

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

На правах рукописи



ХАЗИПОВ МАРАТ РИФОВИЧ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМ
ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ
ИОНООБМЕННОГО И НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРОВ**

Специальность: 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника
05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Гумеров Фарид Мухамедович

Казань - 2019

Оглавление

Введение.....	5
1 Гетерогенные катализаторы и способы их регенерации	11
1.1 Ионный катализ и ионообменные смолы.....	11
1.2 Ионообменный катализ процесса извлечение изобутилена	16
1.3 Катализаторы со сложным составом.....	18
1.4 Использование никель-молибденового и кобальт-молибденового катализаторов в процессе гидрирования фракции C ₆ -C ₈	20
1.5 Дезактивация гетерогенных катализаторов и методы их регенерации.....	34
1.6 Регенерация никель-молибденовых катализаторов селективного гидрирования олефинов LD-145	37
1.7 Поиск энерго- и ресурсосберегающих методов регенерации катализаторов	38
Выводы.....	42
2 Методы исследования и описания растворимости веществ в СКФ.....	43
2.1 Природа сверхкритического флюидного состояния.....	43
2.2 Экспериментальные методы исследования растворимости.....	46
2.3 Методы описания растворимости веществ в сверхкритических флюидных растворителях	51
2.3.1 Уравнения состояния веществ и их смесей	51
2.3.2 Законы смешения.....	54
Выводы.....	57
3 Экспериментальная часть.....	58
3.1 Экспериментальное устройство для реализации экстракционных процессов с использованием сверхкритического диоксида углерода.....	58
3.2 Экспериментальная установка для осуществления экстракционных процессов с использованием сверхкритического пропан/бутана.....	63

3.3 Экспериментальная установка для исследования фазового равновесия бинарных систем.....	64
3.4 Прибор для определения активности катализатора КУ-2ФПП.....	66
3.5 Установка для оценки каталитических свойств катализатора LD-145.....	68
3.6 Комплексный дифференциальный термический анализ образцов катализатораLD-145.....	72
3.7 Количественный и качественный анализ дезактивирующих катализатор КУ-2ФПП веществ.....	73
3.8 Метод полуколичественного спектрального анализа для исследования образцов катализатора.....	74
3.9 Анализ на содержание углерода в порах катализатора.....	75
3.10Метод оптической микроскопии для исследования образцов катализатора.....	77
3.11 Установка для исследования текстурных характеристик катализаторов.....	77
3.12 Выявление неопределенности в измеряемых значениях растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода	77
Выводы.....	83
4 Результаты исследования.....	85
4.1 Результаты проверочного измерения растворимости.....	85
4.2 Результаты исследования СКФЭ процесса регенерации катализатора КУ-2ФПП.....	86
4.3 Результаты исследования СКФЭ процесса регенерации катализатора LD-145.....	96
4.4 Результаты исследования растворимости антрацена динамическим методом	110
Выводы.....	117
Заключение.....	119
Список сокращений и условных обозначений.....	122

Список использованной литературы.....	123
Приложение А (справочное). Справки об использовании результатов диссертационной работы.....	134

Введение

Актуальность темы исследования. Современные инновационные научно-технологические направления связаны с технологиями, в которых используются среды без раздела фаз при отсутствии капиллярного эффекта, что приводит к росту возможности проникать в структуры пористого характера. Это создает очевидные перспективы в решении, в том числе вопросов регенерации катализаторов гетерогенного характера. Инновационность вопроса определяется проблемой растворимости дезактивирующих соединений. Недостатки применяемых на сегодняшний день газовоздушного и паровоздушного способов регенерации катализаторов, прежде всего в части высоких температурных режимов, приводят с одной стороны к высоким ресурсо- и энергозатратам, с другой – к изменениям состава и структуры катализаторов. Также остатки продуктов выжига и частиц разрушенного катализатора негативно влияют на селективность процесса. Поиск новых способов очистки катализаторов вызван повышением технико-экономических и экологических требований, а также требований к качеству продуктов нефтехимии.

Альтернативным подходом в решении указанных проблем выступает использование сверхкритических флюидов (СКФ) в процессе регенерации катализаторов методом сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) как растворителей и экстрагентов, в частности, использование сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂). Диоксид углерода обладает целым комплексом преимуществ: с точки зрения экологической безопасности не представляет угрозы человеку и атмосфере, дешев и доступен.

Вышеизложенное предопределило проблематику диссертационного исследования и обусловило его актуальность.

Степень разработанности темы исследования. Начало исследований сверхкритического флюидного состояния вещества было положено такими учеными, как Ш. Каньяр де Ла-Тур, Т. Эндрюс, Д. И. Менделеев, Ван-дер-Ваальс, Л. Онзагер, Л. Д. Ландау, К. Г. Вильсон. Формированию теории и практики

сверхкритического флюидного экстракционного процесса посвящены работы Т. П. Жузе, Г. Бруннера, Г. Шнайдера, Дж. Кинга, В. В. Лунина, А. Р. Водяник, Ф. М. Гумерова, А. Ю. Шадрина, Д. Ю. Зелепугина, А. Н. Сабирзянова, А.А. Сагдеева, В. Ф. Хайрутдинова, Т. Р. Биалова.

Начало промышленного проектирования процессов и аппаратов для СКФ-технологий относят ко второй половине XX века (экстракция кофеина в Германии в 1976 году). На сегодняшний день наиболее активными разработчиками СКФ-технологий являются США, Германия, Япония, Италия, Китай. В России можно выделить следующие организации, занимающиеся исследованием СКФ процессов: Радиевый институт, г. Санкт-Петербург; ГОСНИИОХТ, г. Москва; Институт химического и нефтяного машиностроения КНИТУ г. Казань и др.

Объект исследования: термодинамические характеристики систем процесса сверхкритической флюидной регенерации гетерогенных катализаторов.

Предмет исследования: влияние термодинамических характеристик систем процесса сверхкритической флюидной CO_2 экстракции на эффективность регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов.

Целью диссертационного исследования является оценка целесообразности использования метода сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) в решении задачи регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов.

Задачи исследования:

1. Определение состава дезактивирующих соединений катализаторов КУ-2ФПП и LD-145, применяемых в процессах извлечения изобутилена и гидрирования фракции $\text{C}_6\text{-C}_8$ соответственно.

2. Усовершенствование устройства для осуществления сверхкритического флюидного экстракционного процесса и исследования растворимости веществ в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода.

3. Выявление уровня растворимости для успешной регенерации катализаторов по результатам исследования растворимости дезактивирующих катализаторы соединений в СКФ растворителях.

4. Оценка влияния условий осуществления СКФЭ процесса регенерации на каталитическую активность регенерированных образцов катализаторов КУ-2ФПП и LD-145.

5. Установление оптимальных условий (T , P , m_3) осуществления СКФЭ процесса регенерации катализаторов КУ-2ФПП и LD-145.

6. Расчет неопределенности результатов измерения растворимости веществ.

Соответствие диссертации паспорту специальности: 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника в части области исследования: «Экспериментальные исследования термодинамических и переносных свойств чистых веществ и их смесей в широкой области параметров состояния».

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий в части области исследования: «Способы, приемы и методология исследования гидродинамики движения жидкости, газов, перемещения сыпучих материалов, исследование тепловых процессов в технологических аппаратах и технологических схемах, исследования массообменных процессов и аппаратов».

К основным результатам, определяющим научную новизну диссертационного исследования, относятся следующие:

1. Созданная (усовершенствованная) экспериментальная установка обладает патентной новизной.

2. Экспериментальные данные по растворимости антрацена в чистом СК- CO_2 в интервале давлений от 9 до 22 МПа на изотермах 423, 435, 448 К в значительной степени получены впервые.

3. Наиболее эффективные соразтворители к CO_2 и их концентрации в ряду: хлороформ, ацетон, этанол и гексан установлены впервые.

4. Экспериментальные данные по растворимости антрацена в СК- CO_2 , модифицированном этанолом (2% масс.) и гексаном (2% масс.), на изотерме 435 К в интервале давлений от 9 до 20 МПа получены впервые.

5. Температурная зависимость параметров бинарного взаимодействия в рамках алгоритма описания растворимости антрацена в СК- CO_2 с использованием

уравнения состояния Пенга-Робинсона в диапазоне температур от 310 до 450 К получена впервые.

6. Экспериментальные данные по фазовому равновесию (бинодаль) бинарной системы «фенол-пропан/бутан» на изотерме 413К получены впервые.

7. Регенерация катализаторов КУ-2ФПП и LD-145 с использованием СКФЭ метода и СК-СО₂, СК-пропан/бутана в качестве экстрагента осуществлена впервые. Установлены предпочтительные условия осуществления процессов.

8. Программный комплекс для численного моделирования кинетики СКФ экстракционной регенерации гетерогенного катализатора обладает патентной новизной.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

1. Полученные данные исследования термодинамических свойств систем, участвующих в процессе сверхкритической флюидной экстракционной регенерации гетерогенных катализаторов, обогащают теорию и пополняют базу данных по свойствам, необходимую на этапах моделирования и масштабирования лабораторных результатов на коммерческий уровень.

2. Результаты исследования термодинамических свойств бинарных систем («фенол-пропан/бутан», «антрацен-диоксид углерода»), имеющих фазовое поведение I и VI типов, соответственно, крайне важны в рамках обсуждения проблемного до настоящего времени вопроса о применимости в тех или иных случаях такого понятия, как растворимость веществ в СКФ растворителях.

3. Результаты исследования термодинамических характеристик систем и технологических закономерностей процесса СКФЭ регенерации катализаторов КУ-2ФПП и LD-145 включены в реестр АО «ТАНЕКО», ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг» и ОАО «ТАИФ-НК» на предмет изучения перспектив промышленного внедрения обсуждаемой технологии.

Достоверность и обоснованность результатов подтверждается применением термодинамических законов фундаментального характера, отработанных методологий экспериментальных исследований и измерительного комплекса с высоким классом точности, соответствием данных, представленных в

литературных источниках, результатам настоящих исследований и, наконец, оценкой параметров, характеризующих неопределенность результатов измерений.

Методология и методы исследования. Для обоснования выдвинутых в диссертации положений применялись такие общенаучные методы исследования как наблюдение, нормативный, позитивный, системный подход, анализ и синтез, индукция и дедукция, аналогия, сравнение, математическое моделирование.

Личный вклад автора заключается в усовершенствовании экспериментальной установки и ее патентовании, в проведении экспериментальных исследований, анализе и обобщении полученных результатов, создании математической модели.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Усовершенствованное устройство для исследования растворимости веществ в СКФ растворителях и осуществления СКФЭ процесса.

2. Экспериментальные данные по растворимости антрацена в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода, а также результаты их описания с помощью уравнения Пенга-Робинсона; результаты оценки параметров бинарного взаимодействия и их описания.

3. Результаты исследования фазового равновесия (бинодали) бинарной системы «фенол-пропан/бутан».

4. Результаты исследования технологических закономерностей процесса регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов.

5. Результаты оценки каталитической активности регенерированных образцов ионообменного (КУ-2ФПП) и никель-молибденового (LD-145) катализаторов.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации обсуждались и докладывались на конференциях:

1. Всероссийская научно-практическая конференция «Тенденции развития химии, нефтехимии и нефтепереработки, г. Нижнекамск. 2015г.

2. VIII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): Фундаментальные основы, технологии, инновации», Калининградская область, г. Зеленоградск, 2015 г.

3. IX Международная научно-практическая конференция «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии», г. Нижнекамск, 2016 г.

4. II Scientific-Technological Symposium (STS-II) «Catalytic hydroprocessing in oil refining», Belgrade, Serbia, 2016 г.

5. Всероссийская научно-практическая конференция «Экология, ресурсосбережение и охрана окружающей среды на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки», г. Нижнекамск, 2017 г.

6. IX Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», Краснодарский край, г. Сочи, 2017 г.

7. II Российский конгресс по катализу РОСКАТАЛИЗ, г. Новосибирск, 2017 г.

8. Пятая Всероссийская студенческая научно-техническая конференция «Интенсификация тепло-массообменных процессов, промышленная безопасность и экология», г. Казань, 2018 г.

9. XV Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ (РКТС- 15), г. Москва, 2018 г.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 22 работы (10 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК, 9 тезисов докладов на конференциях, 2 патента РФ и 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

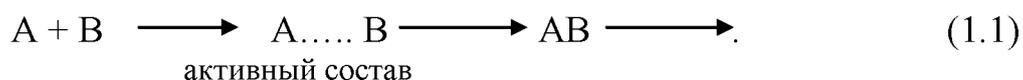
Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д.т.н. Гумерову Фариду Мухамедовичу, также доцентам Сагдееву Айрату Адиевичу, Галимовой Альбине Талгатовне за постоянную помощь и необходимые советы при выполнении диссертационной работы.

1 ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И СПОСОБЫ ИХ РЕГЕНЕРАЦИИ

1.1 Ионный катализ и ионообменные смолы

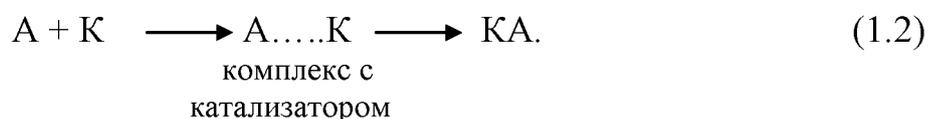
«Катализ—это возбуждение или изменение скорости химической реакции в результате воздействия веществ-катализаторов, участвующих в процессе и остающихся по окончании его химически неизменными. Катализатор – это вещество, ускоряющее скорость реакции за счет участия в промежуточном химическом взаимодействии с компонентами реакции, но восстанавливающее после каждого цикла промежуточного взаимодействия свой химический состав [1]». Катализаторы не связаны стехиометрическими соотношениями с реагирующими веществами. Увеличение скорости реакции связано либо с меньшей энергией активации нового пути реакции, либо с возможностью протекания её по цепному (радикальному) механизму [2].

Снижение энергии активации каталитической реакции влияет на скорость протекания процесса отдельных ее стадий. Рассмотрим это на примере, когда вещества «А и В», взаимодействуя друг с другом, могут образовать вещество «АВ» по схеме:

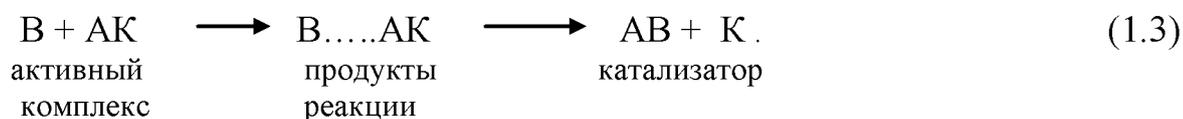


Из-за высокой энергии активации реакция протекает с практически нулевой скоростью.

Для ускорения процесса применяется катализатор, легко реагирующий с одним из веществ из-за их разности по составу и меньшей энергии активации этих веществ, образуя комплекс:



Образовавшийся комплекс с катализатором «АК» вступает в быструю реакцию с веществом «В», из-за небольшой энергии активации и другой природы веществ, образуя вещество «АВ»:



Суммируя два уравнения (1.1) и (1.2), получаем



то есть в результате реакции катализатор остался без изменения.

Процесс катализа можно разделить на гомогенный и гетерогенный. Для гетерогенного катализа характерно применение твердого катализатора, а для гомогенного – катализаторы в виде жидкости и газов. По виду процесса гетерогенный катализ бывает:

- электронным, где участвует катализатор в виде проводника электрического тока;
- ионообменным, когда кислоты в твердом состоянии, либо основания используются в качестве проводника ионов.

Ионный обмен впервые в 1850 году обнаружили на почвах Томпсон и Уэм. Данный процесс широко встречается как в живой, так и не в живой природе. В наше время это явление вызывает растущий интерес и широко изучается в технических и научных работах. Теория электролитической диссоциации дала толчок для более углубленного понимания этого вопроса.

Агрохимия и почвоведение были до 1940-х годов основной сферой, где процесс ионного обмена был востребованным, наравне с областью сахароварения и водообработки. Дальнейшее применение ионного обмена основывалось на органических ионитах и неорганических алюмосиликатных ионитах, полученных путем синтезирования.

Современное понимание ионного обмена связывают с диссоциацией электролитов, где возникает межфазный обмен ионами гетерогенной системы. Один из электролитов этой системы является твердым по структуре, называется ионитом, который формирует отдельную фазу гетерогенной системы, где как минимум одно из веществ этой фазы способно к ионной диссоциации. Ионитами могут являться как отдельно катионы или анионы, а также совместно катионы с анионами. Образование фиксированных ионов в ионите происходит за счет включенных в ионит катиогенных и аниогенных функциональных групп, кроме закрепленных (фиксированных) ионов содержатся равные по заряду и количеству ионов противоположные с обратным знаком, которые способны переходить границу раздела в другие фазы в обмен на ионы из внешней среды. В условиях равновесия в фазе ионита не происходит диссоциации ионов.

Фаза ионита является в определенной степени закрытой системой, если рассматривать ее в разрезе законов термодинамики. Неполное равновесие ионита с внешней средой обусловлено создаваемым равновесием лишь за счет отдельных компонентов системы.

Ионы, которые имеют способность переходить границу фаз можно выделить в три направления:

- первое направление – это катиониты, где в ионитах зафиксированы анионы (рисунок 1.1 а);
- второе направление – это аниониты, где в ионитах зафиксированы катионы (рисунок 1.1 б);
- третье направление – это амфолиты, где в ионитах зафиксированы и анионы и катионы, выступающие при определенных условиях либо как аниониты, либо как катиониты.

Для первого и второго направления широко применяются синтетические органические смолы, в которые включены кислотные или щелочные функциональные группы. Органические смолы представлены в виде высокомолекулярных электролитов. Форма ионитов зависит от способа получения смол. Если смола получена полимеризацией, то форма ионита близка к

идеальной сфере. Если смола получена поликонденсацией, то форма ионита в виде гранулы. Размеры гранул варьируются в диапазоне от нескольких десятков микрометров до одного-двух миллиметров.

Несмотря на достаточную прочность смолы, необходимо предохранять зерна смолы от резкого изменения концентрации внешнего раствора, что может приводить к частичному или полному разрушению катализатора.

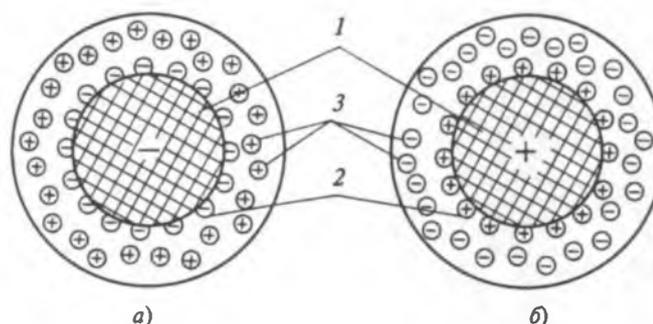


Рисунок 1.1 – Строение ионитов: а – катионит; б – анионит; 1 – матрица; 2 – потенциалы, образующие фиксированные ионы; 3 – ионы диффузного слоя

Удельное количество противоионов является основной количественной характеристикой смол, называемое емкостью обмена. В теории емкость обмена должна равняться количеству закрепленных ионов, ее оценка возможна по содержанию их в ионите. Так, для катионов емкость обмена оценивается по количеству катионов. Для ионитов оценка производится по количеству анионов. Для амфотерных же ионитов емкость обмена может быть оценена как по количеству анионов, так и по количеству катионов в зависимости от условий среды. В практике емкость обмена определяется эмпирически.

По размеру пор смолы делятся на гетеро-, макро- и изопористые (рисунок 1.2). Гетеропористые ионообменные смолы характеризуются сравнительно небольшим размером пор. В их качестве применяют, как правило, дивинилбензол со структурой в виде геля. Макропористые ионообменные смолы имеют поры, превышающие размер молекулы со структурой губчатого характера. Изопористые

ионообменные смолы однородны, в связи с чем их проводимость выше, чем у гетеро- и макропористых смол.

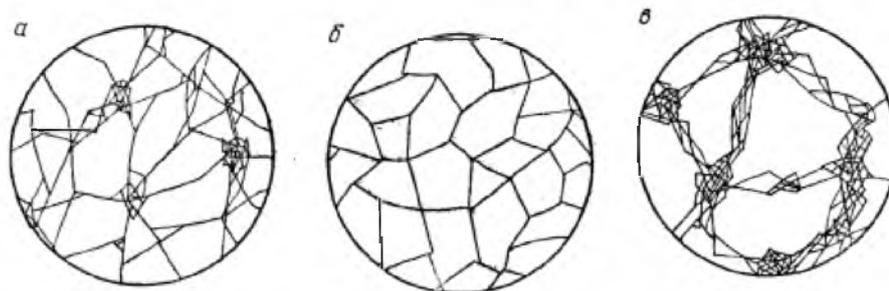


Рисунок 1.2 – Структура сеток у различных видов полимерных ионитов: а – гетеропористые; б – изопористые; в – макропористые

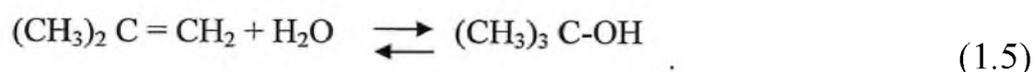
Сополимеры стирола и дивинилбензола являются основой для широкого распространения в качестве основы смолы. В зависимости от применяемого инертного растворителя и его насыщенности при сшивке стирола с дивинилбензолом меняется пористость структуры. Стоит отметить, что сульфокислотные полиэлектролитные смолы были первыми качественными и дешевыми катализаторами, физико-химические показатели которых можно менять при синтезе. Они наиболее изучены теорией и на них проведены многие практические работы. В теории были выявлены такие закономерности, как емкость обмена, набухание полимера, степень сшивки и т.п. [3]

Широкое применение в химической промышленности получили катализаторы, в которых синтетическая органическая смола формована на полипропилене. Одним из таких примеров является сульфокатионитный катализатор марки КУ-2ФПП. Значение сшивки катионита с кислотной функциональной группой равна восьми процентам. По сравнению с мелкозернистыми сульфакатионитами таких марок, как КУ-2-8, КУ-23 данный катализатор проявляет в десять раз меньшее сопротивление в качестве массообменной насадки, сочетает свойства катионита. Набухаемость и низкую термическую стабильность относят к его основным недостаткам, характерным для всех сульфакатионитов. Катализатор КУ-2ФПП активно применяется в процессе получения изобутилена в ПАО «Нижнекамскнефтехим».

1.2 Ионнообменный катализ процесса извлечение изобутилена

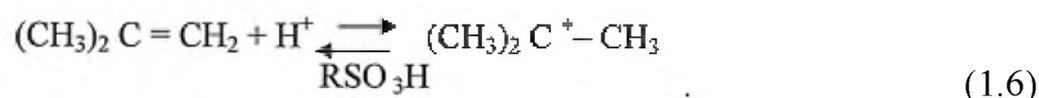
Извлечение изобутилена происходит в два этапа, при этом в процессе используется катализатор КУ-2ФПП [4].

Первым этапом производства является гидратация изобутилена:

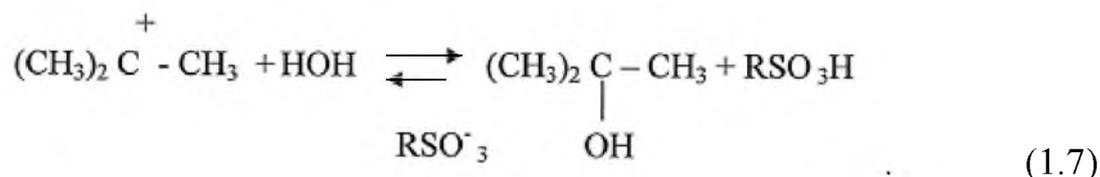


Данный процесс является жидкофазным гетерогенным, в котором взаимодействие изобутилена с водой происходит лишь в объеме водной фазы. Реакция сопровождается выделением теплоты.

В данной реакции изобутилен, присоединяя подвижный ион водорода из катализатора, образует карбониевый ион:



Далее, при взаимодействии с водой образуется третбутиловый спирт, протон водорода возвращается:



Механизм карбоний-ионного характера, в результате которого формируются эфиры, димеры и олигомеры изобутилена является результатом протекания реакций, параллельных основной (гидратация изобутилена). Уменьшение количества этих побочных продуктов достигается проведением гидратации в присутствии избытка воды, которая ингибирует олигомеризацию [5].

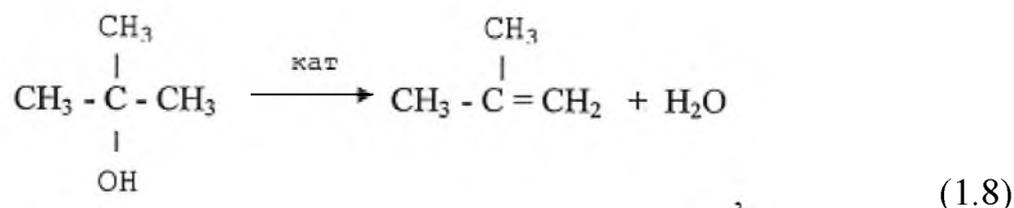
Длина углеродной цепи и структура олефина влияют на скорость реакции. При разветвленном строении олефинов скорость реакции гидратации протекает с наибольшей величиной.

Конверсия и селективность процесса гидратации зависят от: объемного соотношения воды к углеводородам; концентрации изобутилена в сырье (при концентрации менее 15 % конверсия резко снижается); температуры и давления.

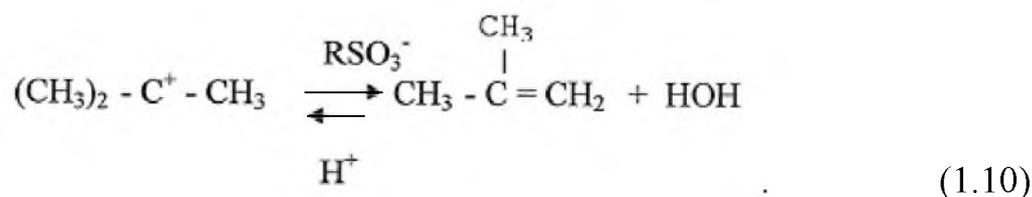
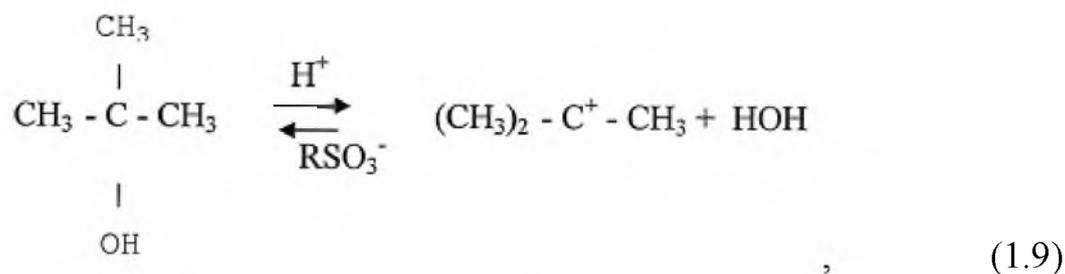
Побочная реакция образования димеров изобутилена зависит от количества воды, подаваемой на гидратацию – при недостатке воды образование димеров увеличивается. Также образование димеров зависит от температуры и активности катализатора. Побочные реакции образования вторичного бутилового спирта и бутенолов зависят от температуры, количества и активности катализатора.

2. Второй стадией производства является дегидратация триметилкарбинола в изобутилен:

На второй стадии процесса триметилкарбинол подвергается дегидратации с образованием изобутилена и воды. Дегидратация триметилкарбинола проводится в присутствии сульфокатионита по следующему уравнению:



или по стадиям:



Данный процесс является эндотермическим.

На второй стадии параллельные реакции приводят к образованию эфиров, дивинила, димеров изобутилена.

В процессе гидратации изобутилена важным показателем является показатель водорода рН, который должен находиться в интервале от пяти до семи единиц. Для поддержания этого показателя циркулирующий конденсат пропускают через анионитные фильтры, в которых на первой стадии происходит очистка конденсата от ионов SO_4 , а на второй стадии от ионов органических кислот. При падении параметра рН меньше 5 единиц, катализатор регенерируют 4% водным раствором едкого натра, с последующей промывкой водой. Промывка осуществляется с целью удаления остатка солей и щелочи, являющихся причиной отравления катализатора. Периодичность регенерации зависит от активности анионита, от чистоты поступающего сырья и конденсата.

1.3 Катализаторы со сложным составом

В современных процессах гидроочистки уделяется все большее внимание экологической стороне вопроса. Процесс гидратации изобутилена проводится на сульфокислотной смоле с матрицей из полистирола. Наряду с этим в промышленных гидрогенизационных процессах широко используются катализаторы со сложным составом [6]. Состав катализатора влияет на селективность процесса. В этой связи выбор соответствующего катализатора позволяет сделать управление процессом гидроочистки более избирательным. Как правило, в состав сложного катализатора входят следующие компоненты:

1. Металлы восьмой группы – палладий, платина, кобальт, никель и железо. Они придают дегидрирующие свойства катализатору, чувствительны к контактному яду.

2. Оксиды и сульфиды шестой группы – хром, вольфрам, молибден, которые в паре с металлами восьмой группы придают катализатору стойкость к

контактным ядам. Позволяют проводить гетеролитические и гомолитические реакции одновременно.

3. Носители с термической устойчивостью, высокой удельной площадью поверхности с инертными свойствами. При этом доля активных составляющих уменьшается в отношении состава катализатора.

4. Неорганические модификаторы, доля которых составляет от двух до десяти процентов в массе оксидов. Данные модификаторы улучшают формуемость катализаторной массы, термостабильность и прочность кристаллической решетки.

Катализаторы, которые получили в мировой практике наибольшее распространение в гидрогенизационных процессах, это:

- алюмокобальтмолибденовые;
- алюмоникелькобальтмолибденовые;
- алюмоникельмолибденсиликатные;
- алюмоникельмолибденовые.

Эти катализаторы обладают не только хорошей активностью и малой склонностью к коксообразованию, но и увеличенным сроком межрегенерационного цикла. Понижение активности в процессе эксплуатации данных катализаторов происходит вследствие повышения температуры, что приводит к снижению селективности и росту образования кокса. Важным является температурный фактор: при температуре чуть более 1000 К на оксиде алюминия оксид никеля превращается в алюминат никеля. Также повышение температуры ведет к потере активного компонента. Так при температуре 873 К и выше происходит испарение оксида молибдена. А при снижении давления водорода происходит падение активности, что ведет к уменьшению скорости отдачи продуктов с поверхности катализатора, а в следствии к блокировке катализатора [7].

Выше рассмотренные катализаторы применяют для очистки пиролизного бензина с целью получения товарного бензола. Процесс проходит в несколько

стадий: гидрирование диолефинов; гидрирование олефинов и обессеривание пиролизного бензина.

Первая стадия приводит к очистке от нестабильных углеводородов, частичному устранению олефинов в процессе гидрирования на катализаторе марки LD-265.

Неочищенный пиролизный бензин на первой стадии подвергается разделению методом ректификации на фракции C_6-C_8 , C_5 и C_9 . Из гидрогенизата выделяют смолы, которые удаляются с фракцией C_9 .

Глубокая очистка ароматики C_6-C_8 и гидрообессеривание производится на второй стадии методом выборочного гидрирования на катализаторах никель-молибденовом марки LD-145 и кобальт-молибденовом марки HR-406.

1.4 Использование никель-молибденового и кобальт-молибденового катализаторов в процессе гидрирования фракции C_6-C_8

Гидрирование фракции C_6-C_8 является вторым этапом подготовки сырья перед проведением процесса гидродеалкилирования с целью получения продуктового бензола и предназначено:

- для очистки фракции C_6-C_8 от непредельных соединений;
- для очистки фракции C_6-C_8 от сероорганических соединений (гидрообессеривание) [8].

Спецификация типичной фракции C_6-C_8 , прошедшей очистку в составе пиробензина на реакторе гидрирования I стадии от диеновых углеводородов, а также выделенную из пиролизного бензина методом ректификации, представлена ниже:

Плотность при $T=293\text{ K}$, г/см ³	0,86
- температура начала кипения, К	350
- температура конца кипения, К	421

Углеводородный химический состав, % массовые:

- бензол.....	52,0
- толуол.....	21,5
- этилбензол.....	1,4
- стирол.....	7,6
- ксилолы.....	5,3
- сумма углеводородов C ₉	0,75
- сумма C ₆ -C ₈ неароматических.....	11,1
Фактические смолы, мг/100гр.....	10,0
Влага, ppm масс.....	75,0
Общая сера, ppm масс.....	270
Диеновый индекс, гр J ₂ / 100гр.....	15,0
Бромный индекс, гр Br ₂ /100гр.....	27,4

Как следует из состава фракции C₆-C₈, в ней присутствуют серосодержащие алифатические соединения, а также серосодержащие ароматические соединения в виде тиофена и бензотиофена (рисунок 1.3).

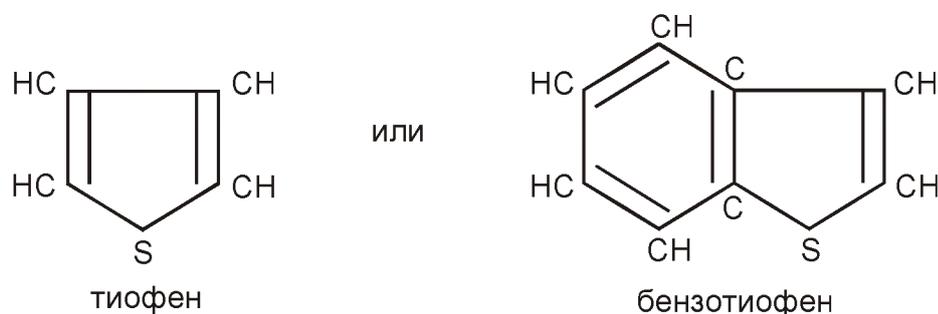


Рисунок 1.3– Структурная формула тиофена и бензотиофена

К первому этапу гидрирования фракции C₆-C₈ относят гидрообессеривание данной фракции. Процесс проходит с выделением теплоты, где сера взаимодействует с водородом и превращается в сероводород (H₂S). В этом процессе применяется катализатор NR-406 (кобальт-молибденовый), который участвует также в доочистке ароматики от остатка непредельных соединений.

Степень сложности проведения процесса гидрообессеривания связана со структурой сырья и увеличивается в ряду:

Так как водород расходуется на насыщение непредельных сероорганических соединений и образование сероводорода, то происходит уменьшение парциального давления водорода. Поэтому процесс гидрообессеривания фракции C_6-C_8 требует постоянной подпитки свежим водородом. Такая подпитка свежим водородом осуществляется вводом его в циркуляционный контур водорода, состоящий из: компрессора, печи – подогревателя, реактора гидрообессеривания C_6-C_8 и сепаратора – разделителя гидрогенизата и водорода (рисунок 1.5).

Вследствие непрерывного образования сероводорода (H_2S) в процессе гидрообессеривания фракции C_6-C_8 парциальное давление H_2S (а следовательно, и его концентрация) в циркуляционном контуре водорода увеличивается.

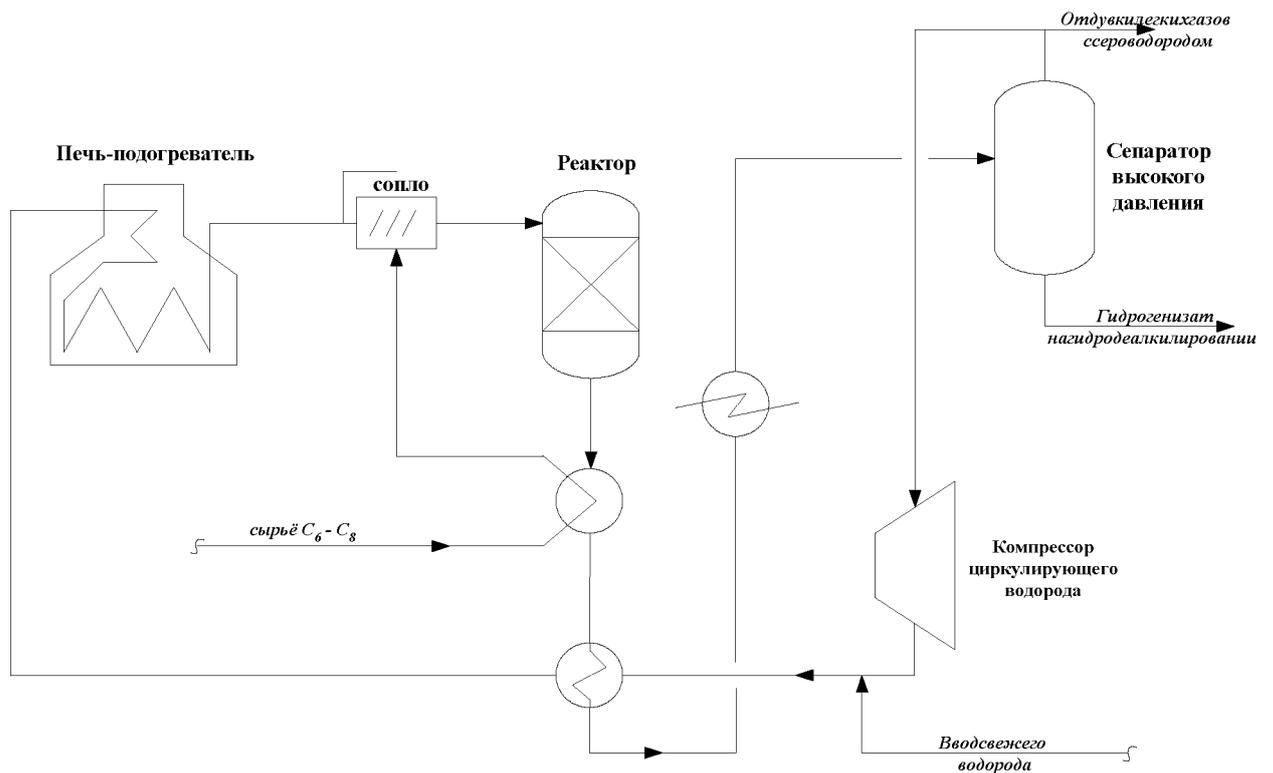


Рисунок 1.5 – Циркуляционный контур водорода

Тенденция к росту концентрации H_2S неблагоприятна для процесса гидрообессеривания фракции C_6-C_8 , поэтому необходим постоянный вывод легких сероводородсодержащих отдувок с верха сепаратора высокого давления. Концентрация H_2S в циркулирующем водороде не должна превышать 5000

миллионных долей объемных (0,5 % объемных). Но для предотвращения окисления сульфида никеля и перехода его в неактивную оксидную форму необходимо поддерживать минимальный остаток сероводорода в циркулирующем водороде (около 100 миллионных долей объемных).

Т.к. в процессе гидрообессеривания C_6-C_8 циркулирующий водород вступает в реакции, и его концентрация и парциальное давление в циркуляционном контуре снижаются, то восстановление проводят как вводом свежего водорода в циркуляционный контур, так и выводом легких газов верхом сепаратора из системы гидрирования II стадии.

Второй этап гидрирования фракции C_6-C_8 это очистка от непредельных органических соединений и остатка диеновых, которые содержатся во фракции C_6-C_8 . Процесс осуществляется на никель-молибденовом катализаторе LD-145 и предшествует гидрообессериванию, являясь экзотермичным.

Реакции гидрирования олефинов протекают легко, с коротким временем контакта, при низкой температуре. Удаление олефинов из фракции C_6-C_8 предотвращает образование кокса и предупреждает полимеризацию, смолообразование в дальнейшем процессе гидрообессеривания C_6-C_8 .

На рисунке 1.6 приводятся типичные реакции гидрирования олефинов фракции C_6-C_8 .

В процессе гидрирования и гидрообессеривания фракции C_6-C_8 на поверхности катализаторов протекают побочные реакции, приводящие к блокировке и снижению активности. Блокировка усиливается при высокой температуре в реакторе и низком парциальном давлении водорода.

Происхождение кокса – тяжелые ненасыщенные углеводороды: полиароматика, остаток тяжелых олефинов и диолефинов.

Для снижения коксообразования на катализаторе необходимо:

- минимизировать содержание углеводородов C_9 в сырьевой фракции C_6-C_8 не более 1,0% массовых;

- по возможности держать выше соотношение водорода H_2 и углеводородов C_6-C_8 , что обеспечивается достаточным расходом циркулирующего водорода не

ниже 12,0 т/час и поддержанием концентрации водорода не ниже 90 % объемных. Последнее достигается увеличением отдувок легких и сероводородсодержащих углеводородов с сепаратора высокого давления, а также подпиткой свежим водородом циркуляционного контура водорода;

- обеспечить оптимальный фракционный состав фракции C₆-C₈, в т.ч. конец кипения не более 423 К.

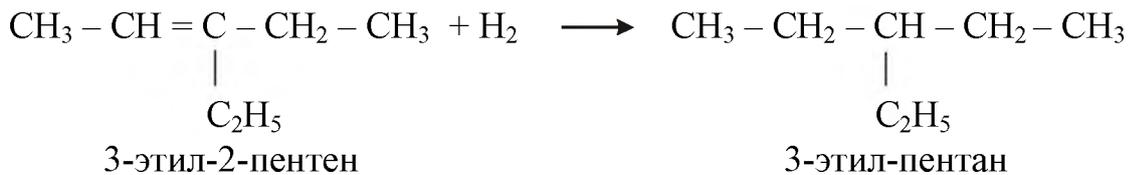
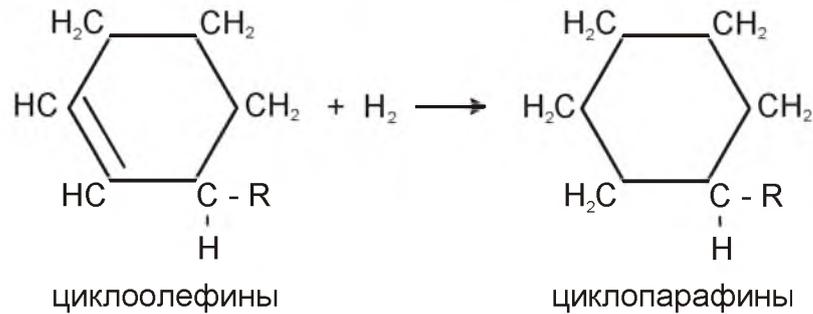


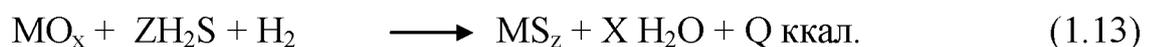
Рисунок 1.6 – Реакции гидрирования олефинов

Для проведения процесса парофазной очистки фракции C₆-C₈ от непредельных углеводородов и её гидрообессеривания применяют такие катализаторы, как:

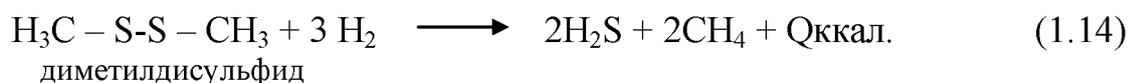
- LD-145 (верхний слой), очистка от непредельных и остатка диеновых;
- HR-406 (нижний слой), очистка от сероорганических соединений.

Свежие катализаторы гидрирования фракции C₆-C₈ LD-145, HR-406 поставляются в форме оксидов кобальта и молибдена, т.е. в неактивной форме, и для того, чтобы они были активными в полной мере необходимо до начала использования провести их сульфидирование.

Сульфидирование катализаторов происходит по следующей схеме:



Сероводород подается на всас сырьевого насоса. Образование H_2S в потоке водорода происходит по следующей реакции:



Если сульфидирование катализаторов LD-145 и HR-406 выполнено не до конца или плохо, то это приведет к снижению как каталитической активности, так и продолжительности рабочего цикла. Сульфидирование катализатора производится после каждой регенерации (выжига кокса) или после загрузки свежего катализатора. Процесс сульфидирования катализаторов производится сероводородом с концентрацией около 1,0% объемных в среде циркулирующего водорода под рабочим давлением $40,0 \text{ кг/см}^2$ и диапазоне температур от 473 до 623 К. Для того, чтобы получить в полной мере активный катализатор, необходимо выполнить две стадии сульфидирования при двух различных температурных режимах:

1-я стадия – 503 К

2-я стадия – расчетная температура до конца цикла (623 К)

В начале катализаторы в реакторах нагреваются циркулирующим водородом до 423-433 К со скоростью 25 К/час и не более 453 К. После стабилизации температуры по всем слоям катализатора включают в работу сырьевой насос и впрыскивают через сопло в поток горячего водорода инертную углеводородную фракцию – гексан, в которую подмешан диметилдисульфид (ввод на всас сырьевого насоса). Количество ДМДС (диметилдисульфида), требуемого с учетом стехиометрических коэффициентов реакции, составляет 11% массовых от веса загруженного катализатора, но для гарантированного проведения процесса оно может быть увеличено до 14,0% от загрузки катализатора. Сульфидирование производится при работе двух контуров – водорода и жидкой фракции гексана, что обеспечивает хорошие условия нагрева и хороший температурный контроль. После ввода гексана с ДМДС в поток горячего циркулирующего водорода и появления жидкой фазы в сепараторе

высокого давления, температура каталитического слоя увеличивается до 493 К, входная температура в реактор при непрерывной подаче ДМДС в сырье (гексан) поддерживается 493 К. Отмечается экзотермический эффект реакции.

После появления концентрации H_2S в потоке водорода на выходе реактора более 0,5 % объемных, входная температура реактора медленно повышается до 623 К со скоростью 25 К/час. При подъеме температуры может снова возникнуть экзотермический эффект. Прежде чем производить очередной этап повышения температуры на входе реактор, необходимо убедиться в стабилизации температуры по всем слоям катализатора при предыдущем подъеме. Содержание H_2S в циркуляционном водороде должно поддерживаться на уровне 1,0 % об. Возможно, потребуется прекратить ввод ДМДС в гексановую фракцию на всас сырьевого насоса во избежание слишком высокой концентрации H_2S в циркуляционном водороде. Температура слоя катализатора поддерживается на уровне 623 К до тех пор, пока содержание H_2S в газе на выходе реактора не станет равным его содержанию на входе в реактор. Эти условия выдерживают как минимум 12 часов, после чего сульфидирование прекращается. В верхней части слоя катализатора еще отмечается незначительный экзотермический эффект, обусловленный гидрогенолизом ДМДС, наблюдавшийся на протяжении всего этапа сульфидирования.

Катализатор готовый к эксплуатации не должен контактировать с горячим водородом, не содержащим H_2S с тем, чтобы избежать восстановления катализатора до начала пуска на сырье.

Вода является побочным продуктом реакции сульфидирования катализатора, она удаляется дренированием из сепаратора высокого давления. Типичный график температур во время сульфидирования катализатора LD-145 и HR-406 приведен на рисунке 1.7.

Меры предосторожности:

- во время сульфидирования катализатора, а также в течение первых 2-х дней нормальной эксплуатации запрещается подача ненасыщенного сырья, к примеру, с установки висбрекинга и других;

- чистота водорода-рецикла должна поддерживаться свыше 50 % объемных;
- во избежание восстановления оксидов металлов (Co, Mo), не следует нагревать не сульфидированный катализатор до температуры более 473 К в среде водорода в отсутствии ДМДС;
- избыток сероводородсодержащего газа (если H_2S будет более 1,0 %) может быть выведен из системы II стадии гидрирования.

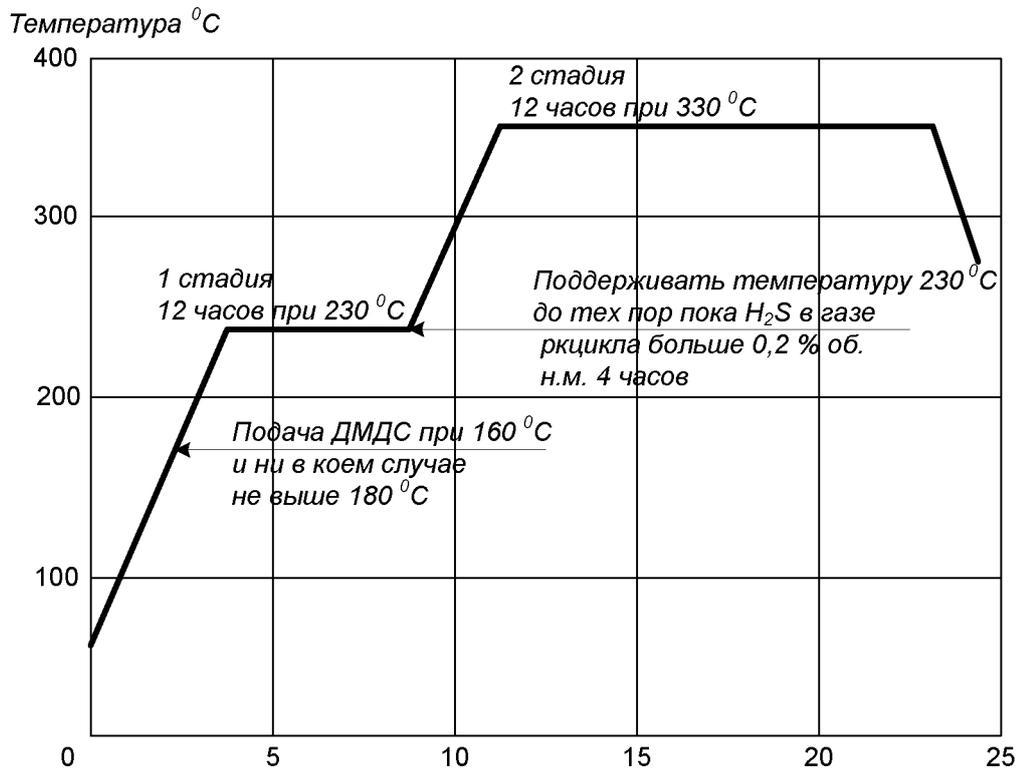


Рисунок 1.7 – Типичный график температур во время сульфидирования катализаторов LD-145 и HR-406

В то же время для сведения к минимуму потерь H_2S и снижения его концентрации ниже 1,0 % об., продувка водорода с сепаратора высокого давления должна быть закрыта или минимизирована.

К особо важным параметрам технологического процесса гидрирования C_6 - C_8 относят такие параметры, как рабочее давление, температура, парциальное давление водорода, парциальное давление сероводорода H_2S . Такой параметр, как «рабочее давление» поддерживается на уровне $40,0 \text{ кгс/см}^2$ в сепараторе высокого

давления путем изменения расхода отдувок легких сероводородсодержащих газов и зависит от:

- концентрации непредельных и сероорганических соединений в сырьевой фракции C_6-C_8 , влияющих на расходование водорода на процесс;
- соотношения H_2 – углеводороды C_6-C_8 , определяемое расходом циркулирующего водорода;
- концентрации H_2 в циркулирующем водороде, зависящей от расхода отдувок с сепаратора высокого давления и расхода подпитки свежего водорода.

Параметр «температура» в реакторе II ступени управляется температурой водорода на выходе печи-подогревателя и вводом жидкой фракции C_6-C_8 в сопло-смеситель. Поддержание определенной температуры на входе в реактор в зависимости от достигаемой глубины гидрообессеривания фракции C_6-C_8 (тиофен на выходе не более 1,0 ppm. масс.) не является определяющим подходом в оценке температурного режима по реактору. Существует более важное понятие – средняя температура каталитического слоя, состоящего из нескольких видов катализаторов. Средняя температура по комбинированному слою катализатора определяется по формуле:

$$T_{CP} = \frac{(T_{BX1} + T_{ВЫХ1}) * Q_1 + (T_{BX2} + T_{ВЫХ2}) * Q_2}{2 * (Q_1 + Q_2)} \text{ } ^\circ C, \quad (1.15)$$

где T_{BX1} , $T_{ВЫХ1}$ – входная и выходная температура слоя катализатора LD-145;

Q_1 – вес катализатора LD-145 (3,12 т);

T_{BX2} , $T_{ВЫХ2}$ – входная и выходная температура слоя катализатора HR-406;

Q_2 – вес катализатора HR-406 (7,02 т).

На рисунке 1.8 представлена схема распределения температур по слою реактора.

Средняя температура по каталитическому слою является наиболее важным технологическим параметром, влияющим на скорость и завершенность процесса очистки сырья от непредельных и сероорганических соединений. С повышением этой температуры глубина очистки увеличивается.

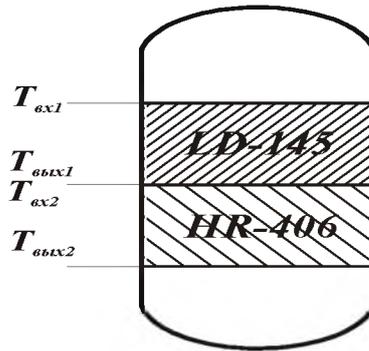


Рисунок 1.8 – Схема распределения температур по реактору

Параметр «парциальное давление водорода» в реакторе зависит от нижеследующих рабочих параметров:

- рабочее давление в сепараторе высокого давления (постоянное и по возможности высокое – 40 кгс/см²);
- расход свежего водорода подпитки;
- чистота свежего (подпиточного) водорода;
- чистота и расход циркуляционного водорода.

Парциальное давление водорода в реакторе определяется интенсивностью протекания реакций гидрирования непредельных соединений и гидрообессеривания. В то же время обеспечение более высокого парциального давления водорода внутри реактора позволяет достичь большую конверсию непредельных и сероорганических углеводородов.

Поддержание необходимой (минимальной) концентрации циркуляционного водорода (не ниже 90% объемных) и соотношения H₂: углеводороды C₆-C₈ являются основными факторами подавления образования тяжелых конденсированных углеводородов, которые откладываются в виде кокса на катализаторе. Минимальное парциальное давление водорода в реакторе определяется по формуле:

$$PPH_2 = P * A * K, \quad (1.16)$$

где PPH_2 – парциальное давление водорода внутри реактора;

P – давление в реакторе, кг/см²;

A – концентрация водорода в циркулирующем водородсодержащем газе,
% объемные;

K – коэффициент коррекции, для установок, пиролизующих прямогонный бензин и равный 0,7 - 0,75.

Истинное парциальное давление водорода в реакторе рассчитывается по формуле:

$$PPH_2 = \frac{A_1 * A_2 * (P + 1)}{100 * (A_1 + A_3)}, \quad (1.17)$$

где PPH_2 – истинное парциальное давление водорода в реакторе;

A_1 – количество молей водорода в циркуляционном водороде;

A_2 – концентрация водорода (объемная) в циркулирующем водороде;

A_3 – количество молей испаренных углеводородов C_6 - C_8 на выходе реактора;

P – давление на выходе реактора, кг/см² избыточного.

С повышением парциального давления водорода в реакторе глубина гидрообессеривания и очистки от непредельных соединений увеличиваются. Концентрация сероводорода в циркулирующем водороде в диапазоне 0,2 – 0,5 % объемных регулируется как расходом газовых отдувок с сепаратора высокого давления, так и расходом свежего водорода

Объемная среднечасовая скорость жидкости по реактору определяется как отношение расхода сырья в м³/час при 15 К к объему катализатора в м³.

Коэффициент рециркуляции водорода – это соотношение расхода циркуляционного водорода в м³/час (за исключением расхода свежего водорода подпитки) к приведенному расходу сырья в м³/час при температуре 15 К и давлении 1,0 кгс/см² избыточного.

Проектный коэффициент газа-рецикла – 150.

Средняя температура перегонки (фракционного состава) сырьевой фракции C_6-C_8 определяется на основе данных фракционного состава по формуле:

$$T_{с.п.} = \frac{(T_5 + 2 * T_{50} + 4 * T_{95})}{7}, \quad (1.18)$$

где T_5 – температура 5 % отгона;

T_{50} – температура 50 % отгона;

T_{95} – температура 95 % отгона.

Кривая температур перегонки фракции C_6-C_8 приведена на рисунке 1.9.

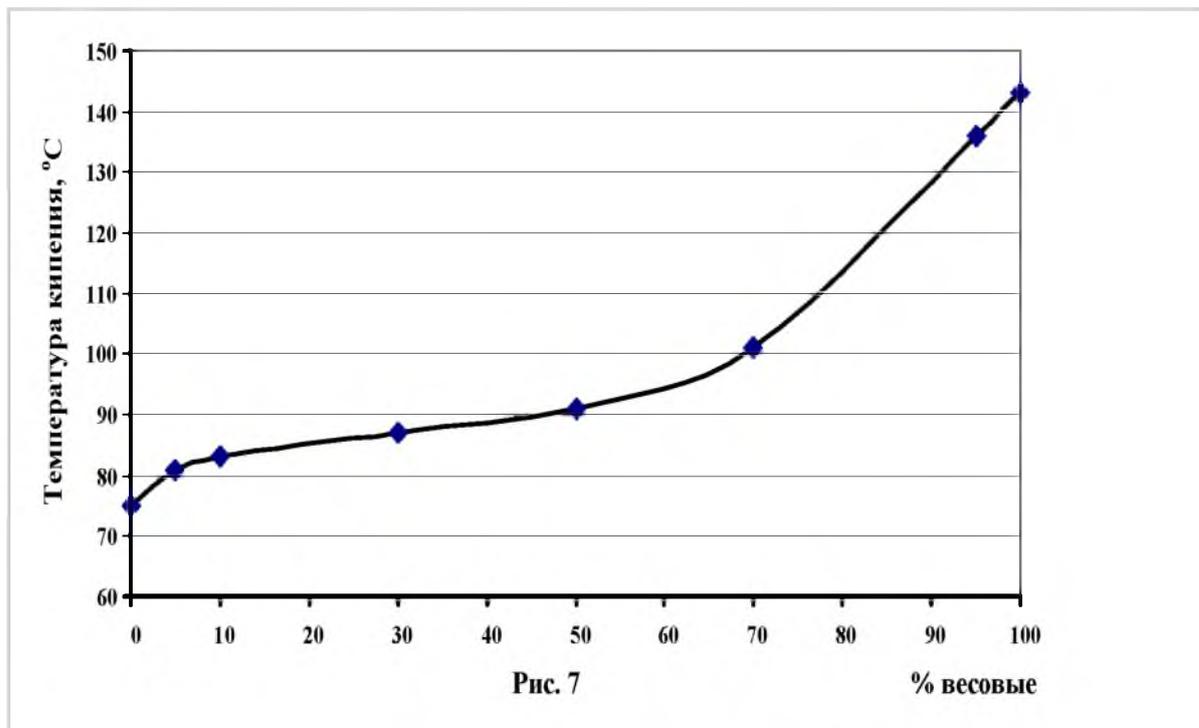


Рисунок 1.9 – Кривая температур перегонки фракции C_6-C_8

Для эффективного ведения процесса гидрообессеривания и очистки фракции C_6-C_8 от непредельных углеводородов следует повышать парциальное давление водорода в реакторе, среднюю температуру катализаторного слоя и держать умеренной среднечасовую объемную скорость жидкости.

Реактор гидрирования фракции C_6-C_8 представляет собой типичный адиабатический реактор (рисунок 1.10). Штуцер вывода продуктов реакции (гидрогенизата) из кубовой секции реактора защищен от попадания частичек

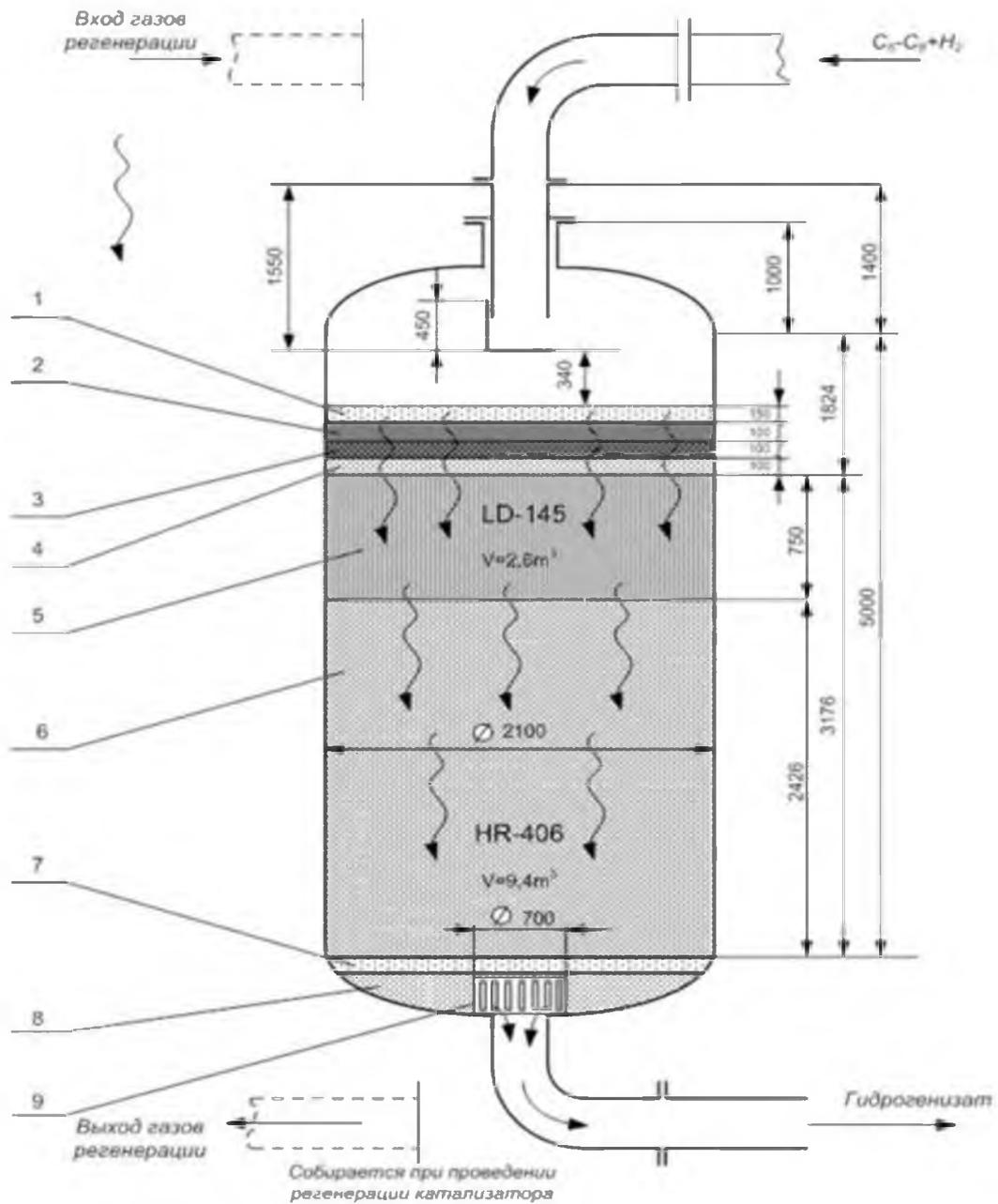


Рисунок 1.10 – Принципиальная схема реактора гидрирования фракции C_6-C_8 II ступени: 1 – слой керамических шариков диаметром 20мм; 2 – слой АСТ-077; 3 – макропористый материал в форме рифленых колец; 4 – слой АСТ-139, инертные шары окиси алюминия; 5 – слой катализатора марки LD-145; 6 – слой катализатора марки HR-406; 7 – слой керамических шариков диаметром 10мм; 8 – слой керамических шариков диаметром 20мм; 9 – металлический стакан, обтянутый нержавеющей сеткой (1,0 x 1,0мм).

катализатора двумя слоями нержавеющей сетки. В кубовую часть загружен слой керамических шаров (инерт) диаметром 20 мм высота слоя 250 мм, после чего следует слой 150 мм керамических шаров диаметром 10 мм. Поверх слоев инерт загрузается два слоя катализатора HR-406 (нижний 7,02 т) и LD-145 (верхний 3,12 т). Для равномерного распределения смеси сырья и водорода по всему сечению реактора, а также исключения повышения давлений перед верхним слоем катализатора из-за отложения кокса на верхний слой катализатора LD-145 загружена композиция высокоэффективных защитных слоев:

- АСТ 077 – макропористый материал для улавливания окалина в форме рифленых колец;

- АСТ 108 – имеет форму колец и служит для улавливания твердых частиц, таких как ржавчина, смолы, кокс и т.д.;

- АСТ 139 – инертные шары окиси алюминия для улавливания твердых частиц.

Сверху защитного загружен слой керамических шаров диаметром 20 мм, высота слоя 150 мм. Данная загрузка обеспечивает более полное удаление олефинов и более глубокое обессеривание сырья. Ввод сырья и водорода осуществляется через специальное сопло, устанавливаемое через верхний штуцер реактора. Реактор оснащен пятью термопарами, установленными равномерно по всей высоте слоя катализатора.

1.5 Дезактивация гетерогенных катализаторов и методы их регенерации

Дезактивация катализатора отражается в достаточно низкой или в полном отсутствие селективности, что влияет на скорость и объем получения конечного продукта. Выделяют следующие основные причины дезактивации катализаторов. Прежде всего, это отравление, спекание, старение и блокировка [9].

Дезактивация катализатора происходит под действием веществ, подавляющих полностью или частично протекание процессов. В одном случае

можно восстановить активность катализатора, в другом невозможно. Процесс отравления катализатора неоднозначен. Для отравления катализатора необходимо достаточно небольшое количество яда, так как доля активных центров составляет до десяти процентов от всей поверхности катализатора.

Обратимое отравление – это частичное соединение временных ядов с активными центрами или молекулами катализатора. Регенерация может проводиться:

- прекращением подачи яда в реакционную смесь во время процесса, при этом яды вытесняются с активных центров. Рассмотрим на примере отравления платинового катализатора, происходящее молекулами углекислого газа (CO_2) в процессе гидрирования бензола. При подаче углекислого газа в реакционную смесь C_6H_6 и H_2 , активность катализатора постепенно падает. После прекращения его подачи, водород и бензол вытесняют и смывают CO_2 , активность катализатора восстанавливается;

- специальной очисткой, которая представлена ранее в главе 1 раздел 2 при снижении параметра рН меньше пяти единиц в процессе гидратации изобутилена.

Необратимое отравление происходит вследствие прочной химической связи молекул яда с катализатором. Например, для платины ядом являются Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Ti^{3+} , Fe^{2+} и т.д. Восстановление активности катализатора в данном случае невозможно, катализатор выгружается и заменяется свежим.

Спекание – это процесс, когда под действием высоких температур мелкие частицы катализатора соединяются в более крупные, изменяя структуру катализатора. При этом уменьшается активная площадь катализатора, а значит и уменьшается активность. Данный физический процесс необратимый и в этом случае катализаторы подлежат замене.

Старение – это постепенное снижение активности катализатора в результате естественного износа, происходящее под действием различных факторов (воздействие температуры, истирание), по истечению срока службы катализаторы подлежат замене.

Блокировка катализатора происходит из-за протекания побочных реакций наряду с основной реакцией, параллельно ей или последовательно. В результате чего в порах и на поверхности катализатора образуется кокс, который перекрывает активные центры катализатора [10]. Распространенный способ удаления кокса это выжигание, после чего, если восстановится активность, катализатор вновь используют в процессе. Продукты коксообразования редко являются чистым углеродом, в его состав входят водород, кислород, сера и даже азот. В промышленной практике для восстановления активности катализатора проводится окислительная восстановительная регенерация. Регенерация необходима в тех случаях, когда катализатор дезактивирован или должен быть заменен, а так же если требуется вскрытие реактора. Исходя от структуры и состава катализатора, используют газовоздушный способ, где применяется воздух в смеси с инертным газом, нагретым до 800К или паровоздушный способ регенерации, где используется смесь пара с воздухом, нагретая до температуры выжигания кокса. Регенерацию катализаторов проводят как в реакторе, при этом каталитический процесс останавливают и меняют схему работы реактора, так и в специальных аппаратах – регенераторах. При втором методе катализатор выгружается из реактора для доставки в регенератор, а на его место загружается новый или регенерированный.

Регенерация катализаторов на основе ионообменных смол по причине блокировки активных центров коксом не представляется возможным традиционными методами, которые заключаются в контролируемом выжиге кокса при высоких температурах. В связи с этим, из-за отсутствия технологии по регенерации и утилизации, в ПАО «Нижнекамскнефтехим» отработавшие катализаторы марки КУ-2ФПП ежегодно утилизируют на открытом полигоне.

1.6 Регенерация никель-молибденовых катализаторов селективного гидрирования олефинов LD-145

Перед проведением регенерации прекращают процесс гидрообессеривания, отключают подачу сырья, а циркулирующим водородом снижают температуру по катализатору реактора до 523 К. Далее прекращают циркуляцию водорода, стравливают давление водорода на факел со скоростью не более 10,0 (кг/см²)/час, а систему продувают азотом от водорода. Собирают схему регенерации по возможности в короткое время с тем, чтобы не произошло произвольное охлаждение катализатора реактора ниже 423 К. Затем подают регенерационный пар (смесь пара высокого и низкого давлений) в реактор с расходом 5-6 т/час, постепенно повышая температуру по слоям катализатора до 673 К. Оптимальный расход пара регенерации 0,5-1,0 т на 1т катализатора.

I этап выжига

После стабилизации температуры во всем объеме катализаторов (673 К), вводится воздух в регенерационный пар из расчета концентрации O₂ на входе в реактор 0,8-1,0 % об., начинается процесс сжигания полимеров, кокса с поверхности катализатора, что сопровождается повышением температуры по слоям катализатора до 723-753 К. Выше 753 К температура недопустима (следует сократить расход воздуха на выжиг).

Когда первый этап выжига завершен, т.е. температуры по слоям катализатора снижены до 673-683 К, постепенно увеличивают расход воздуха с таким расчетом, чтобы концентрация O₂ на входе в реактор составила 3 % об. от количества пара, температура в зоне катализатора выдерживается не выше 753 К.

II этап окисления

Если при вышеуказанных условиях выжиг полимеров, кокса не происходит, входную температуру паровой смеси увеличивают до 753 К и после стабилизации температуры по слоям катализатора увеличивают подачу воздуха в пар с таким расчетом, чтобы концентрация O₂ на входе в реактор составила 8 % объемных до

возобновления выжига, при этом поддерживая температуру ниже 773 К. Затем проводится выдержка в течение 4 часов.

Далее следует снижение температуры по слоям катализатора регенерационным паром до 523 К со скоростью 50 К/час, предварительно отключив подачу воздуха.

Для удаления остатка влаги из пор катализатора производится сушка горячим метаном с температурой 423 К, при которой исключается возможность конденсации воды на катализаторе.

1.7 Поиск энерго- и ресурсосберегающих методов регенерации катализаторов.

Традиционные методы регенерации катализаторов в каталитическом реакторе не позволяют целиком восстановить их рабочие характеристики. При достижении температуры, достаточной для возгорания кокса, на отдельных участках или даже пластах возникают локальные зоны местного перегрева, которые приводят к дезактивации катализатора (спеканию) и в дальнейшем к его разрушению. Это связано с наличием различных по характеру микро искажений кристаллической решетки, а также ее развитой поверхностью. Структура твердого тела начинает меняться вследствие подвижности его элементов при повышении температуры. При этом система стремится занять равновесное состояние. Выше сказанное является причиной деструкции катализаторов в процессе регенерации. Результатом этого становится увеличение размера пор, уменьшение их удельных поверхностей и пористости.

Отложение в пространстве между катализаторами продуктов выжига кокса и частиц разрушенного катализатора приводит к увеличению перепада давления в реакторе, что негативно влияет на селективность процесса. Необходимо отметить, что присутствие пара при высоких температурах регенерации приводит к необратимому снижению активности катализатора, а так же при традиционных методах регенерации полное удаление серы невозможно, которое необходимо для

определенных типов катализаторов. Все вышеуказанные недостатки можно дополнить большими затратами на энергоресурсы и длительным простоем установки, а так же отсутствием гарантированного восстановления рабочих характеристик катализатора [12-14].

Из-за присутствия в катализаторе дорогостоящих элементов, снижение затрат на их приобретение путем увеличения срока службы за счет качественной регенерации является актуальным направлением энерго- и ресурсосбережения.

Ввиду отсутствия приемлемой технологии регенерации и переработки катализаторов на основе ионообменных смол, утилизация их на открытом полигоне представляет для окружающей среды экологическую опасность. Регенерация и повторное использование этих катализаторов позволили бы значительно уменьшить затраты на покупку катализаторов и одновременно решить часть вопросов экологического характера. В этой связи считаем, что более углубленное исследование существующих, поиск более прогрессивных методов регенерации катализаторов особенно актуально в наше время.

Рост конкурентоспособности современного промышленного предприятия связан с повышением рационального использования энергетических и топливных факторов производства. Расширение масштабов энергопотребления, инспирированное промышленным ростом, приводит к необходимости поиска новых путей создания энергосберегающих, малоотходных и безопасных технологий. По мнению авторов [15], одной из лидирующих технологий является регенерация катализатора методом сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ), которая предусматривает применение в качестве растворителей и экстрагентов сверхкритические флюидные (СКФ) среды.

Изучению методов СКФЭ регенерации посвящено ряд работ специалистов данного направления. Так, например, спектр интересов Галимовой А.Т [16] связан с процессом регенерации катализатора «оксид алюминий активный» с использованием растворителя СК-СО₂, позволяющим экстрагировать дезактивирующие катализатор вещества и восстанавливать его активность. Активность оценивалась по конверсии метилфенилкарбинола и селективности по

стиролу (таблица 1.1). Активность регенерированных образцов методом СКФЭ стала выше, чем при использовании традиционных методов регенерации.

Таблица 1.1 Значения конверсий МФК и тяжелого остатка, селективности образования стирола

	Свежий катализатор	Катализатор, регенерированный паровоздушной смесью	Катализатор, регенерированный чистым сверхкритическим CO ₂
Конверсия МФК, %	99,80	99,69	99,77
Конверсия тяжелого остатка, %	75,01	69,85	70,44
Селективность образования стирола (на разложенный МФК), % мол.	100	86,99	93,97
Селективность образования стирола (на разложенный МФК и тяжелый остаток), % мол.	103,9	90,70	97,69

В работе Сагдеева К.А. [17] исследована возможность применимости метода СКФЭ для регенерации палладиевого катализатора марки LD-265, используемого в процессе гидрирования диеновых и алкенилароматических углеводородов. Процесс регенерации проводился на изотермах 343, 423 К и давлениях 10, 20, 30 МПа с использованием чистого СК-CO₂ (рисунок 1.11), и модифицированного этанолом и диметилсульфоксидом (ДМСО), содержание которых в СК-CO₂ составляло 6% (рисунок 1.12). Установлено, что регенерация катализатора при параметрах $T=423$ К и $P=20$ МПа с использованием СК-CO₂, модифицированным ДМСО, позволила восстановить активность до приемлемых в промышленности значений.

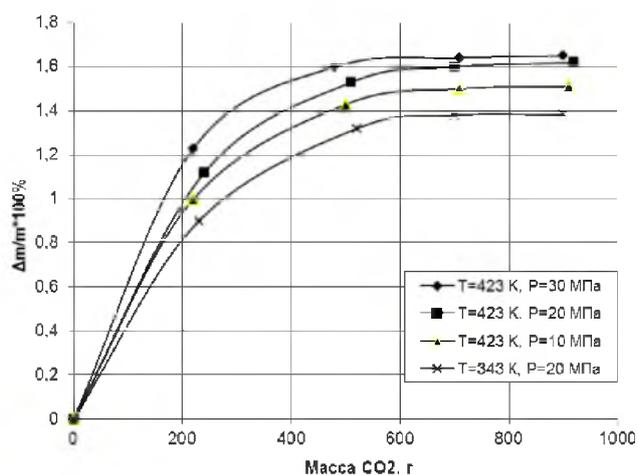


Рисунок 1.11 – Кинетика СКФЭ процесса регенерации катализатора LD-265 чистым СК-CO₂

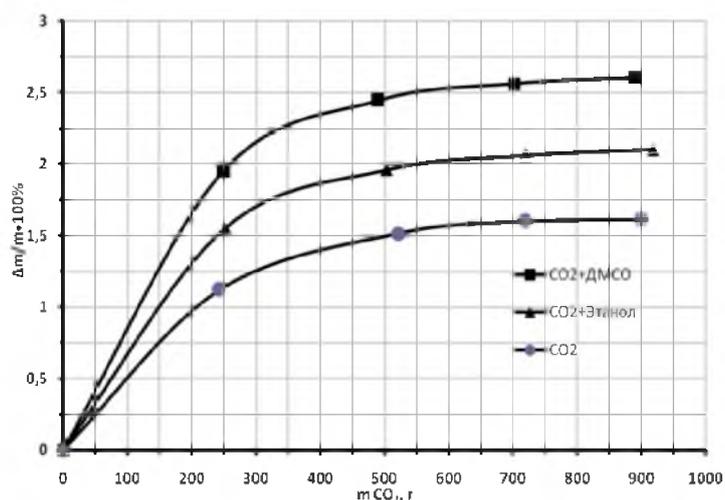


Рисунок 1.12 – Кинетика экстракционной регенерации палладиевого катализатора с использованием чистого и модифицированного СК-CO₂ при $T = 423$ К и $P = 20$ МПа

В работе [18] было проведено исследование по очистке палладиевого катализатора с процесса гидрирования канифоли методом СКФЭ и сделан вывод об эффективности данного метода.

В работах [19, 20] приведены результаты исследования регенерации цеолитсодержащего и биметаллического катализаторов, применяемых в процессах алкилирования изобутана бутан-бутеновой фракцией и риформинга н-гептана соответственно. Установлено влияние условий регенерации в среде СК-CO₂ на каталитическую активность исследуемого катализатора.

Выводы

1. Рассмотрен характер протекания ионообменного катализа с применением гетерогенных катализаторов со сложным составом и ионообменных смол.

2. Подробно рассмотрены процессы извлечения изобутелена и гидрирования фракции C_6-C_8 с использованием катализаторов КУ-2ФПП и LD-145 соответственно.

3. Описана одна из основных проблем каталитических процессов, связанная с блокировкой активных центров катализатора коксовым составом из-за протекания побочных реакций, которые приводят к потере активности катализатора.

4. Указано, что очистка полимерных катализаторов от деактивирующих соединений традиционными промышленными способами не представляется возможной в связи с отсутствием соответствующей методики регенерации.

5. В качестве альтернативы высокотемпературным промышленным способам регенерации катализаторов предложен метод сверхкритической флюидной экстракции, удовлетворяющий принципам ресурсо- и энергосбережения.

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПИСАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В СКФ

2.1 Природа сверхкритического флюидного состояния

В 1822 году впервые обнаружил сверхкритическое состояние вещества Ш.Каньяр де Ла-Тур. В 1869 году, исследуя свойства двуокиси углерода (CO_2), легко сжижающегося при повышении давления в толстостенных стеклянных трубках, Т. Эндрюсом было выявлено, что исчезновение границы между паром и жидкостью происходит при значениях параметров пары «температура-давление» $T=304 \text{ К}$, $P=7,2 \text{ МПа}$ [21]. Визуально объем принимает вид коллоидного раствора, напоминающего молоко. Коллоидность исчезает при дальнейшем росте хотя бы одного из параметров, растет подвижность газа. Изменения не происходят при дальнейшем росте температуры. Критической являлась точка, где происходил такой переход. Если параметры превышали данную точку, такое состояние вещества называлось сверхкритическим (СК). Современная интерпретация данного состояния – «сверхкритический флюид» (СКФ). Для каждого вещества параметры критической точки индивидуальны [22, 23]. На рисунке 2.1 отражена принципиальная диаграмма фазовых состояний чистого вещества.

Звездочкой обозначена критическая точка, имеющая характерные для данного вещества параметры $T_{\text{кр}}$ и $P_{\text{кр}}$, выше которой начинается сверхкритическая область. Снижение значения одного из параметров критической точки означает выход из сверхкритической области.

Открытие критической точки формирует понимание того, почему ранее не получалось сжать некоторые газы (кислород O_2 , азот N_2 , водород H_2) до состояния жидкости. Из-за этого их относили к категории «перманентных» (постоянных). Из диаграммы на рисунке 2.1 видно, что жидкая фаза для данных газов возможна лишь при их охлаждении ниже критической температуры. Достижение состояния сверхкритики возможно для многих веществ. Однако необходимым условием

достижения сверхкритики является отсутствие процесса разложения вещества при критической температуре.

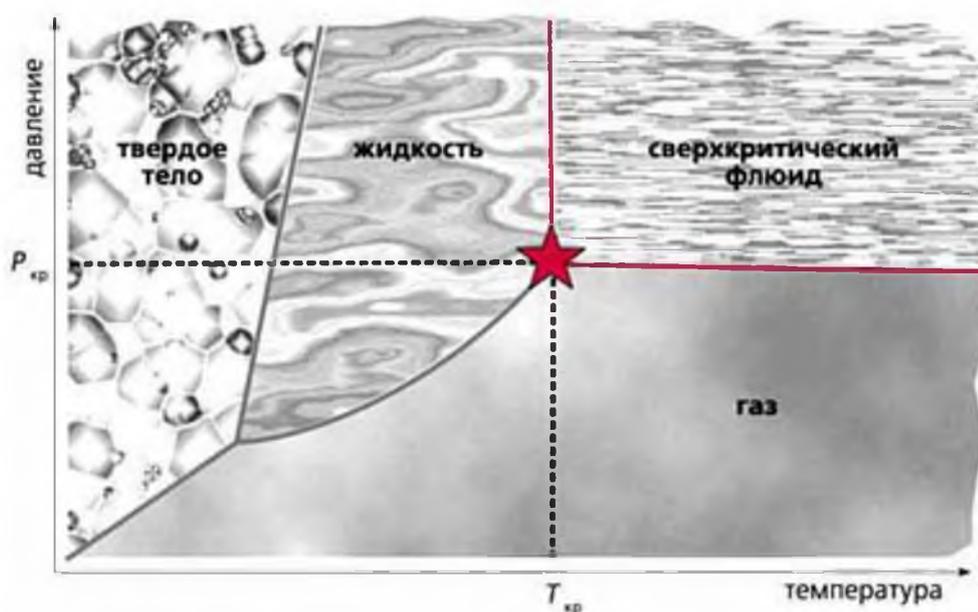


Рисунок 2.1 – Принципиальная диаграмма фазовых состояний

В таблице 2.1 приведены критические параметры некоторых растворителей. Критическая точка является таким же важным физическим параметром, как температура кипения или плавления. Сравнивая критические параметры растворителей, видно, что для некоторых веществ сверхкритическое состояние достигается при очень высоких значениях параметров «температура-давление».

Таблица 2.1. Критические параметры веществ

Критический параметр	Диоксид углерода	Вода	Гексан	Пропан	Этанол
Температура, К	304	647,2	507,7	369,8	516,0
Давление, МПа	7,29	21,83	2,99	4,20	6,30
Плотность, г/см ³	0,47	0,32	0,234	0,220	0,276

Практическое достижение данных параметров требует использования специального оборудования. В связи с этим исследуют растворители, которые

позволяют достичь сверхкритического состояния в обычных лабораторных условиях. СКФ интересен тем, что сочетает в себе свойства газа и жидкости [24÷29]. Это позволяет увеличить растворяющую способность по сравнению с обычным растворителем. Так, СК-этанол хорошо растворяет отдельные неорганические соли, СК-CO₂, СК-N₂O, СК-C₂H₄ хорошо растворяют отдельные органические вещества. Растворяющую способность СК-CO₂ можно варьировать в зависимости от параметра «давление».

Развитие сверхкритических технологий стало возможно лишь тогда, когда промышленность достигла уровня для создания установок получения СКФ. Произошло это в 1980 годах, в то же время СКФ начали широко использовать. Так как вещества в сверхкритическом состоянии не только хорошие растворители, но и имеющие высокий коэффициент диффузии легко проникают внутрь твердых веществ и материалов. В виду уникальных свойств СКФ СК-технологии нашли применение во многих отраслях, а именно в пищевой промышленности, фармацевтике, химической промышленности и т.д. Среди многообразия различных веществ, диоксид углерода оказался самым применяемым, так как в сверхкритическом состоянии хорошо растворяет многие органические соединения [30]. Обладая рядом преимуществ, СК-CO₂ занял одно из лидирующих положений. Из-за не высоких параметров критической точки его легко перевести в сверхкритическое состояние, он безопасен для человека и экологии, являясь элементом атмосферного воздуха, а также недорог и распространён. Если рассматривать со стороны химической технологии, то CO₂ является идеальным элементом любого процесса. В настоящее время активно развиваются два направления СК-технологий. Первое направление связано с использованием СКФ для экстракции из различных материалов, продуктов и отходов производства необходимых веществ. СКФ экстракция, по сравнению с обычными растворителями, исключает очистку экстрактов от растворителя, позволяет выборочно экстрагировать различные вещества, что дает экономический эффект. Второе направление использования СК-технологий – это реализация процессов в химической технологии, полимерной химии т.д., которые

зачастую невозможно сделать без применения СК-технологий. Эти направления активно исследуются как на практике, так и теоретически [31].

2.2 Экспериментальные методы исследования растворимости

Экспериментальные методы исследования растворимости можно объединить в два направления [46]. Первое – по методу исследования: динамический – осуществляется в проточной системе; рециркуляционный – осуществляется при многократном прокачивании порции растворителя через растворимое вещество или растворимого вещества через растворитель; статический – осуществляется в замкнутой ячейке постоянного или переменного объема. Они позволяют исследовать растворимость веществ в СК растворителе при заданных параметрах температуры и давления. Второе – по способу анализа насыщенного раствора: весовой, спектроскопический и хроматографический методы. Рассмотрим подробнее указанные методы исследования.

Большинство проводимых исследований по определению растворимости веществ проводятся главным образом динамическим методом [47÷50]. Отличием его от других методов является относительная простота сборки установки для исследования растворимости. Производится сборка установки в основном из компонентов стандартного оборудования, недостатки устраняются модернизацией отдельных узлов установки. На рисунке 2.6 показана принципиальная схема проточной установки для проведения динамического метода исследования растворимости.

Методика исследования растворимости заключается в следующем. Исследуемый образец помещается в экстрактор 6. Растворитель в виде газа через фильтр 2 поступает в холодильник 3, где путем охлаждения переходит в жидкое состояние. Далее насосом высокого давления 4 растворитель поступает в подогреваемый ресивер 5, где формируется сверхкритический флюид с необходимыми параметрами температура-давление и сглаживается пульсация

подачи растворителя. Затем сверхкритический флюид поступает в экстрактор, где происходит требуемое растворение вещества. Смесь «СКФ-растворенное вещество» поступает через регулятор расхода 8, где давление снижается до атмосферного, в сборник экстракта 9, газ удаляется через счетчик газа 10. Заданную температуру в экстракторе поддерживает электронагревательный элемент. Давление регулируется насосом высокого давления, расход газа - дроссельным вентилем и контролируется счетчиком газа. Подогреваемый экстрактор поддерживает требуемую температуру.

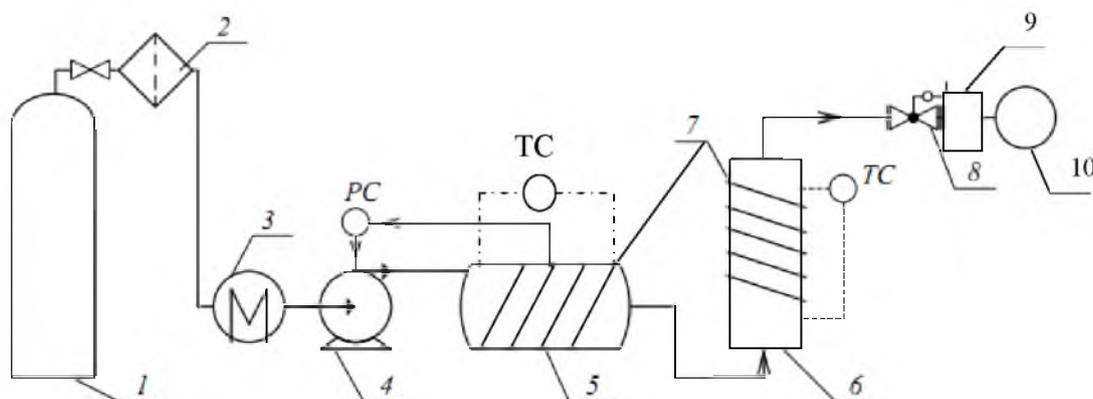


Рисунок 2.6 – Принципиальная схема проточной установки: 1 – баллон с газом, 2 – фильтр, 3 – холодильник, 4 – насос высокого давления, 5 – ресивер, 6 – экстрактор, 7 – термоэлектронагреватель, 8 – регулятор расхода, 9 – сборник экстракта, 10 – счетчик газа

Считаем, что к неудобству данного метода можно отнести то, что для проведения эксперимента необходимы дополнительные данные по скорости подачи СКФ и объема заполнения экстрактора для достижения равновесного состояния, при котором растворимость не зависит от небольшого колебания расхода растворителя и заполнения ячейки в среде «растворитель-вещество». Решается это проведением предварительного исследования растворимости вещества при разных параметрах расхода и заполнения. Репрезентативность выборки будет зависеть от параметров неопределенности результатов, которые не будут влиять на выше указанное равновесное состояние. Расход и заполнение

ячейки должны корректироваться всякий раз для каждого соотношения пары «давление-температура». На рисунке 2.7 показана принципиальная схема установки, разработанная авторами [51], которая позволяет исследовать растворимость веществ динамическим методом как в чистом СК- CO_2 , так и с различными добавками к основному растворителю.

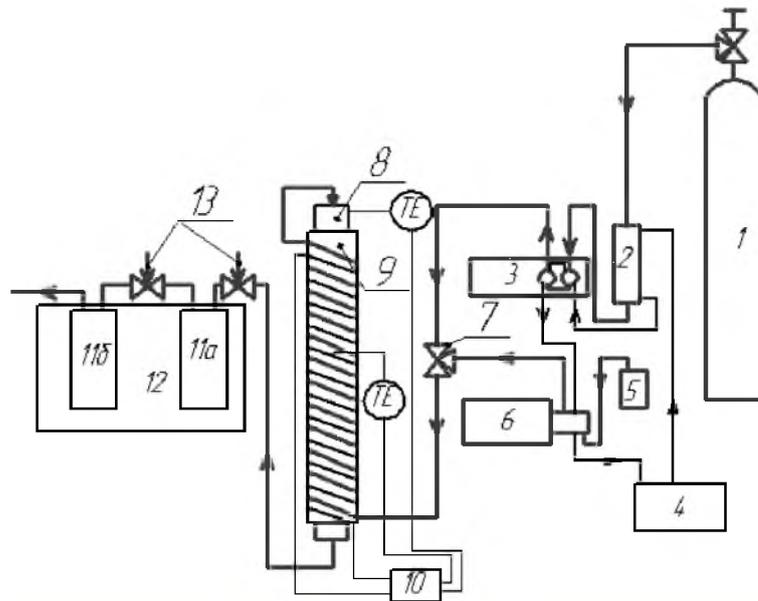


Рисунок 2.7 – Принципиальная схема динамической экспериментальной установки для измерения растворимости веществ в чистом и модифицированном СК- CO_2 : 1 – баллон с углекислым газом, 2 – холодильник, 3 – насос высокого давления «Waters P50A», 4 – холодильный агрегат, 5 – емкость для соразтворителя, 6 – насос высокого давления «LIQUPUMP 312/1», 7 – трехходовой вентиль, 8 – экстракционная ячейка, 9 – теплообменник, 10 – электронный измеритель-регулятор 2TRM1, 11а, 11б – сборники экстракта, 12 – термостатическая ванна, 13 – дроссельные вентили.

Методика проведения эксперимента следующая. Предварительно охлажденный диоксид углерода с помощью плунжерного насоса высокого давления 3 поступает в экстракционную ячейку 8, где загружено исследуемое вещество. СК- CO_2 растворяет вещество и через дроссельный вентиль, где давление снижается до атмосферного, поступает в сборник экстракта 11. В случае использования соразтворителя, он с помощью насоса 6 подается в ячейку

через трехходовой вентиль. Насосы предохраняются от возврата газа и соразтворителя клапанами обратного действия. Давление поддерживается дроссельными вентилями, а расход – насосом высокого давления 3. Объем подачи соразтворителя регулируется насосом 6. Измерение количества растворенного вещества производится весовым методом путем вычисления изменения массы образца до и после опыта. Хроматографический или спектрографический способы применяют в целях оценки качества растворенного вещества.

Если необходимо достигнуть точки максимального растворения в процессе циркуляции, то для этого применяется рециркуляционный метод. В этом заключается принципиальное отличие данного метода от выше описанного. Метод позволяет исключить дополнительное измерение расхода СКФ, что является необходимым условием предыдущего метода. Это позволяет устранить риски, связанные с выбросом потенциально опасных для жизнедеятельности сверхкритических (СК) растворителей. Способ анализа насыщенного раствора идентичен динамическому методу.

Статический метод (рисунок 2.8) заключается в том, что навеску вещества помещают в ячейку, которая вместе с основным оборудованием находится в термостатируемой печи. Далее подают предварительно нагретый растворитель, включают нагрев печи и доводят параметры в ячейке до необходимых значений.

В целях ускорения растворения исследуемого вещества в СКФ-растворителе задействуют перемешивающее устройство. В ходе перемешивания, методом ультрафиолетовой спектрофотометрии, определяют время наступления насыщения СКФ-растворителя растворяемым веществом. После достижения точки максимального насыщения пробу отбирают в специальный отборник для количественного и качественного анализа состава пробы.

Метод УФ-спектрофотометрии позволяет в ходе процесса контролировать изменение коэффициента пропускания раствора. Процесс продолжается до тех пор, пока значение коэффициента не станет постоянным, что свидетельствует о наступлении равновесного состояния смеси.

Достоинствами данного метода являются: минимальное необходимое количество исследуемого вещества и растворителя; достижение равновесия смеси; отсутствие необходимости перезагрузки экстрактора при изменении параметра процесса.

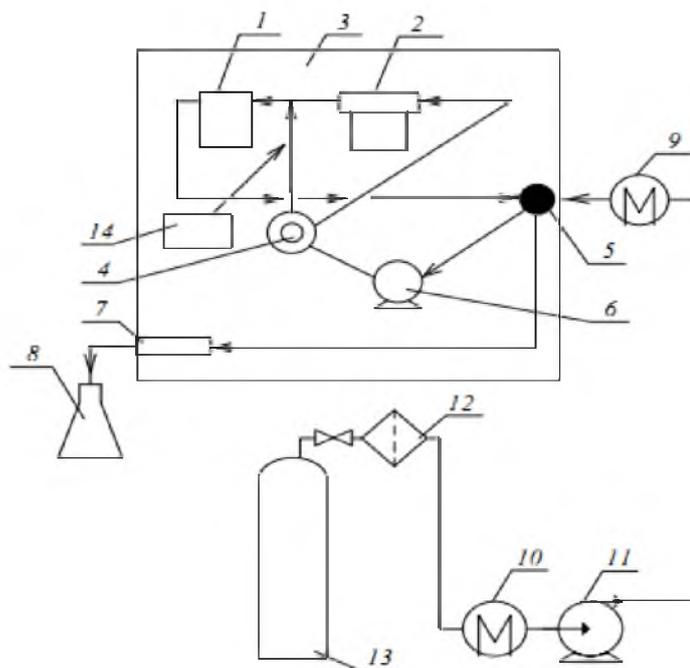


Рисунок 2.8 – Принципиальная схема статической установки: 1 – УФ контролер, 2 – ячейка, 3 – термостатируемая печь, 4 – двухходовой клапан, 5 – клапан управления циклом, 6 – циркуляционный насос, 7 – место отбора проб, 8 – отборник, 9 – предварительный подогреватель, 10 – холодильник, 11 – насос высокого давления, 12 – фильтр, 13 – баллон с растворителем, 14 – система ввода соразтворителя

2.3 Методы описания растворимости веществ в сверхкритических флюидных растворителях

2.3.1 Уравнения состояния веществ и их смесей

Единого уравнения состояния для оценки всех свойств на данное время не существует. Правильно подобранное уравнение позволяет произвести оценку только некоторых свойств смеси и ее веществ. Работа по выводу единого уравнения ведется, давая результат применимый лишь в узкой сфере, т.к. в данном направлении науки остается много не решенных вопросов. Обобщение уравнений приводит к увеличению погрешности расчета в конкретной задаче.

1. Уравнение состояния Редлиха-Квонга.

Полученное в 1949 году двухпараметрическое уравнение состояния О. Редлихом и Дж. Квонгом [52] явилось усовершенствованным вариантом уравнения Ван-дер-Ваальса. Данное уравнение стало эмпирической разновидностью ранее предложенных уравнений, не опирающихся на теоретические выкладки. Уравнение представлено в следующем виде:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T} V(V+b)}, \quad (2.7)$$

где P – давление, Па;

T – температура, К;

V – объем, м³/моль;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31441 Дж/мольК;

константа $a = 0.42748 * R^2 * T_{кр}^{2,5} / P_{кр}$;

константа $b = 0.08664 * R * T_{кр} / P_{кр}$.

Данные константы a и b зависят от вещества.

Относительно коэффициента сжимаемости « Z » данное уравнение представляет интерес для специалистов, работающих в этой области. В этом случае уравнение Редлиха-Квонга можно выразить следующим образом:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) * Z - A * B = 0, \quad (2.8)$$

где $A = aP/R^2T^{2,5} = 0,42748P_r/T_r^{2,5}$;

$B = bP/RT = 0,08664P_r/T_r$.

При выполнении условия $P/P_{кр}$ меньше чем $0,5T/T_{кр}$, уравнение применимо к описанию поведения газов.

В последующем, после 1949 года, получили несколько разновидностей уравнения Редлиха-Квонга, тем не менее вариант 2.7 оказался более точным в вопросе описания поведения газов.

2. Уравнение состояния Соавы.

Соава усовершенствовал уравнение состояния Редлиха-Квонга и привел его в следующий вид:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)}, \quad (2.9)$$

где $a = 0,42747 * R^2 * T_{кр}^2 * \alpha(T) / P_{кр}$;

$\alpha(T) = [1 + (0,48508 + 1,55171 * \omega - 0,15613 * \omega^2) * (1 - (T/T_{кр})^{1/2})]^2$;

$b = 0,08664 * R * T_{кр} / P_{кр}$.

В дальнейшем, в 1993 году Соава вывел уравнение для тяжелых углеводородов [53]:

$$\alpha = 1 + m(1 - T_r) + n(1 - \sqrt{T_r})^2, \quad (2.10)$$

где $m = 0,484 + 1,515 * \omega - 0,044 * \omega^2$;

$n = 2,2756 * m^{-0,7}$.

3. Уравнение состояния Пенга-Робинсона

Пенг и Робинсон модифицировали уравнение Ван-дер-Ваальса. За счет введения в уравнение объема в третьей степени, который учитывает

межмолекулярное воздействие в реальном газе, Пенг и Робинсон решали следующие задачи:

1. Выполнить оценку свойств чистого газа уравнением состояния с соотношением таких параметров изучаемого вещества как критические температура и давление, а так же фактор ацентричности;
2. Уменьшить погрешность расчетов описания состояния окологкритической точки.

Уравнение имеет следующий вид:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}, \quad (2.11)$$

где $a = 0.45724 * R^2 * T_{кр}^2 * \alpha(T) / P_{кр}$;

$b = 0.00778 * R * T_{кр} / P_{кр}$;

$\alpha(T) = [1 + (0.37464 + 1.5422 * \omega - 0.26992 * \omega^2) * (1 - (T/T_{кр})^{1/2})]^2$.

Уравнение может быть представлено в виде полинома [54], в котором учитывается сжимаемость газа, которая выражается через коэффициент z :

$$z = \frac{P * V_m}{R * T}, \quad (2.12)$$

$$z^3 - (1 - B) * z^2 + (A - 3B^2 - 2B) * z - (AB - B^2 - B^3) = 0, \quad (2.13)$$

где $A = 0,4572\alpha P_r / T_r^2$;

$B = 0,07780 P_r / T_r$.

Уравнение состояния Пенга-Робинсона более результативнее в отношении данных о давлении, объеме и температуре около критической точки [55].

Выводы, сделанные авторами [56÷60], говорят, что при участии СКФ сред теоретический расчет равновесия является проблематичным, т.к. для точности приходится использовать дополнительные параметры, путем подгонки уравнения под эмпирические данные.

Исследования уравнений состояний и их способность предсказывать растворимость, проведенные авторами [61÷67] подтверждают, что применение уравнений возможно в узкой сфере задач. Точность теоретических данных

растворимости зависит не только от уравнения состояния, но и от точности определения физических свойств чистых компонентов и достоверности полученных данных эксперимента, а также от вычислительных методов, используемых при этом.

Исследования молекул вещества и растворителя показали, что в окрестности критических параметров увеличивается сила их взаимодействия, а скопление молекул растворителя вокруг вещества приводит к возможности экстракции органических соединений СК-растворителями [68÷70]. Это является фактом прогнозируемости данного процесса. Данное условие предполагает и алгоритм расчета растворимости веществ в СКФ.

Из-за недостаточности точных значений критических температуры и давления растворителя и растворяемого вещества, приводящих к значительному увеличению погрешности описания растворимости, авторами [71] был предложен метод определения критических параметров чистых веществ. Развитием этого метода стала возможность применения двух уравнений состояния с целью определения критических параметров чистых соединений [72]. Данные расчетов, сделанные по этим уравнениям, сочетались с эмпирическими результатами. Необходимо отметить, что они не подходят для прогнозирования при высоких параметрах пары «давление-температура».

2.3.2 Законы смешения

Эксперименты в области растворимости смесей в СКФ-растворителях базируются на математических моделях. Для двух равновесных фаз математическая модель представляется в следующем виде:

$$f_i^T = f_i^P, \quad (2.14)$$

где f_i^T – летучесть i -го компонента в твердом веществе;

f_i^P – летучесть i -го компонента в сверхкритическом флюидном растворителе.

Вследствие преобразования уравнения (2.14) можно вывести следующее равенство, которое позволяет оценить растворимость твердых веществ в СКФ:

$$E = \frac{\Phi_i^T \exp\left[\frac{V_i^T}{RT}(P - P_i^T)\right]}{\Phi_i^P}, \quad (2.15)$$

где E – коэффициент усиления;

Φ_i^T – коэффициент летучести при давлении P_i^T и температуре T ;

Φ_i^P – коэффициент летучести растворителя;

V_i^T – молярный объем;

P – давление смеси;

P_i^T – давление сублимации.

Совмещая уравнение состояния с законами смешения, появляется возможность описания и прогнозирования равновесного состояния системы «твердое вещество-СКФ».

Усредняющие правила, называемые законами смешения, используются для многокомпонентных составов. К таким правилам относят такие как, например, законы Мухопадхьян и Рао, Ван-дер-Ваальса и другие, адаптированные к смесям. Рассмотрим законы смешения, полученные некоторыми учеными [73].

1. Квадратичный закон смешения Ван-дер-Ваальса [74]. В соответствии с этим законом:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij}, \quad (2.16)$$

и

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij}, \quad (2.17)$$

где n – число элементов смеси;

a_{ij} и b_{ij} – переменные, определяемые из условий 2.18 и 2.19;

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.18)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (2.19)$$

где a_i и b_i – параметры чистой жидкости.

Если $l_{ij} = 0$ тогда:

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (2.20)$$

k_{ij} и l_{ij} – подгоночные коэффициенты взаимодействия смеси.

Коэффициенты k_{ij} и l_{ij} должны соответствовать эмпирическим данным фазового равновесия и допустимые значения коэффициентов находятся в диапазоне от минус 1 до плюс 1.

2. Закон смешения Мухопадхьян и Рао.

Они считали, что добавление дополнительных коэффициентов взаимного влияния не всегда приводит к повышению точности описания результатов растворимости и предложили свою формулу с одним коэффициентом [75]. Закон смешения описывается следующей зависимостью:

$$a = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j a_{ij} \left(\frac{b}{b_{ij}} \right)^{m_{ij}}, \quad (2.21)$$

$$b = \sum_i^n x_i b_i, \quad (2.22)$$

где $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$;

$b_{ij} = \sqrt{b_i b_j}$

Указанная зависимость предназначена для расчета растворимости системы «твердое вещество-СКФ». Это формирует преимущество по сравнению с другими законами, которые описывают растворимость разных систем.

3. Закон смешения Панагиотопулуса и Рейда.

Панагиотопулус и Рейд [76] применили коэффициенты k_{ij} и k_{ji} . Здесь учитывается перекрестное влияние i -го и j -го компонентов друг на друга. Данный момент важен в вопросе взаимного влияния сверхкритических флюидных растворителей с твёрдыми веществами, из-за разного размера молекул и, как следствие их различной силы взаимодействия в растворителе. Расчет коэффициента a_{ij} согласно данному закону выглядит так:

$$\alpha_{ij} = \sqrt{\alpha_i \alpha_j} \left[1 - \kappa_{ij} + \left(\kappa_{ij} - \kappa_{ji} \right) x_i \right]. \quad (2.23)$$

Минус указанной формулы в том, что ее применение возможно исключительно для бинарной системы.

Выводы

1. Описана природа сверхкритического флюидного состояния вещества и его физико-химические свойства.
2. Выявлены особенности экспериментальных методов исследования растворимости веществ в СКФ и способы анализа экстрактов.
3. Разработано и создано оригинальное экспериментальное устройство для исследования растворимости веществ в СК-СО₂ динамическим методом.
4. Приведены уравнения состояния, законы смешения, используемые для математического моделирования растворимости веществ. Дана оценка применимости теоретических методов описания растворимости в СКФ–растворителях.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Экспериментальное устройство для осуществления экстракционных процессов с использованием сверхкритического диоксида углерода

При осуществлении экстракционных процессов использовались следующие реактивы: диоксид углерода (ГОСТ 8050-85); гексан, этанол, ацетон, диметилсульфоксид (ДМСО), хлороформ, имеющие чистоту ЧДА.

Объектами исследования выступили:

1. Отработанный катализатор КУ-2ФПП, полученный с предприятия ПАО «Нижнекамскнефтехим» завода БК при его замене по истечении рабочего цикла. В таблице 3.1 представлены физико-химические характеристики исходного чистого катализатора КУ-2ФПП марки А1 в соответствии с ТУ-2174-011-05766801-2003.

Таблица 3.1. Физико-химические показатели катализатора КУ-2ФПП

Наименование показателя	Марка А1
Внешний вид	Гранулы в форме колец светло-серого, темно-серого или светло-желтого цвета
Гранулометрический состав:	
а) размер гранул, мм	
- диаметр гранул	9-15
- диаметр отверстия	3-6
- длина гранул	6-19
- толщина стенки	не менее 2,0
б) массовая доля рабочей фракции, %, не менее	70
Полная статическая обменная емкость, моль/г, не менее	3,0
Насыпная плотность, г/см ³ , не более	0,6
Массовая доля влаги, %, не более	30

2. Многократно регенерированный в промышленных условиях дезактивированный катализатор гидрирования LD-145 (IFPGroupTechnologies), предоставленный ПАО «Нижнекамскнефтехим». В таблице 3.2 представлены физико-химические характеристики свежего катализатора LD-145.

Таблица 3.2. Физико-химические показатели свежего катализатора LD-145

Наименование	Показатель
Оксид никеля и молибдена на высокочистой окиси алюминия	
Внешний вид	Шарики серо-зеленого цвета
Диаметр гранул, мм	2-4
Удельная поверхность, м ² /г, не менее	3,0
Общий объем пор, см ³ /г	0,36-0,5
Насыпная плотность, г/см ³ , не более	0,82-0,94
Никель (NiO), вес. %	11
Молибден (MoO ₃), вес %	7,5

Исследуемые образцы предварительно сушили при температуре 378±5 К, для удаления остаточной влаги из пор катализатора, которая оставалась после промышленной регенерации, осуществленной перед его выгрузкой.

Усовершенствование базовой установки [51], позволило создать «устройство для осуществления экстракционных процессов с использованием сверхкритических флюидов», которое защищено патентом РФ на полезную модель [77]. Устройство состоит из следующих основных элементов: баллон высокого давления 1 для хранения CO₂; плунжерный насос 3 для нагнетания газа в экстракционную ячейку 8; насос высокого давления 6 для нагнетания различных добавок в ячейку; чиллер 4 охлаждающий сосуд 2 и головки насоса 3 и 6; термостатическая ванна 12, в которой расположены сборники экстракта 11а и 11б; измеритель регулятор 10 поддерживающий необходимую температуру ячейки и сборников экстракта.

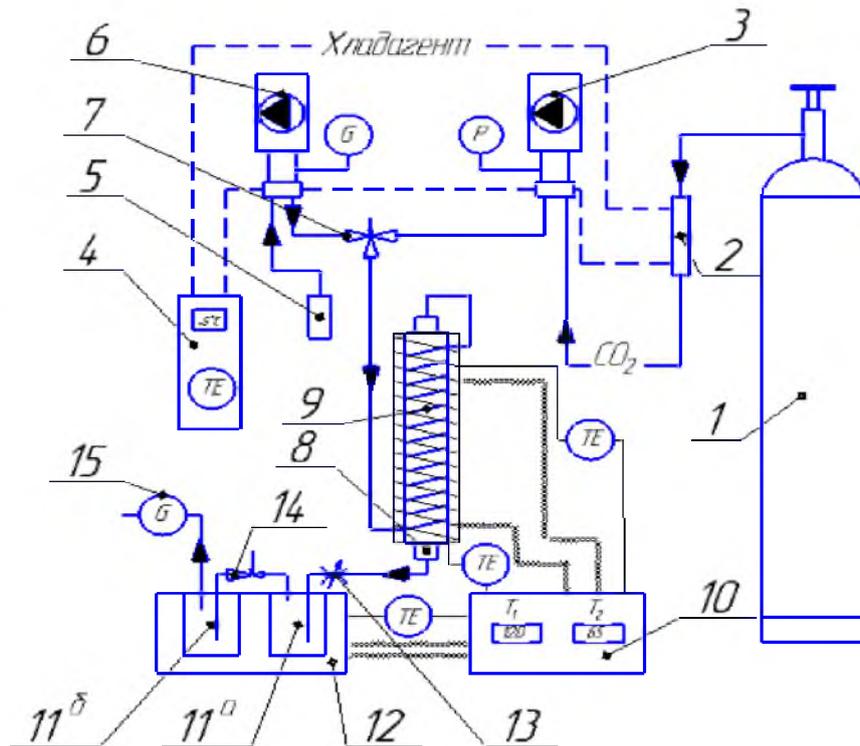


Рисунок 3.1 – Устройство для осуществления экстракционных процессов с использованием сверхкритических флюидов: 1 – баллон; 2 – сосуд предварительного охлаждения газа; 3 – насос высокого давления марки «Waters P50A»; 4 – рециркуляционный чиллер; 5 – сосуд для соразтворителя; 6 – насос высокого давления марки «LIQUPUMP 312/1»; 7 – трехходовой вентиль; 8 – экстракционная ячейка; 9 – теплообменник; 10 – электронный измеритель-регулятор; 11а,11б – сборники экстракта; 12 – емкость для нагрева сборников экстракта; 13 – дроссельный вентиль; 14 – редукционный клапан; 15 – счетчика газа

Элементами модернизации устройства явились установка:

- редукционного клапана 14, поддерживающего необходимое постоянное давление в первом сборнике экстракта;
- дроссельного вентиля 13, позволяющего увеличить точность регулирования расхода СКФ при давлениях до 100 МПа и температурах до 773К;

- счетчика газа 15, увеличивающего точность замера расхода СКФ за счет температурной коррекции.

Общий вид устройства представлен на рисунке 3.2.



Рисунок 3.2 – Общий вид устройства

Работа на устройстве выполняется в следующем порядке:

1. Подготовительные работы.

В зависимости от состояния (жидкое или твердое), исследуемое вещество загружается в соответствующую часть ячейки и плотно закрывается. Включается нагрев ячейки, необходимая температура поддерживается измерителем-регулятором. С помощью рециркуляционного чиллера подается охладитель с

заданной температурой в теплообменник предварительного охлаждения газа и головки насосов. Сборники экстракта погружаются в емкость, где поддерживается заданная температура, контроль осуществляется измерителем-регулятором.

2. Этап выхода в рабочий режим.

После достижения заданной температуры ячейки и охлаждающей жидкости CO_2 из баллона через теплообменник поступает на всас насоса. Насос нагнетает CO_2 в ячейку до заданного давления и поддерживает его в дальнейшем. Если в процессе участвует соразтворитель, то другим насосом он нагнетается в ячейку с необходимым расходом. Чистый или модифицированный CO_2 перед подачей в ячейку нагревается в теплообменнике до температуры выше критической. Достигнув требуемых параметров «температура-давление» в ячейке, открывается дроссельный вентиль, которым регулируется требуемый расход СКФ посредством счетчика газа.

3. Этап реализации экстракционного процесса.

СК-растворитель с заданными параметрами «температура-давление» в экстракционной ячейке растворяет исследуемое вещество (если это процесс регенерации, то экстрагирует дезактивирующие вещества), затем смесь «СКФ-растворенное вещество» поступает в вентиль, где происходит снижение давления до атмосферного. Вещество оседает в сборнике, а газ удаляется через счетчик, регистрирующий объем использованного газа. Если в задаче стоит разделение растворенного вещества на фракции, то необходимое давление в первом сборнике поддерживается редукционным клапаном, при котором осаждается та фракция, растворимость которой при данном давлении самая низкая, а остальное осаждается во втором сборнике. Количество растворенного вещества определяется взвешиванием экстракта или разницей массы исследуемого вещества до и после процесса. Качественную оценку экстракта проводят методом ИК-спектроскопии.

3.2 Экспериментальная установка для реализации экстракционного процесса с использованием СК-пропан/бутана

Принципиальная схема данной установки представлена на рисунке 3.3 и подробно описана в работе [78].

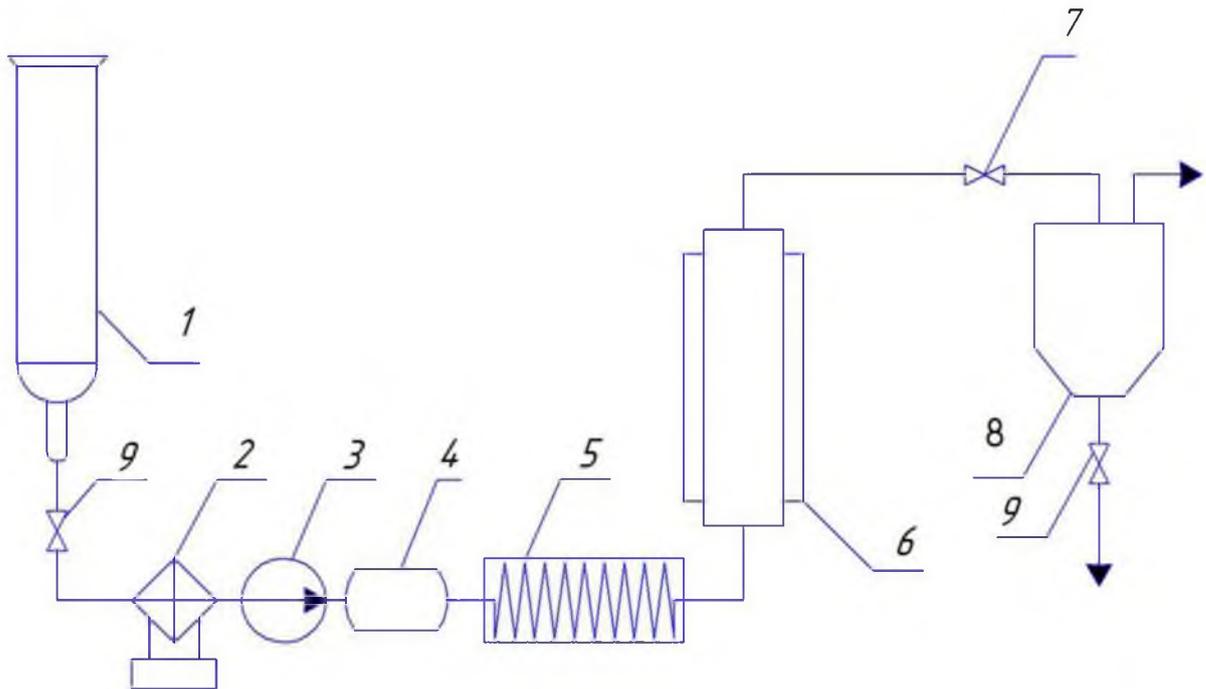


Рисунок 3.3 – Принципиальная схема установки: 1 – баллон с пропан/бутаном; 2 – чиллер; 3 – насос; 4 – ресивер; 5 – теплообменник; 6 – экстрактор; 7 – клапан регулятор; 8 – сепаратор; 9 – вентиль

Экспериментальная установка включает следующие основные элементы: баллон высокого давления с пропан/бутаном 1; чиллер 2, для ожижения газа; плунжерный насос высокого давления 3, нагнетающий газ в экстрактор до требуемого давления; ресивер 4, где гасится пульсация газа; теплообменник 5, в котором происходит нагрев пропан/бутана до необходимой температуры, экстрактор 6, куда загружается исследуемое вещество. Принцип работы установки заключается в следующем, пропан-бутан из баллона подается в камеру насоса, где он охлаждается. Далее насос нагнетает газ в ресивер до необходимого

давления, поддерживая его в процессе экстракции. С ресивера газ, проходя теплообменник, нагревается до требуемой температуры, подается в экстрактор, предварительно загруженный исследуемым материалом. Из экстрактора смесь СКФ и экстракта через клапан-регулятор 7 подается в сепаратор 8, где происходит осаждение экстракта и его выгрузка через вентиль 9.

Температура в экстракторе поддерживается с помощью электронагревательной рубашки.

3.3 Экспериментальная установка для исследования фазового равновесия бинарных систем

Описание экспериментальной установки по изучению фазового равновесия статическим оптическим методом подробно изложено в работе [79]. Принципиальная схема экспериментальной установки, позволяющей исследовать фазовое равновесие бинарных систем «жидкость-газ», «жидкость-жидкость», «газ-твердое тело», приведена на рисунке 3.4. Разработанная экспериментальная установка позволяет исследовать фазовое равновесие бинарных систем в диапазоне давлений 3÷50 МПа и в интервале температур от 300,15 до 450,15 К. Экспериментальная установка включает следующие основные элементы: баллон с пропан/бутаном, ожижитель газа, насос высокого давления, оптическую ячейку высокого давления, систему контроля и регулирования температуры и давления.

Давление в оптической ячейке (рисунок 3.5) высокого давления (сосуде равновесия) 4 создается насосом фирмы Thar Technology (марки Supercritical 24). Давление в сосуде равновесия измеряется образцовым манометром 12 с классом точности 0,15. Корпус 1 и крышки 2 ячейки изготовлены из нержавеющей стали марки 12X18Н10Т. Между крышкой и корпусом ячейки устанавливаются сапфировые окна 6. Уплотнение осуществляется за счет использования полимерно-резиновых уплотнителей 3, 4.

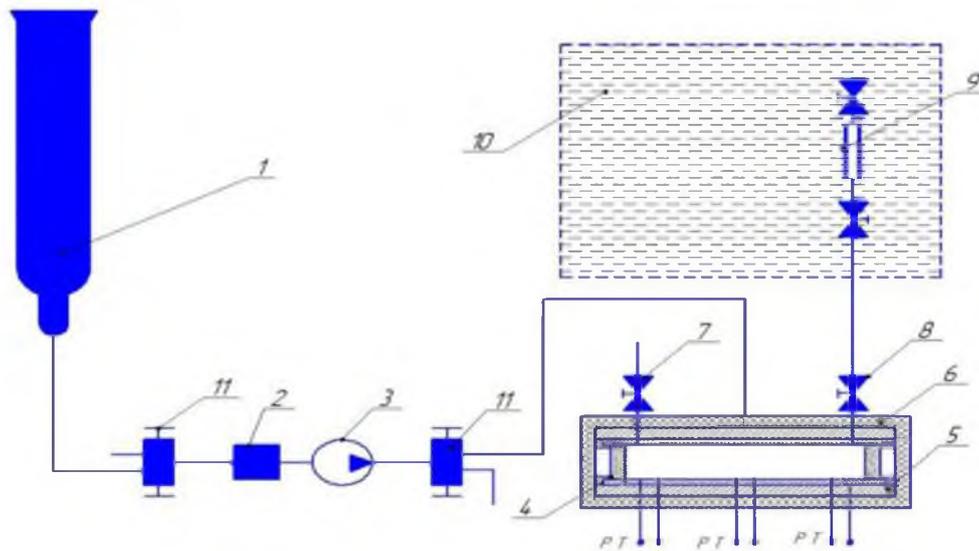


Рисунок 3.4 – Схема экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем оптическим методом: 1 – баллон; 2 – фильтр-осушитель; 3 – насос; 4 – оптическая ячейка высокого давления; 5 – медная рубашка; 6 – термоизоляция; 7 – вентиль для отбора верхней (газовой) фазы; 8 – вентиль для отбора нижней (жидкой) фазы; 9 – пробоотборник; 10 – термостатирующая ванна; 11 – вентиль

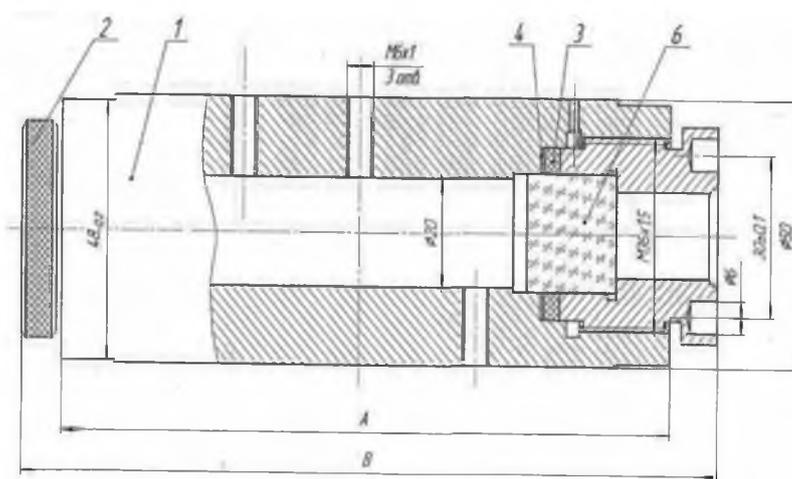


Рисунок 3.5 – Схема оптической ячейки. 1 – корпус, 2 – крышка, 3 – 4 – полимерно-резиновые уплотнители, 6 – сапфировое окно

Температура опыта в сосуде равновесия поддерживается с помощью трех нихромовых нагревателей, а регулирование напряжения осуществляется

лабораторными автотрансформаторами типа РНО-250-2М. Неопределенность поддержания температуры составляет ± 0.01 К. Температура измеряется хромель-алюмелевой термопарой, предварительно откалиброванной по образцовому платиновому термометру сопротивления марки ПТС-10. Температура измеряется с неопределенностью $\pm 0,05$ К.

3.4 Установка для исследования каталитической активности катализатора КУ-2ФПП

Каталитическая активность отработанного и регенерированного катализатора КУ-2ФПП исследовалась статическим методом на приборе, схема которого представлена на рисунке 3.6 (ТУ 2174-011-05766801-2003). Активность определялась по степени превращения трет-бутилового спирта (ТБС) в реакции дегидратации в следующем порядке. В колбу 2 загружается высушенный катализатор массой от 9,9 до 10,1 грамма и заполняется двухкомпонентным азеотропом «вода-ТБС». Смесь в течение двух часов выдерживается в колбе, которая погружена в сосуд с водой 1, с температурой не ниже 363 К. В это время выделяемый изобутилен, проходя через обратный холодильник 3, собирается в ампуле 5, охлаждаемой в сосуде Дьюара 6 смесью «твердый CO_2 -ацетон». Затем замеряется объем продукта в ампуле и температура смеси в сосуде Дьюара.

Каталитическая активность рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{V \cdot \rho}{X} * 100, \quad (3.1)$$

где V – объем изобутилена, см^3 ;

ρ – плотность изобутилена при температуре охлаждающей смеси, $\text{г}/\text{см}^3$;

X – масса изобутилена, рассчитанная по формуле:

$$X = \frac{(100 - C_B - \Sigma \text{пр}) * 50 * 0,817 * 0,757}{100}, \quad (3.2)$$

где C_B – массовая доля воды в ТБС – азеотропе, %;

$\Sigma \text{пр}$ – массовая доля примесей в ТБС – азеотропе, %;

0,817 – плотность ТБС – азеотропа, г/см³;

0,757 – коэффициент пересчета ТБС в изобутилен

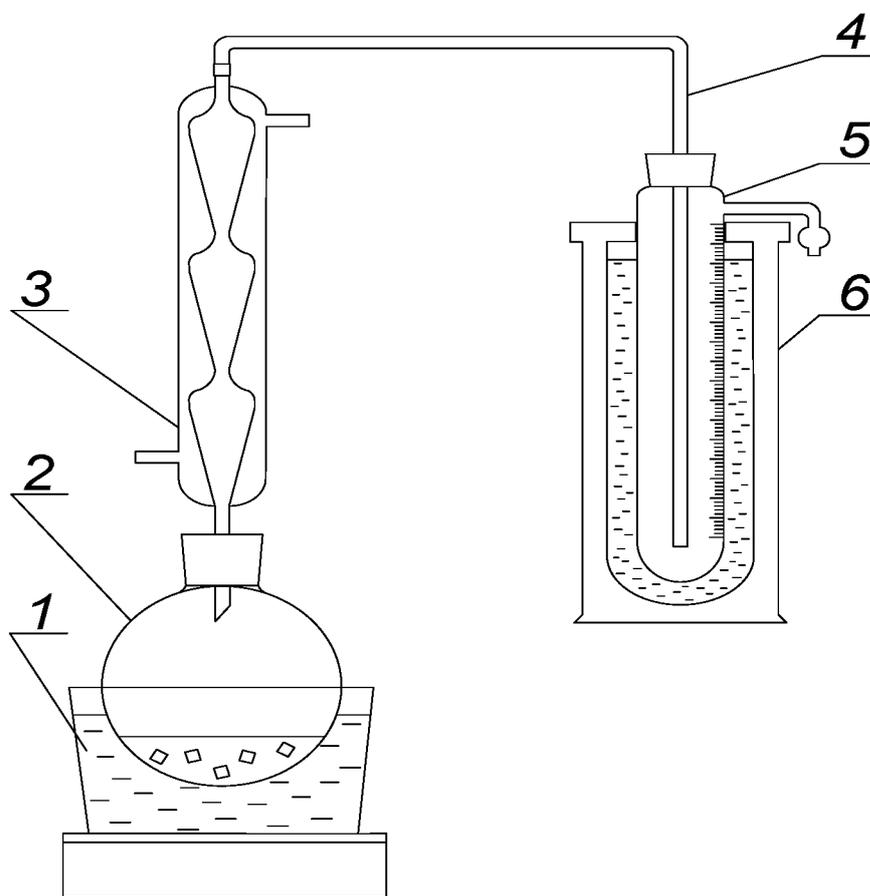


Рисунок 3.6 – Прибор для определения активности катализатора КУ-2ФПП:

1 – водяная баня; 2 – колба; 3 – холодильник; 4 – газоотводная трубка;

5 – градуированная ампула; 6 – сосуд Дьюара

3.5 Установка для оценки каталитических свойств катализатора LD-145

Оценка активности и селективности катализатора LD-145 проведена на модельном веществе по степени превращения дибензотифена в реакции гидрообессеривания и нафталина в реакции гидрирования на динамической экспериментальной установке (рисунок 3.7).

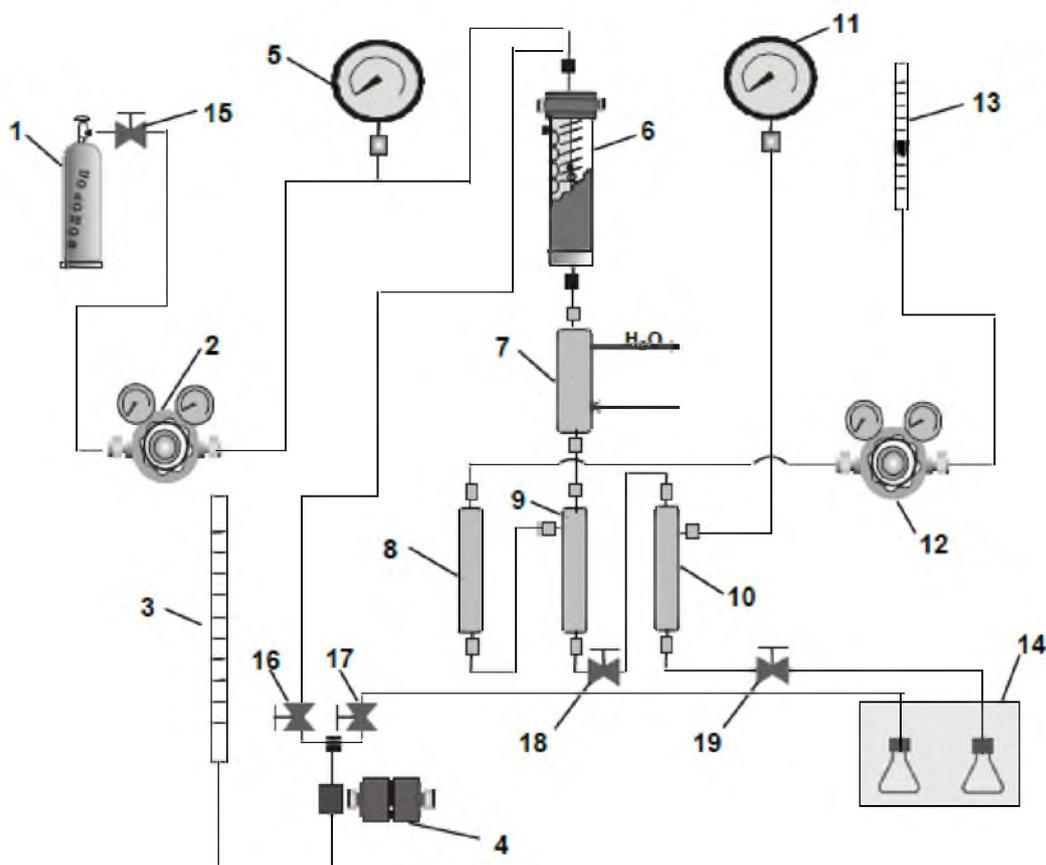


Рисунок 3.7 – Схема экспериментальной установки гидрирования: 1 – баллон; 2 – редуктор; 3 – мерная емкость; 4 – насос высокого давления; 5 – манометр; 6 – реактор; 7 – охладитель; 8 – фильтр; 9 – сепаратор высокого давления; 10 – сепаратор низкого давления; 11 – манометр; 12 – редуктор; 13 – ротаметр; 14 – сборник; 15,16,17, 18, 19 – вентили

Принцип работы установки заключается в следующем: газ из сосуда 1 через вентиль 15 и регулятор давления 2 подается в реактор 6, предварительно

смешиваясь с сырьем, поступающим из мерной емкости 3 с помощью насоса 4 через запорный вентиль 16. Смесь поступает в реактор, подогреваемый отдельными электронагревателями в нижней, центральной и верхней части, а для предотвращения возврата смеси установлены обратные клапана. Контроль температуры во внутренних зонах реактора осуществляется термопарами, а регулирование электронагревателями–измерителем-регулятором. Реактор загружается по следующей схеме (рисунок 3.8). Снизу вверх загружается слой карбида кремния (SiC фракции 0,5-1,0 мм) не активного по отношению к смеси, в середине реактора размещается катализатор, разбавленный с карбидом кремния (SiC фракции 0,25-0,5 мм), далее догружается карбидом кремния (SiC фракции 0,5-1,0 мм), для равномерного распределения и смешения смеси сырья и водорода по всему сечению.

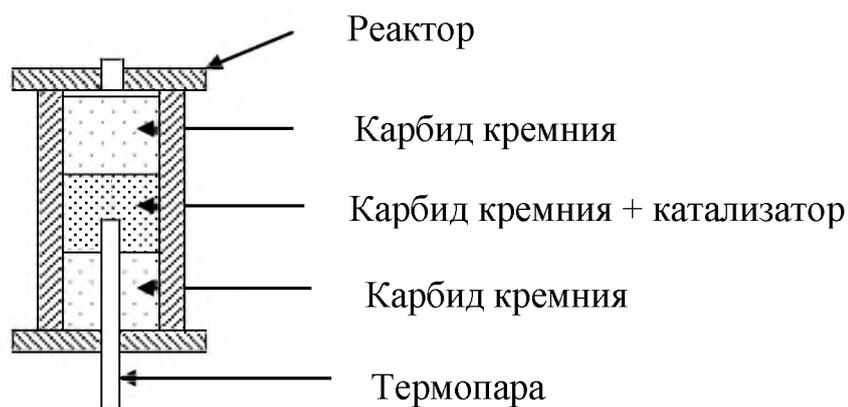


Рисунок 3.8 – Схема загрузки инертного материала и катализатора в реактор

Далее продукт реакции подается в теплообменник 7, где происходит разделение на гидрогенизат и газ. Гидрогенизат осаждается в отделитель высокого давления и через клапан 18 поступает в отделитель низкого давления 10. Для отбора пробы открывается вентиль 19. Газы из отделителя высокого давления через редуктор 12 поступают в ротаметр 13, где контролируется расход, оттуда в вытяжку. Общий вид установки представлен на рисунке 3.9 [80].

Приведенная установка используется и для активации катализатора, а именно его сульфидирования. Сульфидирование катализаторов происходит в определенных условиях при проведении химической реакции оксида металла с сероводородом по формуле:



Сульфидирование никель-молибденового катализатора проводится в среде смеси газа $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, с расходом 2 л/ч при постепенном нагреве (200 К/ч) катализатора в реакторе до температуры 673 К, которая выдерживается в течении 2,5 часов, затем охлаждается до рабочей температуры в токе газа $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.



Рисунок 3.9 – Общий вид установки

Параметры проведения исследования образцов никель-молибденового катализатора на проточной установке следующие:

- температура в реакторе 533-613 К;
- давление подачи водорода (H_2) 3 МПа;
- объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 30-50 ч⁻¹;
- отношение объема водород содержащегося газа к объему подаваемого сырья ($\text{H}_2/\text{сырье}$) 500 нл/л.

Состав гидрогенизата идентифицирован методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000». Каждый опыт при одинаковых условиях проведен до достижения стационарных значений конверсии сырья. Оценка селективности катализатора в процессе гидрообессеривания и гидрирования проведена расчетом отношения суммы продуктов реакции процессов к концентрации бифенила и нафталина соответственно (рисунки 3.10 и 3.11).

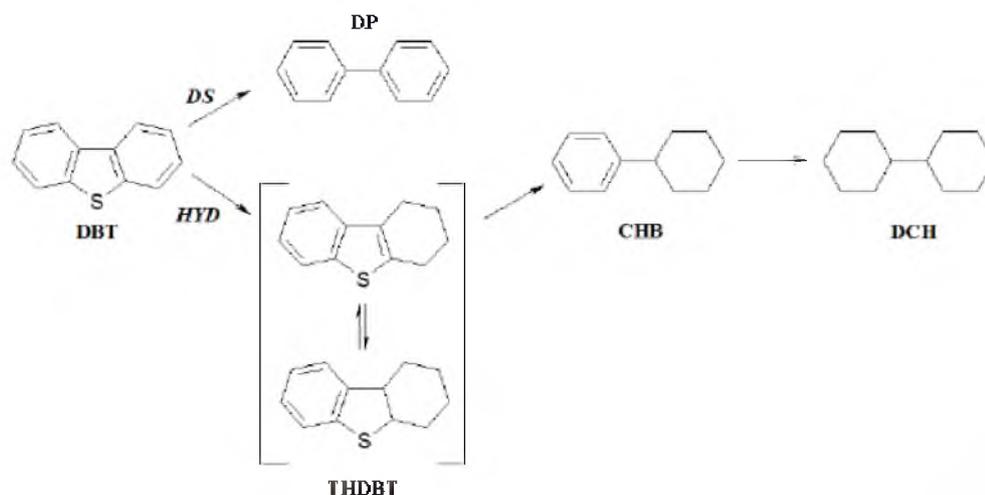


Рисунок 3.10 – Схема ГДС ДБТ: DBT – дибензотиофен, THDBT – тетрогидридибензотиофен, DP – дифенил, CHB – циклогексилбензол, DCH – дициклогексил, гидрирование (HYD) и прямое гидрообессеривание (DS)

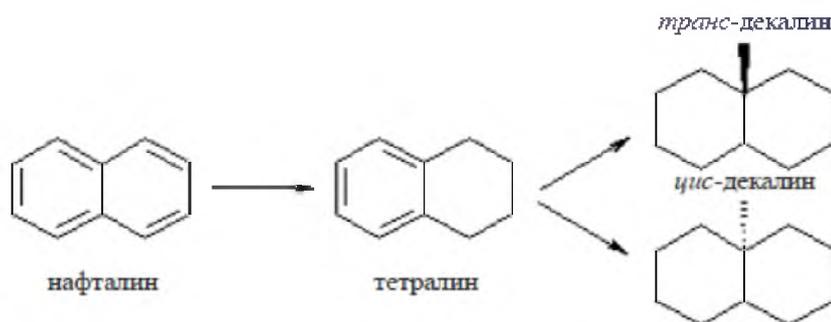


Рисунок 3.11 – Схема реакции ГИД нафталина

3.6 Комплексный дифференциальный термический анализ образцов катализатора LD-145

Под термином "термический анализ" подразумевается совокупность методов исследования физико-химических и химических превращений, протекающих в веществе в условиях программированного изменения температуры, причем параметры системы рассматриваются как динамическая функция температуры. В рамках этого определения основными методами термического анализа, дающими наиболее ценную информацию об исследуемом веществе, являются динамическая термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия.

Совокупность таких методов, как дифференциальная и динамическая термогравиметрия (ДТГ и ТГ), а также дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) образуют комплекс дифференциального динамического анализа, проводимого на приборе синхронный термоанализатор STA 409 PC Luxx (рисунок 3.12). Данный прибор является измерительным комплексом, позволяющим определять величину калориметрии фазовых переходов, их температуру и фиксировать в данный момент изменение массы объекта.



Рисунок 3.12 – Общий вид прибора STA 409Luxx

Прибор имеет следующие характеристики:

- максимальная рабочая температура, K	1773
- температура печи, K	298 - 1823
- максимальная масса образца, гр.....	18
- максимальная скорость нагрева, $K/мин$	50
- тип охлаждения.....	принудительное воздушное
- среда.....	воздух, аргон
- максимальное время охлаждения, мин.....	45

Исследуемые образцы доводились по температурной составляющей до 1273К в тиглях, изготовленных из платины. Скорость подъема температуры составляла 10 К/мин. в среде «воздух».

На графическом материале в виде кривых (ТГ-ДТГ, ДСК) приведены выявленные температурные максимумы эффектов и уменьшения массы, соответствующие промежутку начала и окончания эффекта. По ТГ-кривым оценены общие потери массы в ходе анализа от температуры 303 К до 1273 К.

3.7 Количественный и качественный анализ дезактивирующих катализатор КУ-2ФПП веществ

Количество кокса на поверхности катализатора КУ-2ФПП, как в отработанном образце, так и в регенерированных образцах определяли отношением массы хлороформного экстракта дезактивирующих веществ к массе катализатора до экстрагирования. Хлороформный экстракт получали следующим образом. Образец катализатора массой до пяти грамм M_2 помещали в сосуд, который затем заполняли хлороформом. Сосуд в течение 24 часов периодически помешивался, после чего отфильтрованный экстракт помещался в колбу для

испарения хлороформа. После удаления хлороформа колбу взвешивали и вычитая начальную массу колбы определяли массу экстрагированных веществ M_1 . Количество дезактивирующих катализатор веществ рассчитывали по следующей формуле:

$$C = \frac{M_1}{M_2} * 100, \% \quad (3.4)$$

Природу дезактивирующих катализатор веществ определяли методом ИК-спектроскопии с использованием прибора «Spectrum 100» фирмы «Perkin-Elmer». При этом хлороформный экстракт переносили на пластину из хлористого натрия для последующего выпаривания хлороформа. Пластинки с пленкой помещали в ИК-Фурье-спектрометр и определяли состав полученных экстрактов.

ИК-Фурье-спектрометр состоит из интерферометра Майкельсона, источника и приемника излучения, оптической системы и блока электроники. Интерферометр Майкельсона является основным компонентом Фурье-спектрометра, на выходе которого образуется Фурье-образ [81]. Путем обратного преобразования с использованием вычислительной техники формируется график ИК-спектра в зависимости от длин волн, характерный для данного класса вещества. Данный график обрабатывается программой, которая идентифицирует классы веществ с помощью библиотек ИК-спектров.

3.8 Метод полуколичественного спектрального анализа для исследования образцов катализатора

Метод полуколичественного спектрального анализа (ПКСА) использовался для выявления элементного состава катализатора. Метод базируется на выявлении спектра длин волн, которые излучает исследуемое вещество в зависимости их интенсивности от скопления атомов элемента [82]. Атомы, получая дополнительную энергию возбуждения при помощи электрической дуги, искры

или пламени, начинают испускать световые излучения, которые приборами-спектрографами разлагаются в спектр, фиксируются и регистрируются. Анализируя линии полученного спектра, характерные для данного элемента, можно судить о наличии и содержании этого элемента в исследуемом образце.

Для того, чтобы получить спектры излучения от атомов исследуемой пробы, необходимо предварительно подготовить графитовые электроды. Верхний электрод (катод) затачивается на конус. Нижний электрод (анод) должен иметь углубление, куда закладывается исследуемые образцы катализатора. Для изготовления электродов используются специальный станок и фрезы. Образец с угольным электродом вводился в дугу DC-тока, где происходило одновременное воздействие искры с низким напряжением. Для фиксации и регистрации спектров излучения использовались высокочувствительные фотографические пластины на спектрографе ДФС-458С с последующим микроскопным дешифрованием и сравнением с эталоном.

3.9 Установка для исследования текстурных характеристик катализаторов

Для оценки эффективности регенерационного процесса определена удельная площадь поверхности регенерированных образцов катализатора на установке, представленной на рисунке 3.13, согласно методике [83]. Измерение удельной площади поверхности осуществлено за счет поглощения азота из азотно-гелиевой смеси (12% N₂ + 88% He) с последующей абсорбцией при увеличении температуры образца, количественно измеренной по его теплопроводности.

Принцип работы выше указанной установки заключается в следующем. Смесь газа из сосуда высокого давления 1 через осушитель 3 поступает по одному трубопроводу в измерительную камеру по теплопроводности 6, по другому – в «U-образную трубку» 10 с заранее заполненным катализатором. Трубка погружается в сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом, при этом происходит

адсорбция азота. Смесь из трубки поступает в сравнительную камеру для регистрации количества поглощенного азота. Скорость подачи смеси настраивается вентилями 4, 8. Замер давления в трубопроводах осуществляется манометрами 5, 9.

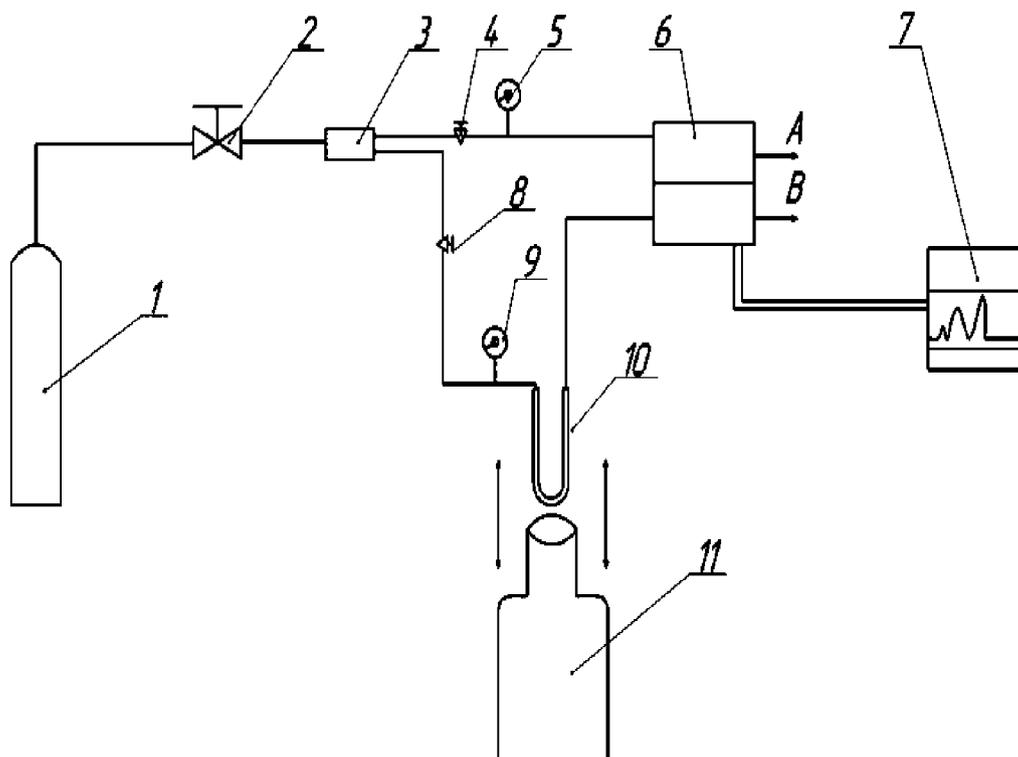


Рисунок 3.13 – Схема устройства аппарата для измерения площади поверхности: 1 – баллон для азотно-гелиевой смеси; 2 – кран; 3 – осушительная колонка; 4, 8 – краны тонкой регулировки; 5, 9 – датчики давления; 6 – измерительная ячейка по теплопроводности; 7 – самопишущий потенциометр; 10 – «U-трубка с образцом», 11 – сосуд Дьюара с жидким азотом, А – выход из сравнительной камеры, В – выход из измерительной камеры

Данная методика активно применяется для определения площади поверхности твердой структуры. Одним из распространенных адсорбатов, являющимся инертным газом и чаще всего применяемым, является азот.

3.10 Анализ содержания углерода в порах катализатора

Содержание углерода в катализаторе было исследовано на приборе «HORIBA EMIА-510» с детектором по теплопроводности по методике ASTM D 3663-99 «Стандартный метод определения углерода в катализаторах и носителях катализаторов», основанным на сжигании пробы катализатора массой около 1 г в токе кислорода при температуре 1723 К в течение 60 секунд.

3.11 Метод оптической микроскопии для исследования образцов катализатора

Для наблюдения эффективности процесса регенерации, а именно размер пор и глубина залегания кокса до и после процесса регенерации, образцы катализатора исследованы методом оптической микроскопии (ОМ) на приборе оптический микроскоп «Jenaval». Режим съемки: цифровая фотосъемка, увеличение 32-крат.

3.12 Выявление неопределенности в измеряемых значениях растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода

Разброс значений результатов исследований растворимости веществ в СК-СО₂ определялись согласно методике выражения неопределенности измерений ГОСТ Р 54500.3-2011 [85] с учетом параметров, вносящих вклад в неопределенность исходя из расчетной формулы вычисления растворимости антрацена (3.3) и неопределенности измерения задаваемых параметров.

Исходные данные:

1. Объект измерений – антрацен

2. Измеряемая величина – растворимость антрацена при температуре 423 К и давлении 10 МПа;
3. Единица измерений – мольные доли
4. Методика измерений – опытно-вычислительная
5. Метод измерений – весовой по разнице масс исходного и конечного вещества

1. Математическая модель измерения

Расчетная формула для вычисления растворимости антрацена:

$$y = \frac{\frac{m_x}{M_x}}{\frac{m_x}{M_x} + \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}}, \quad (3.3)$$

где m_{CO_2} – масса растворителя, который участвовал в процессе;

m_x – масса антрацена;

M_{CO_2} , M_x – молекулярная масса CO_2 и исследуемого вещества.

Масса растворителя:

$$m_{\text{CO}_2} = V_{\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{CO}_2}, \quad (3.4)$$

где V_{CO_2} – объем диоксида углерода, который участвовал в процессе, м^3 ;

ρ_{CO_2} – плотность CO_2 при н.у., $\text{г}/\text{м}^3$.

2. Анализ входных величин, вносящих вклад в неопределенность

2.1 Масса антрацена (m_x), диоксида углерода (m_{CO_2}) и объем диоксида углерода

Указанные параметры, вносящие вклад в неопределенность связаны с оценкой неопределенности по типу А и типу В.

Оценка стандартной неопределенности (стандартное отклонение среднего значения) отражает неточность математического ожидания. Основана на повторных наблюдениях (оценивание по типу А).

Математическое ожидание выше указанных параметров (m_x , m_{CO_2} , V_{CO_2}) было получено из множества наблюдений при одинаковых условиях. Определяется как среднее арифметическое значений наблюдений:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (3.5)$$

где x – общее выражение параметров масс экстрагента, масс углерода и объемов углерода в каждом случае соответственно;

n – число наблюдений (в нашем случае $n=5$).

Выборочная дисперсия наблюдений оценивает дисперсию распределения вероятностей выше указанных параметров. Рассчитывается по формуле:

$$u^2(x) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2. \quad (3.6)$$

Выборочное стандартное отклонение, характеризующее разброс значений относительно математического ожидания, определим как:

$$u(x) = \sqrt{u^2(x)} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (3.7)$$

Стандартное отклонение среднего значения, отражающее неточность определения математического ожидания определим по формуле:

$$u(\bar{x}) = \frac{u(x)}{\sqrt{n}}. \quad (3.8)$$

Оценка стандартной неопределенности связана с показаниями прибора (тип В). Оценивалась на основании информации о дискретности отсчета измерительных приборов. Применялось следующее оборудование:

- весы лабораторные ВЛТ 150-П с наибольшим пределом взвешивания 150 гр. и дискретностью отсчета (d) = 0,001 гр.;

- счетчик газа СГБМ-1,6 с дискретностью отсчета (d) = 0,001 гр.

В предположении прямоугольного распределения вероятностей значений дискретности в границах $\pm d/2$, и учитывая двойное взвешивание (до и после эксперимента) для весов, стандартная неопределенность $u(x)$ рассчитывалась по формуле:

$$u(x) = \sqrt{c * \left(\frac{d}{2\sqrt{3}}\right)^2}, \quad (3.9)$$

где c – количество замеров ($c = 2$ для весов, $c = 1$ для счетчика газа).

2.2 Молярная масса антрацена (M_a) и диоксида углерода (M_{CO_2})

Стандартная неопределенность измерений молярной массы антрацена $u(M_a)$ и диоксида углерода $u(M_{CO_2})$, г/моль (оценка по типу В), определяется на основании неопределенности последней цифры (Δ) атомной массы углерода, водорода и кислорода (взятых из таблиц атомных масс IUPAC [86]), а также количества атомов (n_C, n_H, n_O) этих элементов в молекулах антрацена и диоксида углерода. В предположении прямоугольного распределения вероятностей атомных масс элементов стандартная неопределенность измерений молярной массы антрацена $u(M_a)$ и диоксида углерода $u(M_{CO_2})$, г/моль, определялась по формулам:

$$u(M_a) = \sqrt{\left(n_C * \frac{\Delta_{AC}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(n_H * \frac{\Delta_{AH}}{\sqrt{3}}\right)^2}; \quad (3.10)$$

$$u(M_{CO_2}) = \sqrt{\left(n_C * \frac{\Delta_{AC}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(n_O * \frac{\Delta_{AO}}{\sqrt{3}}\right)^2}. \quad (3.11)$$

3. Анализ корреляций

Все входные величины рассматриваются как некоррелированные.

4. Суммарная стандартная неопределенность

Суммарная стандартная неопределенность измерений растворимости антрацена определялась в соответствии с законом распространения неопределенностей путем суммирования относительных стандартных неопределенностей всех влияющих величин, входящих в функции измерений (3.3) и (3.4), по формуле:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 \cdot u^2(x_i)}. \quad (3.12)$$

Значения относительных стандартных неопределенностей влияющих величин рассчитывалась как отношение стандартной неопределенности влияющей величины к значению оценки влияющей величины.

5. Результаты расчета стандартной и суммарной стандартной неопределенности

В таблице 3.3 представлены результаты оценки стандартной и суммарной стандартной неопределенности измерений растворимости антрацена при $T=423\text{K}$, $P=10\text{ МПа}$.

6. Расширенная неопределенность

Расширенную неопределенность измерений растворимости антрацена в чистом СК-диоксиде углерода, $U(y)$, получаем произведением суммарной стандартной неопределенности, $u_c(y)$, на коэффициент охвата k , который принимаем равным 2 при уровне доверия приблизительно 95 % в предположении нормального распределения вероятностей измеряемой величины:

$$U_p(y) = u_c * k = 0,0000033 * 2 = 0,0000066 \text{ моль. дол.}$$

7. Результат измерения

Растворимость антрацена при $T=423\text{ К}$, $P=10\text{ МПа}$, в мольных долях, в чистом СК диоксиде углерода составляет $y = 0,0000804 \pm 0,0000066$ моль. дол., где интервал разброса значения $y \pm 0,0000066$, является численным значением расширенной неопределенности, которая получена произведением суммарной

стандартной неопределенности на коэффициент охвата, который принимаем равным 2 при уровне доверия приблизительно 95 % в предположении нормального распределения вероятностей измеряемой величины.

Таблица 3.3. Результаты оценки стандартной и суммарной стандартной неопределенности измерений растворимости антрацена при $T=423\text{K}$, $P=10\text{ МПа}$

Величина, x_i	Единица изм.	Значения оценки	Стандартная неопределен- ность	Суммарная стандартная неопределенность
m_a	г	0,028	0,000711805	
		0,026		
		0,027		
		0,025		
		0,028		
m_{CO_2}	г	86,12	1,789453548	
		80		
		83		
		76,9		
		86,12		
V_{CO_2}	м куб	0,0436	0,000950491	
		0,0405		
		0,0420		
		0,0389		
		0,0436		
M_a	г/моль	178,01	0,00057735	
M_{CO_2}	г/моль	44,01	0,00647894	
ρ_{CO_2}	г/м.куб	1976	0,01008163	
y	моль.дол.	0,0000804		0,00000330

Процесс СКФЭ поддерживался в заданных параметрах контрольно-измерительными приборами давления и температуры. Измерение температуры проводилось с использованием хромель-копелевой термопары с погрешностью $\Delta T = \pm 0,02\text{ К}$. Измерение давления осуществлялось образцовым манометром в интервале 0-60 МПа с классом точности 0,15. Абсолютная погрешность показаний давления составило $\Delta P = 0,0015 \times 60 = 0,09\text{ МПа}$.

Стандартная неопределенность измерений температуры $u_c(T)$ и давления $u_c(P)$, г, оценивается на основании информации о пределах допускаемой погрешности ΔT и ΔP , и дискретности отсчета прибора $d = 0,1\text{ К (МПа)}$,

установленных в технической документации. В предположении прямоугольного распределения вероятностей значений погрешности и дискретности стандартная неопределенность рассчитывается по формуле:

$$u_c(T(P)) = \sqrt{\left(\frac{\Delta T(P)}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{d}{2\sqrt{3}}\right)^2}. \quad (3.13)$$

Расширенную неопределенность измерений параметров температуры и давления, $U_p(T(P))$, получаем произведением суммарной стандартной неопределенности, $u_c(T(P))$, на коэффициент охвата k , который принимаем равным 2 при уровне доверия приблизительно 95 % в предположении нормального распределения вероятностей измеряемой величины:

для температуры $U_p(T) = u_c * k = 0,03109 * 2 = 0,0623$ К

для давления $U_p(P) = u_c * k = 0,05944 * 2 = 0,1189$ МПа

Выводы

1. Разработано и создано усовершенствованное экспериментальное устройство для осуществления экстракционных процессов с использованием в качестве экстрагента чистого и модифицированного СК-СО₂.

2. Установлено, что повышение точности поддержания давления и расхода СКФ растворителя, достигнутые в процессе совершенствования экспериментальной установки понизили неопределенность в значениях характеристик, исследованных в рамках задач изучения растворимости и кинетики СКФ экстракционной регенерации.

3. Приведены методики проведения исследований регенерации катализатора методом СКФЭ пропан/бутаном, активности катализатора, площади поверхности образцов катализатора.

4. Рассмотрены особенности проведения качественного и количественного анализа экстрактов и катализаторов.

5. Адаптирована методика оценки неопределенности в результатах измерения растворимости антрацена.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1 Результаты проверочного измерения растворимости

С целью проверки точности измеряемых величин и надежности методики проведения эксперимента (глава 3 п.1) были проведены проверочные измерения растворимости антрацена при $T = 423$ К и $P = 10 \div 20$ МПа. Выбор этих параметров обусловлен тем, что в литературе имеются согласующиеся между собой данные по растворимости других авторов. Сравнение результатов растворимости антрацена, полученных в настоящей работе, и опубликованных в работах [87, 88] представлено на рисунке 4.1

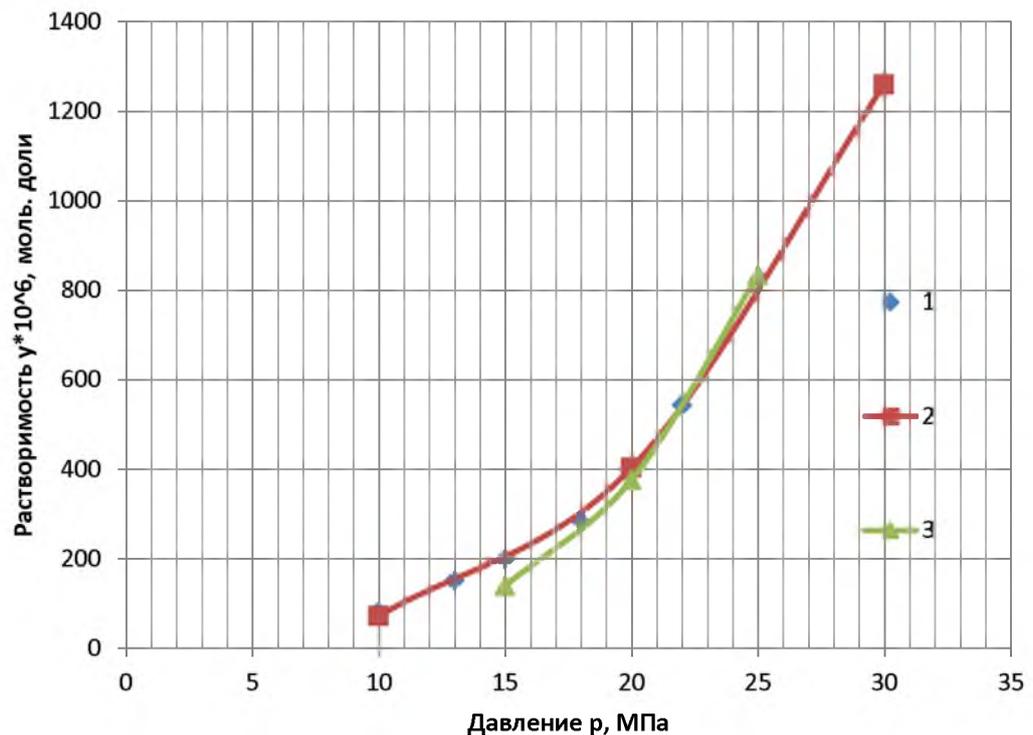


Рисунок 4.1 – Растворимость антрацена: 1 – результаты настоящей работы; 2, 3 – данные авторов [87, 88].

Из рисунка 4.1 видно, что графики имеют схожий характер и экспериментальные данные настоящей работы практически совпадают со

значениями, опубликованными в литературе, что свидетельствует о работоспособности предлагаемой методики и достоверности получаемых результатов.

4.2 Результаты исследования СКФЭ процесса регенерации катализатора КУ-2ФПП

СКФЭ процесс регенерации катализатора КУ-2ФПП с применением чистого СК-СО₂ проведен при параметрах «температура-давление» $T = 383, 393 \text{ K}$; $P = 15, 25 \text{ МПа}$. Изменения массы образцов в зависимости от параметров процесса T, P, m_{CO_2} имеют общую тенденцию для всего диапазона исследований, соответствуют литературным источникам [3].

Изменение массы образцов катализатора в процессе СК-СО₂ экстракционной регенерации представлено на рисунке 4.2. На начальном этапе происходит набухание катализатора, что сопровождается некоторым увеличением массы образцов. Как отмечают отдельные авторы, «... сухие иониты практически непроницаемы для инертных и неполярных газов (коэффициенты проницаемости и диффузия этих газов в сухих ионитах близки к их значениям в обычных полимерах)» [3, с. 43]. Результаты исследований отдельных авторов [89] показывают, что газ СО₂ в сверхкритическом состоянии поглощается полимерным составом катализатора. Когда процесс набухания достигает равновесия, за счет увеличения межмолекулярного расстояния в кристаллической решетке полимера появляется возможность экстракции дезактивирующих веществ. Увеличение температуры и давления приводят к увеличению скорости и степени набухания соответственно.

На следующем этапе сразу после достижения равновесного состояния начинается происходить экстракция веществ, сопровождаемая снижением массы катализатора до определенного значения (таблица 4.1).

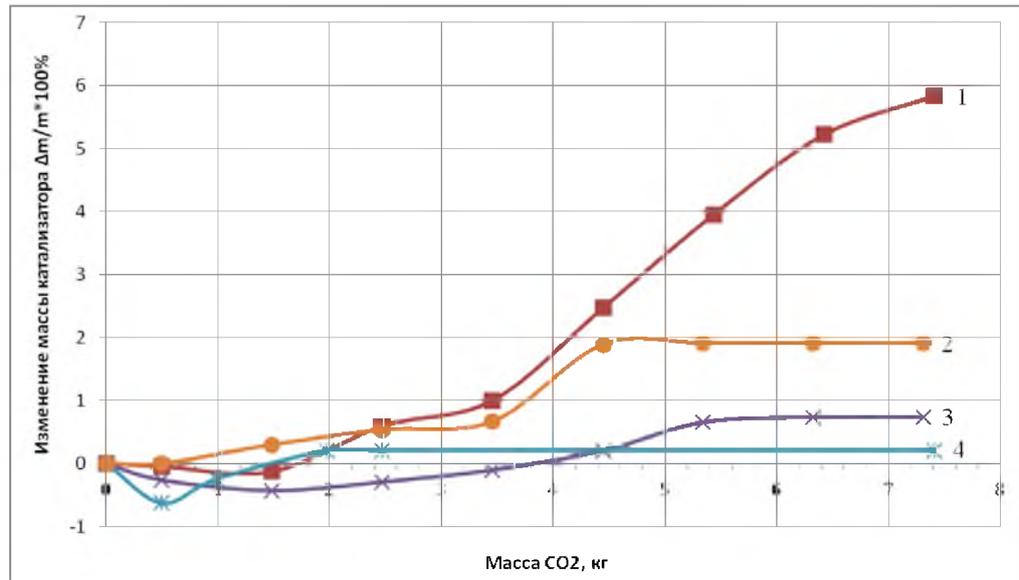


Рисунок 4.2 – Изменение массы образцов катализатора в процессе СК-СО₂ экстракционной регенерации: 1 – $T = 393$ К, $P = 25$ МПа; 2 – $T = 393$ К, $P = 15$ МПа; 3 – $T = 383$ К, $P = 25$ МПа; 4 – $T = 383$ К, $P = 15$ МПа

Таблица 4.1. Потеря массы образцом отработавшего катализатора ($\Delta m/m^* \cdot 100$, масс. %) в СК-СО₂ экстракционном процессе регенерации ($m_{CO_2} = 7,4$ кг)

Температура	Давление	
	15 МПа	25 МПа
383К	0,21	0,74
393К	1,91	5,83

Как отмечено авторами [90÷92] модифицирование СКФ различными полярными добавками (вода, ДМСО, этанол и т.д.) приводит к росту эффективности процесса экстракции. В качестве модификатора в данной работе применялась вода.

Для проведения количественного и качественного анализа (глава 3 п. 7) состава дезактивирующих катализатор КУ-2ФПП веществ исследованы три образца: №1-отработанный; №2 и №3 - регенерированные при $T=393$ К и $P=25$ МПа в средах СК-СО₂ и СК-СО₂ +H₂O. Количество извлеченных веществ (% вес.): №1-0.14; №2-0.18; №3-0.05.

Увеличение количества экстрагированного вещества с образца № 2 объясняется протеканием побочной реакции чистым сверхкритическим диоксидом углерода в процессе регенерации, которая заключается в реакции карбоксилирования с получением карбоновых кислот, экстрагируемых хлороформом. Наиболее полное удаление дезактивирующих веществ наблюдалось при применении СК-СО₂, модифицированного водой.

В таблице 4.2 представлены типы соединений, дезактивирующих катализатор. Точная идентификация веществ с помощью ИК-спектроскопии не возможна. Возможна лишь идентификация класса соединений путем надежного определения связи и функциональной группы.

Таблица 4.2. Типы соединений, дезактивирующих катализатор КУ-2ФПП

Длина волны, см ⁻¹	Тип соединений [93]
Образец № 1	
700, 747, 776	Монозамещенная ароматика (внеплоскостные деформационные колебания С–Н связей)
724	Алканы (–СН ₂ –) _n (деформационные колебания)
811	Полиалкилбензолы (внеплоскостные деформационные колебания С–Н связей)
973	Непредельные соединения RHC=CHR ₁ -
1032, 1080, 1156	Моно- и полизамещенная ароматика (плоскостные деформационные колебания С–Н связей)
1376	Алканы–СН ₃ (симметричные деформационные колебания)
1457	Алканы–СН ₂ (антисимметричные деформационные колебания)
1608	Валентные колебания ароматического кольца
1709	Карбонильные соединения >C=O
2853	Алканы–СН ₂ – (симметричные валентные колебания)
2920	Алканы–СН ₂ – (антисимметричные валентные колебания)

2952	Алканы –CH ₃ (антисимметричные валентные колебания)
Образец № 2	
700, 750	Монозамещенная ароматика (внеплоскостные деформационные колебания С–Н связей)
724	Алканы (–CH ₂) _n (деформационные колебания)
816, 877	Полиалкилбензолы (внеплоскостные деформационные колебания С–Н связей)
973	Непредельные соединения –RHC=CHR ₁ –
1031, 1080, 1156	Моно- и полизамещенная ароматика (плоскостные деформационные колебания С–Н связей)
1376	Алканы–CH ₃ (симметричные деформационные колебания)
1451	Алканы–CH ₂ (асимметричные деформационные колебания)
1601	Валентные колебания ароматического кольца
1698	Карбонильные соединения >C=O
2853	Алканы–CH ₂ – (симметричные валентные колебания)
2919	Алканы–CH ₂ – (антисимметричные валентные колебания)
2952	Алканы –CH ₃ (антисимметричные валентные колебания)
Образец № 3	
973	Непредельные соединения –RHC=CHR ₁ –
1156	Монозамещенная ароматика (плоские деформационные колебания С–Н связей)
1378	Алканы–CH ₃ (симметричные деформационные колебания)
1457	Алканы–CH ₂ (антисимметричные деформационные колебания)
1716	Карбонильные соединения >C=O
1736	Сложные эфиры
2852	Алканы–CH ₂ – (симметричные валентные колебания)
2918	Алканы–CH ₂ – (антисимметричные валентные колебания)
2954	Алканы –CH ₃ (антисимметричные валентные колебания)

На рисунке 4.3 отражены ИК-спектры исследованных образцов. ИК-спектр (рисунок 4.3 б) в сравнении с ИК-спектром (рисунок 4.3 а) показывает следующее: уменьшилось количество алканов (пики 1376, 1456, 2852, 2919, 2951 см^{-1}), что свидетельствует о их частичном удалении или вступлением в реакцию в процессе СКФЭ; увеличилось количество соединений монозамещенной ароматики и карбонильных соединений (пики 750, 1601, 1698 см^{-1}); появились соединения полиалкилбензола (пик 877 см^{-1}).

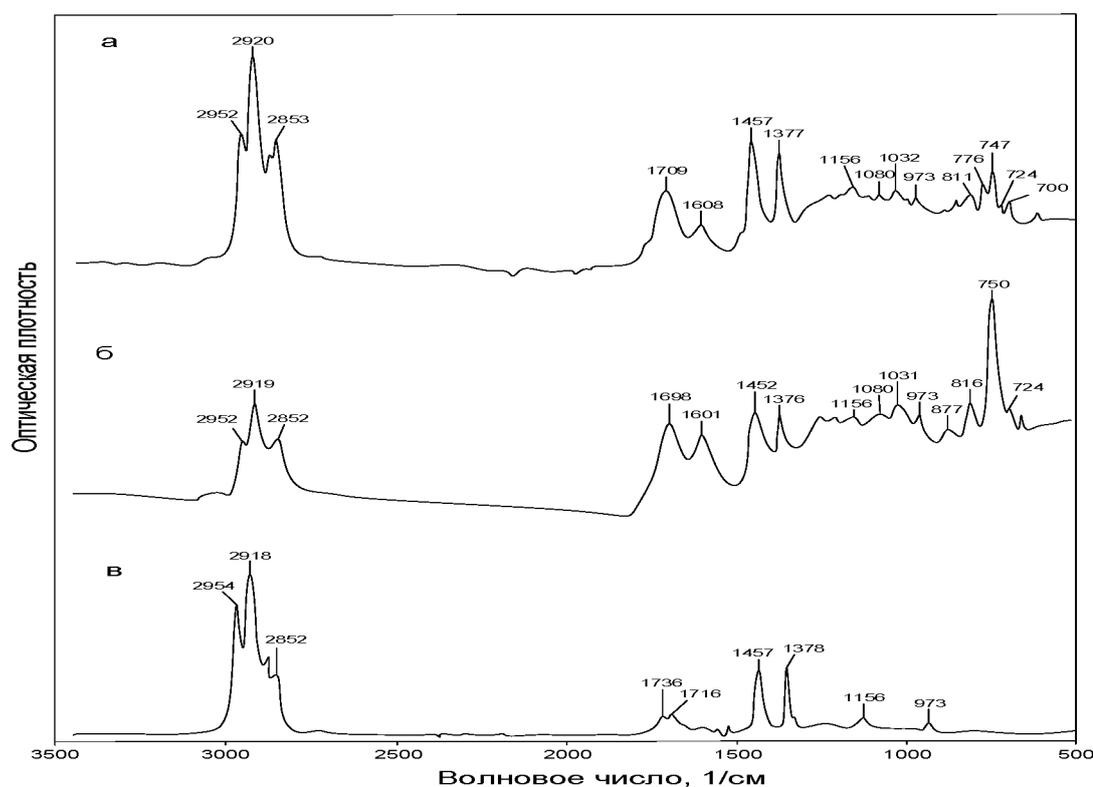


Рисунок 4.3—ИК-спектры хлороформных экстрактов: а – отработанный образец; б– образец, регенерированный при $T=393$ К и $P=25$ МПа чистым СК- CO_2 ; в– образец, регенерированный при $T=393$ К и $P=25$ МПа СК- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

ИК-спектр образца, регенерированного при $T=393$ К и $P=25$ МПа СК- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, показал уменьшение количества алканов (пики 724, 1376, 1456, 2865, 2919, 2951 см^{-1}), удаление моноароматических углеводородов и полиалкилбензола (пики 700, 747, 776 811 см^{-1}), что предполагает возможность применения метода СКФЭ с использованием СК- CO_2 , модифицированного водой в задаче регенерации катализатора КУ-2ФПП.

В виду возможности протекания побочных реакций в процессе СКФЭ регенерации чистым СК-СО₂ был проанализирован полученный экстракт. Анализ ИК-спектра экстракта показал присутствие соединений, удаленных с отработанного образца катализатора (пики 1378, 1461, 2865, 2924, 2957 см⁻¹), соответствующие алканам, а сам спектр экстракта аналогичен ИК-спектру диалкилфталата (рисунок 4.4).

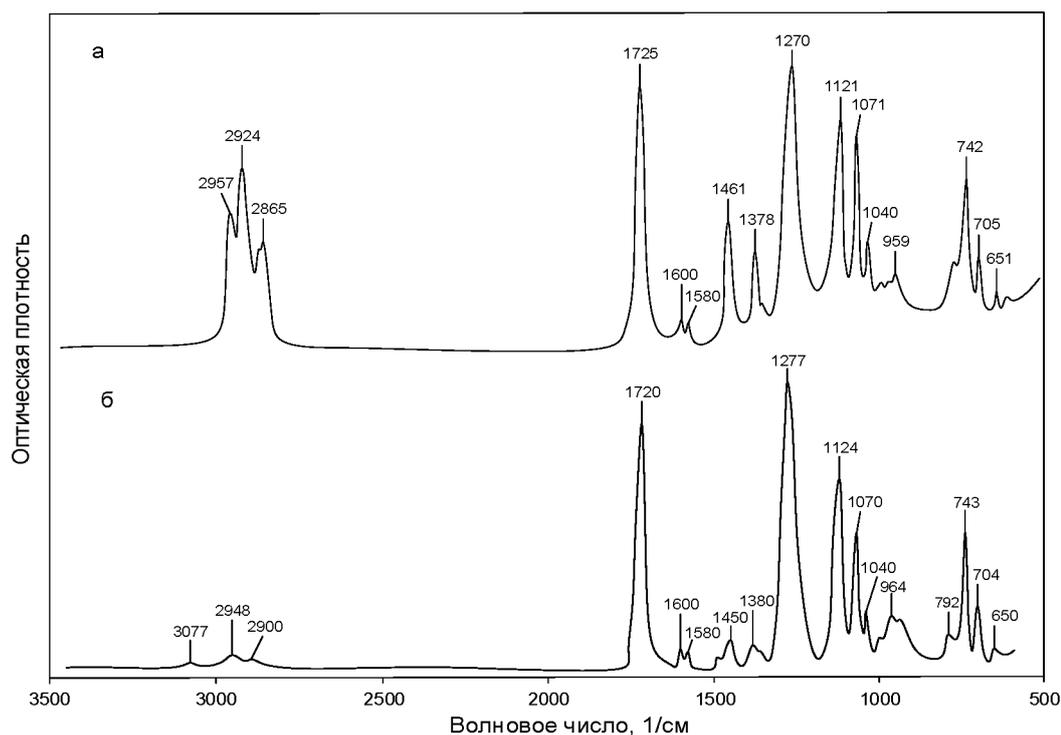


Рисунок 4.4 – Сравнение ИК-спектров СК-СО₂ экстракта (а), полученного в процессе СКФЭ регенерации, и диалкилфталата (б)

К образованию диалкилфталата в процессе СКФЭ регенерации чистым СК-СО₂ способны привести следующие реакции:

- присоединение молекул СО₂ к ароматическим углеводородам, продукты - двухосновные ароматические карбоновые кислоты (ДАКК);
- дегидратация ДАКК, продукты – фталевые ангидриды;
- взаимодействие фталевых ангидридов со спиртами, продукты – диалкилфталаты (сложные эфиры) [94].

Сильнокислотный катионит КУ-2-8, являющийся ионообменной смолой катализатора КУ-2ФПП, имеет множество сульфогрупп, которые обеспечивают

кислотный катализ образования сложных эфиров [95].

Активность образцов катализатора КУ-2ФПП, оцененная по степени превращения трет-бутилового спирта (ТБС) в реакции дегидратации, дана в таблице 4.3. Как видно из таблицы активность отработанного катализатора составила 27%, а после регенерации с использованием СК-СО₂ и СК-СО₂ + Н₂О – 21 % и 17% соответственно. Учитывая, что требуемая для промышленных условий активность катализатора КУ-2ФПП находится в пределах от 30 до 60 %, можно сделать вывод, что СКФЭ процесс с СК-СО₂ неэффективен. Снижение активности катализаторов связано с побочными реакциями, протекающими с участием СК-СО₂, которые приводят к образованию диалкилфталатов и снижению эффективности экстракционного процесса, использующего СК-СО₂.

Как следствие, появилась идея проведения регенерационного процесса с использованием экстрагента иной химической природы. Выбор пал на пропан/бутановую смесь, хотя на практике широко используются и другие экстрагенты, а именно, этилен, пропан, бутан, пентан, вода и т.д. [96÷98]. Пропан/бутановая смесь, содержащая 75% пропана и 25% бутана, имеет следующие критические параметры: $T_{кр} = 386$ К; $P_{кр} = 4,31$ МПа [99].

Таблица 4.3. Активность (%) образцов катализатора КУ-2ФПП в зависимости от условий регенерации

Образец, №	Условия и параметры регенерации			Активность, %
	T , К	P , МПа	экстрагент	
1	Деактивированный			27
2	393	25	СК-СО ₂	21
3		25	СК-СО ₂ + Н ₂ О	17
4		10	Пропан (75%)-бутан (25%)	43
5		15	Пропан (75%)-бутан (25%)	39

Таким образом, был проведен СКФЭ процесс регенерации образцов катализатора КУ-2ФПП с применением пропан/бутановой смеси при температуре 393К и давлениях: 10, 15, 20 МПа (соответственно образцы № 4; № 5; № 6).

Образец №6 в процессе СКФЭ регенерации при $P = 20$ МПа подвергся разрушению (рисунок 4.5), произошел разрыв пропиленовых звеньев носителя катализатора (полипропилен), их растворение и экстракция в среде СК-пропан/бутан. что делает невозможным применение данного образца в качестве катализатора.



Рисунок 4.5—отработанный (деактивированный) образец катализатора КУ-2ФПП–а; экстракт, полученный в процессе СКФЭ регенерации ($T = 393\text{K}$ и $P = 20$ МПа)–б

Каталитическая активность регенерированных с использованием пропан/бутана образцов № 4и № 5 (таблица 4.3) позволяет рассматривать их, как вполне пригодные к использованию в производственных условиях. Активность 43 % и 39 % образцов номер 5 и 6 соответственно говорит о возможности применения метода СКФЭ СК-пропан/бутаном в задаче регенерации катализатора КУ-2ФПП.

Падение активности исследованных образцов с повышением давления процесса СКФЭ регенерации связано с тем, что увеличивается растворяющая способность пропан/бутановой смеси в отношении полипропилена, приводящее к уменьшению площади активной поверхности и как следствие к уменьшению активных центров.

Фазовое равновесие в системах с углеводородами, участвующих в процессах для СКФ технологий, относят к одному из теплофизических свойств. Недостаточная информация по данному вопросу усложняет решение основной задачи [100,101]. Классификация бинарных систем, фазовое поведение которых исследовано в широком промежутке температур и давлений, отражена в таблице 4.4 [45]

Таблица 4.4. Классификация бинарных систем по типу фазовых диаграмм

Растворитель	Жидкое растворимое вещество				твердое растворимое вещество	
	Тип I, II	Тип III	Тип IV	Тип V	Тип VI	Тип VII
1	2	3	4	5	6	7
Диоксид углерода	н-алканы C ₂ -C ₁₂ , циклогексан, бензол, хлорбензол, спирты C ₁ -C ₈ , уксусная кислота	нитробензол, 2-нитрофенол, 1,4-дихлорбензол	н-алканы C ₁₃ -C ₁₆ , декалин, тетралин	вода	дифениламин	
Метан	н-алканы C ₂ -C ₅ , изоалканы C ₂ -C ₅ , диоксид углерода	н-гексан, изоалканы C ₇ -C ₁₀ , 1-гексан	метилциклорентан	алкан C ₃₀ (сквалан), аммиак	н-алканы C ₇ -C ₁₀ , толуол, нафталин	
Этан	н-алканы C ₃ -C ₁₈ , изоалканы C ₂ -C ₃ , циклогексан, бензол, ацетон	н-алканы C ₁₉ -C ₂₀ , изоалканы C ₃₀ -C ₃₇ , 1,3,5-трихлорбензол, спирты C ₂ -C ₄	метанол	нитрометан, диметилформадид, вода	1,4-дихлорбензол-алкан C ₂₈ , нафталин	
Этилен	н-гептан, циклогексан, бензол	1,4-дихлорбензол	нитрометан		н-алканы C ₂₈ -C ₃₆ , нафталин, антрацен	
Пропан	н-алканы C ₄ -C ₃₇ , сквалан, бензол	полиизобутен				
н-гептан				вода		
Циклогексан		полистирол		вода		
Бензол	толуол, спирты C ₁ -C ₂	полиизобутен	вода			
Толуол			вода			
о-ксилол			вода			
1,3,5-триметилбензол			вода			
Вода	декалин, тетралин, нафталин, дифенил				хлорид натрия, оксид соли борной кремния кислоты	

Исследование фазового равновесия бинарной системы «фенол-пропан/бутан» было выбрано в связи тем, что ИК спектр дезактивирующих катализатор КУ-2ФПП веществ показал присутствие группы внеплоскостных деформационных колебаний связей С-ОН с диапазоном поглощения 700 см^{-1} , относящихся к классу спиртов и фенолов. Фазовое поведение системы «фенол-пропан/бутан» определялось с использованием статического метода и оптической ячейки высокого давления. Результаты исследования на изотерме 413К представлены на рисунке 4.6.

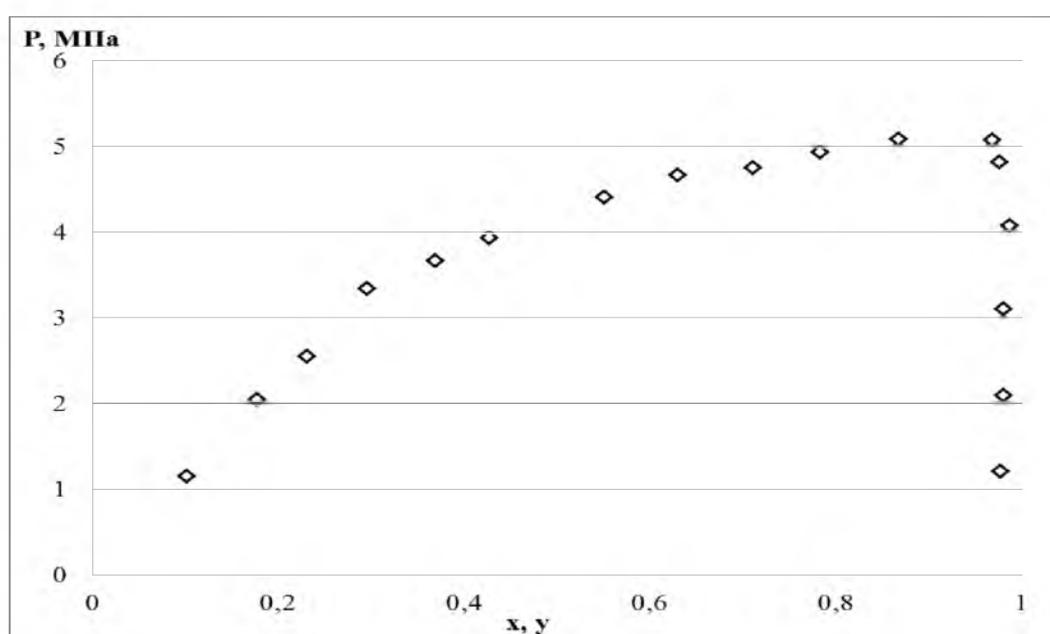


Рисунок 4.6 – Фазовое равновесие бинарной системы «фенол-пропан/бутан» при $T=413\text{K}$

Термодинамические свойства бинарной системы («фенол-пропан/бутан»), имеющей фазовое поведение I типа, крайне важны в рамках обсуждения проблемного до настоящего времени вопроса о применимости в тех или иных случаях такого понятия, как растворимость веществ в СКФ растворителях.

Параметры фазового равновесия фенола в пропан/бутане позволяют оптимизировать процесс регенерации катализаторов. Фазовое равновесие системы является неотъемлемым условием при моделировании процесса экстракции [102].

4.3 Результаты исследования СКФЭ процесса регенерации катализатора LD-145

Методом, описанным в главе 3 п. 7, проведен качественный анализ состава дезактивирующих катализатор LD-145 веществ. ИК-спектр экстракта отработанного катализатора представлен на рисунке 4.7. Число полос поглощения в спектре, ширина, форма, интенсивность определяются структурой и химическим составом вещества.

Одной из основных причин падения селективности процесса является блокировка активных центров катализатора в следствии протекания побочных реакций наряду или параллельно процессу, что приводит к отложению кокса на поверхности катализатора [103, 104]. Хроматографический анализ показал (рисунок 4.7), что в составе дезактивирующих катализатор LD-145 соединений присутствуют такие классы веществ, как алканы (пик 722 см^{-1}), нафтены (пики $970, 1028\text{ см}^{-1}$), алкилбензолы (пик 695 см^{-1}), которые способствуют образованию кокса.

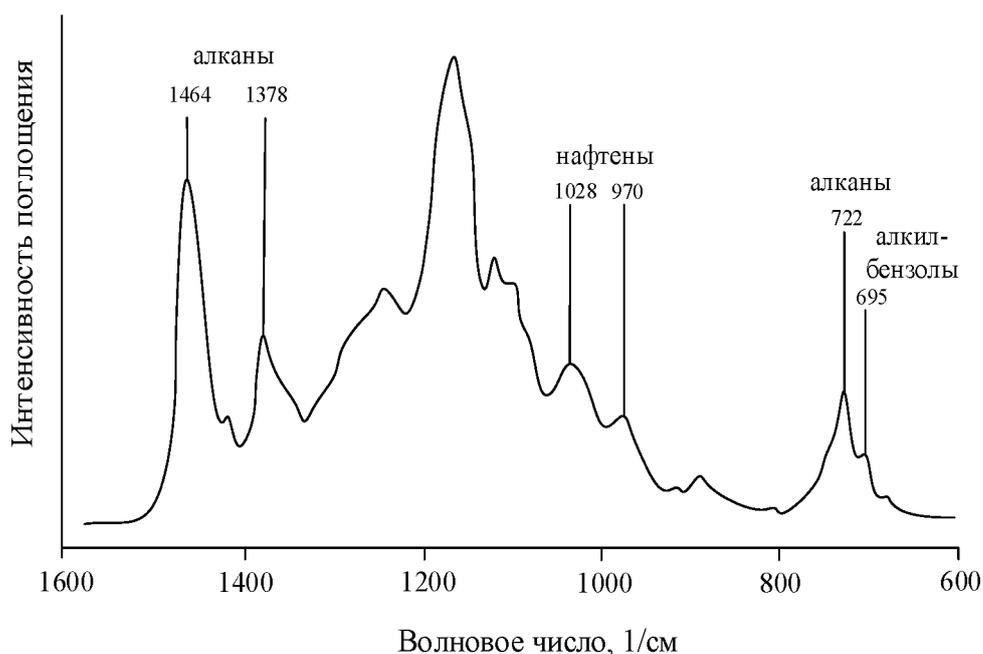


Рисунок 4.7 – ИК-спектр экстракта дезактивированного катализатора LD 145

Использование сверхкритических флюидных сред в задачах регенерации дезактивированных катализаторов гидрирования показало высокие результаты в работах [105, 106], что подтверждает его перспективность и является основанием при выборе способа регенерации в настоящей работе.

Регенерация катализатора LD-145 была проведена в среде СК- CO_2 при температурах 343, 373, 433, 473 К и давлениях 10, 20 МПа. Изменение массы опытных образцов отработанного никель-молибденового катализатора в зависимости от количества участвующего СК- CO_2 при давлении 10 МПа представлено на рисунке 4.8, при давлении 20 МПа – на рисунке 4.9.

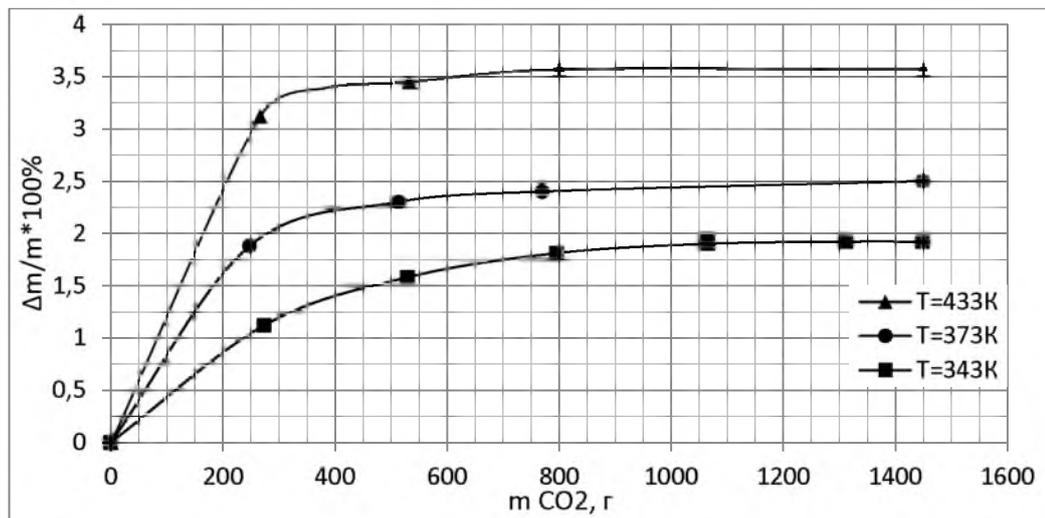


Рисунок 4.8 – Изменение массы образцов катализатора в процессе СК- CO_2 экстракционной регенерации при $P=10$ МПа

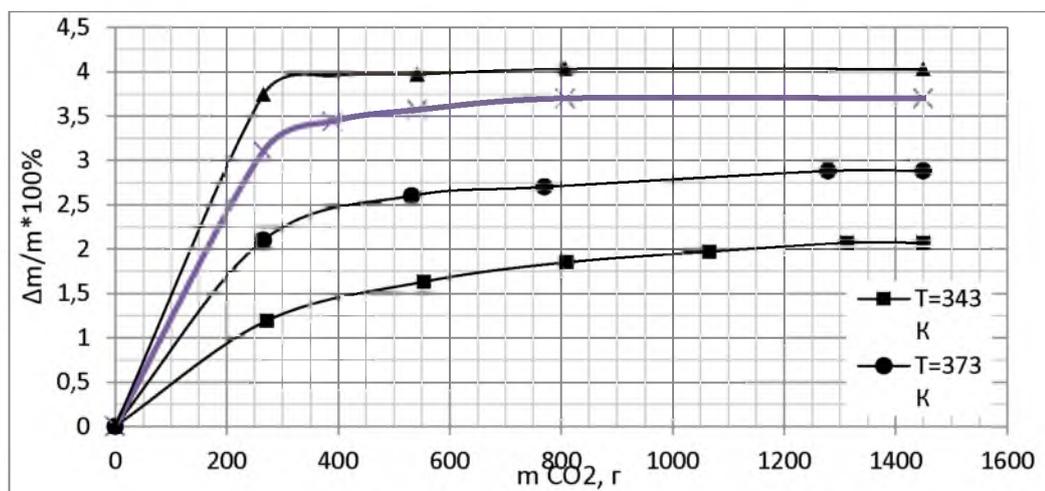


Рисунок 4.9 – Изменение массы образцов катализатора в процессе СК- CO_2 экстракционной регенерации при $P=20$ МПа

Рост параметров «температура-давление» улучшает экстракцию дезактивирующих катализатор соединений в процессе регенерации. Наибольшее изменение массы наблюдается при $T = 473$ К и $P = 20$ МПа (таблица 4.5).

С ростом давления плотность CO_2 увеличивается, следовательно, растет его растворяющая способность. С ростом температуры повышается давление насыщенных паров соединений кокса, что приводит к увеличению их концентрации в CO_2 [108, 109].

Таблица 4.5. Потеря массы образцов катализатора, %

Температура	Потеря массы при давлениях, %	
	10 МПа	20 МПа
343 К	1,92	2,07
373 К	2,50	2,88
433 К	3,57	3,70
473 К	-	4,03

Уменьшение массы катализатора на 4,03 % в процессе СКФЭ регенерации катализатора свидетельствует об удалении дезактивирующих веществ с поверхности катализатора. Для повышения эффективности СКФЭ процесса используется модифицирование диоксида углерода различными добавками, такими как хлороформ, диметилсульфоксиди др. Добавки позволяют:

- увеличить растворяющую способность СК- CO_2 ;
- проводить процесс регенерации при более мягких условиях.

Осуществление СКФЭ процесса регенерации, с использованием модифицированного экстрагента требует проведение исследования влияния природы добавок и их концентрации на процесс. [110]. В связи с этим были исследованы такие добавки, как этанол, ацетон, хлороформ, ДМСО (полярные) и гексан (неполярный, неактивный по отношению к составу катализатора LD-145). Данные исследования при температуре 433К и давлении 20 МПа отражены на рисунке 4.10

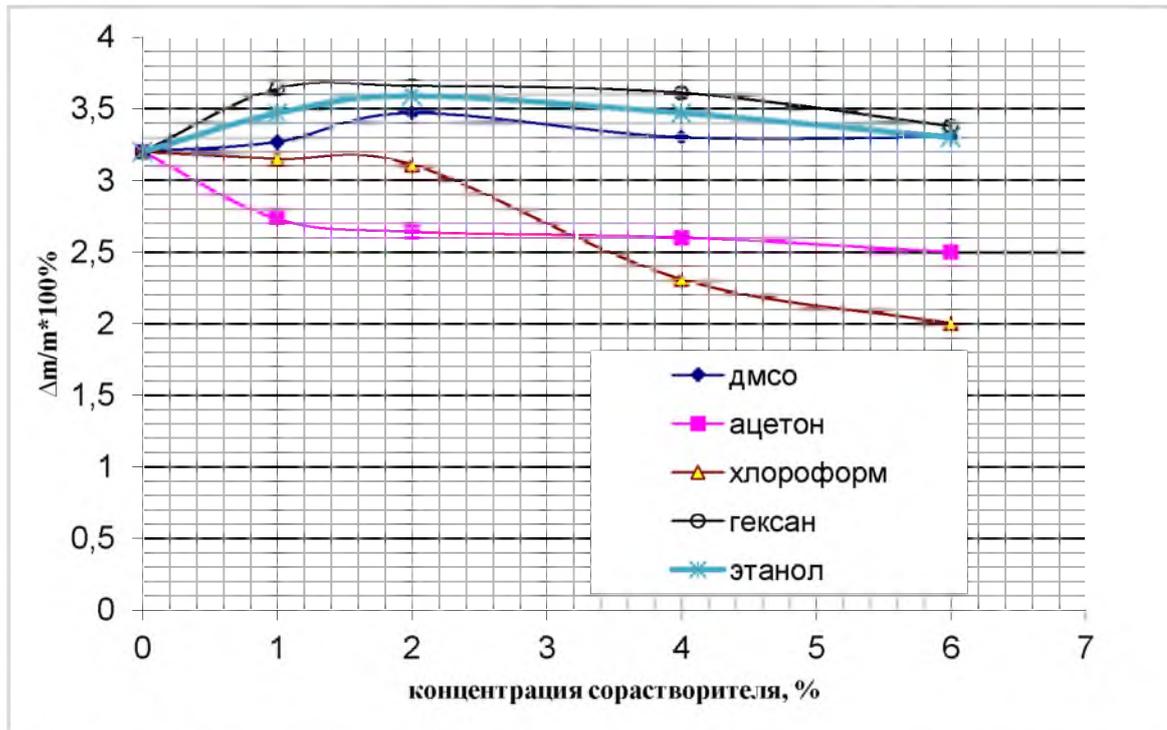


Рисунок 4.10 – Влияние природы модификатора и его концентрации на изменение массы катализатора при $T=433\text{K}$ и $P=20\text{МПа}$

Результаты исследования показали, что самыми эффективными модификаторами оказались этанол и гексан, с содержанием их в основном экстрагенте два процента. Данные модификаторы с концентрацией 2 % в СК- CO_2 были применены в процессе СКФЭ регенерации катализатора LD-145 при параметрах: $T = 473\text{ K}$, $P = 20\text{ МПа}$. Изменение массы образцов катализатора представлено на рисунке 4.11. Как видно из графика при добавлении гексана изменение массы катализатора увеличилось на 14,4%, а при добавлении этанола на 12,2%. Для качественной оценки процесса регенерации катализатора выбраны образцы, отражающие наибольшую репрезентативность в вопросе изменения массы катализатора:

- образец №1 – дезактивированный катализатор (отработанный) LD-145 с процесса парофазной очистки фракции $\text{C}_6\text{-C}_8$ от непредельных углеводородов и ее гидрообессеривания

- образец №2 – катализатор LD-145, регенерированный чистым СК- CO_2 при $T=473\text{ K}$ и $P=20\text{ МПа}$.

- образец №3 – катализатор LD-145, регенерированный СК-CO₂ + гексан 2% при $T=473$ К и $P=20$ МПа.
- образец №4 – катализатор LD-145, регенерированный СК-CO₂ + этанол 2% при $T=473$ К и $P=20$ МПа.
- образец № 5 – катализатор LD-145, свежий в оксидной форме.

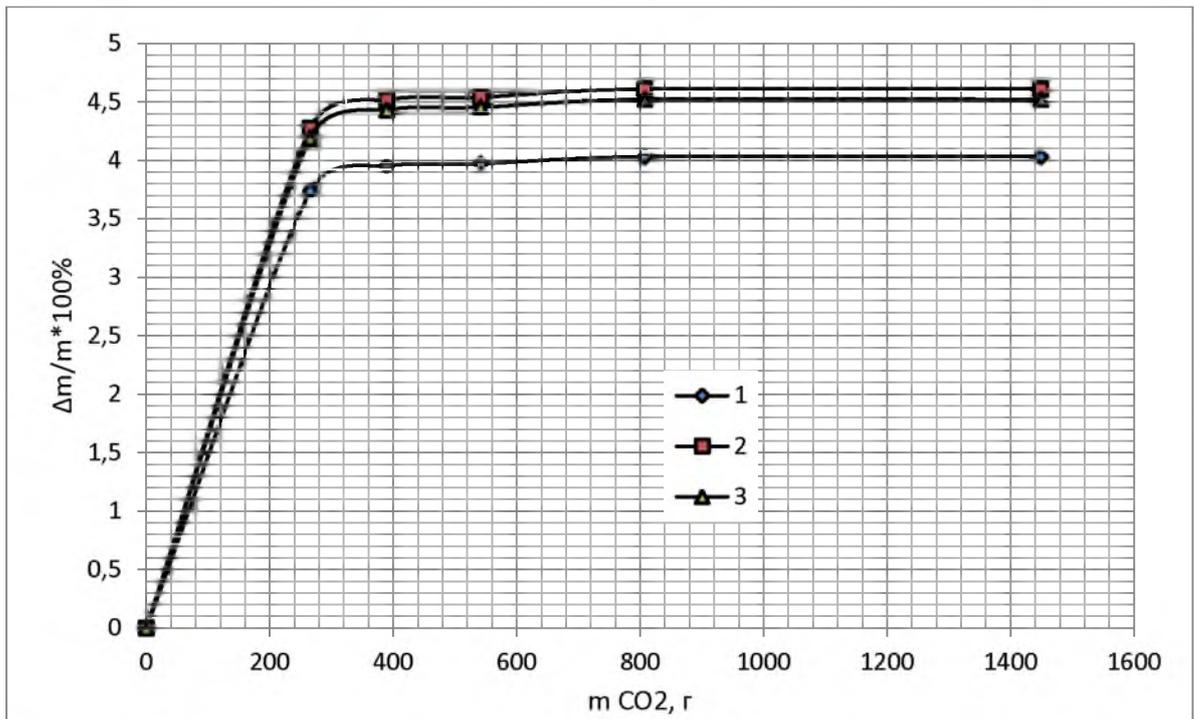


Рисунок 4.11 – Изменение массы катализатора в процессе его регенерации в зависимости от массы участвовавшего в процессе экстрагента: 1 – чистый СК-CO₂; 2 – СК-CO₂ + гексан 2%; 3 – СК-CO₂ + этанол 2%

Содержание углерода в образцах № 1÷5 определили методом, описанным в главе 3 п. 10 (таблица 4.6). В образце № 2 содержание углерода снизилось с 1,22 до 1,05 %. Повышение углерода в образцах № 3-4 предполагает не полное удаление соразтворителя с поверхности катализатора. Содержание металлов в составе катализатора LD-145, определенное методом, описанным в главе 3 п. 8, представлено в таблице 4.6. Экстракционного уноса металла в процессе регенерации не наблюдается.

Таблица 4.6. Содержание металлов и углерода в образцах катализатора LD-145

образец	Содержание, масс. %		
	Ni	Mo	C
1	10.6	6.0	1,22
2	10.8	6.2	1,05
3	10.9	5.9	1,30
4	10.9	6.1	1,46
5	10.2	6.1	-

Проведен комплексный дифференциальный термический анализ катализатора методом ТГ, ДТГ и ДСК (рисунки 4.12÷4.16).

Исследование образцов катализатора LD-145 термогравиметрическим (ТГ-ДТГ) методом показывает, что кривые ТГ-ДТГ имеют схожий характер (рисунок 4.12).

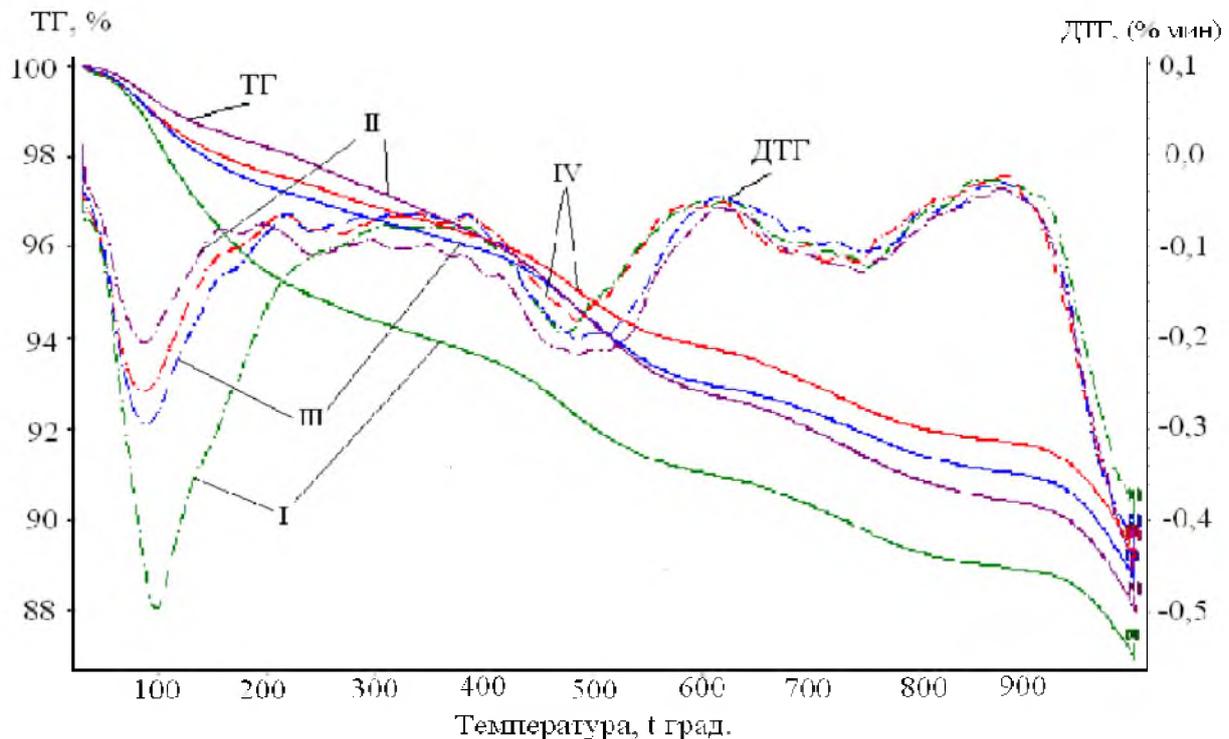


Рисунок 4.12 – Кривые ТГ-ДТГ образцов катализатора LD-145 (I – образец № 1, II – образец № 2, III – образец № 3, IV – образец № 4)

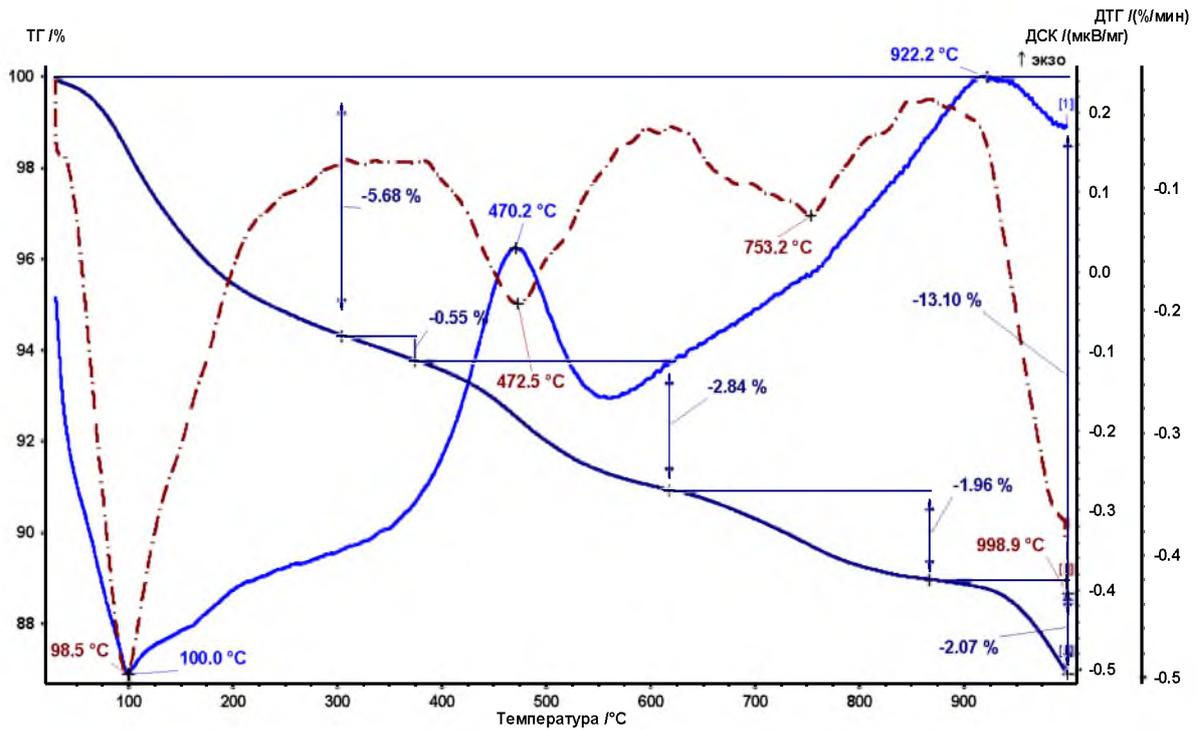


Рисунок 4.13 – ТГ-ДТГ, ДСК кривые для образца № 1 (деактивированный катализатор (отработанный) LD-145 с процесса парофазной очистки фракции C_6 - C_8 от непредельных углеводородов и ее гидрообессеривания)

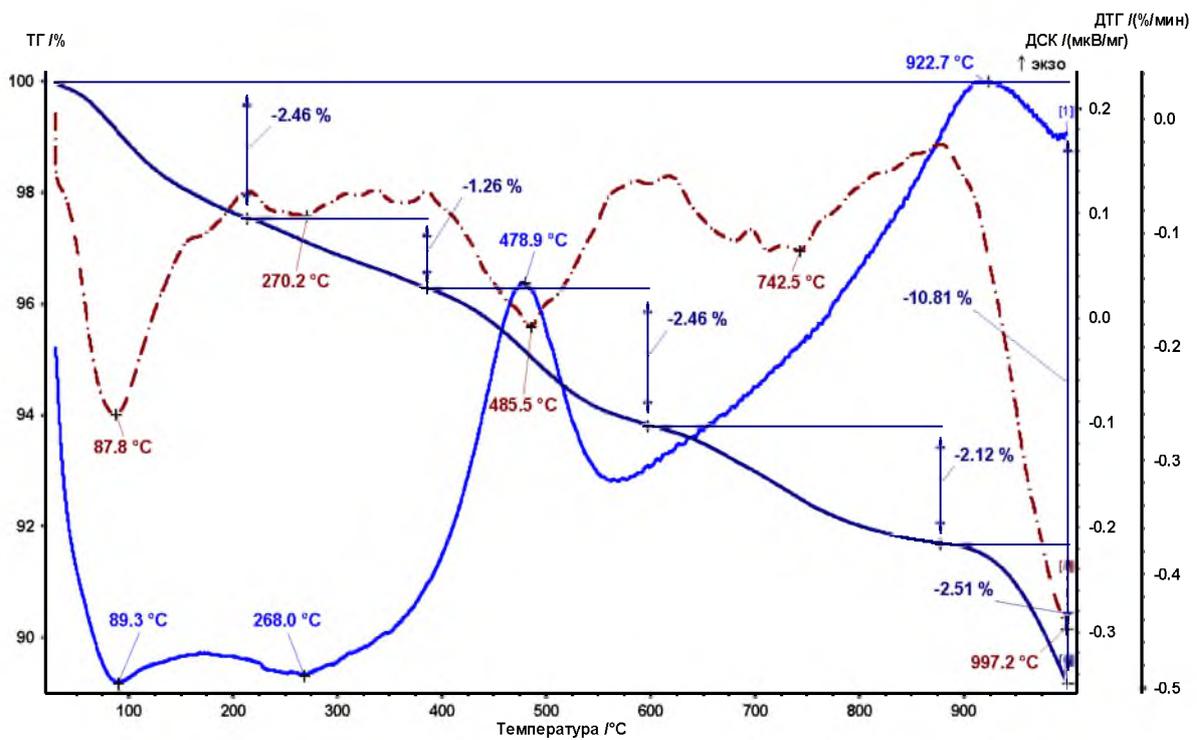


Рисунок 4.14 – ТГ-ДТГ, ДСК кривые для образца № 2 (катализатор LD-145, регенерированный чистым $SK-CO_2$ при $T=473$ К и $P=20$ МПа)

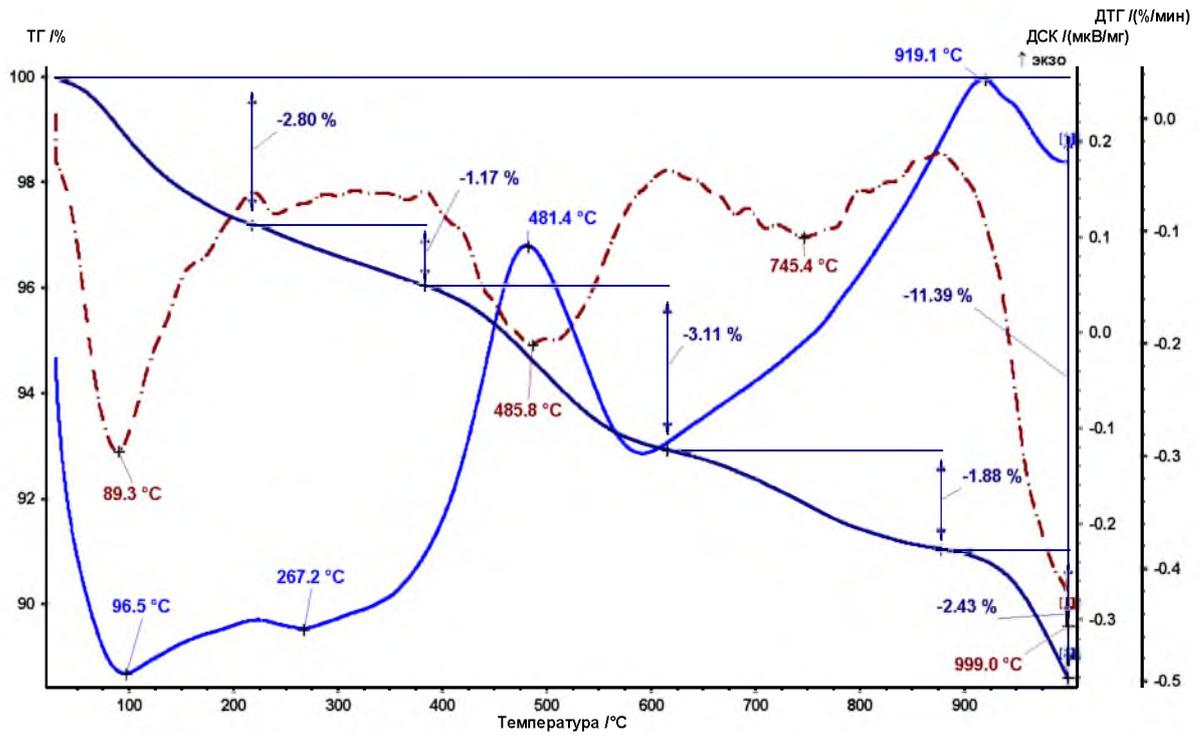


Рисунок 4.15 – ТГ-ДТГ, ДСК кривые для образца № 3 (катализатор LD-145, регенерированный СК-СО₂ + гексан 2% при $T=473$ К и $P=20$ МПа)

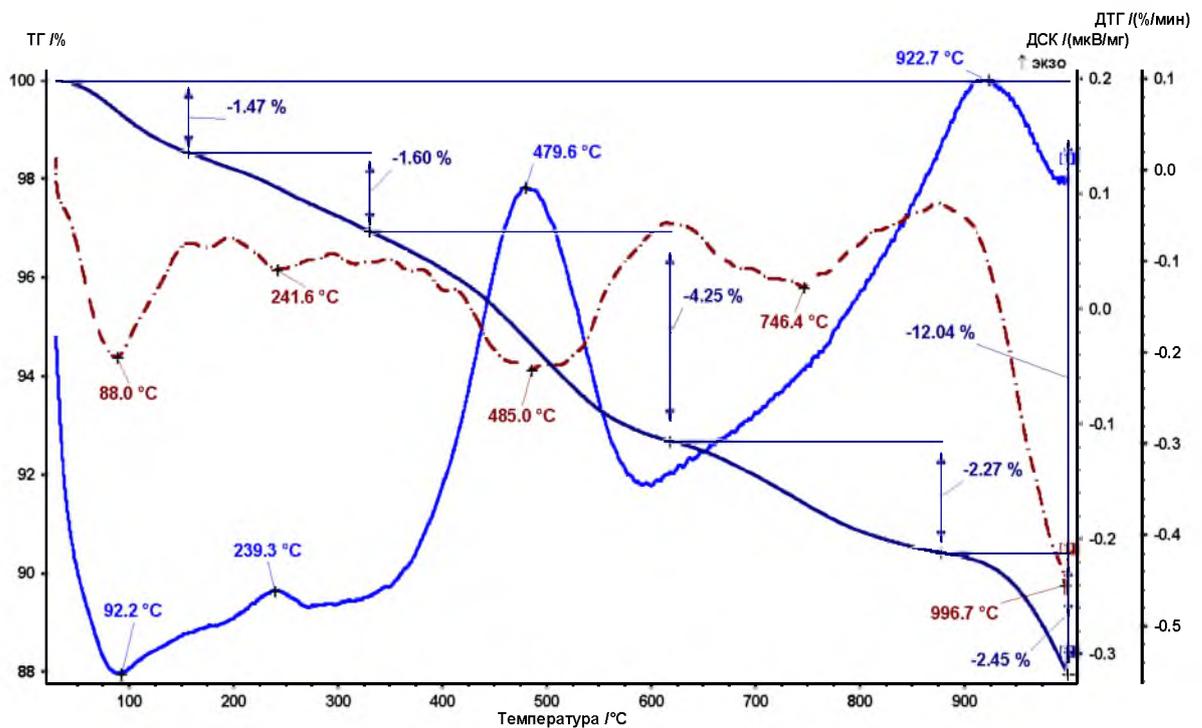


Рисунок 4.16 - ТГ-ДТГ, ДСК кривые для образца № 4 (катализатор LD-145, регенерированный СК-СО₂ + этанол 2% при $T=473$ К и $P=20$ МПа)

Температурные максимумы активности и уменьшения массы указаны в таблице 4.7. Потери массы для исследованных образцов находятся в диапазоне 10,81-13,10% масс. Потеря массы, наблюдаемая для образцов № 2-4 до 10,81 % масс., указывает на удаление дезактивирующих соединений в процессе регенерации методом СКФЭ.

Таблица 4.7. Результаты исследования образцов термогравиметрическим (ТГ-ДТГ) методом

№ образца	Интервалы температур (максимум эффекта, °С)					Общая потеря массы, % масс.
	потеря массы, % масс.					
№1	<u>30-304 (98)</u> 5,68	<u>304-374 (-)</u> 0,55	<u>374-617 (472)</u> 2,84	<u>617-866 (753)</u> 1,96	<u>866-1000 (999)</u> 2,07	13,10
№2	<u>30-213 (88)</u> 2,46	<u>213-385 (270)</u> 1,26	<u>385-597 (485)</u> 2,46	<u>597-877 (742)</u> 2,12	<u>877-1000 (997)</u> 2,51	10,81
№3	<u>30-217 (89)</u> 2,80	<u>217-383 (-)</u> 1,17	<u>383-615 (486)</u> 3,11	<u>615-877 (745)</u> 1,88	<u>877-1000 (999)</u> 2,43	11,39
№4	<u>30-156 (88)</u> 1,47	<u>156-330 (242)</u> 1,60	<u>330-617 (485)</u> 4,25	<u>617-877 (746)</u> 2,27	<u>877-1000 (997)</u> 2,45	12,04

(-) - явно выраженного максимума термического превращения не наблюдается

Результаты ДСК анализа представлены в таблице 4.8 и на рисунке 4.17.

Использование метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволило с высокой точностью измерить термические эффекты. Кривые ДСК, согласно рисунку 4.17 и таблице 4.8, для всех образцов имеют схожий характер с одним эндотермическим эффектом (с минимумами при температурах 89-100 °С) и двумя экзотермическими эффектами (с максимумами при температурах 470-480 °С, 919-923 °С).

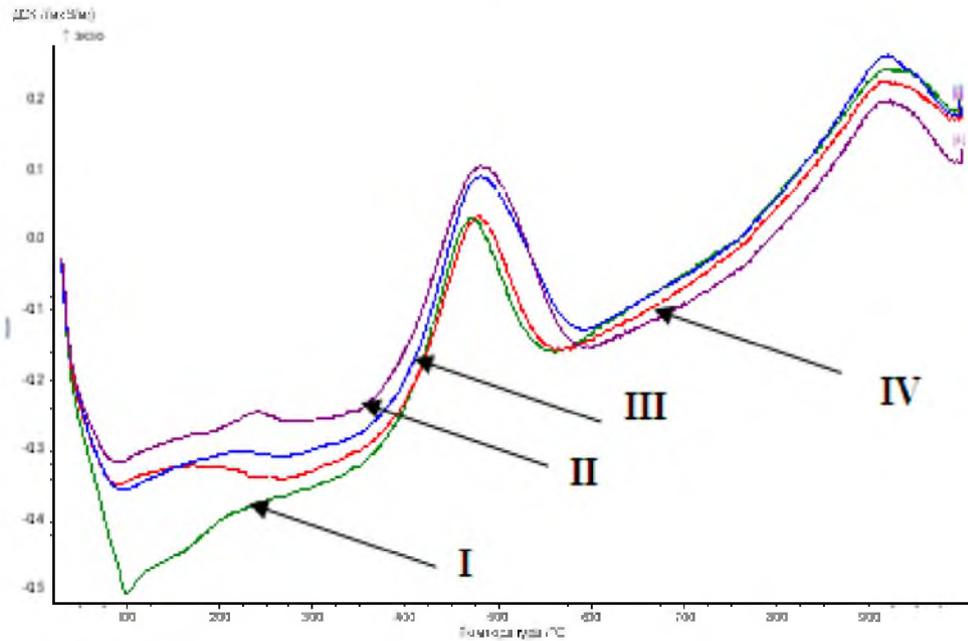


Рисунок 4.17 – Кривые ДСК образцов катализатора LD-145 (I – образец № 1, II – образец № 2, III – образец № 3, IV – образец № 4)

Таблица 4.8. Результаты исследования тепловых эффектов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

№ образца	Характеристики (максимумы) тепловых эффектов, °С		
	30-250°С	250-600°С	600-1000°С
№1	100 (↓)	470 (↑)	922 (↑)
№2	89 (↓)	479 (↑)	923 (↑)
№3	96 (↓)	481 (↑)	919 (↑)
№4	92 (↓)	480 (↑)	923 (↑)

Эндотермический эффект связан наличием легкокипящих углеводородов. Для образца №1 зарегистрирован явно выраженный эндотермический эффект, свидетельствующий о наличии легкокипящих углеводородов и связанной воды. Наличие двух экзотермических эффектов свидетельствует о неоднородности состава отложений. Первый экзотермический эффект может свидетельствовать об окислении олигомеров, второй – об окислении смол (кокса) обедненных водородом.

Результаты исследования методом оптической микроскопии (ОМ) представлены на рисунке 4.18 и в таблице 4.9.

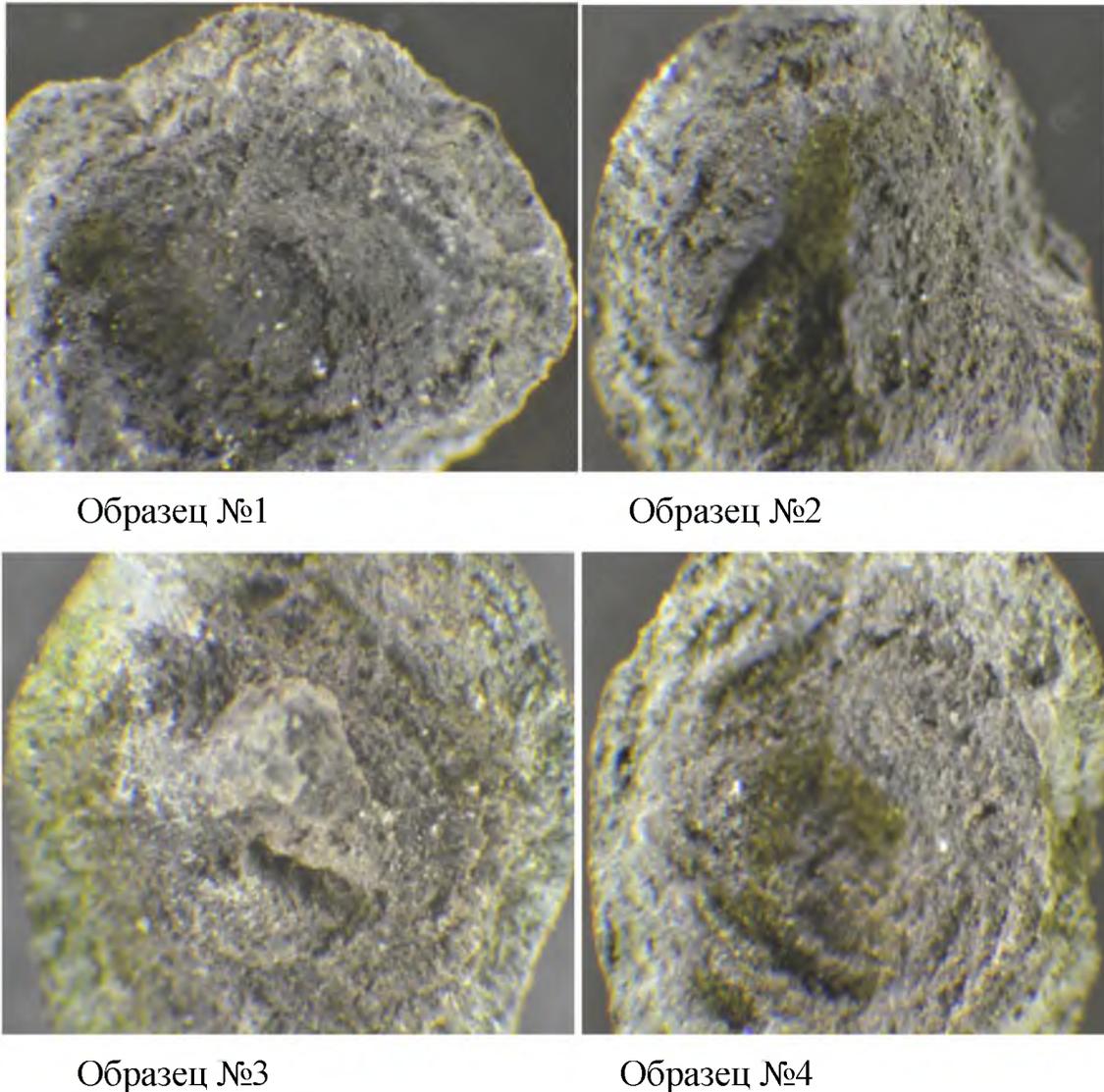


Рисунок 4.18 – Снимки срезов образцов катализатора 32-крат

Основными характеристиками катализатора, позволяющими оценить степень восстановления образцов после регенерации, являются активность и селективность.

Регенерированные образцы катализатора были испытаны на кафедре химической технологии переработки нефти и газа Самарского государственного технического университета.

Таблица 4.9. Результаты исследования методом оптической микроскопии

№ образца	Результаты
№1	На поверхности имеется множество мелких пор, размер которых 30-70 мкм. На поверхности отдельных гранул находится слой из вещества светлой окраски, перекрывающий наружную часть пор катализатора
№2	На поверхности имеется множество мелких пор, размер которых 20-50 мкм. Поверхность отдельных гранул частично перекрывается слоем из вещества светлой окраски
№3	На поверхности имеется множество мелких пор, размер которых 40-50 мкм. Поверхность отдельных гранул частично перекрывается слоем из вещества светлой окраски
№4	На поверхности имеется множество мелких пор, размер которых 30-60 мкм. Поверхность отдельных гранул частично перекрывается слоем из вещества светлой окраски

Для исследуемых образцов катализатора были определены текстурные характеристики (таблица 4.10). Они были измерены методом низкотемпературной адсорбции N_2 на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1. Удельная площадь поверхности была рассчитана по модели Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении $p/p_0 = 0.05 - 0.3$.

Из таблицы 4.10 видно, что образец №1 «отработанный катализатор» отличается от свежего катализатора большей удельной площадью, что вероятно связано с наличием в катализаторе кокса, за счет которого произошло увеличение общей удельной площади и появились микропоры. А образцы № 2, 3, 4, прошедшие регенерацию методом СКФЭ, восстановили удельную площадь

практически до первоначального уровня оксидного образца №5, что косвенно подтверждает удаление кокса с поверхности катализатора.

Таблица 4.10. Текстульные характеристики образцов

№ образца	$S_{\text{общ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{Г}$
1	124	11
2	92	0
3	95	0
4	107	0
5	106	0

Для исследования каталитической активности полученных образцов в качестве сырья использовалась модельная смесь, состоящая из дибензотиофена 0,98 масс. %, нафталина 3 масс. %, н-гексадекан ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}$) 1 масс. % в качестве внутреннего стандарта, растворитель толуол.

Активность образцов катализатора оценивалась по ускорению реакций гидрирования нафталина и гидрообессеривания дибензотиофена. Следует отметить, что основной задачей катализатора LD-145 является гидрирование углеводородов, т.к. для обессеривания применяется другой катализатор HR-406. Количественным критерием активности катализатора для данной реакции служит константа скорости, измеренная в сопоставимых условиях.

Активность катализаторов, которая оценивалась по степени превращения дибензотиофена в реакции гидрообессеривания, рассчитывалась по уравнению:

$$k_{\text{ГДС}}^{\text{ДБТ}} = -\frac{F_{\text{ДБТ}}}{m} \ln(1 - x_{\text{ДБТ}}), \quad (4.1)$$

где $F_{\text{ДБТ}}$ – расход дибензотиофена, моль/ч;

m – масса катализатора, г;

$x_{\text{ДБТ}}$ – конверсия дибензотиофена, %.

Аналогично проводилась оценка гидрирующей способности образцов катализатора по отношению к нафталину.

Данные результатов каталитических испытаний представлены в таблице 4.11.

Таблица 4.11. Результаты каталитических испытаний

Образец	ОСПС (ч ⁻¹)	Мольный расход (моль/ч)		Конверсия, %		$k_{HDS} \times 10^4$ (molg ⁻¹ h ⁻¹)	$k_{HYD} \times 10^4$ (molg ⁻¹ h ⁻¹)
		ДБТ	Нафт.	ДБТ	Нафт.		
1	30	0.0004	0.0022	30	12	4.9	9.7
	50	0.0007	0.0037	16	7		
2	30	0.0004	0.0018	57	16	10.6	10,2
	50	0.0006	0.0030	42	9		
3	30	0.0004	0.0018	44	21	6.8	13.4
	50	0.0006	0.0030	28	12		
4	30	0.0004	0.0018	57	18	11.1	10.7
5	30	0.0006	0.0030	76	32	17.1	23.5

В случае принятия активности свежего катализатора за 100 %, то активность остальных образцов можно представить следующим образом. Согласно данным, представленным в таблице 4.11, активность по гидрированию нафталина для дезактивированного катализатора составила 41,3 %, регенерированного образца чистым СК-СО₂ – 43,4 %, регенерированного образца СК-СО₂+этанол 2% масс. – 45,5 %, регенерированного образца СК-СО₂+гексан 2% масс. – 57 %. Наибольшая гидрирующая способность нафталина достигнута для образца, регенерированного СК-СО₂, модифицированного гексаном (образец №3).

Таким образом установлено, что регенерация методом СКФЭ позволяет повысить каталитическую активность катализатора LD-145, который подлежал утилизации после прохождения шести циклов регенерации промышленным способом. Следовательно, замена на ранней стадии газо- и паровоздушных способов регенерации катализатора, используемых на практике, на СКФЭ метод

даст возможность значительно увеличить срок службы катализатора. Выявлено, что восстановлению подлежат как гидрирующие, так гидробессеривающие свойства катализатора.

4.4 Результаты исследования растворимости антрацена динамическим методом

В процессе гидрирования фракции C_6-C_8 на поверхности катализатора LD-145 протекают побочные реакции с образованием кокса, что приводит к блокировке активных центров. Происхождение кокса – тяжелые ненасыщенные углеводороды: полиароматика, остаток тяжелых олефинов и диолефинов. Соединения, образовавшие кокс на поверхности катализатора по химическому составу, распределению на поверхности могут различаться в зависимости от условий процесса и качества продукта. Невозможно определить состав кокса до начала процесса, состав определяется в каждом отдельном случае эмпирическим способом [111÷113]. Учитывая все выше сказанное в данной работе была исследована растворимость антрацена ($C_{14}H_{10}$, представляющий собой бесцветные кристаллы, имеющий высокую температуру плавления $T_{пл}=491$ К, тяжело поддающийся к окислению) (рисунок 4.19), условно принимаемого в качестве образца коксовых отложений, в СК- CO_2 при температурах 423, 435, 448 К в интервале давлений от 9 до 22 МПа. Исследование проводилось на установке, описанной в главе 3 п. 1.

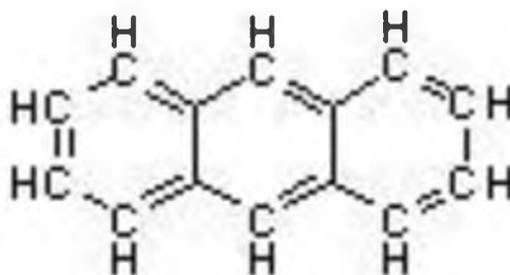


Рисунок 4.19 – Структурная формула антрацена

Результаты экспериментального измерения растворимости антрацена представлены в таблице 4.12.

Таблица 4.12. Растворимость антрацена в СК-СО₂

<i>P</i> , МПа	<i>T</i> = 423 К	<i>T</i> = 448 К	<i>P</i> , МПа	<i>T</i> = 435 К
	<i>y</i> , мол.доли	<i>y</i> , мол.доли		<i>y</i> , мол.доли
10	0,0000804	0,0001757	9,6	0,0001401
13	0,0001511	0,0003181	10,2	0,000154
18	0,0002837	0,000438	13,5	0,0002314
22	0,0005429	0,0007862	16	0,000311
			20	0,000495

Кроме того, проведено описание растворимости антрацена с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона и трех подгоночных параметров [114, 115] (таблица 4.13).

Таблица 4.13. Описание растворимости антрацена с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона

<i>T</i> =423К		<i>T</i> =435К		<i>T</i> =448К	
<i>p</i> , МПа	<i>y</i> , мол.доли	<i>p</i> , МПа	<i>y</i> , мол.доли	<i>p</i> , МПа	<i>y</i> , мол.доли
10,13	0,000084	10,13	0,000144	10,13	0,000168
11,48	0,000103	11,48	0,000164	11,48	0,000199
12,83	0,000129	12,83	0,000189	12,83	0,000237
14,19	0,000161	14,19	0,000218	14,19	0,000282
15,54	0,000200	15,54	0,000251	15,54	0,000337
16,89	0,000247	16,89	0,000290	16,89	0,000402
18,24	0,000305	18,24	0,000333	18,24	0,000479
19,59	0,000373	19,59	0,000381	19,59	0,000568
20,94	0,000452	20,94	0,000435	20,94	0,000670
22,29	0,000543	22,29	0,000495	22,29	0,000786

Задача по описанию растворимости веществ в СК-СО₂ решалась с помощью программы для ЭВМ. Путем интегрирования уравнения:

$$\frac{\partial \ln y_k}{\partial p} = \frac{V_m^k}{RT} - \frac{1}{p} - \frac{\partial \ln \phi_k}{\partial p}, \quad (4.2)$$

где y_k – количество растворяемого вещества k в растворителе, моль.доли;

V_m^k – объем вещества, моль;

P – давление системы;

ϕ_k – коэффициент летучести, в интервале от p_0 до p получено:

$$\ln y_k = \ln y_0 + \frac{V_m^k}{RT} (p - p_0) - \ln \frac{p}{p_0} - \ln \frac{\phi_k}{\phi_k^0}, \quad (4.3)$$

где $y_k = y_k(p_0)$, $\phi_k^0 = \phi_k(p_0)$.

Отсутствие учета параметра p_0 приводит к росту неопределенности, поэтому коэффициент летучести $\ln \phi_k$ k -той компоненты при T , $V = \text{const}$ определялся с учетом данного параметра по уравнению:

$$\ln \phi_k = \int_{V_M}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial n z}{\partial n_k} \right)_{T,V} - 1 \right] \frac{dV_M}{V_M} - \ln z, \quad (4.4)$$

где $n = \sum_k n_k$ – сумма количества веществ в смеси, моль;

n_k – количество вещества k -той компоненты, моль;

$V_M = V/n$ – мольный объем смеси,

z – коэффициент сжимаемости, который выводится из уравнения состояния Пенга–Робинсона:

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2 + 2bV_M - b^2} \Rightarrow z = \frac{PV_M}{RT}, \quad (4.5)$$

где a , b – параметры уравнения:

$$a = \sum_{i,j} \sigma_{i,j} a_{i,j} \left(\frac{b}{b_{i,j}} \right)^{\beta_{i,j}} y_i y_j, \quad b = \sum_{i,j} \gamma_{i,j} b_{i,j} \sqrt{y_i y_j}, \quad (4.6)$$

где $a_{i,j} = a_{j,i}$, $b_{i,j} = b_j$, коэффициенты, зависящие от $T_{кр}$ и $P_{кр}$ компонентов смеси;

$\sigma_{i,j} = \sigma_{j,i}$, $\sigma_{i,i} = 1$, $\gamma_{i,j} = \gamma_{j,i}$, $\gamma_{i,i} = 1$, $\beta_{i,j} = \beta_{j,i}$, $\beta_{i,i} = 1$ – параметры бинарного взаимодействия;

$y_i = n_i/n$ – мольная доля i -той компоненты в смеси.

Подбор значений параметров бинарного взаимодействия σ , β , γ выполнен с учетом наименьшей неопределенности результатов расчета к данным эксперимента.

На рисунке 4.20 приведены зависимости растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода от давления для исследованных изотерм. Растворимость антрацена в чистом СК- CO_2 , проявляет поведение, не свойственное для большинства низколетучих веществ и соединений (рисунок 4.20): а именно, рост растворимости с увеличением температуры, который обычно наблюдается при значениях давлений выше второй кроссоверной точки ($\sim 18\text{-}23$ МПа для СК- CO_2), здесь реализован, начиная с 9-10 МПа.

Неопределенность полученных результатов описания в зависимости от экспериментальных данных в исследованном интервале давлений на изотермах 423, 435, 448К не превышает 6,48 %.

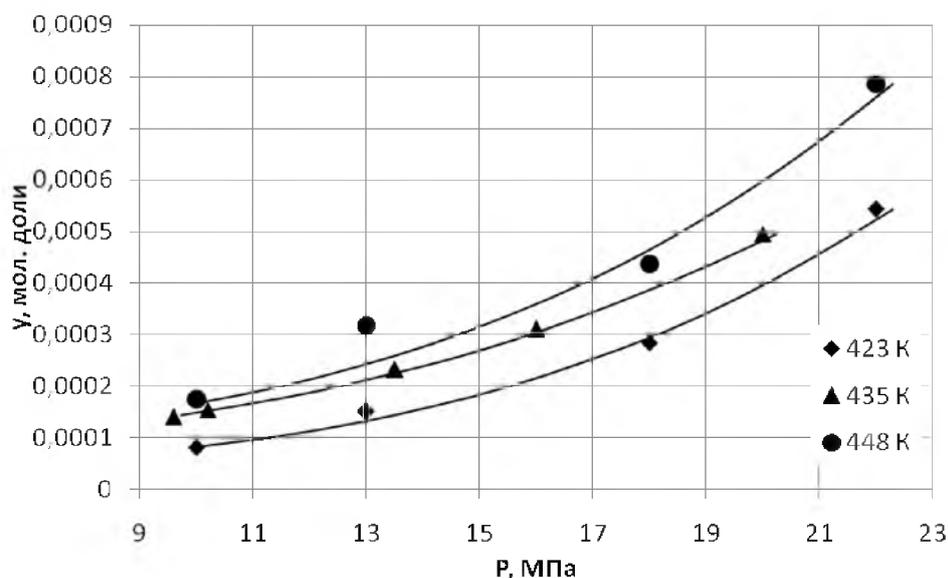


Рисунок 4.20 – Растворимость антрацена в СК CO_2 по результатам экспериментальных исследований (точки) и описания растворимости согласно уравнению состояния Пенга-Робинсона (линии)

Как было отмечено, при регенерации катализатора LD-145 модифицированным СК- CO_2 (глава 4.3) наибольшую растворяющую способность проявляют гексан и этанол при концентрации в 2%. Поэтому важно было исследовать влияние данных соразтворителей на растворимость антрацена.

Данные исследования растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода, модифицированным этанолом и гексаном, при температуре 435К в интервале давлений от 10 до 20 МПа, представлены на рисунке 4.21 и в таблице 4.14. Применение этанола и гексана к основному экстрагенту СК-СО₂ оказали положительный эффект на растворимость антрацена. Так при максимальном давлении исследования (20 МПа), использование в качестве соразтворителя этанола и гексана повысила растворимость антрацена на 56 % и 76 %, соответственно.

Таблица 4.14. Растворимость антрацена в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода при $T=435\text{K}$.

СК-СО ₂		СК-СО ₂ +этанол		СК-СО ₂ +гексан	
p , МПа	y , мол.доли	p , МПа	y , мол.доли	p , МПа	y , мол.доли
10,2	0,000154	10,0	0,000296	10,1	0,000322
13,5	0,000231	13,0	0,000396	12,8	0,000440
16,0	0,000311	16,3	0,000522	16,0	0,000594
20,0	0,000495	20,0	0,000772	20,0	0,000871

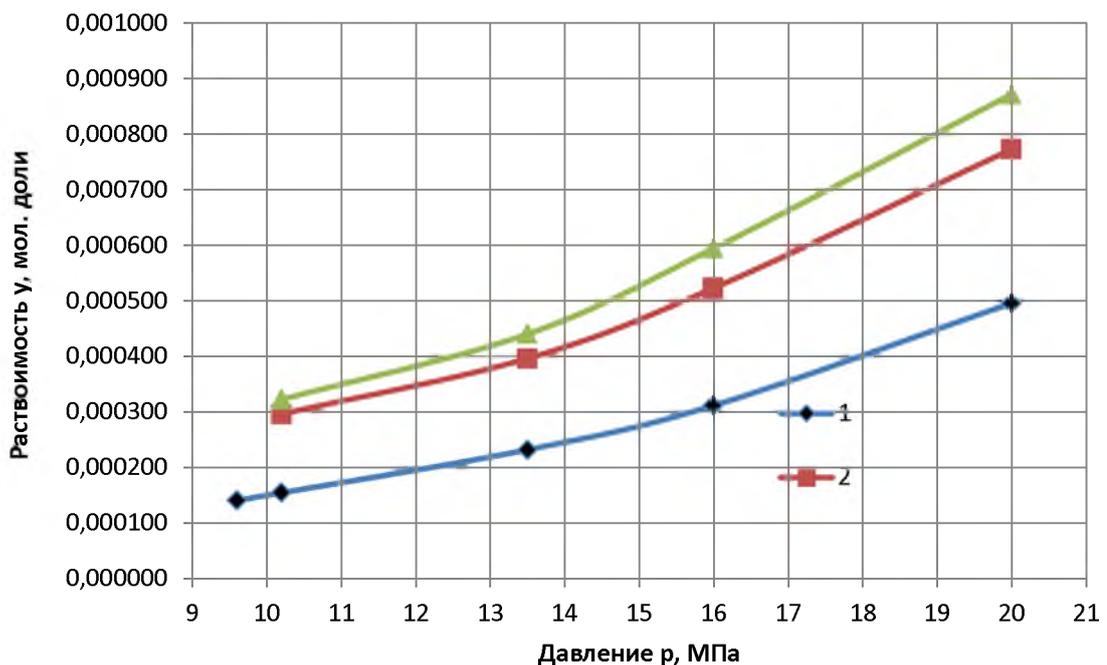


Рисунок 4.21 – Растворимость антрацена в чистом (1) и модифицированном этанолом (2), гексаном (3) сверхкритическом диоксиде углерода при $T=435\text{K}$.

Результаты описания растворимости антрацена представлены в таблице 4.15 [116]. Для описания растворимости антрацена в модифицированном СК-СО₂ использовано так же уравнение состояния Пенга – Робинсона, но только с одним подгоночным параметром β_{ij} . Неопределенность результатов описания от экспериментальных данных на изотерме 435 К не превышает 4,2 %.

Таблица 4.15. Экспериментальные данные и описание растворимости антрацена в СК-СО₂, модифицированным гексаном и этанолом при $T=435\text{K}$

СК-СО ₂ +этанол			СК-СО ₂ +гексан		
p , МПа	$y \cdot 10^6$, мол.доли		p , МПа	$y \cdot 10^6$, мол.доли	
	эксперимент	описание		эксперимент	описание
10	296	292,71	10,1	322	320,54
13	396	393,58	12,8	440	436,37
16,3	522	544,30	16	594	611,06
20	772	751,35	20	871	855,09

Кроме того, проведено описание значений растворимости антрацена в чистом СК-СО₂, полученных экспериментально в данной работе и в работах других авторов [117,87], с использованием уравнения Пенга-Робинсона и трех подгоночных параметров (параметр $\gamma = 0 \div 0,05$). Значения параметров бинарного взаимодействия и их температурная зависимость представлены на рисунках 4.22 и 4.23.

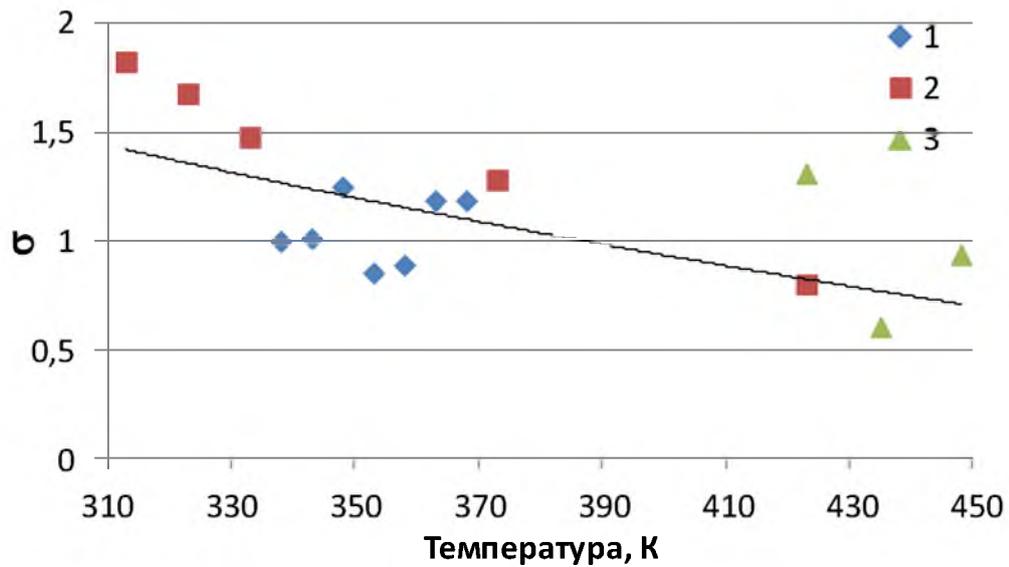


Рисунок 4.22 – Температурная зависимость параметра бинарного взаимодействия σ по результатам описания данных: 1 – [117], 2 – [87], 3 – настоящей работы

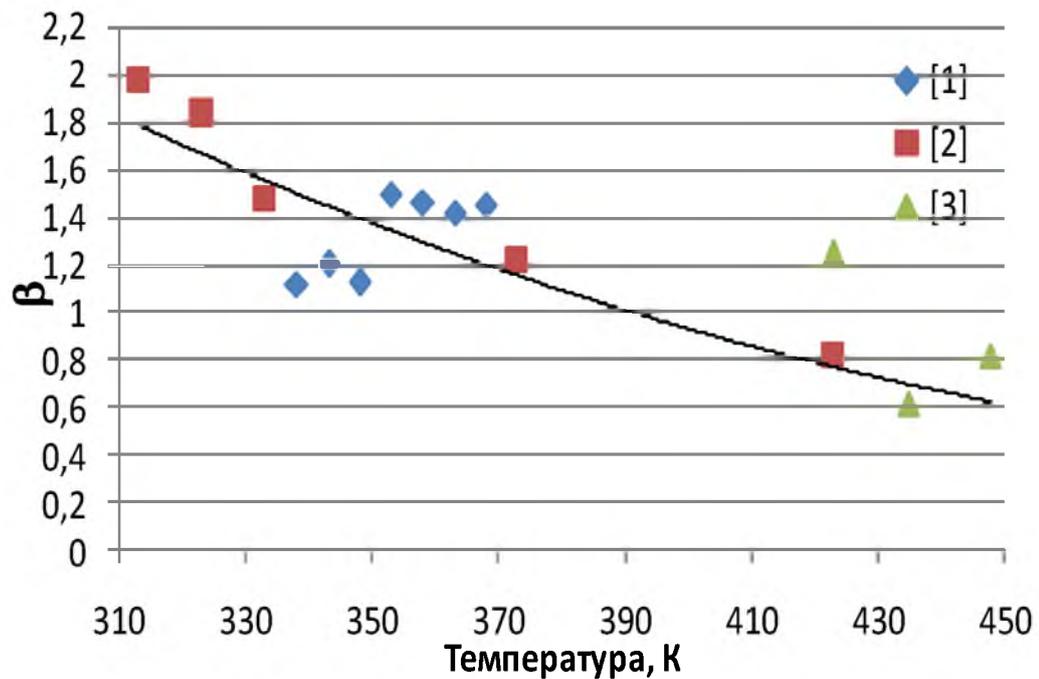


Рис. 4.23 – Температурная зависимость параметра бинарного взаимодействия β по результатам описания данных: 1 – [117], 2 – [87], 3 – настоящей работы

Полученные зависимости параметров бинарного взаимодействия от температуры позволяют интерполировать значения растворимости на базе существующих экспериментальных данных.

Определение неопределенности результатов измерения растворимости антрацена проводилось по методике, описанной в главе 3 п. 12, результаты отражены в сводной таблице 4.16.

Величина доверительного интервала результатов измерения растворимости антрацена в чистом СК-СО₂ определялась в соответствии с рекомендациями по выражению неопределённости результатов измерений [85], область применения которых включает проведение фундаментальных и прикладных исследований и разработок в науке и технике. Значение уровня доверия для результатов измерения растворимости антрацена, рассчитанное через расширенную неопределенность, находится в интервале от $\pm 1,75\%$ до $\pm 8,23\%$.

Таблица 4.16 – Результаты расчета неопределенности результатов измерения растворимости антрацена

№ п/п	Т \pm 0,0623, К	Р \pm 0,1189, МПа	Δm_{CO_2} , г	Δm_X , г	Растворимость Δu , мол.доли	Расширенная неопределенность	
						мол.доли	%
1	423	10,0	83,0	0,027	0,00008041	0,00000662	8,23
2		13,0	85,0	0,052	0,00015120	0,00000650	4,30
3		18,0	81,0	0,093	0,00028373	0,00000869	3,06
4		22,0	81,0	0,178	0,00054291	0,00001496	2,76
5	435	9,6	65,3	0,037	0,00014004	0,00001008	7,20
6		10,2	66,0	0,041	0,00015353	0,00001006	6,55
7		13,5	70,5	0,066	0,00023136	0,00000944	4,08
8		16,0	77,1	0,097	0,00031090	0,00000928	2,99
9		20,0	96,9	0,194	0,00049465	0,00000867	1,75
10	448	10,0	83,0	0,059	0,00017568	0,00000994	5,66
11		15,0	87,0	0,112	0,00031812	0,00000999	3,14
12		18,0	84,0	0,149	0,00043828	0,00001218	2,78
13		22,0	82,0	0,261	0,00078617	0,00003056	3,89

Выводы

1. Установлено, что дезактивирующие катализаторы КУ-2ФПП и LD-145 соединения предпочтительно представлены алкилбензолами, моноароматическими углеводородами, алканами и полиалкилбензолами.
2. Выявлено, что модификация СК-СО₂ гексаном и этанолом при $T=435\text{K}$ и $P=10\text{-}20$ МПа позволяет увеличить растворимость антрацена на величины до 76% и 56%, соответственно.
3. Проведено описание растворимости антрацена в чистом СК-СО₂ с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона и трех подгоночных параметров, и в модифицированном СК-СО₂ с одним подгоночным параметром.
4. Установлено, что фазовое равновесие бинарной системы «фенол-пропан/бутан» относится к фазовому равновесию первого типа.
5. Исследован процесс регенерации катализатора КУ-2ФПП методом СКФЭ сверхкритическим чистым СО₂, модифицированным СК-СО₂ и сверхкритическим пропан/бутаном. Активность образцов катализатора КУ-2ФПП, оценена по степени превращения трет-бутилового спирта в реакции дегидратации
6. Установлена физико-химическая природа предпочтительных соразтворителей для процесса СК-СО₂ экстракционной регенерации катализатора LD-145 (гексан, этанол). Проведена оценка активности исследованных образцов катализатора LD-145 по конверсии реакции гидрирования нафталина на модельном веществе.
7. Получена зависимость параметров бинарного взаимодействия от температуры, позволяющая интерполировать значения растворимости на базе существующих экспериментальных данных.
8. Оценена неопределенность измерений растворимости антрацена, которая находится в интервале от $\pm 1,75\%$ до $\pm 8,23\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные тенденции развития промышленности свидетельствуют о прогнозируемом росте энергопотребления в условиях ограниченности запасов органического топлива. Широкий спектр применяемых в промышленности каталитических систем и осуществление с их участием процессов приводит к необходимости вовлечения в практику использования суб- и сверхкритических флюидов как экстрагентов и растворителей в процессах регенерации катализаторов. Это создаёт актуальное направление формирования малоотходных и энергосберегающих технологических процессов. В соответствии с целью данного диссертационного исследования автором были решены следующие основные задачи:

- усовершенствовано устройство для осуществления экстракционных процессов и исследования растворимости веществ в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода с целью повышения точности поддержания давления и расхода СКФ растворителя, что привело к снижению неопределенности в значениях характеристик, исследованных в рамках задач изучения растворимости и кинетики СКФ экстракционной регенерации;

- выявлено, что в исследованном диапазоне изменения температур (423-448 К) и давлений (9–22 МПа) растворимость антрацена в чистом СК-СО₂, проявляет поведение, не свойственное для большинства низколетучих веществ и соединений: а именно, рост растворимости с увеличением температуры, традиционно наблюдаемый при значениях давлений выше второй кроссоверной точки (~18-23 МПа для СК-СО₂), реализован, начиная с 9-10 МПа;

- подтверждено, что описание растворимости антрацена в чистом СК-СО₂ с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона и трех подгоночных параметров вносит меньшую неопределенность в результаты анализа, нежели то, что имеет место в случае использования лишь одного подгоночного параметра;

- получена зависимость параметров бинарного взаимодействия от температуры, позволяющая интерполировать значения растворимости на базе существующих экспериментальных данных;

- установлено, что дезактивирующие катализаторы КУ-2ФПП и LD-145 соединения предпочтительно представлены алкилбензолами, моноароматическими углеводородами, алканами и полиалкилбензолами;

- установлено, что в процессе регенерации катализатора КУ-2ФПП с использованием СК-СО₂ протекают побочные реакции с образованием диалкилфталата, делающие процесс экстракционной регенерации неэффективным. Изменение химической природы экстрагента в пользу пропан/бутановой смеси позволило восстановить активность катализатора КУ-2ФПП до приемлемых в промышленности значений;

- определены оптимальные параметры «температура-давление», влияющие на изменение массы катализатора LD-145 в процессе СКФЭ регенерации: температура 473 К, давление 20 МПа. В ряду исследованных модификаторов наиболее эффективным соразтворителем оказался гексан с концентрацией 2% масс.;

- активность исследованных образцов катализатора LD-145 по конверсии реакции гидрирования нафталина на модельном веществе свидетельствует о ее повышении в рамках регенерационных процедур методом СКФЭ. Одним из наиболее вероятных путей доведения этого показателя до уровня требований в промышленности может явиться использование в качестве экстрагента, опять-таки, пропан/бутановой смеси в СКФ состоянии;

- оценена неопределенность результатов измерений растворимости антрацена в чистом СК-СО₂, при уровне доверия приблизительно 95 % в предположении нормального распределения вероятностей измеряемой величины, который расположен в интервале от $\pm 1,75\%$ до $\pm 8,23\%$ для различных параметров температуры и давления.

Таким образом, полученные экспериментальные данные по термодинамическим свойствам и результаты проведенных анализов

подтверждают возможность применения метода сверхкритической флюидной экстракции в решении задачи регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы исследования диссертационной работы:

1. Исследование термодинамических свойств бинарных систем «дезактивирующее соединение-растворитель» на предмет установления типов фазового равновесия. Как следствие, уточнение пределов применения такого важного понятия, как растворимость веществ в СКФ растворителях и выявление предпочтительного фазового состояния растворителя в экстракционном процессе (жидкость или СКФ).

2. Исследование теплофизических свойств термодинамических систем, участвующих в СКФЭ процессах регенерации в целях расширения существующей базы данных.

3. Математическое моделирование СКФЭ процесса и оптимизация условий осуществления экстракционной регенерации.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- БТК – фракция: бензол-толуол-ксилольная фракция
- БК – бутил каучук
- ДМСО – диметилсульфоксид
- ДТГ – дифференциальная термогравиметрия
- ДТА – дифференциально-термический анализ
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
- МВИ – методика выполнения измерений
- ПКСА – полуколичественный спектральный анализ
- ПАО – публичное акционерное общество
- СК – сверхкритический
- СК-СО₂ – сверхкритический диоксид углерода
- СКФ – сверхкритический флюид
- СКФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция
- СВД – сепаратор высокого давления
- ТГ – термогравиметрия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Закгейм А. Ю. Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов. М. : Логос, 2010. 304 с.
2. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988. 303 с.
3. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен. Л.: «Химия», 1980. 152 с.
4. Хазипов М. Р. Регенерация ионно-обменного катализатора КУ-2ФПП процесса гидратации изобутилена с использованием сверхкритического диоксида углерода / М. Р.Хазипов, А. Т. Галимова, А. А. Сагдеев // Международный научный журнал «ИННОВАЦИОННАЯ НАУКА», 2016. №10 (ч.2). С. 126-128.
5. Кузьмин В. З., Каюмов И. А., Сафарова И. И., Сафин Д. Х., Шепелин В. А. Развитие технологии получения высококонцентрированного изобутилена. Катализ в промышленности, 2013. №2, С. 22-27.
6. Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М.: «Химия», 1971. С. 185.
7. Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки / Под ред. Дж. Дж. Мак-Кета. М. : ГНТИНГТЛ, 1962. С. 140.
8. Сагдеев К. А.Регенерация катализаторов LD-145 и HR-406методом сверхкритической флюидной экстракции / К. А. Сагдеев, Р. Ф. Галлямов, А. А. Сагдеев, Ф. М. Гумеров // Вестник Казанского технологического университета. Казань, 2012, №1. С. 47-49.
9. Масагутов, Р. М. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии / Р. М. Масагутов, Б.Ф. Морозов, Б.И. Кутепов . М. : Химия, 1987. 144 с.
10. Буянов Р. А. Закоксование катализаторов. Новосибирск. : «Наука», 1983. 205 с.
11. Черный И. Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. М.: МГУ, 1968. Т. 3. С. 263-333.
12. Богдан, В.И. Использование сверхкритических условий проведения гетерогенно-каталитических реакций в решении проблем дезактивации

катализаторов / В.И. Богдан, В.Б. Казанский // Катализ в промышленности. 2005. № 3. С. 43.

13. Шириязданов Р.Р. Регенерация цеолитсодержащего катализатора алкилирования изобутана бутан-бутеновой фракцией сверхкритическим диоксидом углерода / Р.Р. Шириязданов // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2011. Т. 6. № 1. С. 19-24.

14. Гайдамака, С.Н. Обработка закоксованного катализатора Pt-Re/ γ -Al₂O₃ высококонцентрированным озоном, растворенным в сверхкритическом диоксиде углерода / С.Н. Гайдамака, В.В. Тимофеев, Ю.В. Гурьев, Д.А. Леменовский, Г.П. Брусова, О.О. Паренаго, В.Н. Баграташвили, В.В. Лунин // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2010. Т. 5, №3. С. 76-91.

15. Катализаторы: Регенерация с использованием сверхкритического флюидного CO₂ – экстракционного процесса / Ф. М. Гумеров, А. А. Сагдеев [и др.]. Казань. : Изд-во «Бриг», 2015. 264 с.

16. Растворимость углеводородов в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода, как термодинамическая основа сверхкритической экстракционной регенерации катализатора оксид алюминия активный: дис. ... канд. техн. наук : 01.04.14 / А. Т. Галимова ; науч. рук. Ф. М. Гумеров ; КГЭУ - Казань : КГЭУ, 2013. 132 с.

17. Термодинамические основы процесса регенерации палладиевого катализатора с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса : дис. ... канд. техн. наук : 01.04.14 / К. А. Сагдеев ; науч. рук. Ф. М. Гумеров ; КГЭУ. - Казань : КГЭУ, 2015. 122 с.

18. Zhang, X. Regeneration of deactivated Pd/C catalys by supercritical CO₂ extraction / X. Zhang, B. Zong, X. Meng, X. Mu, E. Min // Perochem. Tech. 2006. № 35, V2. P. 161 – 164.

19. Шириязданов Р. Р. Регенерация цеолитсодержащего катализатора алкилирования изобутана бутан-бутеновой фракцией сверхкритическим диоксидом углерода / Р. Р. Шириязданов // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2011. Т. 6, № 1. С. 19-24.

20. Гайдамака, С. Н. Обработка закоксованного катализатора Pt-Re/ γ -Al₂O₃ высококонцентрированным озоном, растворенным в сверхкритическом диоксиде углерода / С. Н. Гайдамака и [и др.] // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2010. Т. 5, №3. С. 76-91.

21. Гумеров Ф. М. Растворимость веществ в сверхкритических флюидных средах / Ф. М. Гумеров, А. А. Сагдеев, Д. Г. Амирханов. Германия. : LAPLAMBERT Academic Publishing, 2016. С. 7.

22. Сверхкритическое состояние вещества: флюиды и сверхкритические флюидные технологии [Электронный ресурс] . Режим доступа: <http://www.Thar.ru>.

23. Вильсон, К. Дж. Ренормализационная группа и критические явления. / К. Дж. Вильсон // Успехи физических наук. 1983. Том 14, №9. С. 193 – 220.

24. Гумеров, Ф.М. Сверхкритические флюидные среды и СКФ-технологии / Ф. М. Гумеров, Р. С. Яруллин // The chemical journal. 2008. №10. С. 26 -30.

25. Новиков, И.И. Избранные труды / И.И. Новиков. М. : «Физмаглит», 2007. 317 с.

26. Фишер, М. Природа критического состояния / М. Фишер : пер. с англ. М. : Химия, 1968. 250 с.

27. Стенли, Г. Фазовые переходы и критические явления / Г Стенли. М. : Мир, 1973. 320 с.

28. Амирханов, Д.Г. Термодинамические основы сверхкритических флюидных технологий / Д.Г. Амирханов, Ф.М. Гумеров. Казань. : Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. 360 с.

29. Сычев, В.В. // Теплофизика высоких температур. 1964. №6. С. 52 – 56

30. Фишер, М. Природа критического состояния / М. Фишер : пер. с англ. М. : Химия, 1968. 250 с.

31. Леменовский Д. А., Бограташвили В. Н. Сверхкритичкие среды. Новые химические реакции и технологии. Соросовский образовательный журнал, 1999. №10. С.36-41.

32. Цеханская Ю. В., Иомтев М. В. Мушкина Е. В. // ЖФХ. 1964. Т. 38: С. 1173.

33. Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах / М. А. Анисимов. М : Наука, 1987. 272 с.
34. Bartle K. D., Clifford A. A., Jafar S. A., Shilstone G. F. // J.Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V.20, № 4. P.713.
35. Кричевский И. Р. // ЖФХ. 1967. Т. 41. С. 1332.
36. Кричевский И. Р., Хусаинова Ш. Р., Макаревич Л. А. // Доклады АН СССР. 1972. Т. 206. С. 888.
37. Розен А. М. ЖЭТФ. 1969. Т. 29. С. 494.
38. Van Wasen., Schneider G. M. // J.Phys. Ghem. 1980. V. 84. P. 229.
39. Bruno, T. J. Supercritical fluid technology. Reviews in Modern Theory and applications / T. J/ Bruno, J, F/ El. 1991. 593 p.
40. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х ч. Ч. 2. М. «Мир». 1989. 360 С.
41. Гумеров Ф. М., Сабирзянов А. Н., Габитов Ф. Р., Тарзиманов А. А., Усманов Р. А. Экспериментальная установка для исследования растворимости органических жидкостей в сжатых газах. Деп. ВИНТИ. № 405-В96 от 6.02.96.
42. Tarzimanov A. A., Shagiahmetov R. A., Sabirzianov A. N., Gabitov F. R., Goumerov F. M. Solubility of supercritical and subcritical carbon dioxide in the water. Proceedinds of 13th International Conference on the Properties of Water and Steam. Toronto. Canada. Sept. 12 16. P. 1999.
43. Kestin I., Sengers J.V. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. P.305.
44. Patent DE. 3424614 C 2. 1984.
45. Williams D.F. // Chem. Eng. Sci. 1981. V. 36. № 11. P. 1769.
46. Гумеров Ф. М., Сабирзянов А. Н., Гуменова Г. И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань. : «ФЭН», 2007. С. 101.
47. Галимова, А. Т. Исследование растворимости веществ, дезактивирующих катализатор оксид алюминия активный в сверхкритическом диоксиде углерода / А. Т. Галимова, А. А. Сагдеев, Ф. М. Гумеров. // Известия

высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2013. №6, Т. 56. С. 65-68.

48. Галлямов, Р. Ф. Использование сверхкритического флюидного CO_2 –экстракционного процесса при регенерации катализатора «никель на кизельгуре» / А. А. Сагдеев, Р. Ф. Галлямов, Ф. М. Гумеров, Ф. Р. Габитов // Вестник Казанского технического университета им. А.Н. Туполева. 2010. №2. С. 27-32.

49. 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. DudweilerLandstr. 99, 66123 Saarbrucken, Germany. 2011. С. 153.

50. Сагдеев, К.А. Каталитическая активность алюмопалладиевого катализатора, регенерированного с использованием сверхкритического CO_2 –экстракционного процесса / К. А. Сагдеев, И. Ф. Назмиева, А. А. Сагдеев, Ф. М. Гумеров // Вестник Казан. Технолог. ун-та. 2014. №8(17). С. 58-63.

51. Установка для исследования экстракционных процессов с использованием растворителей в сверхкритическом состоянии / М. Р. Хазипов, К. А. Сагдеев, А.А. Сагдеев и др. : пат. №133012 RUРос. Федерация. №2013117145 ; заявл. 15.04.13 ; опубл. 10.10.13, Бюл. №28.

52. Redlich O. On the Three-Parameter Representation of the Equation of State. :Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. 1975. Т. 14. С. 257-260.

53. Soave G. Fluid Phase Equilib. 1993. V. 84.P. 339-342.

54. Peng D. Y. / D. Y. Peng, D. B. Robinson // Ind. Eng. Chem. Fundam, 1976. V. 15. P. 59-64.

55. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М. : «Мир», 1989. С. 304.

56. Mc. HughM. A., KrukonisV. J. Supercritical Fluids Extraction: Principlesand Practice. : Butterworth-Heinemann, 1994. P. 507.

57. Prausnitz, J. M. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria / J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. de Azevedo. : Prentice-Hall, 1986. P. 886.

58. Brennecke, J. F., Eckert C. A. Phase equilibria for supercritical fluid process design // *AICHEJ*. 1989. V.35. P. 1409-1427.
59. Johnston K. P. Modeling supercritical mixtures: how predictive is it? / K. P. Johnston, D.G. Peck, S. Kim // *Ind. Eng. Chem. Res*, 1989. V. 28. P. 1115-1125.
60. Ekart, M. P. *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications.* / M. P. Ekart, [and others] // Boca Raton. FL.: CRC Press, 1991. P. 593.
61. Haselow, J. S., Han S. J., Greenkorn R. A., Chao K. C. / *ACS Symp. Series*. № 300. 1986. P. 156-178.
62. Yamamoto, H., Kanegae F., Mishima K., Iwai Y., Arai Y. // *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.* 1987. V.47. № 2, P. 95.
63. Lee, Y. Y., Kim H., Lee H., Hong V.-H. // *Korean J. Chem. Eng.* 1989. V. 6. № 2, P. 131-137.
64. Harvey A. H. On the suitability of the virial equation for modeling the solubility of solids in supercritical fluids // *Fluid Phase Equilibria*. 1997/ Vol/ 130. P. 87-100.
65. Lee M. J., Lin M. P. Correlation of K_{a12} for SVE system containing a supercritical fluid // *J. Chem. Eng. Jpn.* 1992. Vol. 25. № 3, P. 263-269.
66. Teja, A.S., Smith V.S., Sun T. Solid-fluid equilibria in natural gas systems // *Fluid Phase Equilib.* 1998. V. 150-151. P. 393-402.
67. Ashour, I., Aly G. Effect of computation techniques for equation of state binary interaction on the prediction of binary VLE data // *J. Comp. Chem. Eng.* 1996. V. 20. № 1, P. 79-91.
68. Walsh, J. M., Ikonomou G. D., Donohue M. D. Supercritical phase behavior: the entrainer effect // *Fluid Phase Equilib.* 1987. V. 33. P. 295-314.
69. Eckert, C. A., Knutson B. L. Molecular character in supercritical fluids // *Fluid Phase Equilib.* 1993. V. 83. P. 95-100.
70. Zhang, J., Lee L. L., Brennecke J. F. Fluorescence spectroscopy and integral equation studies of preferential solvation in supercritical fluid mixtures // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 9268-9277.
71. Pfohl, O., Giese T., Dohrn R., Brunner G. Comparison of 12 equations of state with respect to gas-extraction processes: reproduction of pure-component

properties when enforcing the correct critical temperature and pressure // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. P. 2957-2965.

72. Pfohl, O., G. Brunner // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. P. 2966-2976.

73. *Phys. Chem. Ref. Data.* 1991. V.20. №4. P.713.

74. Ashor, I. Representation of solid-supercritical fluid phase equilibria using cubic equations of state / I. Ashor, R. Almehaideb, S. E. Fateen, G. Aly // *Fluid Phase Equilib.* 2000. V.38. P. 41.

75. Mukhopadhyay M., Rao G.V.R. Thermodynamic modeling for supercritical fluid process design // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. Vol. 32. № 5, P. 922-930.

76. Panagiotopoulos, A. Z. *Equations of State: Theories and Applications* / A.Z. Panagiotopoulos, R.C. Reid, K.C. Chao, R.L. Robinson // Washington, D.C. : American Chemical Society, 1986. P. 597.

77. Устройство для осуществления экстракционных процессов с использованием сверхкритических флюидов / М.Р. Хазипов, А.А. Сагдеев и др. : пат.№163707 Рос. Федерация. №2015143972 ; заявл. 13.10.15 ; опубл. 14.07.16.

78. Совершенствование технологии пропановой и пропан-бутановой деасфальтизации нефтяных остатков /Хайрудинов И. Р. [и др.]// *Химия и технология топлив и масел.* 2009. № 3. С.14.

79. Хазипов М. Р. Некоторые равновесные свойства термодинамических систем, участвующих в процессах утилизации нефтяных шламов и деревянных железнодорожных шпал с использованием рабочих сред в сверхкритическом флюидном состоянии / М. Р. Хазипов [и др.] // *Бутлеровские сообщения.* Казань. 2018. №10, Т.56. С.127-135.

80. Никульшин П. А. Гетерогенный катализ: основы, физико-химические методы изучения, диффузия и кинетика : учеб. пособие / П. А. Никульшин, Н. Н. Томина, А. А. Пимерзин. Самара. 2009. 284с.

81. Афонский А. А., Дьяконов В. П. Цифровые анализаторы спектра, сигналов и логики / Под ред. проф. В. П. Дьяконова. М.: СОЛОН-Пресс, 2009. С. 248.

82. Крешков А. П. *Основы аналитической химии.* М. : «Химия». 1970. С.

83. Расчеты и задачи по коллоидной химии: учеб. пособие для хим.-технолог, спец. вузов /В. И. Баранова, Е. Е. Бибики, Н. М. Кожевникова, В. А. Малое; Под ред. В. И. Барановой. М. : Высш. шк. 1989. 288 с.

84. Sarkany A., Revay Zs. Some features of acetylene and 1,3-butadiene hydrogenation on Ag/SiO₂ and Ag/TiO₂ catalysts // Appl. Catal. A: General. 2003. Vol. 243, № 2. P. 347–355.

85. Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Использование и издательское оформление. М.:Стандартинформ, 2012. 100 с.

86. Atomic weights of the elements 2005 (IUPAC Technical Report). Pure and Applied. Chemistry. 2006 Vol. 78, No. 11. P. 2051-2066.

87. X. Lou, H.-G. Janssen, C.A. Cramers. J. Chromatogr. 1997. A, 785, 1-2, P. 57-64.

88. D. J. Miller, S. B. Hawthorne, Anal. Chem., 1995. 67, 2, P 273-279.

89. Хазипов М. Р. Сверхкритическая флюидная экстракционная регенерация ионообменного катализатора КУ-2ФПП / М. Р. Хазипов, К. А. Сагдеев, А. А. Сагдеев, Ф. М. Гумеров, В. Ф. Хайрутдинов, Р. С. Яруллин // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18, №1. С. 41-50.

90. Амирханов Д.Г., Гумеров Ф.М., Сагдеев А.А., Галимова А.Т. Растворимость веществ в сверхкритических флюидных средах. Казань. : «Отечество», 2014. 264 с.

91. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань. : «ФЭН», 2007. 336 с.

92. Bilalov T. R., Gumerov F. M., Gabitov F. R., Kharlampidi Kh. E., Fedorov G. I., Sagdeev A. A., Yarullin R. S., Yakushev I. A. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2009. Vol. 3, № 7. P. 1093–1105.

93. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М. : МГУ имени М. В. Ломоносова, 2012. 54 с.

94. Теддер Дж., Нехватал Е., Джубб А. Промышленная органическая химия / под ред. О. В. Корсунского. М. : «Мир», 1997. С. 185.
95. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Перевод с англ. М.: «Мир», 1974. 1133 с.
96. Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика . 2007. № 2. С. 5.
97. Brunner G. // J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 96. P. 11.
98. Mendes M. F., Ferreira, C. Z., Pessoa, F. L. // 2nd Mercosur Congress on Chemical Eng., 4nd Mercosur Congress on Process Systems Engineering. CostaVerde, 2005.
99. Хайрудинов И.Р., Сайфуллин Н.Р., Нигматуллин Р.Г., Султанов Ф.М., Ганцев В.А., Сажина Т.И., Кутьин Ю.А. Совершенствование технологии пропановой и пропан-бутановой деасфальтизации нефтяных остатков // Химия и технология топлив и масел. 2009. № 3. С.14.
100. Амирханов, Д.Г. Термодинамические основы сверхкритических флюидных технологий / Д.Г. Амирханов, Ф.М. Гумеров. Казань. : Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. 360 с.
101. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии / С. Уэйлес. М. : Мир, 1989. в 2-х томах.
102. Ashour, I. Representation of solid-supercritical fluid phase equilibria using cubic equation of state / I. Ashour, R. Almehaideb, S.-E. Fateen, G. Aly // Fluid Phase Equilibria . 2000. № 167.P. 41 – 61.
103. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.
104. Хьюз Р. Дезактивация катализаторов: Пер. с англ. / Хьюз Р. М. : Химия, 1989. 280 с.
105. Галлямов Р.Ф., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. и др. Исследование процесса регенерации катализатора «Никель на кизельгуре» с использованием модифицированного сверхкритического диоксида углерода // Вестник Казанского технологического университета. г. Казань, 2010. №5. с. 103 – 111.

106. Сагдеев К.А., Галлямов Р.Ф., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. // Известия высших учебных заведения. Серия «Химия и химическая технология» г. Иваново, Т 57, № 8. 2014.с. 64-67.

107. Галимова, А.Т. Исследование растворимости веществ, дезактивирующих катализатор оксид алюминия активный в сверхкритическом диоксиде углерода / А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров. // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2013. №6 (Т. 56). С. 65-68.

108. Галимова, А.Т. Исследование процесса регенерации катализатора оксид алюминия активный в среде сверхкритического диоксида углерода / А. Т. Галимова, А.А. Сагдеев, В.З. Кузьмин, Ф.М. Гумеров // Вестник Казан. технолог. ун-та. 2013. №1 (Т. 16). С. 44 – 47.

109. Галимова, А.Т. Регенерация катализатора оксид алюминия активный в среде сверхкритического диоксида углерода / А.Т. Галимова, А.Н. Гавариев, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров // Материалы VII научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». Зеленоградск. 2013. С. 142 – 146.

110. Хазипов, М.Р. Сверхкритическая флюидная CO₂-экстракционная регенерация катализатора LD-145 / М.Р. Хазипов, А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, К.А. Сагдеев, Р.С. Гатин // Вестник Казан. технолог. ун-та. 2018. №7 (Т.21). С. 66-69.

111. Галимова (Тухватова) А.Т. Растворимость ацетофенона и метилфенилкарбинола в сверхкритическом CO₂ // А.Т. Галимова (Тухватова), А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров // VI всероссийская научно-техническая студенческая конференция «Интенсификация тепло- и массообменных процессов в химической технологии». Казань. 2010. С. 121 -123.

112. Галимова (Тухватова) А.Т. Растворимость стирола в сверхкритическом диоксиде углерода / А.Т. Галимова (Тухватова), Н.Н. Саримов, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров // V Международная научно-практическая

конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». Суздаль. 2009. С. 205.

113. Масагутов, Р.М. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии / Р.М. Масагутов, Б.Ф. Морозов, Б.И. Кутепов . М. : Химия, 1987. 144 с.

114. Галимова А. Т., Сагдеев А. А., Гумеров Ф.М. Сверхкритическая флюидная экстракционная регенерация катализатора оксид алюминия активный. Бриг, Казань, 2016. 168 с.

115. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ РФ 2016613119 (2016).

116. Хазипов М. Р. Исследование растворимости антрацена в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода / М. Р. Хазипов [и др.] // Бутлеровские сообщения. Казань. 2018. №10, Т. 56. С. 141-148.

117. Zerda, T.W.; Wiegand, B.; Jonas, J. J. Chem. Eng. Data (1986), 31 (3), P. 274 – 277.

ПРИЛОЖЕНИЕ А (СПРАВОЧНОЕ).

Справки об использовании результатов диссертационной работы

АЧЫК АКЦИОНЕРЛЫК ЖЭМГЫЯТЕ
«ТАИФ-НК»
Түбән Кама шәһәре
Татарстан республикасы



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ТАИФ-НК»
г. Нижнекамск
Республика Татарстан

423570, Республика Татарстан, г. Нижнекамск - 11, а/я 20, тел. (8555) 38-16-16, факс (8555) 38-17-17
Email «delo@taifnk.ru», ОКПО 48671436, ОГРН 1031619009322, ИНН 1651025328

№ 14034/0215 / 10 / 20 18 г.

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы Хазипова М.Р.
«Термодинамические характеристики систем процесса сверхкритической флюидной регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов»

Процессы регенерации катализаторов, применяемые в промышленных масштабах, требуют оптимизации в целях снижения энергозатрат и вредной нагрузки на окружающую среду. В диссертационной работе Хазипова М.Р. рассматриваются сверхкритические флюидные технологии, основанные на использовании рабочих сред в суб- и сверхкритическом флюидном состоянии, которые являются одним из перспективных инновационных научно-технологических направлений.

Результаты исследования регенерации никель-молибденового катализатора LD-145, применяемого в процессе селективного гидрирования диеновых углеводородов, свидетельствует об эффективности использования сверхкритического флюидного экстракционного процесса. При этом регенерация проводится при существенно более низких температурах, в отличие от традиционно применяемых методов регенерации, что благотворно сказывается как на общей работоспособности катализаторов, так и на энергозатратах, связанных с их регенерацией, что ведет к снижению себестоимости готовой продукции.

Данные, представленные в работе Хазипова М.Р., является предметом обсуждения для внедрения в ОАО «ТАИФ-НК».

Главный инженер

И.Н.Богомазов

АО «ТАНЕКО»

423570, Татарстан Республикасы,
Тубан Кама шаһәре, а/я 97 РУПС
тел: (8555) 49-02-02, 49-02-10
факс: (8555) 49-02-00
e-mail: referent@taneco.ru
web: www.taneco.ru



АО «ТАНЕКО»

423570, Республика Татарстан,
г. Нижнекамск, а/я 97 РУПС
тел: (8555) 49-02-02, 49-02-10
факс: (8555) 49-02-00
e-mail: referent@taneco.ru
web: www.taneco.ru

13.10.2018 № 114
№ _____ от _____

СПРАВКА

**об использовании результатов диссертационной работы Хазипова М.Р.
«Термодинамические характеристики систем процесса сверхкритической
флюидной регенерации новообменного и никель-молибденового
катализаторов»**

Результаты исследования регенерации никель-молибденового катализатора LD-145 с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса свидетельствуют об эффективности данного процесса.

Приведенные в диссертационной работе Хазипова М.Р. новые экспериментальные значения растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода, в том числе полученные с помощью численных методов математического моделирования, могут быть востребованы при разработке сверхкритической флюидной экстракционной регенерации катализаторов гидрогенизационных процессов нефтехимии и нефтепереработки.

Полученные результаты позволяют рассматривать процесс регенерации катализаторов методом сверхкритической флюидной экстракции, как перспективный. Данные включены в реестр АО «ТАНЕКО» для рассмотрения на предмет практического применения.

Заместитель генерального директора
по технической поддержке и качеству, к.т.н.

И.И. Салахов

ОАО «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ»
 ТАТАРСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
 420061, г. Казань, ул. Н. Ершова, д. 29, ш/я 113
 тел/факс: (843) 272-41-74, 272-53-07

ОАО «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ»
 РЕСПУБЛИКА ТАТАРСТАН
 р/с 40702810800030000274, к/с 30101810000000000805
 БИК 049205805, «Ак Барс» Банк г. Казани
 ИНН 1653010285, ОКПО 36641789, ОКОНХ 96190

21.11.01 Исх. № 700

СПРАВКА

**об использовании результатов диссертационной работы Хазипова М.Р.
 «Термодинамические характеристики систем процесса
 сверхкритической флюидной регенерации ионообменного и никель-
 молибденового катализаторов»**

Экспериментальные данные по растворимости веществ, дезактивирующих катализатор, в сверхкритическом диоксиде углерода являются важной составляющей базы данных, необходимой на этапе моделирования процесса сверхкритической флюидной экстракционной регенерации в целях решения прикладной задачи аппаратного оформления и масштабирования технологии. Результаты растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода, при различных давлениях и температурах, в справочной и периодической литературе крайне ограничены, а автором получены данные в диапазоне температур, ранее не исследованных.

Также решение задачи по описанию растворимости веществ в СК- CO_2 , с определением параметров бинарного взаимодействия, позволит интерполировать значения растворимости на базе существующих экспериментальных данных.

Результаты осуществления сверхкритического флюидного экстракционного процесса регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов заложены в базу данных, используемых для промышленных и научных разработок в ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг».

Генеральный директор



Р.С. Яруллин