

На правах рукописи



Хазипов Марат Рифович

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

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Казань – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» на кафедре «Теоретические основы теплотехники».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Гумеров Фарид Мухамедович

Официальные оппоненты: **Щелчков Алексей Валентинович**, доктор технических наук, доцент, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт расходометрии», ведущий научный сотрудник научно-исследовательского отдела метрологического обеспечения средств и систем измерений расхода и количества жидкости.

Расулов Сулейман Марасилович, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией термодинамики жидкостей и критических явлений федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физики им. Х.И. Амирханова» Дагестанского научного центра РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Поволжский государственный технологический университет» (г. Йошкар-Ола).

Защита состоится « 13 » июня 2019 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета Д 212.082.02 при ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» по адресу: 420066, Казань, ул. Красносельская, д. 51, зал заседаний Ученого совета (Д-225).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения, просим направлять по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, КГЭУ, Ученному секретарю диссертационного совета Д 212.082.02.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет».

Автореферат диссертации разослан «22» апреля 2019г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 212.082.02
доктор технических наук, доцент



Э. Р. Зверева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Недостатки применяемых в настоящем газовойоздушного и паровойоздушного способов регенерации гетерогенных катализаторов, прежде всего, в части высоких температурных режимов, приводят с одной стороны к высоким энергозатратам, с другой – к изменениям состава и структуры катализаторов и ограниченному числу возможных циклов регенерации. Остатки продуктов выжигания дезактивирующих катализатор соединений негативно влияют на селективность процесса в рамках использования регенерированного катализатора. Поиск новых способов восстановления катализаторов вызван повышением технико-экономических и экологических требований, а также требований к качеству продуктов нефтехимии.

В качестве одного из перспективных альтернативных направлений в решении указанных проблем является использование экстракционного процесса с экстрагентом в сверхкритическом флюидном (СКФ) состоянии. Диоксид углерода, обладающий целым комплексом преимуществ и достоинств (дешевизна, доступность, инертность, нетоксичность, безопасность использования и др.), является предпочтительным кандидатом на эту роль. Учитывая тот факт, что эффективность экстракционного процесса существенным образом определяется растворимостью дезактивирующих катализатор соединений в выбранном растворителе/экстрагенте, можно сделать вывод о важности и актуальности исследования термодинамических свойств бинарной системы «растворяемое-растворитель».

Работа выполнена в рамках грантов Российского научного фонда (РНФ) (контракт № 14-19-007 49) и РФФИ (№18-29-06041).

Степень научной разработанности проблемы. 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. Шнайндера, 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. Билалова.

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.

Цель работы – 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 C_6-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».

Научная новизна работы состоит в следующем:

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

2. Данные по растворимости антрацена в чистом СК- CO_2 при давлениях от 9 до 22 МПа на изотермах 423, 435, 448 К получены экспериментальным путем в значительной степени 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 с включением этанола (2% масс.) и гексана (2% масс.) на изотерме 435 К при давлениях от 9 до 20 МПа получены впервые.

5. Температурная зависимость параметров бинарного взаимодействия в рамках алгоритма описания растворимости антрацена в СК- CO_2 с применением 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 413 К 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. Результаты 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 «Татнефтехиминвестхолдинг» 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 оценкой параметров, характеризующих неопределенность результатов измерений.

Методы исследования: наблюдение, нормативный, позитивный, системный подход, анализ и синтез, индукция и дедукция, аналогия, сравнение, математическое моделирование.

Личный вклад автора заключается в усовершенствовании лабораторной установки, проведении исследований эмпирическим методом, анализе и обобщении полученных результатов исследования, создании математической модели.

Автор защищает:

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

2. Экспериментальные данные по растворимости антрацена в чистом и модифицированном СК-СО₂, а также результаты их описания с использованием 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 обсуждены и доложены на конференциях: VIII Научно-практ. конф. с межд. уч. «Сверхкритические флюиды (СКФ): Фундаментальные основы, технологии, инновации», Зеленоградск, Калининградская область 2015 г.; II Scientific-Technological Symp. (STS-II) «Catalytic hydroprocessing in oil refining», Belgrade, Serbia, 2016 г.; IX Научно-практ. конф. с межд. уч. «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», Краснодарский край, г. Сочи, 2017 г.; II Российский конгресс по катализу, г. Новосибирск, 2017 г.; XV Российская конф. по ТФСВ (РКТС-15), г. Москва, 2018 г. и др.

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).

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты исследования, заключение и список использованных литературных источников. Объем работы – 136 страниц, включает 56 иллюстраций и 21 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования.

В первой главе описаны процесс гетерогенного катализа и его виды, а также применяемые катализаторы на основе ионообменных смол и катализаторы со сложным составом. Подробно рассмотрены процессы извлечения изобутилена и гидрирования фракции C_6-C_8 , где используются ионообменный и никель-молибденовый катализаторы. Выявлены причины дезактивации гетерогенных катализаторов, изучены промышленные методы их регенерации. В качестве альтернативы высокотемпературным промышленным способам регенерации катализаторов предложен метод сверхкритической флюидной экстракции, удовлетворяющий принципам ресурсо – и энергосбережения.

Во второй главе описана природа сверхкритического флюидного состояния. Отмечен факт того, что вещества, находящиеся в СКФ состоянии, не только хорошо растворяют, но и легко проникают внутрь высокопористых твердых матриц, имеют высокий коэффициент диффузии. Отмечается, что СК- CO_2 наиболее распространен в качестве СКФ растворителя вследствие таких преимуществ, как удобные параметры критической точки, экологичность, безопасность, относительная дешевизна и доступность. Перечислены наиболее распространенные направления использования СКФ технологий. Представлены информация о растворимости веществ в СКФ средах и элементы теории растворимости веществ в СКФ растворителях.

В третьей главе приведены физико-химические характеристики ионообменного (КУ-2ФПП) и никель-молибденового (LD-145) катализаторов.

Описаны экспериментальные установки, использованные для экспериментального измерения растворимости веществ в СК- CO_2 и реализации СК- CO_2 экстракционного процесса регенерации (рис. 1), для осуществления экстракционного процесса с пропан/бутановым экстрагентом (рис. 2) и исследования фазового равновесия бинарных систем (рис. 3).

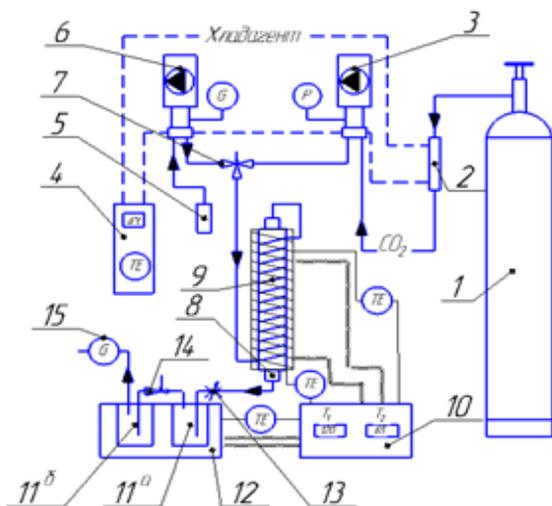


Рис. 1: Устройство для осуществления экстракционных процессов с использованием сверхкритических флюидов: 1 - баллон; 2-сосуд предварительного охлаждения газа; 3- насос высокого давления марки «Waters P50A»; 4- рециркуляционный чиллер; 5- сосуд для соразтворителя; 6- насос высокого давления марки «LIQUPUMP 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.

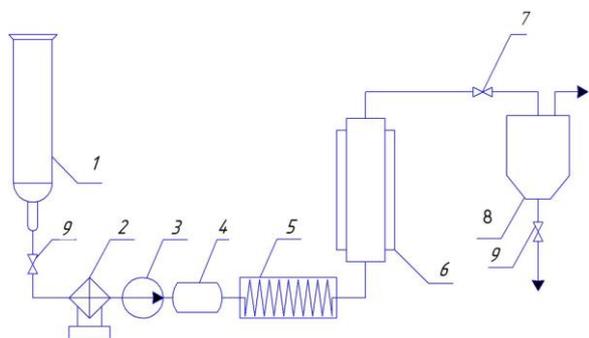


Рис. 2: Принципиальная схема экспериментальной установки для реализации экстракционного процесса с использованием СК-пропан/бутана :1 – баллон с газом; 2 – холодильник; 3 – насос; 4 – ресивер; 5– подогреватель; 6-экстрактор; 7 – клапан регулятор; 8 – сепаратор; 9 – вентиль.

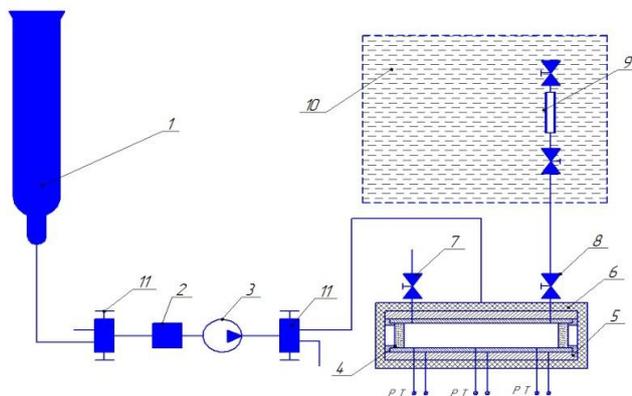


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем оптическим методом : 1 – баллон; 2 – фильтр-осушитель; 3 – насос; 4 – оптическая ячейка высокого давления; 5 – медная рубашка; 6 – термоизоляция; 7 – вентиль для отбора верхней (газовой) фазы; 8 – вентиль для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

Описаны методики проведения количественного и качественного анализа веществ, полуколичественного спектрального анализа, оценки содержания углерода в порах катализатора и определения его текстурных характеристик. Представлены схемы и описание установок для исследования каталитической активности исследуемых образцов ионообменного и никель-молибденового катализаторов.

В четвертой главе приведены результаты контрольных измерений растворимости антрацена в СК-СО₂ для оценки достоверности получаемых данных и работоспособности методики проведения эксперимента (рис.4). Графики имеют схожий характер и экспериментальные данные практически совпадают со значениями, опубликованными в литературе.

Кинетика регенерации опытных образцов ионообменного катализатора КУ-2ФПП представлена на рис. 5. На начальном этапе происходит набухание полимера, что сопровождается некоторым увеличением массы образцов. После достижения равновесного состояния происходит экстракция соответствующих веществ, сопровождаемая снижением массы катализатора.

Для проведения количественного и качественного анализа 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+Н₂О. Количество извлеченных веществ (% вес.): №1-0.14; №2-0.18; №3-0.05.

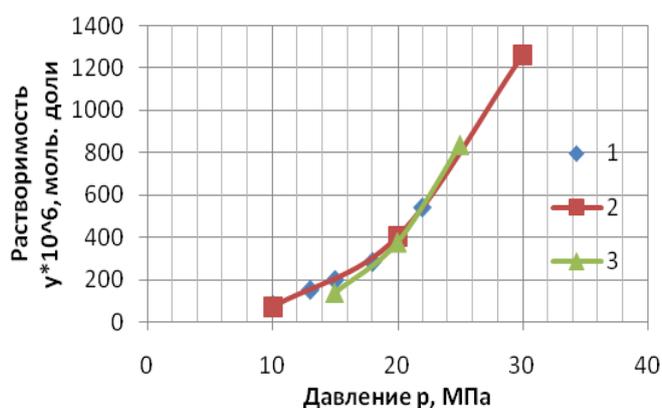


Рис. 4: Растворимость антрацена в СК-СО₂ при $T = 423$ К, где: 1 – результаты настоящего исследования, 2, 3 – данные авторов^{1,2}

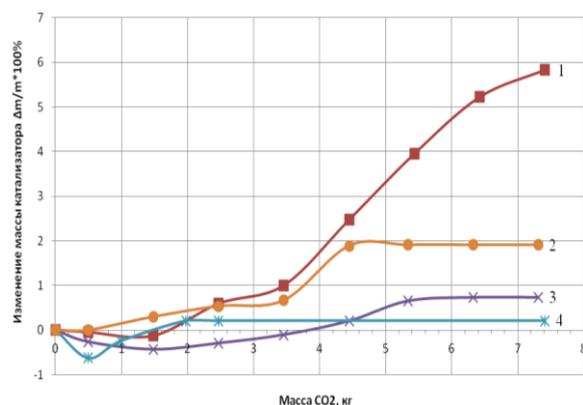


Рис. 5: Кинетика регенерации опытных образцов ионообменного катализатора КУ-2ФПП: 1 – $T = 393$ К, $P = 25$ МПа; 2 – $T = 393$ К, $P = 15$ МПа; 3 – $T = 383$ К, $P = 25$ МПа; 4 – $T = 383$ К, $P = 15$ МПа

Согласно хроматографического анализа в составе дезактивирующих катализатор КУ-2ФПП соединений присутствуют такие классы веществ, как моноароматические углеводороды, алканы, полиалкилбензолы (рис. 6а). Для образца № 2 (рис. 6б) наблюдается уменьшение количества алканов и увеличение ароматики (пики 750, 1601, см⁻¹), карбонильных соединений (1698 см⁻¹) и полиалкилбензола (877 см⁻¹). Из ИК спектра образца № 3 (рис. 6в) видно снижение количества алканов, исчезновение пиков, соответствующих моноароматическим углеводородам (700, 747, 776 см⁻¹) и полиалкилбензолам (811 см⁻¹), что подтверждает факт удаления веществ в среде СК-СО₂+Н₂О. ИК-спектр СК-СО₂ экстракта идентичен ИК-спектру диалкилфталата (рис. 7). Появление диалкилфталата в СК-СО₂ экстракте связано с протеканием последовательных химических реакций в среде СК-СО₂.

¹Lou, X.; Janssen, H.-G.; Cramers, C. A. J. Chromatogr. A (1997), 785 (1-2), 57-64.

²Miller, D. J.; Hawthorne, S. B. Anal. Chem. (1995), 67(2), 273-279.

Оценка активности образцов катализатора КУ-2ФПП показала, что активность отработанного катализатора составила 27%, а после регенерации с использованием СК-СО₂ и СК-СО₂ + Н₂О – 21 % и 17% соответственно (табл. 1).

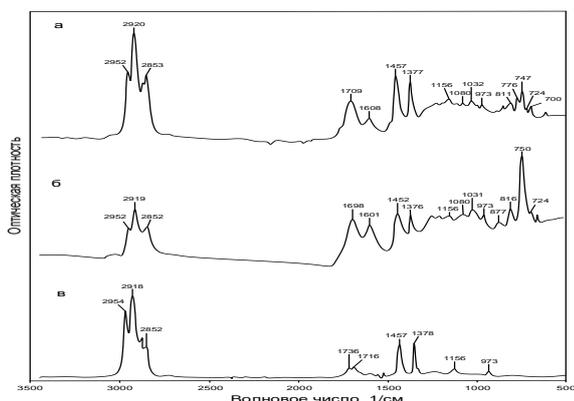


Рис. 6: ИК-спектры хлороформных экстрактов катализатора КУ-2ФПП: а– образец № 1, б– образец № 2, в– образец № 3

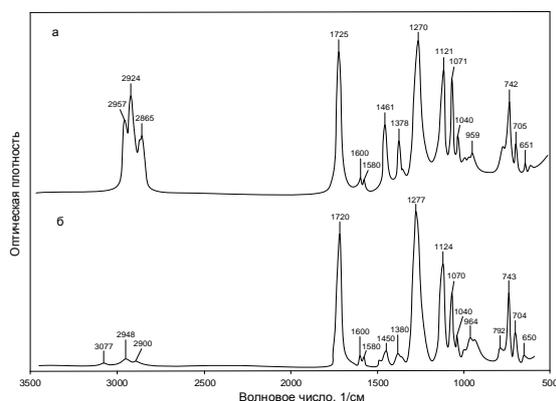


Рис. 7: ИК-спектры СК-СО₂ экстракта с процесса СКФЭ регенерации катализатора КУ-2ФПП (а) и диалкилфталата (б)

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.

Таблица 1. Активность различных образцов катализатора КУ-2ФПП

Образец, №	Условия регенерации			Активность, %
	T, К	P, МПа	Экстрагент	
Требуемая активность катализатора для промышленных условий				30-60
1	Деактивированный			27
Регенерированные:				
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

Каталитическая активность регенерированных с использованием пропан/бутана образцов № 4и № 5 (табл. 1) позволяет рассматривать их, как вполне пригодные к использованию в производственных условиях.

Учитывая, что в дезактивирующих катализатор КУ-2ФПП веществах присутствуют соединения, относящиеся к классу спиртов и фенолов, в термодинамической части обсуждаемого исследования проведено важное исследование фазового равновесия бинарной системы «фенол-пропан/бутан» на изотерме 413К (рис. 8). Измерения проведены с использованием статического метода и оптической ячейки высокого давления.

Хроматографический анализ показал (рис. 9), что в составе дезактивирующих

катализатор LD-145 соединений присутствуют такие классы веществ, как алканы, нафтены, алкилбензолы, которые способствуют образованию кокса.

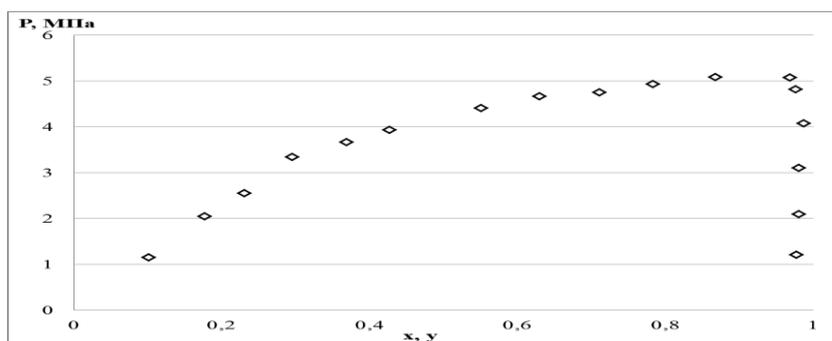


Рис. 8: Фазовое равновесие бинарной системы «фенол-пропан/бутан» при $T=413\text{ K}$

Регенерация катализатора LD-145 проведена в среде СК- CO_2 при температурах 343, 373, 433, 473 К и давлениях 10, 20 МПа. Кинетика регенерации опытных образцов никель-молибденового катализатора LD-145 при давлении 20 МПа представлена на рис. 10. Рост параметров «температура-давление» улучшает экстракцию дезактивирующих катализатор соединений в процессе регенерации. Наибольший эффект достигается при температуре 473 К и давлении 20 МПа.

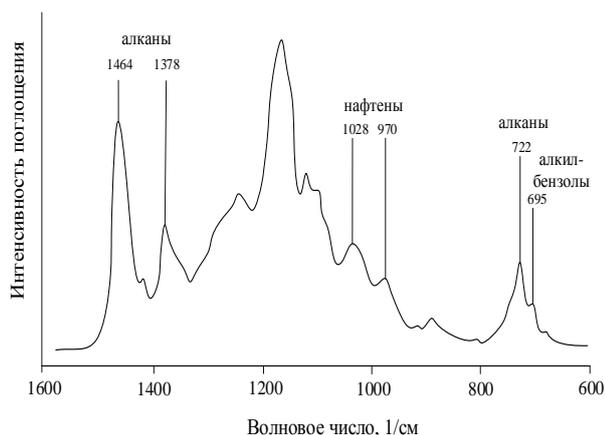


Рис.9: ИК спектр экстракта дезактивированного катализатора LD-145

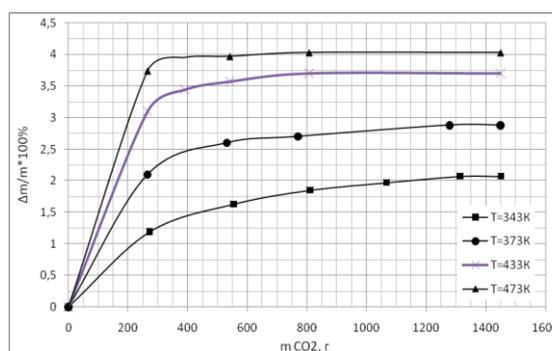


Рис. 10: Кинетика СКФЭ процесса регенерации катализатора LD-145 при $P=20\text{ МПа}$

С целью повышения эффективности СКФЭ процесса исследовано влияние модификаторов основного экстрагента (полярные: хлороформ, диметилсульфоксид, ацетон, этанол и неполярный гексан) при $T=433\text{ K}$ и $P=20\text{ МПа}$ (рис. 11). Наиболее эффективными модификаторами оказались гексан и этанол с оптимальной их концентрацией в 2% масс. На рис. 12 представлена кинетика регенерации образцов катализатора LD-145 с использованием чистого и модифицированного этанолом и гексаном СК- CO_2 при $T=473\text{ K}$ и $P=20\text{ МПа}$.

Для качественной оценки процесса регенерации катализатора исследованы пять образцов катализатора LD-145: №1 – дезактивированный с процесса парофазной очистки фракции $\text{C}_6\text{-C}_8$ от непредельных углеводородов; регенерированные при $T=473\text{ K}$, $P=20\text{ МПа}$ чистым СК- CO_2 №2, СК- CO_2 + гексан 2% №3, СК- CO_2 + этанол 2%) №4; №5 – свежий в оксидной форме.

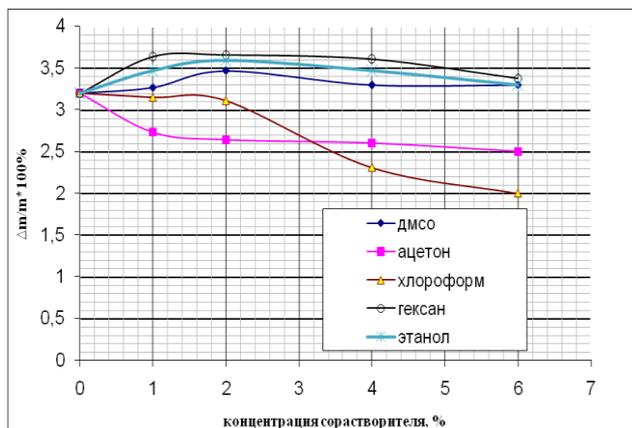


Рис. 11: Кривые изменения массы катализатора LD-145 в зависимости от вида и концентрации добавки к СК-СО₂ при температуре 433 К и давлении 20 МПа

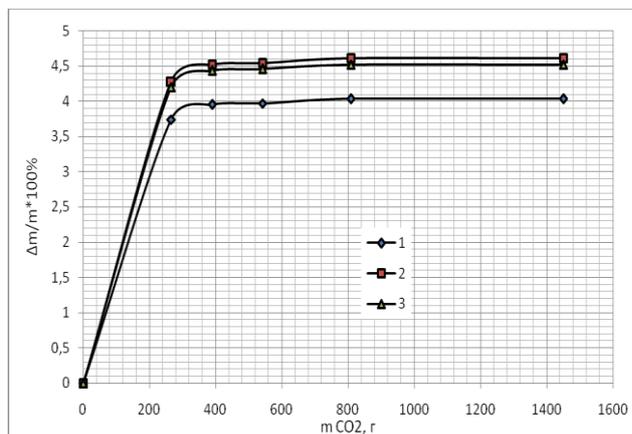


Рис. 12: Изменение массы катализатора LD-145 в процессе СКФЭ регенерации в зависимости от количества, участвовавшего в процессе СК-СО₂: 1 – чистого; 2 – модифицированного гексаном 2%; 3 – модифицированного этанолом 2%

Комплексный дифференциальный термический анализ (рис. 13, 14), включающий дифференциальную и динамическую термогравиметрию (ДТГ и ТГ), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проведен для первых четырех образцов катализатора соответственно (I – образец № 1, II – образец № 2, III – образец № 3, IV – образец № 4). Отмечается один эндотермический пик при температурах от 89 до 100 °С, связанный с удалением воды и легкокипящих углеводородов и два экзотермических пика. Первый пик при температурах от 470 до 480 °С свидетельствует об окислении олигомеров, второй при температурах от 919 до 923 °С – об окислении смол (кокса) обедненных водородом.

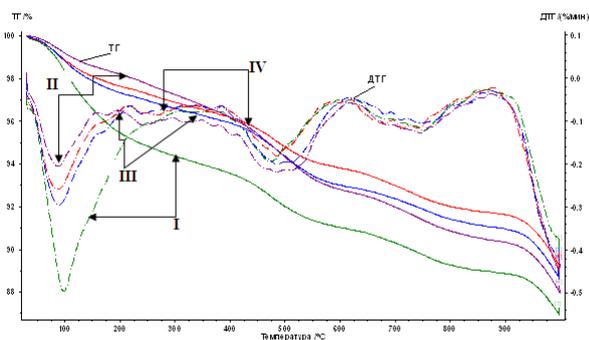


Рис. 13: Кривые ТГ-ДТГ анализа образцов катализатора LD-145: I – образец № 1; II – образец № 2; III – образец № 3; IV – образец № 4

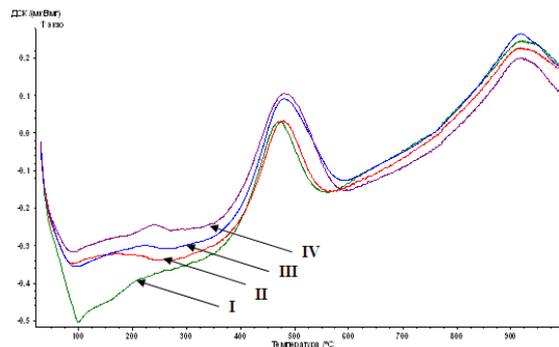


Рис. 14: Кривые ДСК образцов катализатора LD-145: I – образец № 1; II – образец № 2; III – образец № 3; IV – образец № 4

Интервалы температур превращения и потери массы указаны в табл. 2. Потери массы для исследованных образцов находятся в диапазоне 10.81-13.10% вес. Потери массы образцов № 2-4 в сравнении с образцом №1 от 12.04 до 10.81 % вес. указывают на удаление дезактивирующих веществ в процессе СКФЭ регенерации.

Таблица 2. Результаты термогравиметрического анализа

№ образца	Интервалы температур (температурные пики), °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

Текстурные характеристики и активность образцов катализатора LD-145 представлены в табл. 3. Активность оценена по ускорению реакций гидрирования нафталина.

Таблица 3. Текстурные характеристики и результаты каталитических испытаний образцов катализатора LD -145

Образец, №	1	2	3	4	5
$S_{\text{общ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	124	92	95	107	106
$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$	11	0	0	0	0
Конверсия, %	12	16	21	18	32
$\text{кНУД} \times 104, \text{ моль}/(\text{гр} \cdot \text{ч})$	9.7	10,2	13.4	10.7	23.5
Активность, %	41,3	43,4	57,1	45,5	100

У отработанного катализатора (образец №1) наблюдается увеличение удельной площади поверхности и появление микропор, что, по всей видимости, связано с появлением в катализаторе кокса. В регенерированных образцах (№2, №3, №4) удельная площадь восстанавливается практически до первоначального уровня оксидного образца №5. Наибольшая гидрирующая способность по отношению к нафталину достигнута для образца, регенерированного СК-СО₂, модифицированным гексаном (образец №3).

В термодинамической части исследования процесса регенерации катализатора LD -145 исследована растворимость антрацена в СК-СО₂, как в чистом, так и в модифицированном при температурах 423, 435, 448 К в диапазоне от 9 до 22 МПа (рис. 15-16). Антрацен является хорошей и общепринятой моделью коксовых отложений. Результаты измерений описаны с использованием уравнения Пенга-Робинсона. А именно, путем интегрирования уравнения:

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

где y_k – количество растворяемого вещества k в растворителе, моль. доли; V_m^k – объем вещества, м³ моль; p – давление системы; ϕ_k – коэффициент летучести,

в интервале от p_0 до p получено:

$$\ln y_k = \ln y_0 + \frac{V_m^k}{RT} (p - p_0) - \ln \frac{p}{p_0} - \ln \frac{\phi_k}{\phi_k^0}, \quad (2)$$

где $y_k = y_k(p_0)$, $\phi_k^0 = \phi_k(p_0)$. Отсутствие учета параметра p_0 увеличивает погрешность, поэтому $\ln \phi_k$ при постоянных T, V рассчитывался по уравнению:

$$\ln \phi_k = \int_{V_M}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial n z}{\partial n_k} \right)_{T,V} - 1 \right] \frac{dV_M}{V_M} - \ln z, \quad (3)$$

где $n = \sum_k n_k$ – количество веществ в смеси, моль; n_k – количество вещества отдельной компоненты, моль; $V_M = V/n$ – мольный объем смеси, м³ моль; z – коэффициент сжимаемости.

Данный коэффициент выводится из уравнения состояния Пенга–Робинсона:

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2 + 2bV_M - b^2} \Rightarrow z = \frac{PV_M}{RT}, \quad (4)$$

где a, b – параметры уравнения:

$$a = \sum_{i,j} \sigma_{i,j} a_{i,j} \left(\frac{b}{b_{i,j}} \right)^{\beta_{i,j}} y_i y_j, \quad b = \sum_{i,j} \gamma_{i,j} b_{i,j} \sqrt{y_i y_j}, \quad (5)$$

где $a_{i,j} = a_{j,i}$ и $b_{i,j} = b_j$, 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.

Учитывая наилучшее среднеквадратичное приближение результатов расчета к данным эксперимента осуществлялся подбор параметров бинарного взаимодействия σ, β, γ .

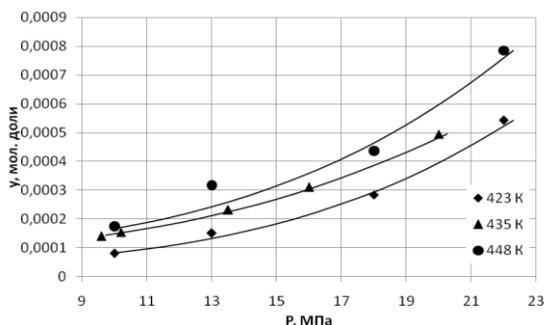


Рис. 15: Растворимость антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода по данным экспериментальных исследований (точки) и описания растворимости (линии)

Неопределенность результатов описания от экспериментальных данных в исследованном интервале давлений на изотермах 423, 435, 448 К (рис. 15) не превышает 6.48 %.

Экспериментальные данные и описание растворимости антрацена в СК-СО₂, модифицированном гексаном и этанолом, при $T=435$ К представлены на рис. 16. Наибольшая растворимость антрацена наблюдается при использовании гексана в качестве

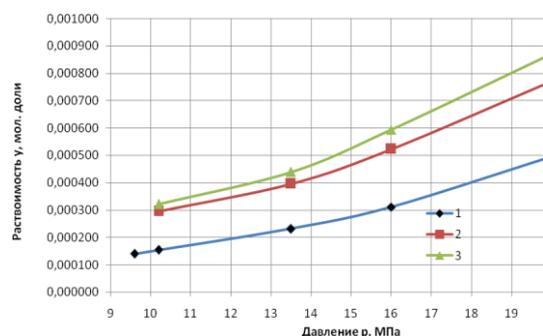


Рис. 16: Растворимость антрацена в чистом (1) и модифицированном этанолом (2), гексаном (3) СК-СО₂ при температуре 435 К.

соразвителя. Описание растворимости антрацена в модифицированном СК-СО₂ проведено с использованием одного подгоночного параметра $\beta_{i,j}$

Кроме того, проведено описание значений растворимости антрацена в чистом СК-СО₂, полученных и в работах иных авторов [3, 4]. В этом случае использовано три подгоночных параметра ($\gamma = 0 \div 0,05$).

Температурная зависимость параметров бинарного взаимодействия представлена на рисунке 17. Полученные зависимости для параметров бинарного взаимодействия позволяют интерполировать значения растворимости на базе существующих экспериментальных данных. Оценена неопределенность измерений растворимости антрацена, которая не превышает $\pm 8.23\%$.

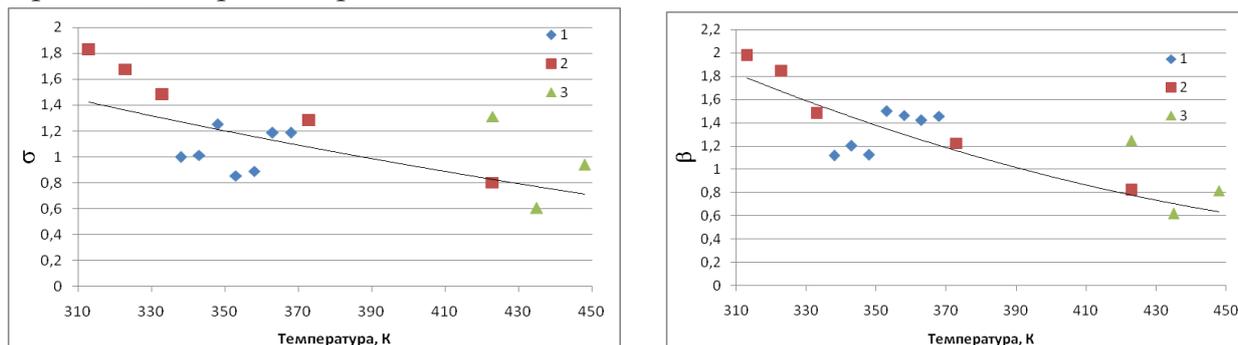


Рис. 17: Зависимость значений параметров бинарного взаимодействия σ и β системы «антрацен – СК-СО₂» от температуры: 1,2 - данные авторов^{3,4}, 3 – результаты настоящего исследования

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы:

1. Установлено, что повышение точности поддержания давления и расхода СКФ растворителя, достигнутые в процессе совершенствования экспериментальной установки (рис. 1) понизили неопределенность в значениях характеристик, исследованных в рамках задач изучения растворимости и кинетики СКФ экстракционной регенерации.

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

3. 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 давлениях, выше значения P кроссоверной точки ($\sim 18-23$ МПа для СК-СО₂), реализован, начиная с 9-10 МПа.

4. Установлено, что модификация СК-СО₂ неполярным гексаном и полярным этанолом при $T=435$ К и $P= 10-20$ МПа позволяет увеличить растворимость антрацена на величины до 76% и 56%, соответственно.

5. Подтверждено, что описание растворимости антрацена в чистом СК-СО₂ с

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

⁴ Lou, X.; Janssen, H.-G.; Cramers, C.A. J.Chromatogr. A (1997), 785 (1-2), 57-64

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.

6. Установлено, что фазовое равновесие бинарной системы «фенол-пропан/бутан» относится к фазовому равновесию первого типа.

7. 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.

8. Установлена физико-химическая природа предпочтительных соразтворителей для процесса СК-СО₂ экстракционной регенерации катализатора LD-145 (этанол, гексан).

9. Активность исследованных образцов катализатора LD-145 по конверсии реакции гидрирования нафталина на модельном веществе свидетельствуют 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.

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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России для опубликования основных научных результатов:

1. Хазипов М. Р. Растворимость веществ, дезактивирующих палладиевый катализатор гидрирования, в сверхкритическом диоксиде углерода / М. Р. Хазипов, К. А. Сагдеев, Р. М. Мунипов, А. Т. Галимова, А. А. Сагдеев // Вестник Казан. технолог. ун-та. 2014. № 20, Т. 17. С. 128-131.

2. Хазипов М. Р. Регенерация ионообменного катализатора с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса / М. Р. Хазипов, А. Т. Галимова, А. А. Сагдеев, К. А. Сагдеев, В. Ф. Хайрутдинов // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2018 №1-2, Т. 20. С.111-122.

3. Хазипов М. Р. Растворимость полиизопрена в сверхкритическом диоксиде углерода // М. Р. Хазипов, К. А. Сагдеев, А. А. Сагдеев, Ф. М. Гумеров // Известия вузов, серия химия и химическая технология. 2015. № 10, Т.58. С. 43-45.

4. Хазипов М. Р. Сверхкритическая флюидная экстракционная регенерация ионно-обменного катализатора КУ-2ФПП процесса гидратации изобутилена / М. Р. Хазипов, А. Т. Галимова, А. А. Сагдеев // Вестник Казан.технолог. ун-та. 2016. №18, Т.19. С. 30-33.

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

6. Хазипов М. Р. Сверхкритическая флюидная CO₂-экстракционная регенерация катализатора LD-145 / М. Р. Хазипов, А. А. Сагдеев [и др.] // Вестник Казан.технолог. ун-та. 2018. №7, Т.21. С. 66-69.

7. 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.

8. 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.

Научные статьи в изданиях, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science:

9. Хазипов М. Р. Регенерация алюмопалладиевого катализатора реакции гидрирования с использованием сверхкритического флюидного CO₂ экстракционного процесса / М. Р. Хазипов, К. А. Сагдеев, А. Т. Галимова, А. А. Сагдеев, Ф. М. Гумеров, Р. С. Яруллин // Катализ в промышленности. 2015. № 6, Т. 15. С.7-13.

10. Хазипов М. Р. Математическое моделирование кинетики сверхкритической флюидной экстракционной регенерации гетерогенного катализатора / М. Р. Хазипов, А. А. Сагдеев, Н. Н. Саримов, Ф. М. Гумеров // Теоретические основы химической технологии. 2018. №1, Т. 52. С. 45-52.

Получены патенты и свидетельства о государственной регистрации:

11. Установка для исследования экстракционных процессов с использованием растворителей в сверхкритическом состоянии: пат. №133012 RU Рос. Федерация. №2013117145; заявл. 15.04.13; опубл. 10.10.13, Бюл. №28.

12. Устройство для осуществления экстракционных процессов с использованием сверхкритических флюидов : пат.№163707RU Рос. Федерация. №2015143972; заявл. 13.10.15; опубл. 10.08.16, Бюл. №22.

13. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016662950 «Программный комплекс для численного моделирования кинетики СКФ экстракционной регенерации гетерогенного катализатора».

Заказ
Тираж 120 экз.

Издательство Казанского национального исследовательского технологического университета, 420015, Казань, К. Маркса, 68