

**РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОЙ
ИЗОМЕРИЗАЦИИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ИЗОАЛКАНАМИ C₅—C₆**

**¹Ю. А. Хамзин*, ¹В. Н. Хакимов, ^{1,2}Р. Р. Шириязданов, ^{1,2}А. Р. Давлетшин,
¹Е. А. Ипатова, ¹Л. С. Дойницына, ¹У. Б. Имашев, ¹Е. А. Удалова**

*yunirkh@bk.ru

¹ГОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

²ГУП Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан, Уфа, Россия

Поступила в редакцию 29.06.15 г.

Приведены результаты исследования регенерации катализатора среднетемпературной изомеризации сверхкритическим диоксидом углерода с добавлением соразстворителя. Установлено влияние условий регенерации на каталитическую активность исследуемого катализатора.

К л ю ч е в ы е с л о в а: регенерация, сверхкритический флюид, катализатор среднетемпературной изомеризации, изомеризация, пентановая фракция, изоалкан.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных процессов нефтепереработки, позволяющим получить высокооктановые компоненты экологически чистых моторных топлив, является процесс изомеризации пентановой фракции.

Реакция изомеризации линейных алканов является обратимой, протекает без изменения объема, с небольшим экзотермическим эффектом (6—8 кДж/моль). Поэтому термодинамическое равновесие зависит только от температуры; низкие температуры благоприятствуют образованию более разветвленных изомеров и, следовательно, получению катализата с более высокими октановыми числами. При этом равновесное содержание изомеров при данной температуре повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле *n*-алкана [1].

Эффективность процесса изомеризации определяется в первую очередь активностью, селективностью и стабильностью используемых катализаторов. В процессе эксплуатации наблюдается ухудшение этих характеристик. Для современных каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии наиболее распространенная причина ухудшения показателей активности — отложение кокса на поверхности катализаторов. Дезактивация катализаторов в результате закоксовывания — обратимый процесс, т.е. при удалении кокса каталитические свойства восстанавливаются. В промышленных условиях для удаления кокса наиболее широко используют окислительную регенерацию — процесс контролируемого выжига кокса кислородсодержащими смесями при температурах катализа и выше.

Основными методами регенерации гетерогенных катализаторов являются:
— паровоздушная регенерация (регенерирующий агент — воздух + водяной пар, температура 550 °С, время 100—120 ч);
— окислительная регенерация (регенерирующий агент — воздух, температура 580 °С, давление $(0,4—2,0) \cdot 10^{-3}$ МПа, время 3—4 ч).

Известно, что основными процессами изменения пористой структуры и поверхности катализатора являются кристаллизация и спекание. При кристаллизации катализаторов наблюдается рост кристаллов и упорядочение всей структуры с устранением дефектов и других искажений в решетке кристаллов. В результате таких эффектов исчезают наиболее мелкие частицы, увеличивается размер пор, вследствие чего сокращается удельная поверхность. Спекание — это процесс беспорядочного уплотнения системы, сопровождающийся уменьшением удельной поверхности и объема пор. Структура, формирующаяся при спекании, мало устойчива, она склонна к дальнейшему уплотнению и кристаллизации. Механизмы кристаллизации и спекания различны. Кристаллизация обусловлена преимущественно поверхностной диффузией, а при спекании большую роль играет объемная диффузия, при которой первичные частицы просто срастаются друг с другом. Для большинства катализаторов переменной активности наибольшее изменение пористости структуры и поверхности наблюдается при окислительной регенерации, так как она проводится при более высоких температурах, чем основной каталитический процесс. Ускорение спекания вызывается перегревом закоксованных частиц или их наиболее закоксованных участков в процессе регенерации. Другим фактором, ускоряющим процесс спекания при регенерации, может быть воздействие паров воды при высокой температуре [2, 3].

Применение традиционных методов регенерации (высокотемпературное окисление) в случае цеолитных катализаторов изменяет их морфологию, что уменьшает срок их службы.

В качестве альтернативы процессов паровоздушной и окислительной регенерации возможно применение сверхкритических (СК) флюидных технологий, поскольку вещества в СК состоянии способны экстрагировать предшественники кокса из пор каталитической системы [4, 5].

В связи с этим авторами была проведена работа по изучению регенерации промышленного катализатора среднетемпературной изомеризации с использованием суб- и сверхкритических флюидных сред. Выбранные флюидные растворители имеют следующие критические параметры: CO_2 — $T_{\text{кр}} = 31$ °С, $P_{\text{кр}} = 7,4$ МПа; 2-метилбутан — $T_{\text{кр}} = 188$ °С, $P_{\text{кр}} = 3,3$ МПа; 2,3-диметилбутан — $T_{\text{кр}} = 227$ °С, $P_{\text{кр}} = 3,12$ МПа. Было определено влияние условий регенерации на каталитическую активность исследуемых образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор

В исследовании регенерации СК флюидом использовался катализатор среднетемпературной изомеризации, представляющий собой цеолит структуры морденита в H-форме с нанесенной платиной; в качестве связующего используется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Физико-химические характеристики свежего катализатора приведены в таблице 1.

**Регенерация катализатора среднетемпературной изомеризации
в среде сверхкритического диоксида углерода, модифицированного изоалканами C₅–C₆**

Таблица 1

Физико-химические свойства катализатора среднетемпературной изомеризации

Показатель	Значение
Массовая доля SiO ₂ , %	70–75
Массовая доля Al ₂ O ₃ , %	25–30
Содержание платины, % масс., в пределах	0,1–1,0
Насыпная плотность, кг/м ³	600–650

Регенерация катализатора среднетемпературной изомеризации

Процесс регенерации образцов катализатора среднетемпературной изомеризации проводили на экспериментальной установке, предназначенной для исследования процессов, протекающих в условиях повышенного давления в проточном режиме.

Основные технологические параметры каталитической установки:

- максимальное давление — 40 МПа;
- диапазон температур реактора — до 600 °С;
- максимальная загрузка образца катализатора — 500 см³.

Основным технологическим узлом установки является реактор с печью. Особенности конструкций применяемых реакторов обусловлены параметрами процесса, свойствами сред, характером протекания реакции, методикой ее исследования. На данной установке смонтирован специальный реактор проточного типа, позволяющий работать в условиях повышенного давления.

Эксперименты по регенерации катализатора среднетемпературной изомеризации суб- и сверхкритическими флюидами проводились в три этапа. В первой серии опытов регенерацию катализатора проводили с использованием чистого СК-СО₂ при температурах 50 и 100 °С и давлениях 7,5 и 10 МПа.

На втором этапе исследований было изучено влияние температуры и давления сверхкритического флюида на закоксованный образец катализатора, обработанный СК-СО₂ с добавкой 10 % масс. 2-метилбутана при температурах 70, 110, 150, 190 °С и давлениях 7,5 и 10 МПа.

На третьем этапе в качестве модификатора СО₂ использовался 2,3-диметилбутан (10 % масс.). Режимы ведения процесса регенерации катализатора приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры процесса регенерации образцов катализатора

№ п/п	Наименование образца катализатора	Условия проведения регенерации			
		T, °С	P, МПа	Среда	Соразтворитель
1	К-1/1	50	7,5	СО ₂	—
2	К-1/2	50	10		
3	К-1/3	100	7,5		
4	К-1/4	100	10		

Параметры процесса регенерации образцов катализатора

№ п/п	Наименование образца катализатора	Условия проведения регенерации			
		T, °C	P, МПа	Среда	Соразтворитель
5	К-2/1	80	7,5	CO ₂	2-метилбутан
6	К-2/2	110			
7	К-2/3	150			
8	К-2/4	190			
9	К-2/5	80	10		
10	К-2/6	110			
11	К-2/7	150			
12	К-2/8	190			
13	К-3/1	110	7,5	CO ₂	2,3-диметилбутан
14	К-3/2	150			
15	К-3/3	240			
16	К-3/4	280			
17	К-3/5	110	10		
18	К-3/6	150			
19	К-3/7	240			
20	К-3/8	280			

Исследование образцов катализатора методами дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА)

Комплексный термический анализ образцов закоксованного и регенерированного с использованием суб- и сверхкритических флюидных сред катализатора проводили на установке Thermoscan-2, предназначенной для определения температур и оценки теплоты фазовых переходов и других процессов, связанных с выделением или поглощением тепла (дифференциально-термический анализ — ДТА), а также для определения температуры и величины потери веса образцов в процессе нагрева (термогравиметрический анализ — ТГА). Эксперименты проводились в интервале температур 20—700 °C в открытом кварцевом сосуде в воздушной среде; скорость нагрева образца 10 °C/мин; величина навески 30 мг. В качестве эталона применяли γ -Al₂O₃.

Исследование каталитической активности катализаторов среднетемпературной изомеризации

Процесс среднетемпературной изомеризации проводили на проточно-циркуляционной пилотной установке в реакторе (см. рис. 1) рабочим объемом (объем загружаемого катализатора) 500 см³. Параметры процесса изомеризации: давление водорода 2,0 МПа; мольное соотношение водород : углеводород = 1,5 : 1; объемная скорость подачи сырья 1,5 ч⁻¹; температура 260 °C.

Состав исходного сырья (пентановой фракции) приведен в таблице 3. Анализ-полученных продуктов вели на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл

**Регенерация катализатора среднетемпературной изомеризации
в среде сверхкритического диоксида углерода, модифицированного изоалканами C_5-C_6**

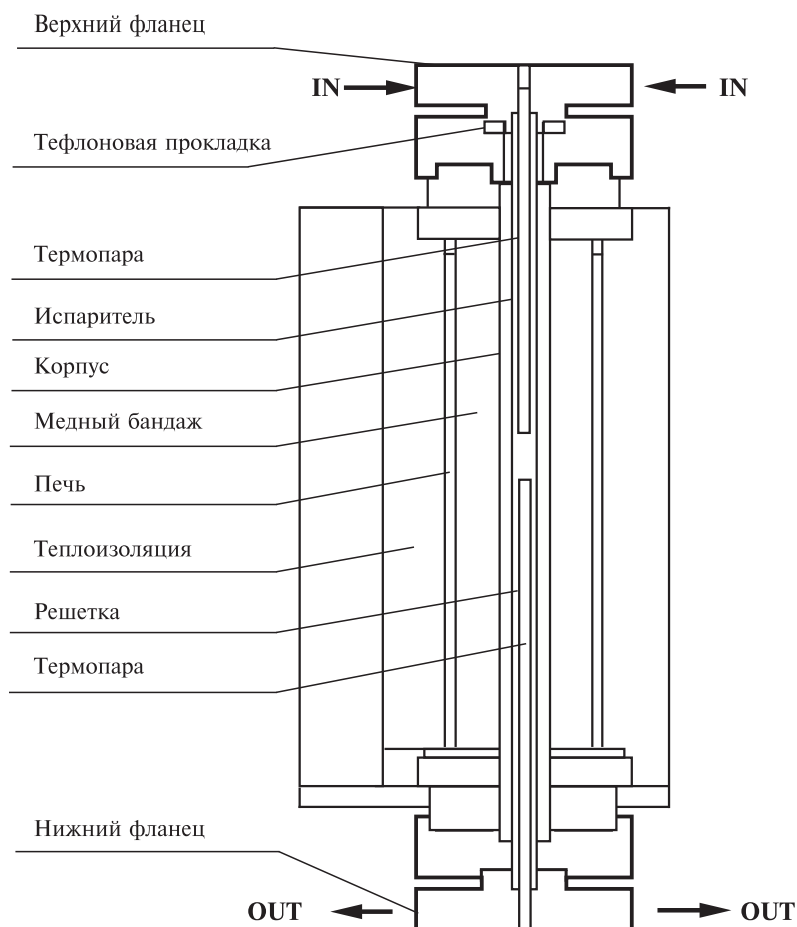


Рис. 1. Схема реактора

Таблица 3

Состав углеводородного сырья (пентановая фракция)

Наименование компонента	Содержание, % масс.
1. Сумма углеводородов C_4 , не более	0,05
2. Нормальный пентан, не менее	94,69
3. Изопентан	4,36
4. Сумма углеводородов C_6 и выше, не более	0,90
5. Непредельные углеводороды	Отсутствуют
6. Сернистые соединения	0,00033
7. Свободная вода и механические примеси	Отсутствуют
8. Щелочь	Отсутствует

5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и высокоэффективной капиллярной колонкой типа НР-1 (ДВ-1) 50 м×0,21 мм×0,5 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования закоксованного катализатора выявили наличие коксогенных структур на его поверхности. При этом на кривой ДТА наблюдаются эндо- (при 113,1 °С) и экзотермические (при 459,8 °С) эффекты (рис. 2).

Было установлено, что при температурном интервале 60—110 °С наблюдается эндотермический эффект, связанный с десорбцией связанной в порах влаги. Одновременно это отражено на ТГА-кривых, регистрирующих потерю веса образцов. Выше 130 °С начинается интенсивный экзотермический процесс удаления аморфного кокса. Пик кривой ДТА удаления такого кокса низкой плотности наблюдается в интервале температур 410—500 °С. Одновременно с этим наблюдается равномерное снижение массы образца. При 650 °С и выше экзотермических эффектов не наблюдается, что говорит об отсутствии на катализаторе графитообразного кокса.

Данные ДТА, полученные при исследовании образцов, регенерированных чистым СК-СО₂, представлены на рис. 3 и 4. Вид кривых говорит о том, что образцы за некоторыми исключениями идентичны. Для всех образцов в интервале 50—120 °С регистрируются эндотермические эффекты. Первый эффект в низкотемпературной области относится к удалению слабосвязанной воды. В интервале температур 340—360 °С наблюдаются экзотермические эффекты, что свидетельствует о выгорании кокса. Данное изменение регистрируется во всех образцах, что подтверждает неполноту проведенной регенерации.

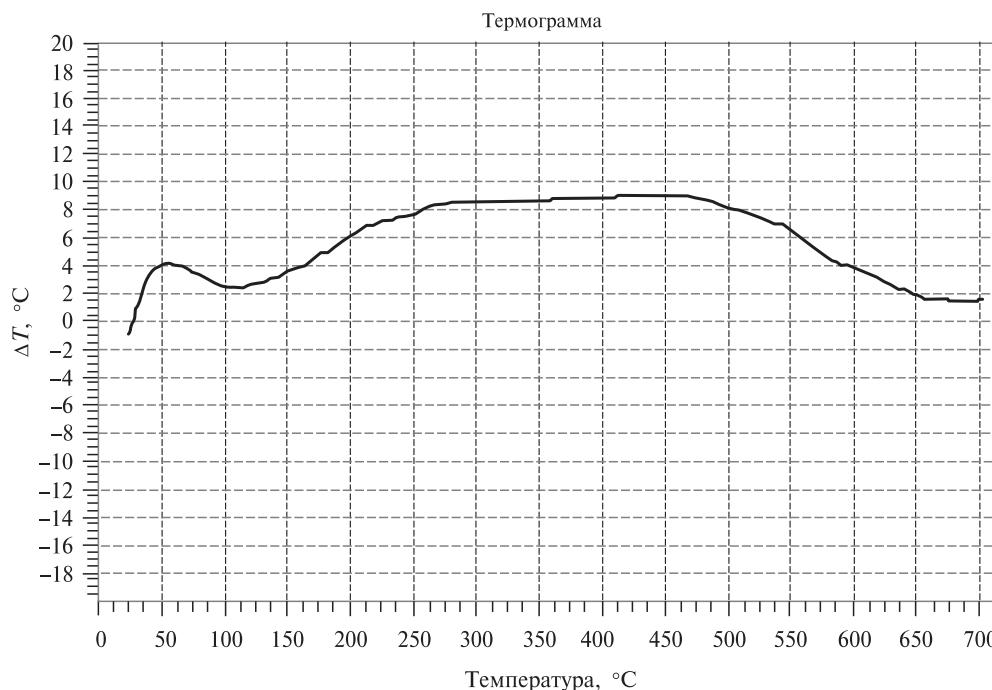


Рис. 2. Результаты исследования закоксованного катализатора среднетемпературной изомеризации методом ДТА

*Регенерация катализатора среднетемпературной изомеризации
в среде сверхкритического диоксида углерода, модифицированного изоалканами C₅–C₆*

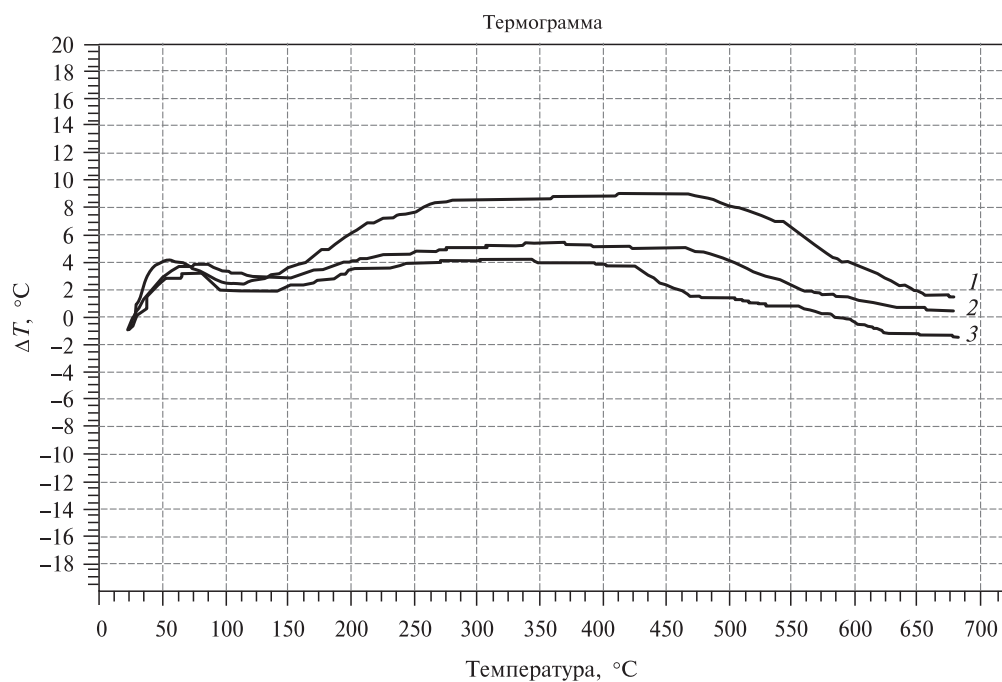


Рис. 3. Кривые ДТА:

1 — закоксованный катализатор; 2 — образец К-1/1; 3 — образец К-1/2

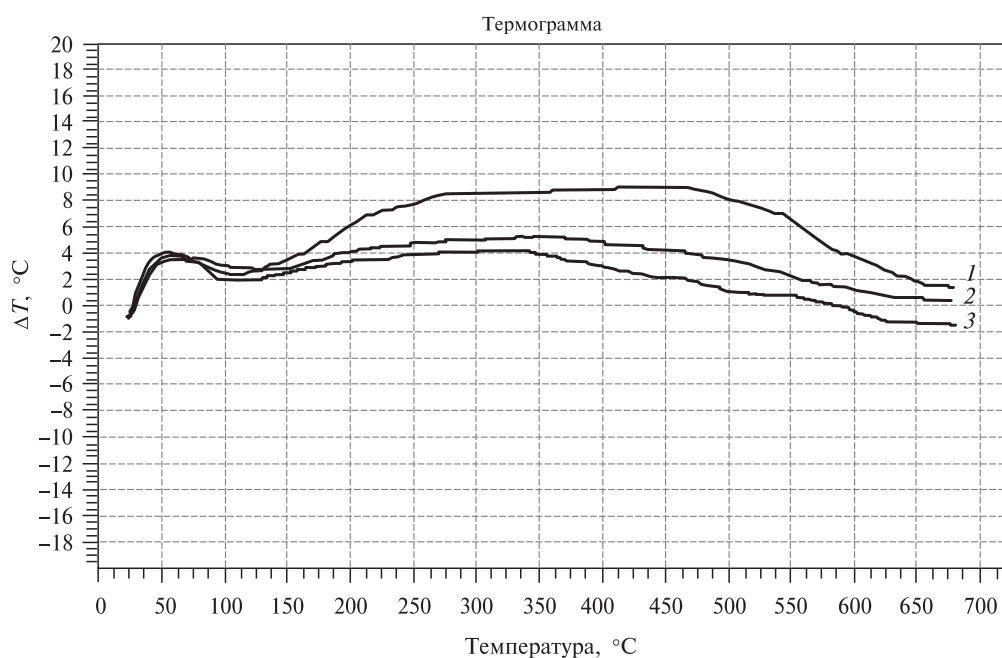


Рис. 4. Кривые ДТА:

1 — закоксованный катализатор; 2 — образец К-1/3; 3 — образец К-1/4

Термоаналитический анализ закоксованных катализаторов К-1/1—К-1/4, обработанных СК-СО₂, показал лишь частичное уменьшение коксовых отложений в образцах, что, видимо, вызвано их низкой растворимостью в сверхкритическом диоксиде углерода.

Растворяющая способность диоксида углерода по отношению к предшественникам кокса может быть существенно увеличена путем добавления соразворителей. Учитывая, что силы взаимодействия между молекулами соразворителя и растворяемых веществ являются специфичными, часто имеет место увеличение избирательности процесса экстракции.

Для повышения эффективности низкотемпературной очистки катализаторов от кокса использована добавка 10 % масс. 2-метилбутана, растворенного в СК-СО₂. Результаты исследования регенерированных в этой среде образцов представлены на рис. 5 и 6.

На полученных кривых ДТА присутствуют слабовыраженные экзотермические эффекты с температурами максимумов 330 и 300 °С (кривые 4 и 5 на рис. 5). Данный эффект свидетельствует о наличии в малых количествах твердых органических отложений. Иная картина наблюдается для образцов катализаторов К-2/7—К-2/8, обработанных смесью СК-СО₂ и 2-метилбутана при более жестких условиях (10 МПа). Стоит отметить присутствие низкоинтенсивных экзотермических эффектов с максимумами при температурах около 270 и 250 °С (кривые 4 и 5 на рис. 6), которые указывают как на снижение количества кокса, так и на изменение его химического состава под действием соразворителя — 2-метилбутана. На кривых ДТА регенерированных катализаторов (кривые 2 и 3 на рис. 5), обработанных СК-СО₂/2-метилбутаном при температурах 80 и 110 °С,

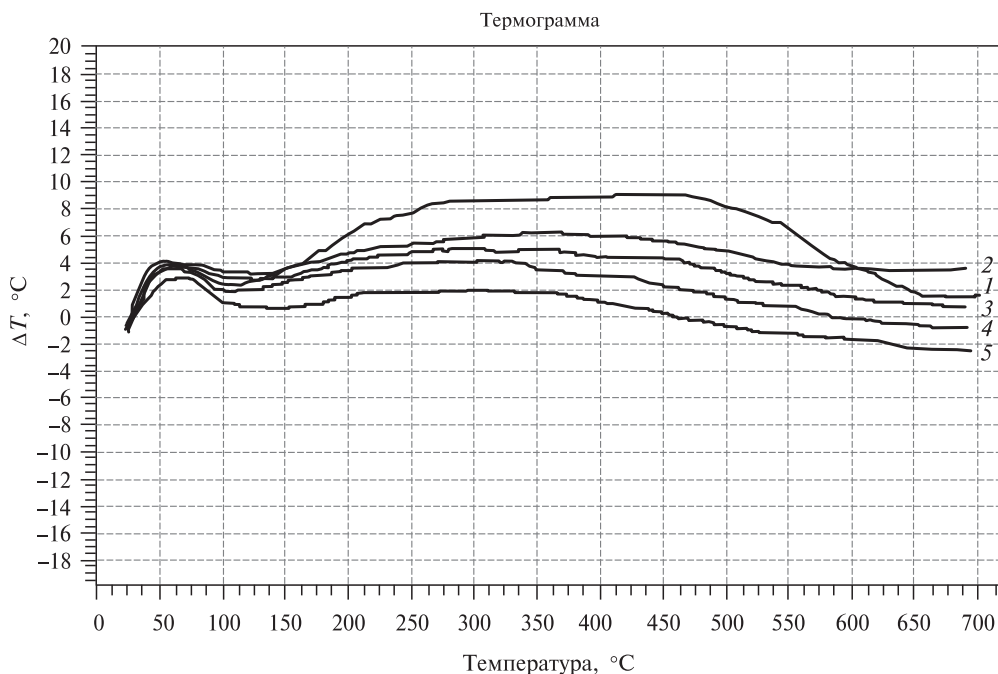


Рис. 5. Кривые ДТА:

1 — закоксованный катализатор; 2 — образец К-2/1; 3 — образец К-2/2; 4 — образец К-2/3; 5 — образец К-2/4

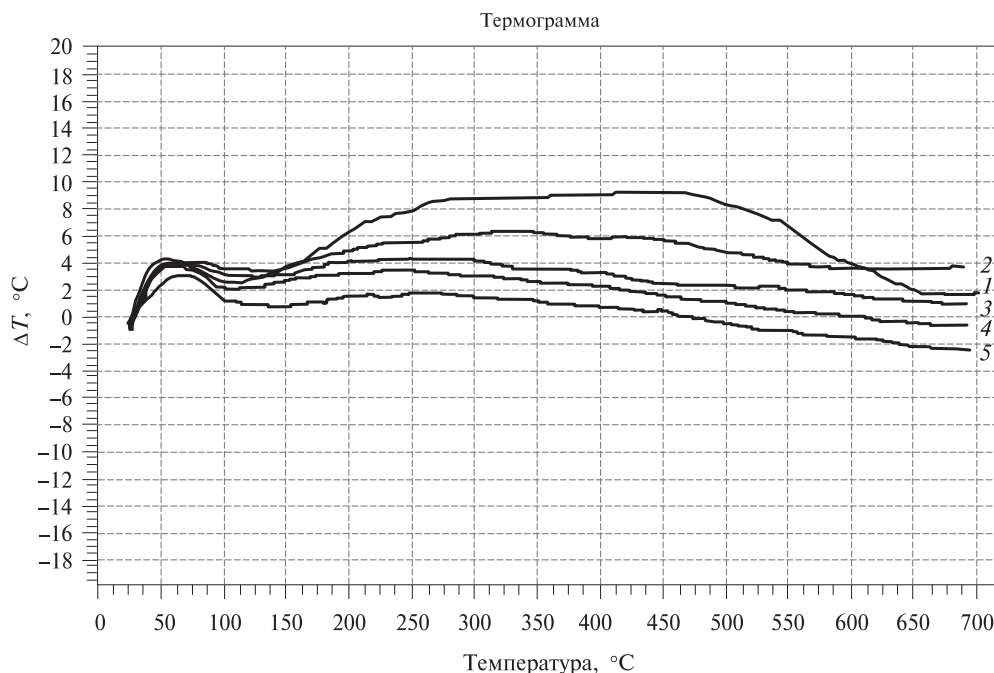


Рис. 6. Кривые ДТА:

1 — закоксованный катализатор; 2 — образец К-2/5; 3 — образец К-2/6; 4 — образец К-2/7; 5 — образец К-2/8

наблюдаются слабовыраженные экзотермические эффекты с температурами максимумов 370 и 360 °С. В то же время на образцах катализаторов К-2/5—К-2/6, регенерированных уже при 10 МПа, данный эффект наблюдается при 330 и 250 °С (кривые 2 и 3 на рис. 6).

При проведении регенерации с использованием модифицированного диоксида углерода удается более эффективно удалить кокс по сравнению с чистым СК-СО₂, т. е. использование соразтворителя позволяет удалять соединения, входящие в состав кокса.

Для достижения наилучшего конечного результата требуется провести подбор оптимального соразтворителя. В связи с этим авторами предложено в качестве модификатора использовать 2,3-диметилбутан. Результаты исследования процесса регенерации катализатора с использованием СК-СО₂, модифицированного добавкой 10 % масс. 2,3-диметилбутана, представлены на рис. 7 и 8. Из полученных данных видно, что с ростом давления и температуры эффективность регенерации существенно возрастает.

Экспериментальные данные показывают, что при обработке дезактивированных катализаторов смесью СК-СО₂ с 2,3-диметилбутаном при температурах 110, 150, 240, 280 °С и давлении 7,5 МПа происходит снижение количества коксовых отложений. Наличие остаточного кокса характеризуется слабовыраженными экзотермическими эффектами с температурами максимумов 370 и 340 °С (кривые 4 и 5 на рис. 7). При давлении 10 МПа на кривых ДТА катализаторов, регенерированных в среде СК-СО₂ с 2,3-диметилбутаном при температурах 240 и 280 °С, экзотермические эффекты наблюдаются при 260 и 280 °С соответственно.

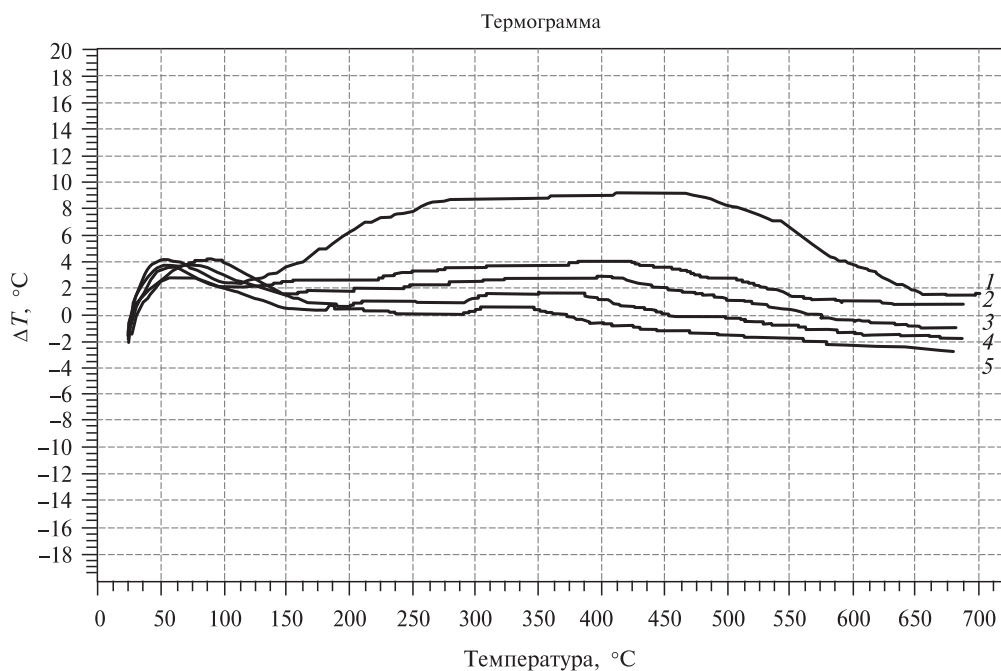


Рис. 7. Кривые ДТА:

1 — закоксованный катализатор; 2 — образец К-3/1; 3 — образец К-3/2; 4 — образец К-3/3; 5 — образец К-3/4

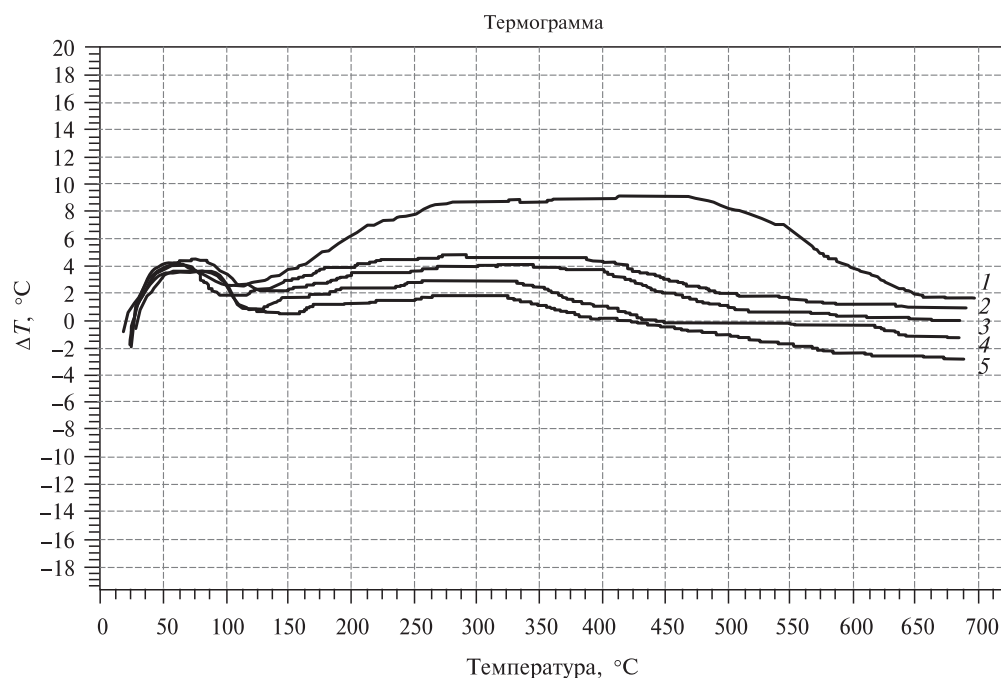


Рис. 8. Кривые ДТА:

1 — закоксованный катализатор; 2 — образец К-3/5; 3 — образец К-3/6; 4 — образец К-3/7; 5 — образец К-3/8

Вид кривых 2–5 на рис. 5 и 6 говорит о том, что увеличение температуры и давления способствует более полной регенерации. При этом происходит уменьшение интенсивности экзотермических эффектов.

Подбор оптимальных параметров режима регенерации, а также типа соразтворителя может обеспечить удаление дезактивирующих соединений и восстановление активности катализатора.

Определение каталитической активности регенерированных катализаторов среднетемпературной изомеризации

Активность катализатора, регенерированного с использованием чистого и модифицированного СК-СО₂, исследована на примере образцов, регенерация которых была наиболее полной (таблица 4, образцы К-1/4, К-2/8, К-3/8). Результаты каталитических испытаний образцов в процессе изомеризации *n*-пентана представлены на рис. 9 и в таблице 4.

Из данных, представленных в таблице 4, очевидно, что для всех образцов качественный состав продуктов изомеризации *n*-пентана идентичный.

Данные таблицы 3 для образца К-1/4 свидетельствуют о том, что при обработке катализатора чистым СК-СО₂ наблюдается относительно низкая конверсия *n*-пентана, а выход продуктов изомеризации при этом составляет 58 % масс. При регенерации образца К-2/8 в среде СК-СО₂ с 2-метилбутаном значение конверсии *n*-пентана достигает 69,9 %. Предположительно, такое увели-

Таблица 4

Концентрации компонентов реакционной смеси на выходе из реактора изомеризации *n*-пентана на катализаторах, регенерированных при разных условиях

Компонентный состав катализатора, % масс.	К-1/4	К-2/8	К-3/8
	Условия проведения регенерации		
	100 °С, 10 МПа	190 °С, 10 МПа	280 °С, 10 МПа
Пропан	1,16	1,56	0,67
<i>n</i> -Бутан	0,30	0,27	0,19
2,2-диметилпропан	0,24	0,71	0,29
Изопентан	58,25	65,17	62,18
Циклопентан	0,41	0,14	0,42
2-метилпентан	0,50	0,64	0,41
3-метилпентан	0,32	0,78	0,26
2,2-диметилбутан	0,25	0,062	0,22
2,3-диметилбутан	0,29	0,55	0,93
<i>n</i> -Гексан	0,25	0,11	0,19
<i>n</i> -Пентан	38,03	30,02	34,26
Итого	100	100	100

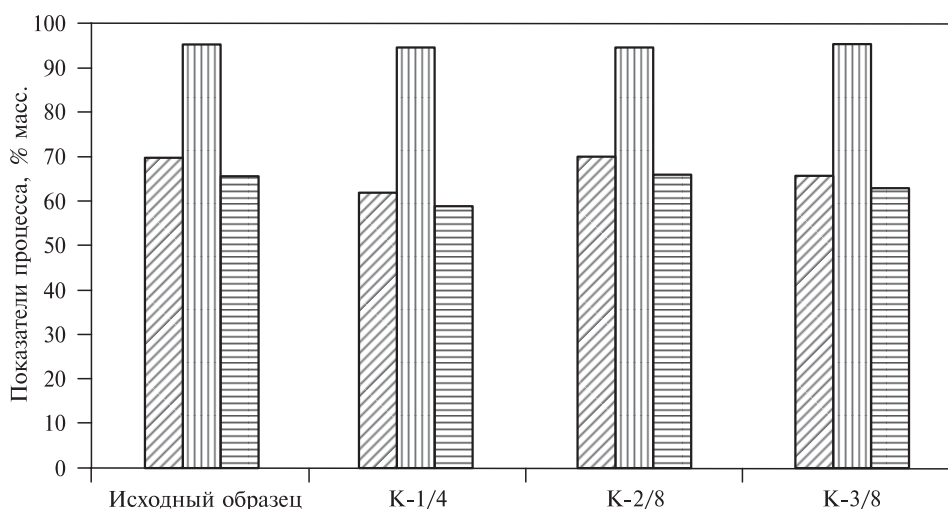


Рис. 9. Показатели процесса среднетемпературной изомеризации *n*-пентана в присутствии катализаторов, регенерированных в различных условиях, в сравнении с исходным (незакоксованным) образцом:

▨ — конверсия, % масс.; ▤ — селективность, % масс.; ▧ — выход, % масс.

чение показателей конверсии в данном образце обусловлено тем, что критические значения параметров смеси СК-СО₂ с 2-метилбутаном находятся в области ниже значений параметров проведения реакции изомеризации.

Из полученных данных следует, что предлагаемый подход к регенерации с использованием смеси СК-СО₂ с 2-метилбутаном является более эффективным. Результаты свидетельствуют о том, что регенерация катализаторов в соответствии с предлагаемым в настоящей работе методом позволяет восстанавливать активность катализатора. Подбор оптимальных параметров режима регенерации, а также типа сорбента позволит обеспечить удаление дезактивирующих соединений и восстановление активности катализатора. При этом в целом метод сверхкритической флюидной экстракционной регенерации менее энергозатратен, а его режим является более щадящим по отношению к катализатору.

Работа проведена в рамках выполнения базовой части гос. задания № 2014/24, 2660.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ясакова Е.А., Ситдикова А.В., Ахметов А.Ф. Нефтегазовое дело. 2010. Т. 1. № 1. С. 2.
2. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. М.: Наука, 2001. 209 с.
3. Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия, 1987. 141 с.
4. Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Леменовский Д.А., Кардашев С.В., Паренаго О.О., Баграташвили В.Н., Сергиенко С.А., Брусова Г.П., Лунин В.В. Катализ в промышленности. 2013. № 3. С. 27.
5. Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Гурьев Ю.В., Леменовский Д.А., Брусова Г.П., Паренаго О.О., Баграташвили В.Н., Лунин В.В. СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 3. С. 76.

*Регенерация катализатора среднетемпературной изомеризации
в среде сверхкритического диоксида углерода, модифицированного изоалканами C₅–C₆*

**REGENERATION OF THE CATALYST FOR MEDIUM TEMPERATURE
ISOMERIZATION IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MODIFIED
WITH ISOALKANES C₅–C₆**

**¹Yu.A. Khamzin, ¹V.N. Khakimov, ^{1, 2}R.R. Shiriyazdanov,
^{1, 2}A.R. Davletshin, ¹E.A. Ipatova, ¹L.S. Doinitsina, ¹U.B. Imashev,
¹E.A. Udalova**

¹*State Educational Institution of Higher Professional Education «Ufa State Petroleum
Technological University», Ufa, Russia*

²*SUE «Institute of petroleum refining and petrochemistry of Republic Bashkortostan», Ufa, Russia*

Regeneration of medium-temperature isomerization catalyst in supercritical carbon dioxide added with co-solvent is studied. The effect of regeneration conditions upon the catalytic activity is discussed.

Key words: regeneration, supercritical fluid, catalyst of medium temperature isomerization, isomerization, pentane fraction, isoalkane.
