

На правах рукописи



Гайдамака Сергей Николаевич

**РЕГЕНЕРАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ОЗОНОМ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

02.00.13 – нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА – 2015

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
академик РАН
Лунин Валерий Васильевич

Официальные оппоненты: **Капустин Владимир Михайлович**
доктор технических наук, профессор,
генеральный директор ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности»

Хавкин Всеволод Артурович
доктор технических наук, профессор,
заместитель генерального директора ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита состоится « 30 » октября 2015 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.97 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.001.97
кандидат химических наук

Синикова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Одной из наиболее острых проблем современной нефтепереработки, а также нефтехимии является операционная нестабильность используемых в этих процессах гетерогенных катализаторов, которая вызвана образованием на их поверхности продуктов уплотнения (кокса), блокирующих активные центры и, как следствие, снижающих эффективность каталитически активного компонента. Поэтому практически во всех промышленных технологиях, где используется углеводородное сырье, обязательно предусматривается стадия регенерации отработанных катализаторов. Вполне понятно, что как фундаментальным, так и прикладным аспектам проблемы регенерации таких катализаторов всегда уделялось и уделяется самое серьезное внимание.

Ключевыми факторами полноценного восстановления главных эксплуатационных показателей того или иного каталитического материала - его активности и селективности, являются сохранение химического и фазового состава катализатора, его структурных и текстурных характеристик, в первую очередь – природы и концентрации каталитически активных центров.

Разработанные к настоящему времени методы удаления кокса с поверхности отработанных катализаторов в полной мере не удовлетворяют всем этим требованиям. Так, широко применяемый способ восстановления отработанных катализаторов путем термоокислительной обработки, т.е. выжигания кокса в токе воздуха, зачастую приводит к спеканию каталитически активного компонента – уменьшению удельной поверхности и изменению пористой структуры. В случае же нанесенных катализаторов наиболее уязвимым при их высокотемпературной обработке является именно активный компонент – его состав и дисперсность. Кроме того, если иметь в виду объемы ежегодно перерабатываемого углеводородного сырья, то термоокислительная регенерация закоксованных катализаторов, содержащих до 10 мас.% продуктов уплотнения, неизбежно приводит к значительным выбросам в атмосферу далеко экологически небезопасных оксидов углерода.

Еще меньшей эффективностью, как в экономическом, так и в природоохранном аспектах, обладает экстракционный способ удаления олигомерных и полимерных продуктов уплотнения с поверхности гетерогенных катализаторов. Такой способ не позволяет полностью освободить от этих блокирующих поверхность продуктов, и, кроме того, возникает серьезная проблема утилизации использованных органических растворителей.

Указанные выше обстоятельства в полной мере определяют актуальность поиска принципиально новых путей регенерации дезактивированных коксом катализаторов, не приводящих к нежелательным

и необратимым изменениям их характеристик, а также отвечающих жестким требованиям реализации экологически чистых технологий каталитических процессов [1].

В связи с этим в настоящей работе на примере закоксованных Pt-Re катализаторов риформинга, а также Pd катализаторов гидродехлорирования CCl_4 впервые разработан оригинальный способ их низкотемпературной регенерации путем обработки высококонцентрированным раствором озона в сверхкритическом диоксиде углерода.

Цель диссертационной работы

Цель работы состояла в разработке нового методологического подхода к низкотемпературной окислительной регенерации гетерогенных катализаторов практически важных химических процессов.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Определение текстурных характеристик и степени закоксованности Pt-Re/ γ - Al_2O_3 катализаторов.
2. Установление оптимальных условий низкотемпературного удаления с помощью $\text{O}_3/\text{СК-CO}_2$ продуктов уплотнения с поверхности закоксованного Pt-Re/ γ - Al_2O_3 катализатора.
3. Применение разработанной методики окислительной регенерации для используемого в промышленности Pt-Re/ γ - Al_2O_3 катализатора. Оценка конверсии в реакции риформинга обработанного катализатора.
4. Применение разработанной методики окислительной регенерации для Pd/ TiO_2 катализатора. Определение влияния высококонцентрированного озона на активные центры катализатора. Выбор условий восстановления активных центров катализатора. Сравнение работы исходного и регенерированного катализаторов.

Научная новизна

Впервые предложен способ применения высококонцентрированного озона, растворённого в сверхкритическом диоксиде углерода, для регенерации промышленных катализаторов при температуре 50 °С.

Практическая значимость

Результаты, изложенные в диссертации, могут быть применены в дальнейшем при разработке регламента регенерации отработанных катализаторов, используемых в действующих процессах превращения органических соединений.

На защиту выносятся следующие основные положения.

1. Новый метод получения раствора высококонцентрированного озона в сверхкритическом диоксиде углерода и обработки таким раствором дезактивированных катализаторов;
2. Результаты регенерации платинорениевых катализаторов риформинга озоном, растворённым в сверхкритическом диоксиде углерода, в зависимости от условий обработки;
3. Результаты исследования влияния озона на активные центры палладиевого катализатора гидродехлорирования в ходе регенерации.

Публикации и апробация работы

По результатам работы опубликовано 3 научные статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и 8 тезисов докладов, представленных на международных и российских научных конференциях.

Материалы диссертационной работы представлены на Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Суздаль, 2009), Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение», посвящённой 50-летию со дня образования филиала НИФХИ им. Л. Я. Карпова (Москва, 2009), XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2009» (Москва, 2009), Всероссийской школе молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Архангельск, 2010), 31-ом Всероссийском семинаре «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технология» (Москва, 2010), XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2010» (Москва, 2010), VI Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (пос. Листвянка, Иркутской обл., 2011).

Личный вклад автора

Автор собрал и проанализировал литературные данные, выполнил основную часть экспериментальной работы. Диссертантом осуществлен анализ полученных результатов, сформулированы выводы и положения, выносимые на защиту. По полученным результатам автором написаны тезисы докладов и диссертация. Также он принимал активное участие в написании статей.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Общий объем диссертации 130 страниц машинописного текста, иллюстрирована 39 рисунками и 15 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 148 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследования, а также сформулирована цель работы и определены конкретные задачи, которые необходимо решить для её достижения. Отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1. Обзор литературы

В обзоре литературы рассмотрены реакции, протекающие на изучаемых в диссертационной работе катализаторах, механизмы их дезактивации, а также методы анализа дезактивированных катализаторов. Проведен сравнительный анализ различных способов регенерации катализаторов, их преимущества и недостатки. Подробно рассмотрены свойства озона как окислительного агента, а также СК-СО₂ как растворителя.

Глава 2. Экспериментальная часть

В главе 2 приведены характеристики использованных веществ и материалов, методика обработки дезактивированных катализаторов озоном, растворённым в СК-СО₂, а также методы определения физико-химических и каталитических свойств образцов катализаторов.

В качестве объектов исследования выбраны промышленные образцы катализатора риформинга Pt-Re/ γ -Al₂O₃ марки RU-125. На примере этого катализатора исследовали оптимальные условия удаления продуктов уплотнения: количество озона, растворенного в СК-СО₂, температура обработки, а также продолжительность и число обработок.

Образец I - исходный (свежий) катализатор марки RU-125;

Образец II - катализатор, извлеченный из промышленного реактора Р-604А установки ЛЧ35-11/600 Саратовского нефтеперерабатывающего завода после завершения первого полного цикла его производственного использования в реакции риформинга нафтеновых и парафиновых углеводородов. Перед извлечением из реактора катализаторы прошли стадию частичной регенерации (пассивации) в смеси (N₂, O₂ и CO₂) при 250-280 °С в течение 8-10 часов;

Образец III - образец катализатора II, обработанный озоном (2,5 ммоль) в СК-СО₂ при температуре 50 °С 3 раза по 2 часа;

Образец IV - предельно закоксованный катализатор RU-125;

Образец IV-A - образец катализатора IV, обработанный озоном (0,35 ммоль) в СК-СО₂ при температуре 50 °С в течение 3-х часов.

Образец IV-B - образец катализатора IV, обработанный в токе сухого воздуха при 500 °С в течение 6 часов с последующим восстановлением H₂;

Образец IV-C - образец катализатора IV, трехкратно обработанный озоном (2,5 ммоль) в СК-СО₂ при температуре 50 °С в течение 2-х часов.

Образец IV-D - образец катализатора IV, трехкратно обработанный озоном (2,5 ммоль) в СК-СО₂ при температуре 150 °С в течение 2-х часов.

Кроме того, в работе изучен процесс регенерации образцов катализатора 2% Pd/TiO₂, приготовленных на основе PdCl₂. Восстановление палладия проводили при комнатной температуре раствором NaBH₄ в этаноле. Эти образцы были дезактивированы в результате проведения реакции газофазного гидродехлорирования (ГДХ) CCl₄.

Ниже представлена методика обработки катализаторов озоном в СК-СО₂. Навеску образца дезактивированного катализатора 1 г помещали в статический реактор объёмом 36 см³, реактор вакуумировали до давления 1,33 Па. Жидкий озон из резервуара для его хранения перемораживали в смеситель при 77 К, затем этот смеситель с жидким озоном медленно нагревали до комнатной температуры и переводили O₃ в газообразное состояние до 0,3 МПа. Далее в смеситель напускали СО₂ до достижения общего давления 1 МПа. Полученную смесь O₃ и СО₂ перепускали в реактор, и давление смеси доводили до 6 МПа путем дополнительного напуска газообразного СО₂. При последующем нагревании реактора смесь озона и диоксида углерода доводили до сверхкритического состояния (выше 31,1 °С и 7,28 МПа). 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 20-180 мин при 50-150 °С. Затем давление СО₂ в реакторе снижали до атмосферного и проводили вакуумирование реактора в течение 1 часа.

Оценку количества подаваемого озона в реактор производили с помощью оптической системы УФ зондирования, подробно описанной в [2].

Физико-химические характеристики образцов катализаторов определяли следующими методами. Текстуальные характеристики определяли на сорбтометре Quantachrome. ИК-спектры катализаторов, обработанных озоном в СК-СО₂, получали на ИК-Фурье спектрометре ThermoNicolet IR-200 с использованием таблеток из спрессованной смеси порошков катализатора и KBr. Спектры комбинационного рассеивания (КР) регистрировали на Фурье-спектрометре EQUINOX 55/S с приставкой КР FRA-106. Рентгеноспектральный анализ проводили на приборе Pioneer Hewlett Packard, чувствительность анализатора по Pt и Re составляла 5·10⁻⁵ мас. %. Термогравиметрический (ТГ), дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) анализы проводили в режиме температурно-программируемого окисления (ТПО) на приборе Netzsch 449С, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром (МС), при линейном росте температуры со скоростью 10 °С/мин в интервале от комнатной до 800 °С.

Исследование Pd/TiO₂ катализатора методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на приборе AXIS Ultra 'DLD' (Kratos Analytical).

Для исследования каталитической активности образцов катализатора RU-125 в качестве тестового соединения в процессе риформинга использовали н-гептан. Процесс осуществляли в реакторе проточного типа с

неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении и температуре 450 °С. Мольное соотношение н-гептана и водорода в подаваемой газовой смеси составляло 1:9 при объёмной скорости 10 мл/мин. Масса катализатора в реакторе составляла 0,9 г. Отбор пробы продуктов каталитической реакции для последующего анализа проводили после 6-ти часов работы катализатора.

Идентификацию продуктов реакции риформинга проводили методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и с масс-анализатором. Количественный анализ продуктов реакции осуществляли на хроматографе Кристаллюкс-4000М с ПИД.

В качестве показателей работы катализатора были выбраны селективность по продуктам реакции и общая конверсия исходного реагента н-гептана.

Каталитическую реакцию газофазного гидродегидрохлорирования CCl_4 исследовали с применением 0,03-0,05 г Pd/TiO₂. Опыты проводили в трубчатом кварцевом реакторе диаметром 1 см и длиной 28 см при температуре 150 °С в потоке смеси газов, получаемой пропуском водорода через барботер, содержащий CCl_4 . Скорость подачи H₂ составляла 0,28 мл/ч, а CCl_4 - 0,02 г/мин, соотношение H₂: CCl_4 = 5:1 (мольн.).

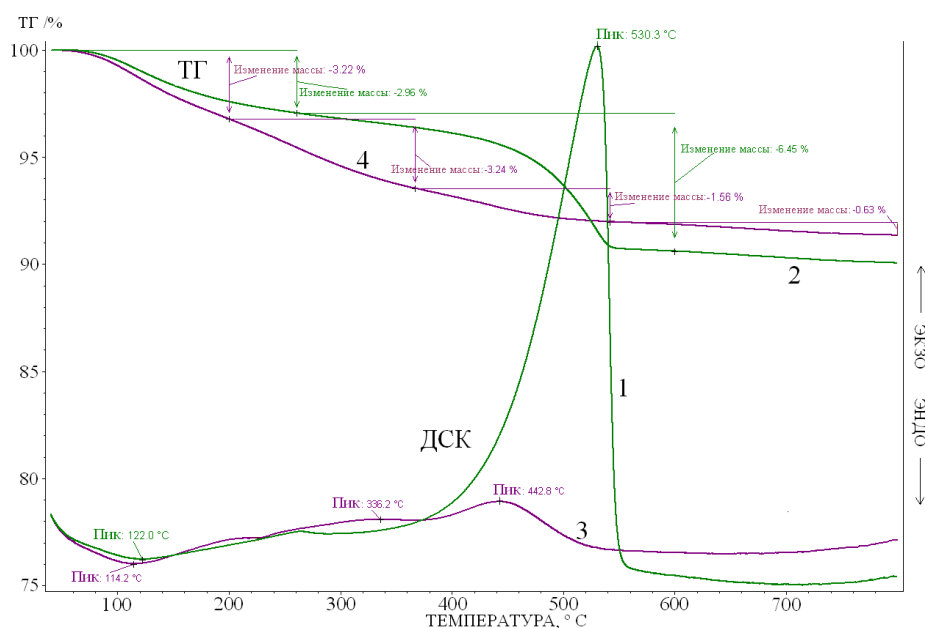
Продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на приборе Hewlett Packard 6890 с ПИД.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

Эта глава состоит из трех разделов. Первые два посвящены процессу регенерации промышленного Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализатора риформинга RU-125. В первом разделе внимание сосредоточено на отработке самого метода O₃/СК-CO₂ очистки. Эксперименты выполняли, в основном, на предельно загрязненном отработавшем ресурс образце RU-125. Во втором разделе наиболее эффективный вариант нового метода был применен на очередном цикле регенерации (вместо принятого по заводскому регламенту высокотемпературного окисления в токе кислорода при 500-600 °С) действующего катализатора RU-125. В третьем разделе описано применение разработанного метода для регенерации Pd/TiO₂ катализатора гидродегидрохлорирования.

Низкотемпературная регенерация в O₃/СК-CO₂ катализаторов риформинга Pt-Re/ γ -Al₂O₃

Исследование предельно закоксованного образца IV методом ТПО показало, что наличие органических отложений характеризуется одним интенсивным экзотермическим эффектом, который соответствует окислению кокса с максимумом при температуре 530,3 °С (рис. 1, кривая 1). По данным ТГ (рис. 1, кривая 2), общее количество накопленных отложений составляло 6,45 мас %.

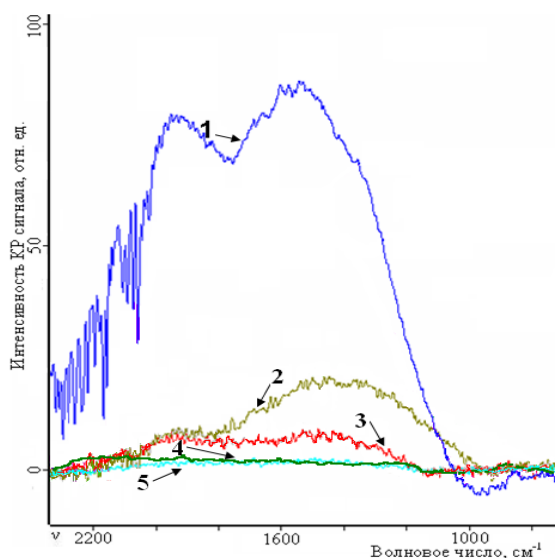


Кривые 1,2 – Образец IV; Кривые 3,4 – Образец IV-A.

Рис. 1. ТПО Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализатора по данным ТГ-ДСК:

После однократной обработки образца IV O₃ (0,35 ммоль)/СК-CO₂ при 50 °С в течение 3-х часов наблюдаются низкоинтенсивные экзотермические эффекты с максимумами при температурах около 336 и 443 °С (кривая 3). Это указывает, как на снижение количества кокса, так и на изменение его химического состава при окислении озоном. Общее количество продуктов уплотнения после обработки в O₃/СК-CO₂ уменьшилось до 5,43 мас. % (кривая 4).

На рис. 2 представлены спектры КР образца Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализатора до и после обработок озоном и кислородом при различных температурах и времени обработки в сравнении со спектром КР исходного катализатора.



- 1) Закоксованный катализатор (Образец IV);
- 2) Закоксованный катализатор, обработанный $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль O₃ в СК-CO₂ при 50 °С, 3 часа. (Образец IV-A);
- 3) Закоксованный катализатор, обработанный в токе сухого воздуха при 500 °С, 6 часов с последующей обработкой водородом (Образец IV-B);
- 4) Закоксованный катализатор, трехкратно обработанный $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль O₃ в СК-CO₂ при 50 °С (Образец IV-C);
- 5) Незакоксованный исходный катализатор (Образец I).

Рис. 2. КР спектры Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализатора:

Полоса в диапазоне 1900-1000 см^{-1} соответствует спектру углеродсодержащих продуктов, составляющих основную массу кокса. Видно, что однократная обработка (2) закоксованных катализаторов оказывается малоэффективной из-за быстрого снижения концентрации озона в реакторе. После трехкратной обработки (4) отработанного катализатора смесью $\text{O}_3/\text{СК}-\text{CO}_2$ содержание коксовых отложений резко снижается и становится сопоставимым с их количеством после стандартной термоокислительной регенерации (3). В то же время дальнейшее увеличение числа обработок катализатора свежей смесью $\text{O}_3/\text{СК}-\text{CO}_2$ не вносит заметных изменений в количество остаточного кокса на катализаторе.

Максимальное удаление продуктов уплотнения с поверхности катализатора достигается при содержании окислителя в реакторе 2,5 ммоль O_3 на 1 грамм исследуемого образца.

Данные ТПО для образцов IV, обработанных растворенным в СК- CO_2 озоном (2,5 ммоль) при 50 °С (образец IV-C) и 150 °С (образец IV-D), приведены на рис. 3 и 4. Общее количество продуктов уплотнения после обработки в $\text{O}_3/\text{СК}-\text{CO}_2$ при этих температурах, по данным ТПО, различается незначительно и составляет 3,7% и 3,2%, соответственно. Профили ДСК с температурой максимумов около 270 °С, как видно из сопоставления с профилями ТГ, сильно растянуты по температурной шкале, что может свидетельствовать о присутствии большого числа олигомерных и/или поликонденсированных ароматических молекул в составе продуктов уплотнения, оставшихся на катализаторе после обработки озоном и существенно различающихся по реакционной способности в отношении озона.

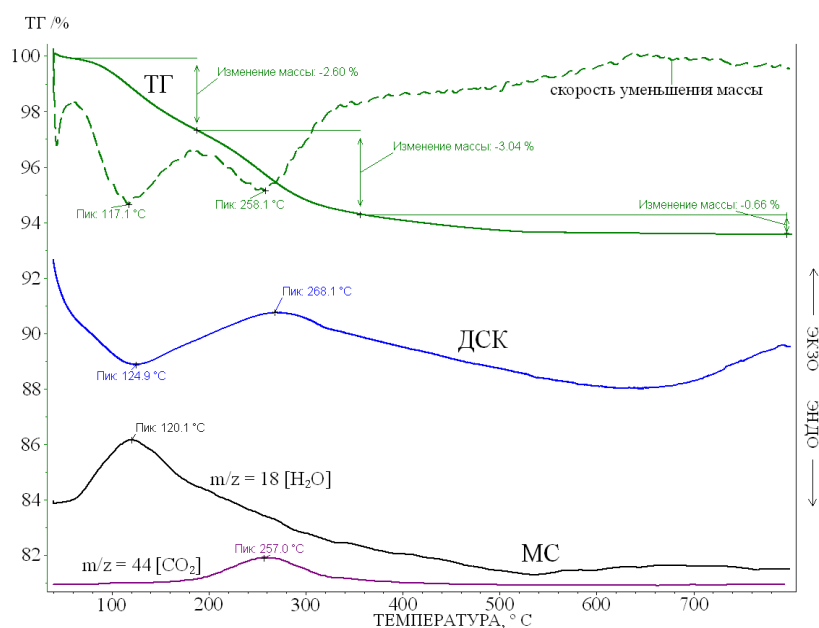


Рис. 3. ТПО Pt-Re/ γ - Al_2O_3 катализатора после обработки $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль O_3 в СК- CO_2 при 50 °С (образец IV-C) по данным ТГ-ДСК-МС

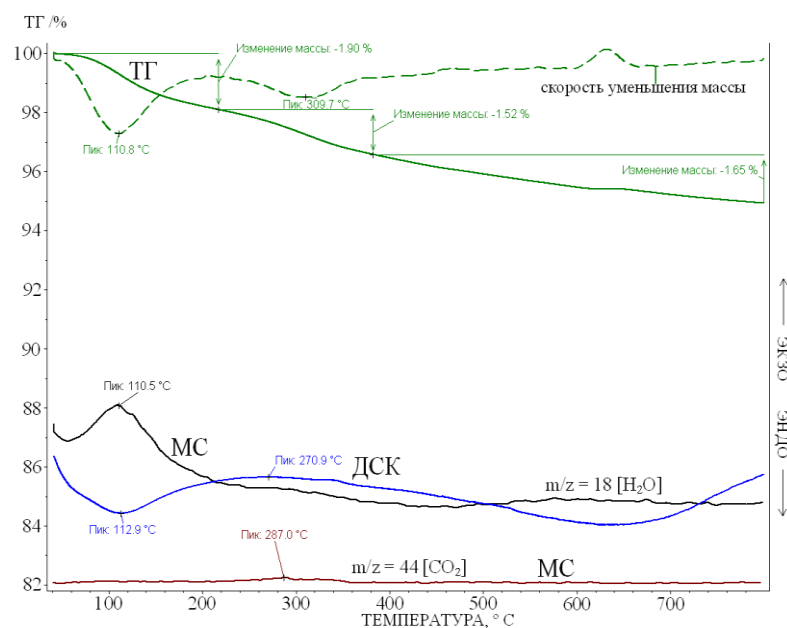


Рис. 4. ТПО закоксованного Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализатора после обработки $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль O₃ в СК-CO₂ при 150 °С (образец IV-D) по данным ТГ-ДСК-МС

Важный результат, касающийся вопроса о составе продуктов уплотнения, следует из профилей масс-спектрометрического анализа. Действительно, выделение диоксида углерода – продукта полного окисления органических остатков крайне мало. Этот результат даёт основание предположить, что основным компонентом продуктов уплотнения на дезактивированных платинорениевых катализаторах являются ароматические молекулы разной степени поликонденсации. Такое предположение согласуется с хорошо известным фактом, что продукты парциального окисления поликонденсированных ароматических молекул, которые в нашем случае образуются при контакте кокса с озоном, значительно более устойчивы к окислительным превращениям, чем олигомерные олефины. Это предположение также подтверждается результатами ИК-спектрального исследования обработанных O₃/СК-CO₂ образцов Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализаторов. Слабые полосы поглощения в области 1650-1700 см⁻¹ характерны для карбоксильных групп ароматических карбоновых кислот, достаточно устойчивых к воздействию озона [3].

В практическом отношении найденная небольшая разница в количестве остаточного кокса после обработки озоном при 150 °С и при 50 °С даёт основания рекомендовать именно температуру 50 °С при регенерации отработанных гетерогенных катализаторов.

Таким образом, оптимальной мы считаем трехкратную 2-х часовую обработку раствором озона в СК-CO₂ при температуре 50 °С с применением 2,5 ммоль озона в СК-CO₂ на 1 грамм закоксованного катализатора.

Рассмотрим промышленный образец RU-125 (образец II), требующий регенерации для дальнейшего использования. Данный образец был обработан O₃/СК-CO₂ в указанных выше оптимальных условиях (образец III).

В табл. 1 представлены текстурные характеристики трёх образцов катализатора RU-125: исходного (образец I), частично регенерированного (образец II) и обработанного в смеси O₃/СК-CO₂ (образец III).

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов катализатора RU-125.

Образец	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	Ср. диаметр пор, нм
I	281	0,642	10
II	277	0,646	12
III	289	0,658	11

Погрешность ± 5 %.

Видно, что текстурные характеристики исходного катализатора RU-125, а также образца после термоокислительного удаления с его поверхности продуктов уплотнения, равно как и после низкотемпературной регенерации озоном в СК-CO₂, практически не изменяются: величины удельной поверхности, объема и размера пор в этих трех случаях очень близки и находятся в пределах точности измерений методом низкотемпературной адсорбции азота.

Некоторое возрастание размеров пор может открывать дополнительные пути подвода реагентов к активным центрам по сравнению с текстурой исходного катализатора и тем самым способствовать повышению активности регенерированного катализатора.

Результаты испытаний указанных выше образцов катализаторов в риформинге н-гептана представлены в табл. 2 и 3.

Режим проведения лабораторных испытаний выбран таким образом, чтобы конверсия н-гептана не превышала 50%, что позволяет надежно обнаруживать различия в каталитическом действии исследуемых образцов.

Таблица 2. Состав продуктов риформинга н-гептана на образцах RU-125: свежем (I), частично регенерированном (II) и обработанном смесью O₃/СК-CO₂ (III)

Углеводороды		Содержание, мас.%		
		I	II	III
Насыщенные	Ароматические			
Изобутан		1,1	0,2	0,5
Изопентан		1,8	0,5	1,5
Пентан		1,6	0,6	1,4
2-Метилпентан		1,1	0,7	1,9
3-Метилпентан		0,9	0,6	1,6
Гексан		1,3	1,3	2,6
2,2-Диметилпентан		1,2	0,6	1,0
2,4-Диметилпентан		1,60	1,00	0,95
3,3-Диметилпентан		1,2	0,5	1,7
2-Метилгексан		14,8	11,3	9,9
3-Метилгексан		16,8	14,2	12,2
3,4,5-Триметилгексен		2,0	1,7	1,4
н-Гептан		34,2	50,9	18,2
Толуол		6,0	3,8	27,9
3-Метилгептан		0,20	0,02	0,22
Октан		0,40	0,16	0,15
2,5-Диметилгептан		0,06	0,04	0,03
Этилбензол		0,07	0,08	0,07
4-Метилоктан		0,20	0,20	0,45
2-Метилоктан		1,3	1,2	3,4
3-Метилоктан		0,30	0,20	0,17
о-Ксилол		0,4	0,5	1,5
Нонан		0,14	0,10	0,08
Пропилбензол		0,50	0,40	0,45
3-Этилтолуол		0,2	0,2	0,2
1,2,4-Триметилбензол		0,30	0,30	0,35
1,2,3-Триметилбензол		1,2	1,0	1,4
Мезитилен		0,20	0,02	0,01
1-Этил-2,4-диметилбензол		0,010	-	0,006
1,2,4,5-Тетраметилбензол (дурол)		0,004	0,002	0,002
1,2,3,5-тетраметилбензол (изодурол)		0,02	0,01	0,02
Декан		0,30	0,30	0,44

Таблица 3. Выход продуктов риформинга н-гептана на образцах RU-125: свежем (I), частично регенерированном (II) и обработанном смесью O₃/СК-CO₂ (III)

Параметры риформинга, %	Pt-Re/ γ -Al ₂ O ₃ (марка RU-125)		
	(I)	(II)	(III)
Конверсия н-гептана	65,8	49,1	81,8
Продукты крекинга: C ₁ -C ₆	24,9	23,0	21,8
Продукты изомеризации: C ₇ -C ₁₀	61,6	64,2	39,2
Ароматические соединения	13,5	12,8	39,0

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что качественный состав продуктов риформинга н-гептана на всех трех образцах совпадает. В то же время, оценка активности катализатора, обработанного озоном в СК-CO₂, по степени конверсии н-гептана (табл. 3) показывает, что эта характеристика катализатора не только восстановилась, но оказалась на 20 отн.% выше, чем активность исходного образца I. При этом на частично регенерированном катализаторе (образец II) конверсия н-гептана почти в 1,5 раза ниже. С практической стороны это сравнение показывает, что предлагаемый способ регенерации озоном отработанных катализаторов имеет перспективы дальнейшей разработки и масштабирования.

Важно также обратить внимание на систематические различия в количественных показателях выходов отдельных продуктов и групп продуктов (см. табл. 2 и 3).

Из данных для образца II следует, что этот катализатор остался существенно дезактивированным после использования в промышленном процессе и частичной окислительной регенерации. Наблюдается не только низкая конверсия исходного н-гептана, но и существенно более низкие выходы целевых продуктов риформинга по сравнению с достигаемыми на свежем катализаторе. Напротив, селективность обработанного озоном катализатора (III) по ароматическим продуктам значительно увеличивается: количество толуола увеличилось в 4,65 раз и *o*-ксилола в 3,75 раз по сравнению со свежим катализатором. Значительно увеличилось и общее количество гексановой и октановой фракций.

В то же время, по сравнению со свежим образцом I регенерированный озоном катализатор дает заметно меньше C₇-изомеризованных углеводородов. На эту фракцию мы обратили особое внимание, поскольку только для этой фракции выходы продуктов падают при переходе от образца II к образцу III, т.е. эффективность глубоко очищенного от продуктов уплотнения катализатора в образовании изомеризованных гептанов оказывается ниже, чем активность более закоксованного катализатора.

Следует заметить, что, по данным рентгеноспектрального анализа образца III, содержание металлов в составе катализатора после обработки в O₃/СК-CO₂ не изменилось и совпадает с данными для исходного образца I.

Наиболее вероятным объяснением совокупности наблюдаемых фактов является предположение, что на одной или нескольких стадиях риформинга, пассивации или регенерации катализатора происходят некоторые изменения в структуре активного каталитического центра.

Подтверждение этого объяснения получено при анализе данных ТГ-ДСК для образца II катализатора RU-125.

Результаты исследования образца RU-125 II методом ТПО представлены на рис. 5. Два размытых экзотермических пика при 473 °С и 558 °С, соответствующих окислению кокса, указывают на наличие остаточных продуктов уплотнения на поверхности катализатора.

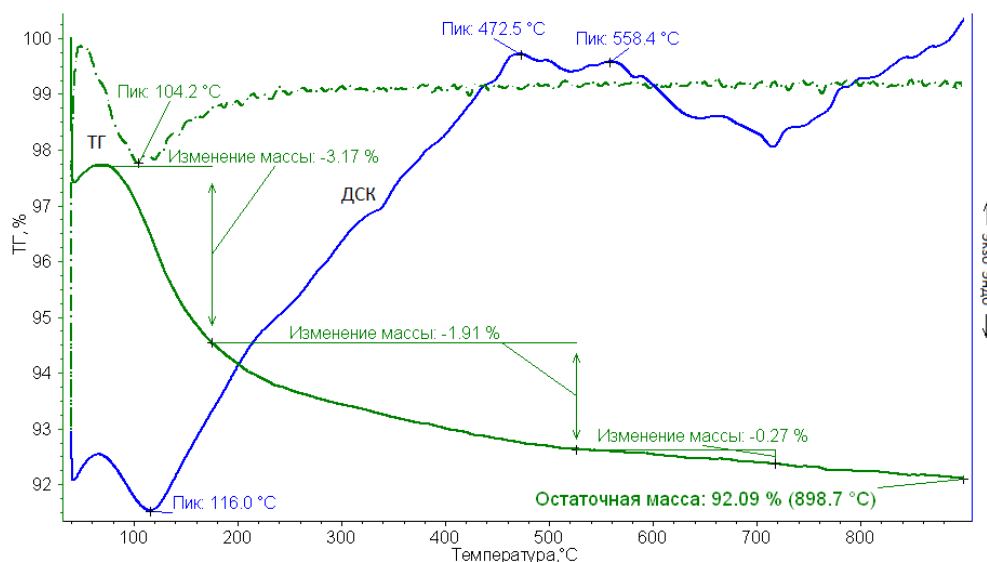


Рис. 5. ТПО катализатора Pt-Re/ γ -Al₂O₃ (образец II) по данным ТГ-ДСК

Это позволяет предполагать, что наиболее плотные дезактивирующие отложения находятся именно на каталитических центрах. По-видимому, эти продукты носят, хотя бы отчасти, характер карбидов металлов. В работе [4] показано, что в ходе эксплуатации каталитические центры катализаторов риформинга могут не просто механически закрываться коксовыми отложениями, но частично менять свою химическую природу. Именно так можно объяснить, почему достаточно малое количество углерода столь эффективно снижает активность катализатора. Тогда также логично предположить, что характеристики образца III катализатора RU-125 (регенерированного озоном образца II), не должны точно совпадать с характеристиками исходного образца I, так как каталитические центры при восстановлении хотя бы частично образуются из карбидов металлов.

Таким образом, результаты исследования низкотемпературной регенерации промышленных катализаторов озоном в СК-CO₂ могут

составить основу для разработки технологического регламента с «мягкими» условиями регенерации, что важно, прежде всего, для сохранения структуры носителей.

Регенерация Pd/TiO₂ катализатора гидродехлорирования (ГДХ).

Известно, что высокотемпературная регенерация Pd/TiO₂ приводит к быстрой дезактивации катализатора [5].

В связи с этим рассмотрена возможность применения разработанной методики «мягкой» низкотемпературной обработки к катализатору реакции гидродехлорирования системой O₃/СК-CO₂.

При гидродехлорировании CCl₄ дезактивация катализатора, из-за образования продуктов уплотнения, происходит довольно быстро. Практически полная дезактивация нанесенного палладиевого катализатора наступает в течение примерно суток его непрерывной работы.

Дезактивация катализатора гидродехлорирования сопровождается изменением состава продуктов реакции (табл.4).

Таблица 4. Состав, мас. %, отходящих из реактора газов при гидродехлорировании CCl₄ на катализаторе Pd/TiO₂

Состав образующейся газовой смеси	Содержание, мас.%**	
	Время реакции, 3 ч	Время реакции, 15 ч
HCl+CH ₄ +C ₂ H ₆ *	93	55
C ₄ H ₉ Cl+CHCl ₃	3	2
CCl ₄	3	41
C ₃ H ₇ Cl	< 1	0

*- условия анализа не позволяли определить содержание отдельных продуктов в смеси

** суммарное содержание продуктов во второй колонке отличается от 100%, поскольку в смеси также присутствовали различные хлорпроизводные углеводородов C₂-C₅, общее содержание которых составляло до 2%.

Наиболее характерные изменения происходят на этапе (10-12 часов эксплуатации) быстрого падения активности катализатора. Так, на начальной стадии в реакционной смеси в следовых количествах (менее 1%) обнаруживалось присутствие C₆H₁₄ и C₅H₁₁Cl+C₇H₁₆. При снижении активности катализатора в смеси возникают следующие продукты: C₅H₁₀, C₂H₄Cl₂, C₂HCl₃, C₅H₄Cl, C₆H₁₃Cl и C₂Cl₄.

Считается, что при гидродехлорировании реализуется карбеновый механизм [6,7]. В случае CCl₄ таким основным карбеном оказывается дихлоркарбен :CCl₂. В результате возникают как углеводороды C²⁺ и их хлорпроизводные, так и продукты их олигомеризации [8-10], которые остаются на поверхности катализатора, образуя плотную плёнку, препятствующую адсорбции реагентов на активных центрах.

Для идентификации состава продуктов уплотнения дезактивированный образец палладиевого катализатора экстрагировали гексаном и бензолом. Хромато-масс-спектральный анализ показал наличие в экстрактах целого спектра органических соединений: углеводов $C_{12}-C_{26}$ и кислородсодержащих молекул C_9-C_{21} , а также хлорсодержащих производных углеводов.

Поскольку в условиях газофазного гидрохлорирования происходит полная дезактивация Pd-содержащего катализатора в результате образования на его поверхности плотного слоя продуктов уплотнения, то в качестве характеристики его эффективности в этой реакции вполне может быть использовано число оборотов реакции (turnover number - TON) [11].

Поскольку доля каталитически активных центров – металлических атомов на поверхности наночастиц Pd в исследуемом катализаторе Pd/TiO₂, неизвестна, то нами была оценена нижняя граница эффективной величины TON следующим образом. По данным работы [12], средний размер наночастиц металлического палладия в катализаторе Pd/TiO₂ составляет 9 нм. Для частиц такого размера отношение числа металлических атомов на поверхности к общему их числу, по данным работы [13], составляет около 0,11. Исходя из количества молей металлического палладия в навеске катализатора Pd/TiO₂ с 2 мас.% палладия, загруженной в реактор и в предположении, что доля поверхностных атомов Pd, ответственных за протекание каталитической реакции, примерно постоянна для частиц разного размера может быть оценена эффективная величина TON:

$$TON = \frac{S_1/S}{m} \cdot \frac{V \cdot t \cdot M_a(Pd)}{0,11 \cdot 0,02 \cdot M_m(CCl_4)}$$

где S_1 – количество прореагировавшего CCl₄, S – общее количество CCl₄, которое подано в систему за время t работы катализатора до его полной дезактивации (мин); V – скорость расхода CCl₄ (г/мин), m – навеска катализатора (г), $M_m(CCl_4)$ – молекулярная масса CCl₄ (г/моль), $M_a(Pd)$ – атомная масса Pd (г/моль), 0,02 - доля Pd на поверхности носителя.

Для исходного катализатора величина TON составила $1,42 \cdot 10^5$.

При высокотемпературной окислительной регенерации нанесенных Pd-катализаторов их исходная активность практически восстанавливается, однако, продолжительность их работы при повторном использовании сокращается приблизительно в 2 раза. В связи с этим важно выяснить, применим ли разработанный метод обработки озоном для эффективного восстановления такого рода дезактивированных каталитических центров. Отметим, что при любом варианте окислительной обработки очищенный катализатор вновь используется в процессе гидрохлорирования не сразу, а после его восстановления водородом, т.е. превращения оксидов палладия в Pd⁰.

На рис. 6 приведено сравнение кривых зависимости конверсии CCl_4 от времени при ГДХ на исходном катализаторе (кривая 1) и после регенерации озоном в СК- CO_2 при $50\text{ }^\circ\text{C}$ (кривая 2).

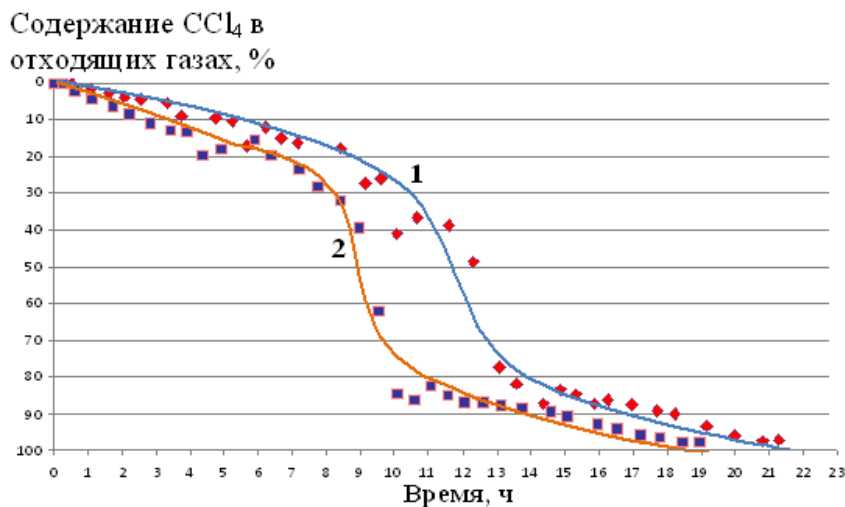


Рис. 6. Зависимость содержания CCl_4 на выходе из реактора от времени при гидродегидрохлорировании: на исходном катализаторе Pd/TiO_2 — кривая 1, на дезактивированном катализаторе Pd/TiO_2 , обработанном озоном в СК- CO_2 — кривая 2

Из рис. 6 хорошо видно, что низкотемпературная обработка озоном практически восстанавливает исходные характеристики катализатора. После регенерации отработанного катализатора $\text{O}_3/\text{СК-}\text{CO}_2$ величина ТОН составила $1,25 \cdot 10^5$.

При этом продукты уплотнения, не способные к растворению в СК- CO_2 , подвергаются, по меньшей мере, частичной деструкции и образуют кислородсодержащие соединения, растворимые в СК- CO_2 .

Таким образом, регенерация дезактивированного катализатора раствором O_3 в СК- CO_2 является результатом кооперативного эффекта окислителя и растворителя: за счет окислительной деструкции озоном существенно увеличивается количество растворимых в сверхкритическом диоксиде углерода компонентов кокса, блокирующего активные центры каталитического материала.

Следует также учесть изменение степени окисления палладия, реализующееся в ходе регенерации катализатора озоном. Озон, будучи сильным окислителем, воздействует не только на продукты уплотнения, но и на активные центры катализатора — нанокластеры металлического палладия. По результатам исследования катализатора Pd/TiO_2 методом РФЭС (рис. 7), палладий находится преимущественно в сильно окисленном состоянии — в виде PdO_2 .

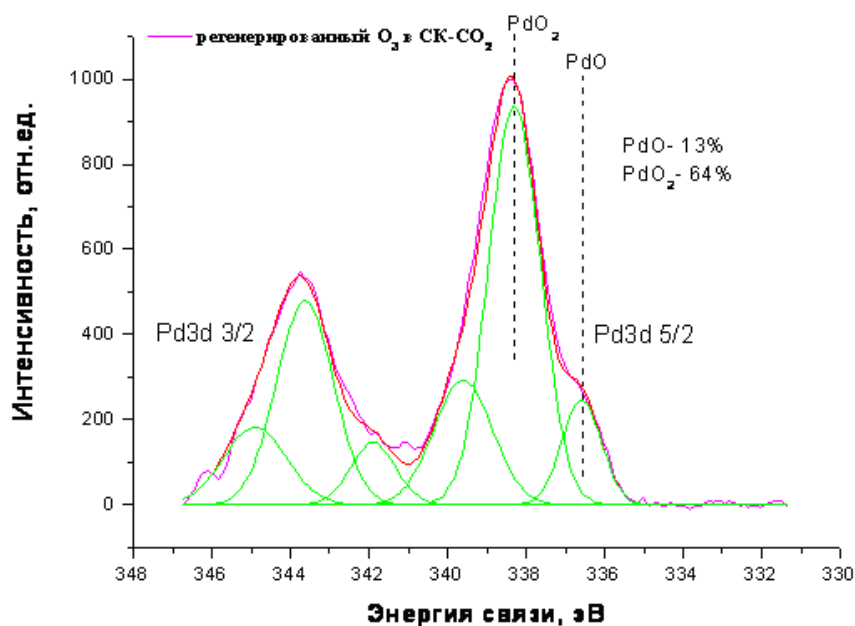


Рис. 7. Спектр Pd 3d катализатора, регенерированного озоном в СК-СО₂

Для восстановления каталитической активности очищенный катализатор необходимо восстановить, превратив оксиды палладия в металл. Важно отметить, что кратковременная обработка водородом в условиях проведения реакции (150 °С, 20 мин.) не приводит к полному восстановлению палладия. Однако восстановление при температуре 280 °С в течение 1 часа обеспечивает присутствие в образце металлического палладия. Действительно, после такой восстановительной обработки величина TON регенерированного катализатора Pd/TiO₂ оказывается даже более высокой, чем у исходного катализатора и составляет $2,07 \cdot 10^5$ (см. табл.5).

Таблица 5. Число оборотов реакции (TON) для катализаторов Pd/TiO₂ в реакции гидродегидрохлорирования CCl₄

Образец катализатора	TON
Исходный	$1,42 \cdot 10^5$
Регенерированный O ₃ и восстановленный при 150 °С, 20 мин	$1,25 \cdot 10^5$
Регенерированный O ₃ и восстановленный при 280 °С, 1 ч	$2,07 \cdot 10^5$

Таким образом, можно утверждать, что регенерация катализатора, дезактивированного в результате образования продуктов уплотнения (кокса), должна состоять из двух последовательных стадий: обработки

окислительным агентом и последующего восстановления при температуре, достаточно высокой для полного восстановления активного металла.

Основные результаты и выводы

1. Впервые показана эффективность удаления продуктов уплотнения с поверхности отработанных гетерогенных платинорениевых и палладиевых катализаторов обработкой $O_3/СК-CO_2$; предложенный метод не приводит к потере активных компонентов и к структурным изменениям носителя в гетерогенных катализаторах.

2. Определены оптимальные условия удаления продуктов уплотнения с поверхности этих катализаторов – трехкратная 2-х часовая обработка $O_3/СК-CO_2$ при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$ и количестве $2,5\text{ ммоль } O_3/\text{г}$ образца.

3. Обработанный смесью $O_3/СК-CO_2$ отработанный промышленный Pt-Re/ $\gamma-Al_2O_3$ катализатор риформинга марки RU-125 проявляет на 20 % более высокую активность, чем исходный; при этом селективность обоих образцов близка.

4. При обработке дезактивированного катализатора Pd/ TiO_2 смесью $O_3/СК-CO_2$ наблюдается эффективное удаление продуктов уплотнения с его поверхности, но при этом протекает глубокое окисление палладия; последующее восстановление водородом при $280\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа позволяет полностью восстановить исходную активность и повысить стабильность катализатора.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Гурьев Ю.В., Леменовский Д.А., Брусова Г.П., Паренаго О.О., Баграташвили В.Н., Лунин В.В. Обработка закоксованного катализатора Pt-Re/ γ -Al₂O₃ высококонцентрированным озоном, растворенным в сверхкритическом диоксиде углерода // СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 3. С. 76-91.
2. Lokteva E. S., Lazhko A. E., Golubina E. V., Timofeev V. V., Naumkin A. V., Yagodovskaya T. V., Gaidamaka S. N., Lunin V. V. Regeneration of Pd/TiO₂ catalyst deactivated in reductive CCl₄ transformations by the treatment with supercritical CO₂, ozone in supercritical CO₂ or oxygen plasma // J. Supercrit. Fluid. 2011. V. 58. № 2. P. 263-271.
3. 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. О возможности сверхкритической флюидной регенерации промышленного катализатора риформинга Pt-Re/ γ -Al₂O₃ в смесях O₃/CO₂ // Катализ в промышленности. 2013. №3. С. 27-33.
4. Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Леменовский Д.А., Паренаго О.О., Баграташвили В.Н., Лунин В.В. Обработка озоном в сверхкритическом диоксиде углерода закоксованной модельной металлсодержащей гетерогенной системы Pt-Re/ γ -Al₂O₃ // Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». Суздаль. Россия. 2009. Тезисы докладов. С. 69.
5. Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Товбин Ю.К. Обработка озоном в сверхкритическом диоксиде углерода закоксованной модельной металлсодержащей гетерогенной системы Pt-Re/ γ -Al₂O₃ // Всероссийская конференция «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение», посвящённая 50-летию со дня образования филиала НИФХИ им. Л. Я. Карпова. Москва. Россия. 2009. Тезисы докладов. С. 35.
6. Гайдамака С.Н. Обработка Pt-Re/ γ -Al₂O₃ дезактивированного катализатора озоном в среде сверхкритического CO₂ // Материалы XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2009». Секция «Химия». Подсекция «Катализ». Москва. Россия. 2009. Тезисы докладов. Т. 1. С. 3.
7. Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Лунин В.В. Удаление кокса при обработке дезактивированного Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализатора высококонцентрированным озоном, растворённым в сверхкритическом диоксиде углерода // Материалы Всероссийской школы молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем». Архангельск. Россия. 2010. Тезисы докладов. С. 25-29.
8. Леменовский Д.А., Тимофеев В.В., Брусова Г.П., Баграташвили В.Н., Попов В.К., Гайдамака С.Н., Лунин В.В. Реакции озона в

- сверхкритическом CO_2 // Материалы Всероссийской школы молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем». Архангельск. Россия. 2010. Тезисы докладов. С. 15-16.
9. Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Лунин В.В. Применение озона, растворённого в сверхкритическом CO_2 , для деструкции коксовых отложений на поверхности Pt-Re/ γ - Al_2O_3 катализатора // Материалы 31-го Всероссийского семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технология». Москва. Россия. 2010. Тезисы докладов. С. 272-278.
10. Гайдамака С.Н. Обработка закоксованного катализатора Pt-Re/ γ - Al_2O_3 высококонцентрированным озоном, растворённым в сверхкритическом диоксиде углерода // Материалы XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2010». Секция «Химия». Подсекция «Катализ». Москва. Россия. 2010. Тезисы докладов. Т. 1. С. 3.
11. Локтева Е.С., Лажко А.Э., Голубина Е.В., Тимофеев В.В., Наумкин А.В., Ягодковская Т.В., Гайдамака С.Н., Лунин В.В. Регенерация 2% Pd/ TiO_2 катализатора восстановительных превращений CCl_4 // VI Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». пос. Листвянка. Иркутской обл. Россия. 2011. Тезисы докладов. С. 46-47.

Список цитируемой литературы

1. Лунин В.В., Тундо П., Локтева Е.С. «Зеленая» химия в России. Сб. статей. – М.: МГУ. 2004. 225 с.
2. Тимофеев В.В., Леменовский Д.А., Житнев Ю.Н., Лунин В.В., Авдеев М.В., Попов В.К., Баграташвили В.Н. Кинетика термического разложения озона в суб- и сверхкритическом диоксиде углерода // ЖФХ. 2003. том 77. № 8. С. 1445-1450.
3. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука. 1974. 371 с.
4. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. Современные представления о состоянии платины в нанесенных катализаторах для производства моторных топлив // Ж. Рос. хим. об-ва Д.И. Менделеева. 2007. Т. LI. №4. С. 38-47.
5. Grams J., Goralski J., Kwintal P. ToF-SIMS studies of the regeneration of Pd/TiO₂ catalyst used in hydrodechlorination process // International Journal of Mass Spectrometry. 2010. V. 292. №1. P. 1-6.
6. Chen N., Rioux R.M., Ribeiro F.H. Investigation of reaction steps for the hydrodechlorination of chlorine-containing organic compounds on Pd catalysts // Journal of Catalysis. 2002. V. 211. P. 192-197.
7. Weiss A.H., Gambhir B.S., Leon R.B. Hydrodechlorination of carbon tetrachloride // Journal of Catalysis. 1971. V.22 (2). P. 245-253.
8. Голубина Е.В. Формирование активной поверхности Pd-содержащих катализаторов в реакции гидродехлорирования хлорсодержащих органических соединений // Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. – М.: МГУ. 2004. 171 с.
9. Белокопытов Ю.В., Хабер Н.В., Билоус А.И., Давиденко И.В. Комплексная переработка и ликвидация отходов хлорорганических производств. Гетерогенно-каталитический гидрогенолиз некоторых хлорорганических соединений // Экотехнологии и ресурсосбережение. 1995. Т. 2. С. 54-57.
10. Дасаева Г.С., Трегер Ю.А., Моисеев И.И., Занавескин Л.Н. Жидкофазное каталитическое гидродехлорирование четыреххлористого углерода // Химическая Промышленность. 1996. Т. 6. С. 16-20.
11. Hagen J. Industrial Catalysis: A Practical Approach. – Weinheim Wiley-VCH. 2006. 507 p.
12. Lokteva E. S., Lazhko A. E., Golubina E. V., Timofeev V. V., Naumkin A. V., Yagodovskaya T. V., Gaidamaka S. N., Lunin V. V. Regeneration of Pd/TiO₂ catalyst deactivated in reductive CCl₄ transformations by the treatment with supercritical CO₂, ozone in supercritical CO₂ or oxygen plasma // J. Supercrit. Fluid. 2011. V. 58. № 2. P. 263-271.
13. G.C. Bond. Small particles of the platinum metals. Their preparation, characterization and use in catalysis // Platinum Metals Rev. 1975. 19. (4). 126-134.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 08-03-00476а, № 09-03-12146 офи_м, № 09-03-12144 офи_м, № 10-03-00372, №11-03-00503 и № 11-03-12126)

Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. Кардашеву С.В. за помощь в проведении каталитических испытаний платинорениевых катализаторов, д.х.н. Локтевой Е.С. и Лажко А.Э. за помощь в проведении каталитических испытаний палладиевых катализаторов, а также всему коллективу лаборатории Катализа и газовой электрохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за поддержку при работе над диссертацией.