фракции. Из сепаратора углеводородная фракция (верхний слой) стекает в приемник 5, а водная фаза (нижний слой) — в приемник 6. Затем катализат из емкости 5 исследуется хроматографическим анализом. Условия проведения экспериментов: весовое соотношение МФК : H₂O = 1 : 1; подача МФК и H₂O — 45 см³/ч; объем загруженного в реактор катализатора — 100 см³. Длительность процесса парофазной дегидратации МФК составляет 10 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по ТГ-ДТА представлены на рис. 3. При проведении комплексного термического анализа предварительно определяли температурные и термогравиметрические характеристики чистых веществ, загрязняющих катализатор, и на основании полученных данных проводили идентификацию наблюдающихся при исследовании отработанного катализатора эффектов. При нагревании образца закоксованного катализатора наблюдается плавное уменьшение его веса, сопровождающееся одним эндотермическим и тремя экзотермическими эффектами. Эндотермический эффект (100—120 °C) связан с удалением слабосвязанной

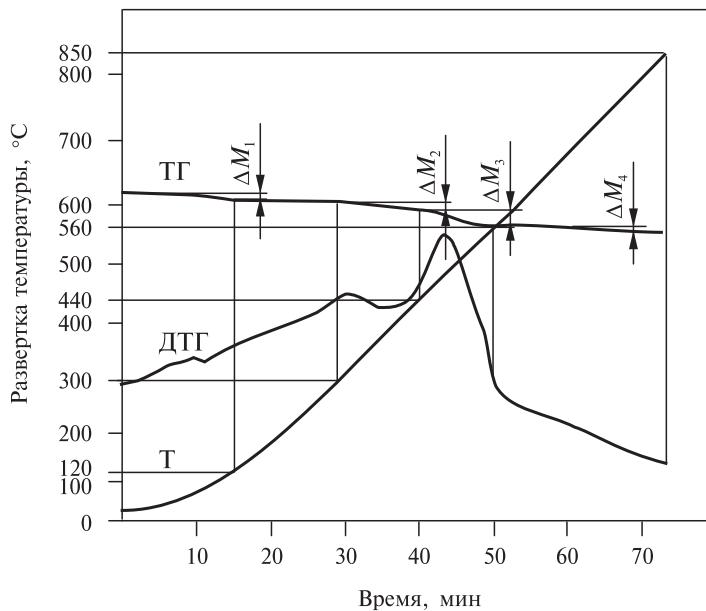


Рис. 3. ТГ и ДТА кривые, полученные при термическом анализе дезактивированного катализатора

воды и легкокипящих углеводородов ($\Delta M_1 = 1,9\%$). Экзотермический эффект, максимум которого наблюдается при $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, говорит об удалении полимера стирола ($\Delta M_2 = 1,6\%$), а экзотермический эффект при $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta M_3 = 4,8\%$) свидетельствует о наличии смол, являющихся продуктами превращения олигомеров. Экзотермический процесс в диапазоне температур $560\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta M_4 = 1,4\%$) говорит о присутствии коксовых отложений на поверхности катализатора. Наличие двух максимумов свидетельствует о неоднородности состава отложений. Максимальная потеря веса дезактивированного катализатора наблюдается в области температур $440\text{--}560\text{ }^{\circ}\text{C}$. Общее количество отложений достигает $9,7\%$ веса образца.

Исследуемый дезактивированный катализатор проработал в реакторе в течение года, а следовательно, не раз подвергался паровоздушной регенерации, высокая температура которой могла способствовать переходу органических соединений в коксовые отложения, снижающие активность катализатора [1].

Анализ ИК-спектров отработанного катализатора (рис. 4) показал, что последний загрязнен в основном продуктами реакции. Это олигомеры стирола, эфиры МФК, полимер стирола.

Хроматографический анализ экстракта, полученного обработкой хлороформом катализатора, показал результаты, представленные в таблице 1.

Определение возможности регенерации закоксованного катализатора предполагает знание растворимости чистых дезактивирующих соединений в сверхкритическом диоксиде углерода. Исходя из этого были проведены исследования растворимости данных веществ в сверхкритическом диоксиде углерода, а именно стирола, МФК, ацетофенона [8, 9]. Результаты показали удовлетворительную растворимость чистых компонентов в сверхкритическом CO_2 .

Процесс регенерации катализатора проводился при температуре 423 K в диапазоне давлений $10\text{--}30\text{ MPa}$. Относительная погрешность измерений не превышала 12% . Результаты исследования представлены на рис. 5. Как видно из

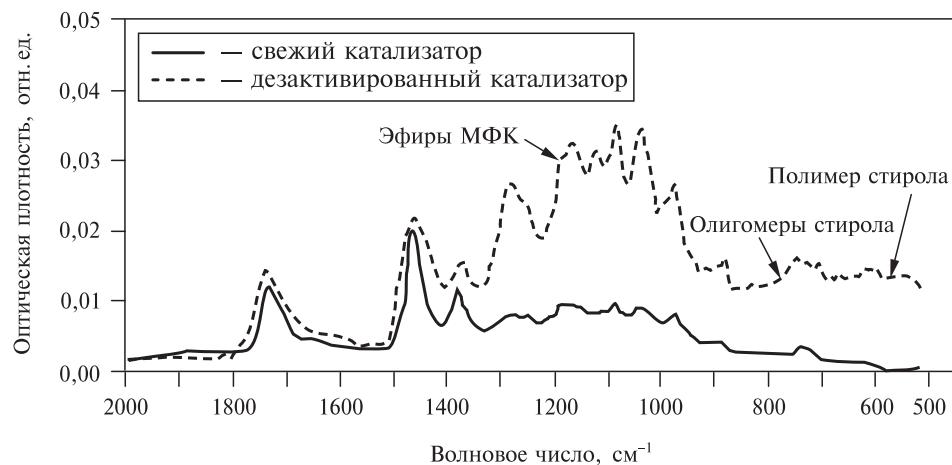


Рис. 4. ИК-спектр экстракта, полученного обработкой хлороформом свежего и дезактивированного образцов катализатора

рисунка, наблюдается уменьшение первоначальной массы катализатора, что указывает на принципиальную возможность регенерации катализатора обсуждаемым методом. К тому же метод сверхкритической флюидной экстракции в процессе регенерации не вызывает разрушение структуры катализатора, которое имеет место в случае традиционного процесса регенерации катализатора [10]. Большой эффект может быть достигнут при изменении параметров процесса, а также свойств экстрагента, прежде всего модификацией его той или иной полярной добавкой.

ИК-спектры регенерированных образцов катализатора (**рис. 6**) подтверждают наличие изменений, прежде всего уменьшение количества дезактивирующих соединений. Для данного катализатора наиболее важной в ИК-спектрах является область между 800 и 1200 см⁻¹, в которую попадают полосы поглощения соединений, наиболее сильно снижающих каталитическую активность. Как уже отмечалось ранее, это продукты реакции. Из рис. 6 видно, что наиболее полно удаляются дезактивирующие соединения, имеющие полосы поглощения в области 1400 см⁻¹.

Полоса поглощения 1210 см⁻¹ соответствует эфиру МФК, который образуется в результате побочной реакции дегидратации метилфенилкарбинола и является полярным соединением, а слабая растворяющая способность чистого СК-CO₂ не позволяет удалить его в полной мере.

Таблица 1

Состав веществ, дезактивирующий катализатор

Наименование	Содержание, % масс.
Стирол	19,63
Метилстирол	16,44
Ацетофенон	6,54
Метилфенилкарбинол	28,22
Бензол, этилбензол, бензойная кислота	16,89
Прочее	12,28

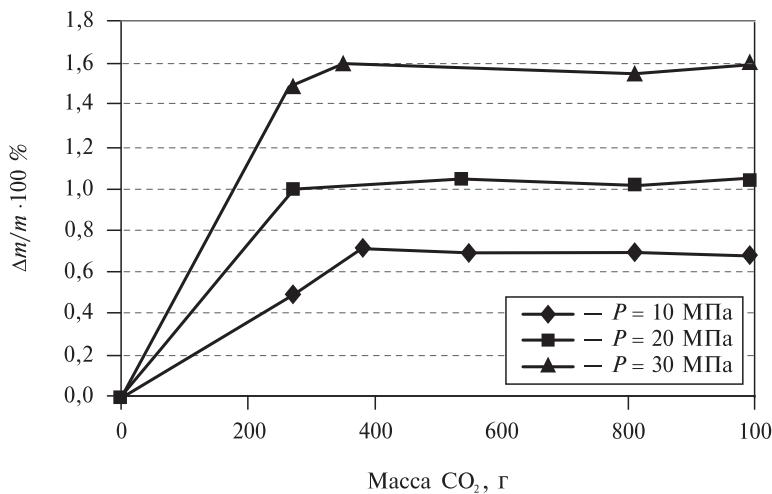


Рис. 5. Изменение массы катализатора в процессе его регенерации в зависимости от массы использованного экстрагента (чистый CO_2) при 423 К

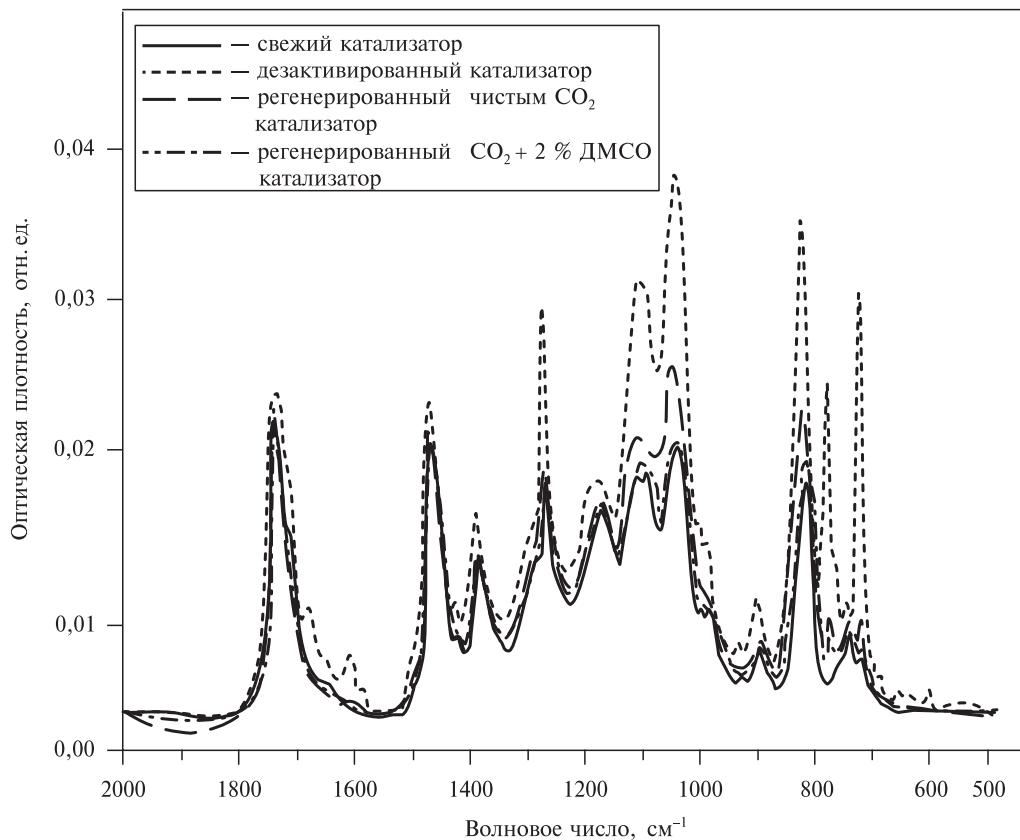


Рис. 6. ИК-спектры экстрактов, полученных обработкой хлороформом различных образцов исследуемого катализатора и содержащих дезактивирующие соединения

Однако растворяющая способность неполярного диоксида углерода может быть существенно увеличена добавлением полярных сорасторовителей. Также добавление сорасторовителя увеличивает выход экстракта и формирует более мягкие условия осуществления экстракционного процесса. В работе [11] показано, что чистый СК-СО₂ слабо растворяет полярные соединения, тогда как при добавлении полярного модификатора растворяющая способность значительно увеличивается.

Добавление от 0,1 до 20 % масс. модификаторов, таких как метанол, этанол и другие, может осуществляться до подачи экстрагента в экстрактор и непосредственно в экстракторе [12]. Исходя из сказанного, было исследовано влияние различных сорасторовителей на изменения массы катализатора в процессе регенерации. В качестве сорасторовителей были выбраны хлороформ, метанол и диметилсульфоксид (ДМСО). Концентрация сорасторовителей варьировалась в диапазоне 1—9 % масс. Результаты исследования влияния концентрации сорасторовителей на изменение массы катализатора в процессе регенерации, осуществляемой при 343 К и 20 МПа, представлены на рис. 7. С увеличением концентрации сорасторовителя вначале изменение массы катализатора возрастает, проходит через максимум и в дальнейшем убывает. Оптимальное значение концентрации сорасторовителя находится в диапазоне 1,5—2,5 % масс.

Исследование изменения массы катализатора в процессе регенерации с использованием модифицированного сверхкритического диоксида углерода с оптимальной концентрацией сорасторовителя проведено при температуре 423 К и давлении 20 МПа (рис. 8). Как видно из графиков, эффективность регенерации при добавлении ДМСО возросла на 120 % за счет удаления полярных соединений. Эти данные подтверждаются ИК-спектрами хлороформного экстракта дезактивирующих соединений регенерированных образцов катализаторов чистым и модифицированным СК-СО₂ (рис. 6).

Для оценки успешности реализации процесса сверхкритической флюидной регенерации катализатора необходимо знание его активности. В данном случае в качестве критерия активности выбрана степень превращения метилфенилкарбина (конверсия) и селективность по стиролу.

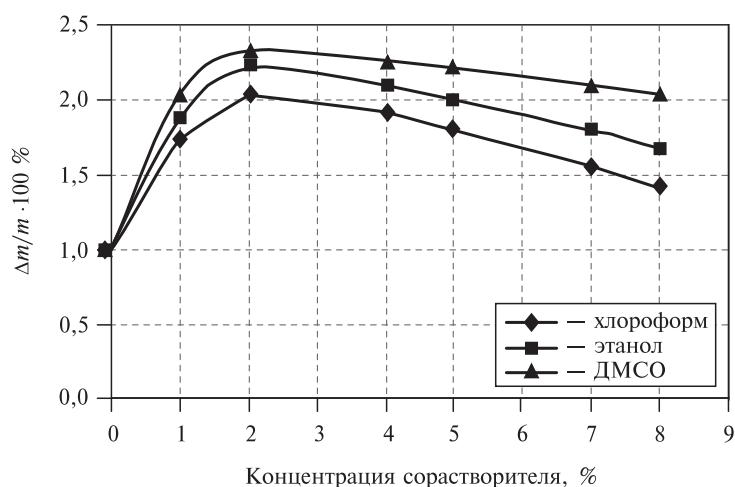


Рис. 7. Влияние концентрации сорасторовителей на изменения массы катализатора в процессе регенерации при 343 К и 20 МПа

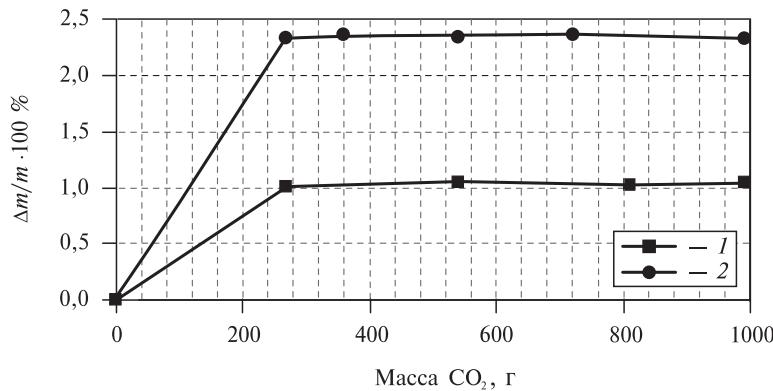


Рис. 8. Изменения массы катализатора в процессе его регенерации в зависимости от массы участвовавшего в процессе экстрагента (модифицированный CO₂):

1 — сверхкритический CO₂; 2 — сверхкритический CO₂ + 2 % ДМСО

Таблица 2

Значения конверсий МФК и селективности образования стирола

Показатель	Свежий катализатор	Катализатор, регенерированный паровоздушной смесью	Катализатор, регенерированный чистым сверхкритическим CO ₂
Конверсия МФК, %	99,80	99,69	99,77
Селективность образования стирола (на разложенный МФК), % мол.	100	86,99	93,97

Основными составляющими фракции МФК являются непосредственно метилфенилкарбинол (80—82 % масс.) и ацетофенон (15—18 % масс.).

Рассчитанные по экспериментальным данным значения конверсии МФК и селективности по целевому продукту (стиролу) представлены в таблице 2. Если можно говорить о том, что конверсия МФК для свежего и регенерированных разными способами катализаторов находится на одном уровне, то по конверсии тяжелого остатка регенерированные катализаторы несколько уступают свежему. При этом катализатор, регенерированный чистым сверхкритическим CO₂, показывает несколько большую активность, чем катализатор, регенерированный паровоздушной смесью.

Во время проведения ТГ-ДТА экспериментов потеря массы образца составляет 9,7 %. Однако в действительности не все это количество составляют соединения, снижающие активность исследуемого катализатора. Хотя в ходе регенерации потеря массы составляет лишь 2,5 %, это приводит к существенному восстановлению активности (конверсии МФК).

Селективность образования стирола на 6—7 % выше на катализаторе, регенерированном чистым СК-CO₂, по сравнению с регенерированным паровоздушной смесью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования процесса регенерации катализатора «оксид алюминия активный» в среде сверхкритического диоксида углерода позволяют сделать вывод о возможности его успешного осуществления.

Конверсия МФК на регенерированном катализаторе и селективность образования стирола достигают значений выше, чем при паровоздушной регенерации, что свидетельствует об эффективности СКФЭ-процесса при решении задачи извлечения дезактивирующих веществ с его поверхности.

Растворяющая способность неполярного диоксида углерода по отношению к полярным веществам может быть существенно увеличена добавлением полярных сорасторителей. Так, модификация СК-СО₂ диметилсульфоксидом позволяет удалить полярные соединения.

Таким образом, процесс сверхкритической флюидной экстракции является одним из перспективных методов регенерации катализаторов. Его применение позволяет устранить недостатки, свойственные традиционным методам регенерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регламент цеха 2508 завода СПС ОАО «Нижнекамскнефтехим».
 2. Оксид алюминия активный ГОСТ 8136-85.
 3. Богдан В.И., Коклин А.Е., Покусаева Я.А., Казанский В.Б. 2010. СКФ-ТП. Т. 5. № 1. С. 63.
 4. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Харлампиidi X.Э., Сагдеев А.А. СКФ-ТП. 2009. Т. 4. № 2. С. 34.
 5. Галлямов Р.Ф., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 1. С. 40.
 6. Галлямов Р.Ф., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2010. № 2. С. 27.
 7. Патент на полезную модель РФ № 99340. Опубл. 20.11.2010.
 8. Каюмов Р.А., Галимова (Тухватова) А.Т., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. Вестник Казан. технол. ун-та. 2010. № 8. С. 51.
 9. Каюмов Р.А., Галимова А.Т., Сагдеев А.А., Петухов А.А., Гумеров Ф.М. СКФ-ТП. 2012. Т. 7. № 1. С. 3.
 10. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: Изд-во Фэн, 2007. 336 с.
 11. Тяпкин Е.В., Шарафутдинов И.Р., Гумеров Ф.М. III Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России». Тезисы докладов. Ростов-на-Дону, 2006. С. 67.
 12. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. и др. Бутлеровские сообщения. Химия и компьютерное моделирование. 2004. Т. 5. № 1. С. 9.
-

REGENERATION OF ACTIVE ALUMINUM OXIDE CATALYST IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

¹A.T. Galimova, ¹A.A. Sagdeev, ¹V.Z. Kuzmin, ²F.M. Gumerov

¹Nizhnekamsk Institute of Chemical Technology, Nizhnekamsk, Russia

²Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

The nature of compounds that deactivate active aluminum oxide catalyst is studied. The results of catalyst regeneration using pure and modified with polar additive (2 % wt. DMSO) supercritical carbon dioxide are presented.

Key words: regeneration, active aluminum oxide catalyst, supercritical carbon dioxide, activity, selectivity.