
УДК 541.123.546.2183

ПРОБЛЕМА УНОСА АКТИВНОГО МЕТАЛЛА В ПРОЦЕССЕ СК-СО₂ ЭКСТРАКЦИОННОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ

©2018 г. ^{1,2}**Т.Р. Билалов***, ²**Ф.М. Гумеров**

¹*Федеральное казенное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов», Казань, Россия*

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

*t.bilalov@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.11.2017 г.

В ходе изучения особенностей регенерации катализатора гидрообессеривания марки DN-3531 в среде СК-СО₂ показано, что оксид никеля в этом флюиде не растворяется. При введении в систему сорасторовителя — диметилсульфоксида ДМСО (5 мас. %) имеет место растворение оксида никеля в сверхкритическом флюидном растворителе, по-видимому, вследствие образования комплексного соединения Ni[ДМСО]_xOH_y.

Ключевые слова: Со—Ni—Мо-катализатор, гидроочистка, гидрирование, экстракционная регенерация, сверхкритический диоксид углерода.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема регенерации отработанных катализаторов является одной из важнейших во многих областях химической и нефте(газо)перерабатывающей промышленности. Для регенерации утративших активность гетерогенных катализаторов во многих случаях используется азотно-воздушная смесь, прокачиваемая через реактор под давлением 0,24—0,26 МПа при температуре до 870 К [1]. Процесс требует больших затрат энергии и приводит к постепенному «спеканию» частиц активной фазы катализатора, что ограничивает его производительность и срок службы.

В качестве одного из перспективных направлений совершенствования как процессов синтеза, так и регенерации гетерогенных катализаторов, рассматривают использование рабочих сред (растворителей и экстрагентов) в сверхкритическом флюидном состоянии [2—8]. При этом в случае регенерации катализаторов подобный подход является уже не только предметом фундаментальных исследований, но и коммерческих предложений [9—13]. Синтез катализаторов с использованием СКФ-сред пока приведен лишь в ряде исследовательских публикаций, включая [11, 14].

Ранее в [15] был описан процесс регенерации катализатора гидроочистки керосина марки DN-3531 (Criterion Catalyst and technology) [16]. Катализатор представлял собой гранулы оксида алюминия с нанесенными на них оксидами никеля, молибдена и кобальта. Содержание металлов в исходном катализаторе составляло, мас. %: Со — 4,0, Ni — 3,0, Mo — 13,0 [18]. В работе [15] было показано, что при использовании в качестве сорасторовителя ДМСО активность регенери-

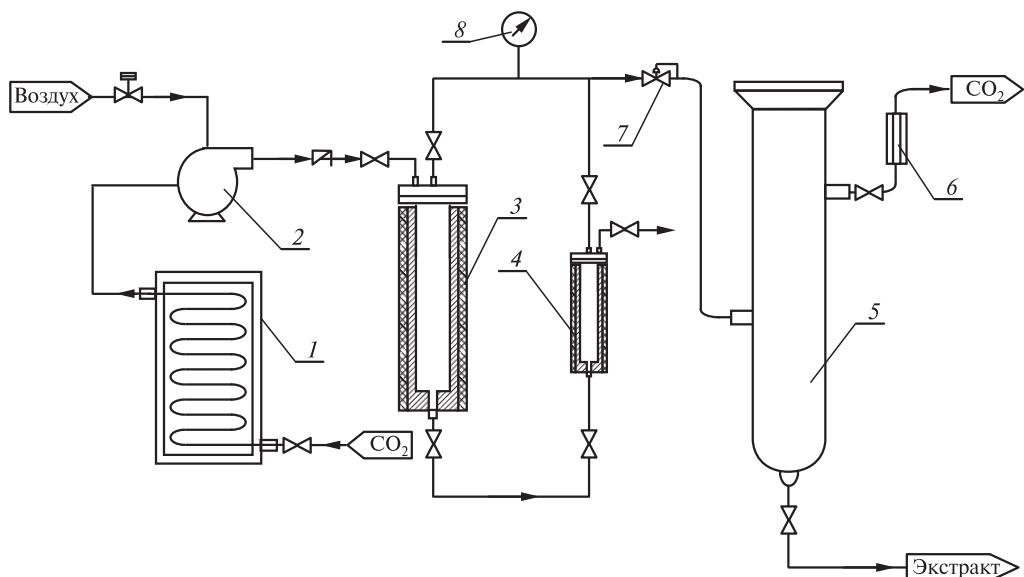


Рис. 1. Принципиальная схема установки:

1 — холодильник; 2 — пневматический насос; 3 — ресивер с системой нагрева и терmostатирования; 4 — импрегнационная камера с электронагревателем и теплоизоляцией; 5 — сепаратор; 6 — расходомер; 7 — регулятор давления «до себя»; 8 — образцовый манометр

рованного катализатора практически не изменялась по сравнению с исходным образцом. Дополнительные анализы выявили, что с поверхности катализатора происходит унос активных металлов.

В связи с этим, целью настоящей работы явилось исследование растворимости одного из активных компонентов катализатора — NiO — в чистом и модифицированном ДМСО сверхкритическом диоксиде углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали углекислоту с содержанием CO₂ не менее 99,5 %, ДМСО, применяемый в качестве сорасторовителя, и оксид никеля чистотой не менее 95 %.

Содержание металлов катализатора DN-3531 определяли методом рентгенофлюоресцентного анализа на анализаторе EDX800HS Shimadzu с предварительной калибровкой на лабораторных образцах NiMo/Al₂O₃-катализатора с известным содержанием металлов.

Исследование растворимости проводили на установке (рис. 1) [17—18] в соответствии с описанной в этих работах методикой. Установка создана на базе сверхкритической флюидной экстракционной системы R-401 производства компании «Reaction Engineering Ink.» (Южная Корея) и позволяет реализовать динамический режим исследования растворимости при температуре до 100 °C и давлении до 40,0 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлено содержание металлов на различных образцах катализатора DN-3531, регенерацию которого проводили с использованием чистого и модифицированного диоксида углерода.

Таблица

Содержание металлов в отработанном и регенерированном катализаторе [15]*

№ образца	Тип образца	Содержание, мас. %		
		Co	Ni	Mo
1	Отработанный катализатор	3,9	2,9	12,9
2	Регенерированный с использованием чистого СК-СО ₂	3,9	2,8	12,1
3	Регенерированный с использованием СК-СО ₂ +ДМСО	1,7	1,4	9,3

* $T = 383$ K, $P = 30$ МПа.

Как следует из этих данных, существенное снижение количества активных металлов на образце катализатора, регенерированного смесью СК-СО₂ + ДМСО, было вызвано, на наш взгляд, следующими обстоятельствами. Поскольку металлы или их оксиды практически не растворимы в СКФ-растворителях, по всей вероятности, в присутствии ДМСО и некоторых других дезактивирующих катализатор органических компонентов имеет место формирование металлокомплексных соединений на основе активных катализитических центров, растворимых в СК-СО₂. Результаты работы [22], посвященной формированию металлокомплексов на основе катионов Ni²⁺, растворимых в ДМСО, позволяют считать это предположение вполне правдоподобным и распространить его на все металлы, содержащиеся на исследуемом катализаторе.

Дополнительные данные по исследованию растворимости оксида никеля в СК-СО₂, модифицированном 5 мас. % ДМСО (рис. 2), подтверждают сделанные

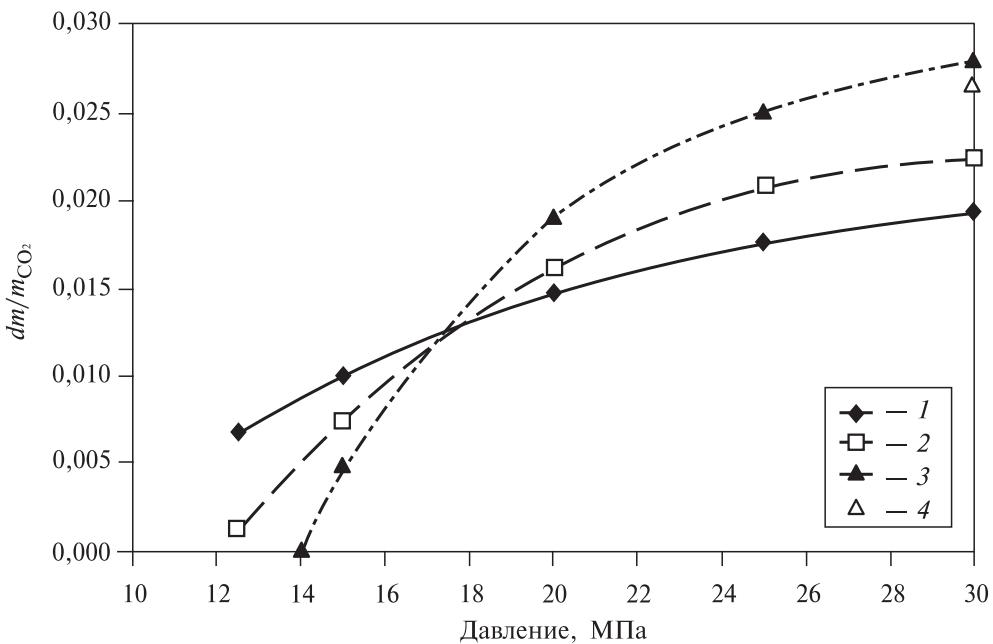


Рис. 2. Растворимость оксида никеля в СК-СО₂, модифицированном 5 мас. % ДМСО, в сравнении с данными по уносу NiO с поверхности катализатора на изотермах:

1 — 328 K; 2 — 343 K; 3 — 383 K; 4 — данные из работы [17], 383 K

предположения. Действительно, было установлено, что оксид никеля не растворяется в чистом СК-СО₂. В то же время, под действием давления СК-СО₂ происходит растворение оксида никеля в ДМСО и формирование комплексного соединения типа [Ni(ДМСО)₆]²⁺, которое, в свою очередь, растворяется в СК-СО₂.

Для удобства сравнения данных по растворимости и уносу металла с поверхности катализатора, растворимость, приведенная на рис. 2, представлена как изменение массы навески оксида никеля, отнесенной к массе пройденного через навеску СО₂, поскольку количество унесенного с катализатора оксида никеля можно рассчитать лишь косвенно. Фактически растворимость, полученная на изотерме растворимости при 383 К, несколько превышает значение, полученное при пересчете данных [15]. На наш взгляд это объясняется тем, что с поверхности катализатора в ходе регенерации может извлекаться целый ряд соединений, тогда как при исследовании растворимости в ячейке находится лишь оксид никеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлен факт экстракционного уноса активных металлов из дезактивированного образца катализатора в процессе его регенерации с использованием смеси СК-СО₂+ДМСО. Дополнительные исследования подтвердили факт растворимости оксида никеля в модифицированном ДМСО сверхкритическом диоксиде углерода. Вывод представляет интерес с точки зрения существующих проблем утилизации катализаторов гидроочистки, а научный аспект требует дальнейшего изучения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (РНФ) за финансирование исследований в рамках гранта 18-19-00478.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курганов В.М. Кушнер Б.Э., Агафонов А.В. Паровоздушная регенерация катализаторов гидроочистки. М.: ЦНИИТ Энефтехим, 1973. 71 с.
2. Mc. Hugh M.A., Krukonis V.J. Supercritical Fluids Extraction: Principles and Practice. Sec. Edit. Butterworth-Heinemann, 1994. 507 p.
3. 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. // Catalyst in Industry. 2013. Vol. 5. No 3. P. 216.
4. Чернышев А.К., Гумеров Ф.М., Цветинский Г.Н., Яруллин Р.С., Иванов С.В., Левин Б.В., Шафран М.И., Жилин И.Ф., Бесков А.Г., Чернышев К.А. Диоксид углерода. Свойства, улавливание (получение), применение. М.: Изд. «Галлея-принт», 2013. 903 с.
5. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2006. Т. 1. № 2. С. 5.
6. Shiriyazdanov R.R. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2011. Vol. 5. Is. 7. P. 1080.
7. Osada M., Sato O., Arai K., Shirai M. Subcritical water regeneration of catalysts poisoned by sulfur // Proceedings of the 10th European Meeting on Supercritical Fluids. 2005, Strasbourg /Colmar (France).
8. Wradman L., Herskowitz M., Korin E., Wisniak J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. Vol. 40. P. 1589.
9. Johnston K.P. // Supercritical Fluid Science and Technology. Am. Chem. Soc. 1989. Ch. I. P. 1.
10. Cansell F., Petitet J.-P. Fluides Supercritiques et materiaux. LIMHP CNRS, 1995. 372 p.

11. Гумеров Ф.М., Сагдеев А.А., Билалов Т.Р., Габитов Ф.Р., Харлампиди Х.Э., Федоров Г. И., Яруллин Р.С., Якушев И.А., Галиянов Р.Ф., Галимова А.Т., Смирнов Н.Н., Сагдеев К.А., Зарипов З.И., Jaddoa A.A., Burganov B.T. Катализаторы: регенерация с использованием сверхкритического флюидного CO₂-экстракционного процесса. Казань: «Бриг». 2015. 264 с.
12. Gumerov F.M., Le Neindre B., Bilalov T.R., Sagdeev, A.A., Gabitov F.R., Kharlampidi H.E., Fedorov G.I., Yarullin R.S., Yakushev I.A., Gallyamov R.F., Galimova A.T., Smirnov N.N., Sagdeev K.A., Zaripov Z.I., Jaddoa A.A., Burganov B.T., Zakharov A.A.. Regeneration of spent catalyst and impregnation of catalyst by supercritical fluid. New York : Nova publisher, 2016. 168 p.
13. Gallyamov R.F., Sagdeev A.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2010. Vol. 4. Is. 7. P. 1069.
14. Garrido G.I., Patcas F.C., Upper G., Turk M., Yilmaz S., Kraushaar-Czarnetzki B. // Applied Catalysis A: General. 2008. Vol. 338. P. 58.
15. Jaddoa A.A., Bilalov T., Gumerov F., Gabitov F., Neindre B. // International J. of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography. 2015. Vol. 3. P. 37.
16. Захаров А.А., Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Яруллин Р.С., Пицлергин А.А., Никульшин П.А. // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 5. С. 50.
17. Каталог продукции CRI Catalyst company Inc.
18. Захаров А.А., Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10. № 2. С. 60.
19. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Гатина Р.Ф. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т 11. № 4. С. 17.
20. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Гатина Р.Ф. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 1. С. 40.
21. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М. Процессы производства и регенерации катализаторов. Термодинамические основы процессов производства и регенерации палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. Dudweiler Landstr. 99, 66123 Saarbrucken, Germany, 2011. 153 c.
22. Scharfe R.R., Sastri V.S., Chakrabarti C.L., Langford C.H. // Canadian J. of Chemistry. 1973. Vol. 51. P. 67.

PROBLEM OF LOSS OF ACTIVE METAL IN THE PROCESS OF SC-CO₂ EXTRACTIONAL REGENERATION OF THE HYDRO- CLEANING CATALYST

^{1,2}T. R. Bilalov, ¹F. M. Gumerov

¹ Federal state budgetary educational institution of higher professional education «Kazan national research technological University», Kazan, Russia

² Federal state enterprise «State scientific-research Institute of chemical products», Kazan, Russia

In the course of studying the peculiarities of regeneration of the hydrodesulfurization catalyst DN-3531 in the supercritical CO₂ media it was shown that nickel oxide does not dissolve in it. However, in the case of application of a mixture of CO₂+DMSO (5% mass) in the specified conditions, dissolution of nickel oxide in supercritical fluid solvents appears as possible due to the formation of Ni[DMSO]_xOH_y complex, which is soluble in supercritical fluid solvent mixture.

Keywords: Co-Ni-Mo catalyst, hydrotreating, hydrogenation, extraction regeneration, supercritical carbon dioxide.