

На правах рукописи



ГАЛИМОВА АЛЬБИНА ТАЛГАТОВНА

**РАСТВОРИМОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЧИСТОМ И
МОДИФИЦИРОВАННОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ
УГЛЕРОДА, КАК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОСНОВА
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ
КАТАЛИЗАТОРА ОКСИД АЛЮМИНИЯ АКТИВНЫЙ**

01.04.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2013

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

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Гумеров Фарид Мухамедович

Официальные оппоненты: **Григорьев Борис Афанасьевич**,
доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент РАН,
ООО «Газпром ВНИИГАЗ», научный руководитель
центра исследования нефтегазовых пластовых
систем

Тарасевич Станислав Эдуардович,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технический университет» им.
А.Н. Туполева – КАИ, профессор кафедры
«Теоретические основы теплотехники»

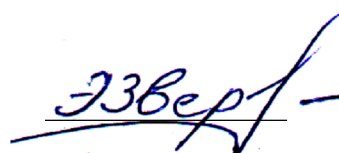
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Поволжский государственный технологический университет» (г. Йошкар-Ола).

Защита состоится 05 декабря 2013 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.082.02 при ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет» по адресу: 420066, Казань, ул. Красносельская, д. 51, зал заседаний диссертационного совета (Д-225).

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

Автореферат диссертации разослан «01» ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д. 212.082.02
кандидат химических наук, профессор

 Э.Р. Зверева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Процесс каталитической дегидратации метилфенилкарбинола в стирол проводится в адиабатических реакторах с промежуточным подогревом контактного газа в присутствии катализатора оксид алюминия активный (ОАА). По мере протекания этой реакции активность катализатора снижается вследствие коксоотложений.

Традиционный процесс регенерации с использованием паровоздушной смеси, осуществляемый при температуре 400 – 600 °С через каждые 600 часов работы, обеспечивает общий 8000 часовой срок службы катализатора. Однако, высокие температуры и высокая окислительная активность среды регенерации определяют излишнюю энергозатратность, а также риски неполноты регенерации и структурных изменений, вплоть до спекания катализатора и полной потери его активности.

В качестве альтернативы процессу паровоздушной регенерации предлагается процесс сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ), который позволяет эффективно удалять дезактивирующие соединения, не сопровождаясь какими-либо деградационными явлениями. Оптимальное сочетание сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) и полярного соразтворителя позволяет проводить процесс СКФЭ-регенерации катализатора при существенно более низких температурах (70 ÷ 150 °С), удовлетворяя тем самым и требованиям энергосбережения.

Рентабельность СКФЭ регенерации, характерная прежде всего для случаев дорогостоящих (к примеру, палладиевых) катализаторов, определяет в качестве приоритетного целевой посыл на разработку теоретических основ СКФЭ-процесса.

Работа выполнена в рамках программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Старт 08, гос.контракт №5856 от 31.03.2008 г.).

Цель и задачи исследований.

Целью диссертационной работы является исследование растворимости дезактивирующих катализатор ОАА соединений в чистом и модифицированном полярной добавкой СК-СО₂, а также изучение влияния режимных параметров осуществления процесса на эффективность СКФЭ регенерации. Задачи, решаемые для достижения поставленной цели:

- создание экспериментальной установки для исследования растворимости веществ в чистом и модифицированном полярным соразтворителем СК-СО₂;
- создание экспериментальной установки для осуществления СКФЭ регенерации катализатора ОАА;
- анализ состава дезактивирующих катализатор соединений, применительно к отработанному ОАА, используемому при получении стирола дегидратацией метилфенилкарбинола;
- исследование растворимости дезактивирующих катализатор веществ в чистом и модифицированном полярной добавкой СК-СО₂;

- разработка методики математического моделирования растворимости чистых веществ, использующая уравнение состояния Пенга – Робинсона и три параметра бинарного взаимодействия;
- математическое моделирование растворимости веществ, дезактивирующих оксид алюминия активный;
- реализация процесса СКФЭ регенерации ОАА и исследование влияния режимных параметров осуществления процесса на его эффективность.

Научная новизна работы.

1. Получены новые экспериментальные данные по растворимости стирола ($T = 323 \text{ К}, 328 \text{ К}, 333 \text{ К}; P = 12 \div 24 \text{ МПа}$), метилфенилкарбинола ($T = 320 \text{ К}, 325 \text{ К}, 330 \text{ К}; P = 12 \div 26 \text{ МПа}$), ацетофенона ($T = 320 \text{ К}, 325 \text{ К}, 330 \text{ К}; P = 12 \div 26 \text{ МПа}$) в сверхкритическом CO_2 .

2. Разработана методика математического моделирования растворимости веществ, использующая уравнение состояния Пенга – Робинсона и три подгоночных параметра.

3. Впервые математическое моделирование растворимости веществ в СК- CO_2 (на примере стирола, метилфенилкарбинола и ацетофенона) проведено с использованием трех подгоночных параметров.

4. Впервые применительно к задаче регенерации оксида алюминия активного применен СКФЭ-процесс и установлены условия осуществления процесса, обеспечивающие удаление коксоотложений и восстановление приемлемого уровня активности.

5. Проведено исследование влияния природы соразтворителя (хлороформ, этанол, диметилсульфоксид) на эффективность СКФЭ регенерации катализатора.

Практическая значимость и реализация результатов.

Экспериментальные данные по растворимости дезактивирующих катализатор соединений в СК- CO_2 являются важной составляющей базы данных, необходимой на этапе моделирования процесса СКФЭ регенерации в рамках задач аппаратурного оформления и масштабирования технологии. Результаты осуществления СКФЭ регенерации ОАА являются основой для разработки высокоэффективных способов регенерации. Характеристики процесса СКФЭ регенерации ОАА введены в базы данных ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг» и ООО «Суперкрит».

Автор защищает:

- оригинальные конструкции экспериментальных установок, предназначенных для изучения растворимости веществ в чистом и модифицированном СК- CO_2 , а также реализацию СКФЭ регенерационного процесса;

- результаты экспериментального исследования растворимости стирола, метилфенилкарбинола и ацетофенона в СК- CO_2 ;

- методику математического моделирования растворимости веществ в СК- CO_2 , использующую уравнение Пенга–Робинсона и три подгоночных параметра;

- результаты математического моделирования растворимости стирола, метилфенилкарбинола и ацетофенона в среде СК- CO_2 ;

- результаты исследования процесса СКФЭ регенерации ОАА, в том числе, с использованием модифицированного экстрагента.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации обсуждались и докладывались на конференциях: XII Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ, г. Москва, 2008 г.; XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan city, 2009 г.; V Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», г. Суздаль, 2009 г.; VI всероссийская научно-техническая студенческая конференция «Интенсификация тепло- и массообменных процессов в химической технологии», Казань, 2010 г.; VI Научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» п. Листвянка 2011 г; VII Научно-практическая конференция «СКФ: фундаментальные основы, технологии, инновации» г. Зеленоградск, 2013 г.

Личный вклад автора в работу.

Основные конструкторские решения, результаты исследований и обобщений, представленные в диссертационной работе, получены лично автором.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается использованием фундаментальных законов термодинамики, общепринятых методов экспериментальных исследований и современной измерительной аппаратуры, согласованностью полученных результатов экспериментов с данными из литературы, а также оценкой погрешностей результатов исследования.

Публикации.

По результатам исследований опубликовано 20 работ (9 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК, 9 тезисов докладов на конференциях и 2 патента).

Структура и объем работы.

Диссертационная работа включает в себя введение, пять глав, заключение и список использованных литературных источников. Работа изложена на 132 страницах машинописного текста, включает 59 рисунков и 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

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

В первой главе описывается явление катализа. Рассмотрены стадии гетерогенно-каталитической реакции и приведены основные требования к катализаторам. Проведен сопоставительный анализ эффективностей традиционных подходов и СКФЭ метода регенерации катализаторов с точек зрения негативных явлений и требований ресурсо- и энергосбережения.

Во второй главе описывается природа критического состояния и соответствующих явлений. Проанализированы методы анализа поведения растворимости веществ в СКФ средах. Отмечено наличие теоретических и эмпирических

подходов. Потребность в эмпирических подгоночных параметрах при согласовании результатов экспериментальных исследований и теоретических приближений указывает на ограниченные возможности существующих теорий.

Приведен анализ возможностей уравнений состояния Редлиха–Квонга, Соава, Пенга–Робинсона, а также применяемых правил смешения.

В третьей главе приведен анализ методов экспериментального исследования растворимости веществ. Отмечается, что динамический метод является наиболее простым и способствующим сокращению времени, необходимого для достижения равновесного состояния. Основным недостатком динамического метода является сложность в установлении факта достижения равновесного состояния в системе «растворитель – растворяемое вещество».

Приведено описание экспериментальных установок, созданных для исследования растворимости в среде СК-СО₂ и осуществления СКФЭ регенерации ОАА. Описаны методики проведения экспериментов. Представлены результаты пробных измерений.

Схема экспериментальной установки №1, позволяющей измерять растворимость веществ динамическим методом в интервале давлений до 30 МПа, приведена на рис. 1.

Установка включает жидкостной насос высокого давления марки «LIQUPUMP 312/1». В ходе экспериментов использованы экстракционные ячейки двух типоразмеров с объемами 120 и 370 мл. Перед сборником экстракта установлено дросселирующее устройство для снижения давления сверхкритического раствора, как правило, до атмосферного значения. Для измерения расхода диоксида углерода использован газовый расходомер, установленный после сборника экстракта.

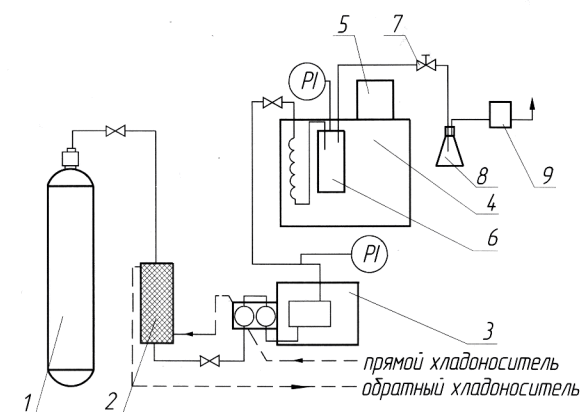


Рис. 1: Схема экспериментальной установки №1: 1 – CO₂; 2 – низкотемпературный теплообменник; 3 – насос высокого давления; 4 – термостат; 5 – нагреватель; 6 – экстрактор; 7 – дроссельный вентиль; 8 – сборник экстракта; 9 – расходомер

Предварительные измерения зависимостей концентрации веществ от расхода СК-СО₂ и уровня заполнения экстракционной ячейки позволили устранить влияние погрешности, связанной с неравновесной концентрацией СКФ-раствора.

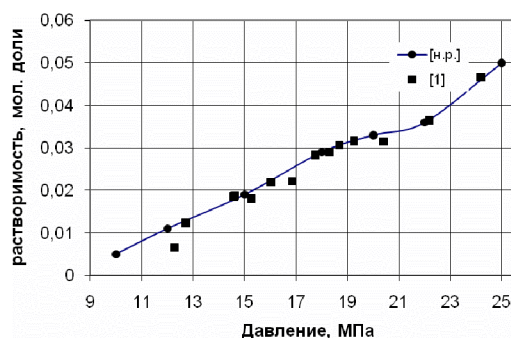


Рис. 2: Растворимость фенола в СК-СО₂ при $T = 333,15$ К по результатам настоящего исследования и, представленным в работе [1]

Для оценки корректности результатов, полученных на экспериментальной установке, проведены измерения растворимости фенола в СК-СО₂. Полученные данные соотнесены с известными литературными данными [1] (рис. 2).

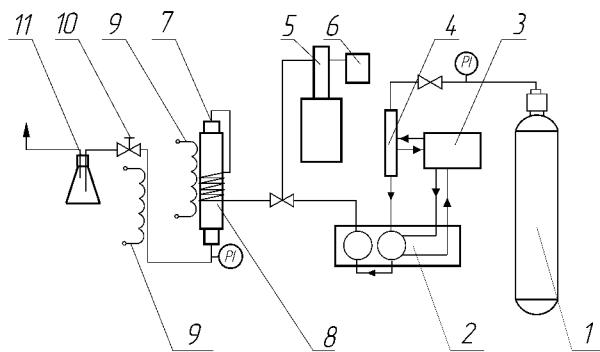


Рис. 3: Схема экспериментальной установки №2 для осуществления СКФЭ регенерации оксида алюминия активного: 1– СО₂; 2–насос для СО₂; 3– агрегат холодильный; 4 – конденсатор; 5–насос для соразтворителя; 6– соразтворитель; 7 – экстрактор; 8–теплообменник; 9– ТЭН; 10–дроссельный вентиль; 11– сборник экстракта

Для осуществления СКФЭ регенерации оксида алюминия активного применена экспериментальная установка №2 (рис. 3), обладающая патентной новизной, и, позволяющая реализовать процесс с использованием модифицированного экстрагента. Установка смонтирована на базе жидкостного плунжерного насоса и шприцевого насоса высокого давления марки СФЭ-400 для подачи соразтворителя.

Температура в экстракторе поддерживается с точностью $\pm 0,2$ °С с помощью электронного измерительного регулятора 2ТРМ1. Контроль температуры осуществляется хромель-копелевыми термопарами. Погрешность измерения величины изменения массы катализатора с помощью электронных весов составляет $\pm 10^{-6}$ кг.

В четвертой главе приводятся результаты анализа состава дезактивирующих катализатор соединений.

Исходный состав веществ, дезактивирующих катализатор, определен для отработанного образца ОАА методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл-2000» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке CP-WAX 52 длиной 50 м и диаметром 0,315 мм (толщина неподвижного слоя полиэтиленгликоля 1,2 мкм) при температуре 90 °С. Жидкая проба вводилась в испаритель в количестве 0,6 мкл; температура испарителя варьировалась в пределах 10–200 °С; температура детектора составляла 260 °С. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Вещества, дезактивирующие катализатор оксид алюминия активный

Наименование	Содержание, % масс
стирол	19,63
метилстирол	16,44
ацетофенон	6,54
метилфенилкарбинол	28,22
фенол	16,89
прочие	12,28

Природа и количество коксоотложений определялись методом комплексного термического анализа – одновременно термогравиметрии и деривативной термогравиметрии (ТГ-ДТГ) на дериватографе системы «F.PAULIK» в интервале

¹ Van Leer, R.A.; Paulatis, M.E. J. Chem. Eng. Data (1980), 25 (3), 257 – 259

температур 20 – 850 °С в открытых тарельчатых платиновых тиглях в воздушной среде из навесок в 0,600 г. Абсолютная погрешность измерения температуры составляет ± 4 °С, относительная погрешность определения массы равна $\pm 0,5$ %.

Результаты ТГ–ДТГ представлены в таблице 2 и на рис. 4. Наблюдается незначительное уменьшение веса дезактивированного катализатора при его нагревании, сопровождающееся двумя экзотермическими и двумя эндотермическими эффектами. Эндотермический эффект при 100÷120 °С объясняется удалением легколетучих компонентов. Экзотермические эффекты, чьи максимумы приходятся на температуры 320 °С и 490 °С говорят о протекании окислительных процессов. Эндотермический процесс (560÷850 °С) указывает на присутствие кокса на поверхности катализатора. Общее количество коксоотложений достигает 9,7 %.

Таблица 2. Данные ТГ-ДТГ и ИК-спектроскопии дезактивированного катализатора.

Температура, °С	Наименование	Массовая доля, %
< 120	Легколетучие компоненты	1,9
300 ÷ 440	Полимер стирола	1,6
440 ÷ 560	Смолы	4,8
560 ÷ 850	Кокс	1,4

При проведении ИК-спектроскопических исследований образец дезактивированного катализатора заливают хлороформом. Через 2 часа полученный раствор экстракта наносят на пластинку из NaCl, после чего хлороформ выпаривается, образуя тонкую пленку исследуемого соединения. Пластинку помещают в ИК-Фурье спектрофотометр Vector 34 и выписывают ИК-спектры в диапазоне длин волн 400÷2000 см⁻¹.

Анализ ИК-спектров свежего и дезактивированного катализатора (рис. 5) показал, что отложения представлены продуктами реакций. Это олигомеры стирола, эфиры МФК, полимер стирола и смолы.

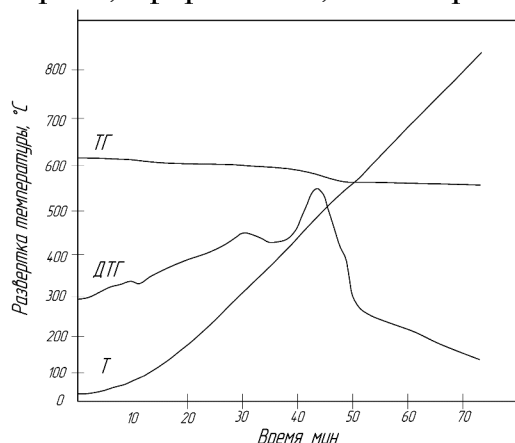


Рис. 4: Результаты ТГ-ДТГ дезактивированного образца ОАА

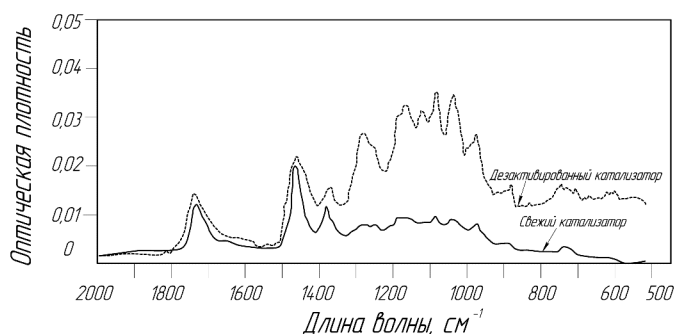


Рис. 5: ИК-спектр свежего и дезактивированного образцов ОАА

В рамках изучения возможностей СКФЭ регенерации оксида алюминия активного исследованы растворимости, дезактивирующих катализатор соединений. Основным измерениям растворимости предшествовали тестовые исследования, предназначенные для установления условий, обеспечивающих равновесную концентрацию

растворяемого чистого вещества в СКФ-растворителе. Результаты экспериментов по изучению растворимости стирола, метилфенилкарбинола и ацетофенона приведены в табл. 3. Погрешность результатов измерений оценивается в диапазоне от 7 % до 18 %.

Таблица 3. Растворимость стирола, метилфенилкарбинола и ацетофенона в СК CO₂.

P, МПа	Ацетофенон			Метилфенилкарбинол		
	y, мол. доли			y, мол. доли		
	T = 320 К	T = 325 К	T = 330 К	T = 320 К	T = 325 К	T = 330 К
12	0,0814	0,0842	0,0871	0,0172	0,0072	0,0014
15	0,0851	0,0884	0,0900	0,0205	0,0125	0,0079
18	0,0893	0,0941	0,1004	0,0293	0,0265	0,0225
20	0,0950	0,1043	0,1161	0,0386	0,0433	0,0531
22	0,1011	0,1174	0,1236	0,0497	0,0652	0,0803
24	0,1093	0,1200	0,1263	0,0600	0,0803	0,0943
26	0,1151	0,1271	0,1302	0,0684	0,0979	0,1205
Стирол						
T = 323 К		T = 328 К		T = 333 К		
P, МПа	y, мол. доли	P, МПа	y, мол. доли	P, МПа	y, мол. доли	
12	0,0109	12	0,0115	12	0,0150	
15	0,0135	15	0,0125	14	0,0150	
18	0,0267	18	0,0256	15	0,0156	
20	0,0438	20	0,0438	18	0,0267	
22	0,0576	22	0,0618	20	0,0443	
24	0,0557	24	0,0623	24	0,0664	

В диссертационной работе решалась и задача математического моделирования растворимости веществ в СК-CO₂. В качестве исходного использовано уравнение:

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

где y_k – мольная доля растворяемого вещества k в растворителе, V_m^k – мольный объем вещества, p – давление системы, ϕ_k – коэффициент летучести.

Проинтегрировав уравнение (1) в диапазоне от давления p_0 до p :

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

где $y_k^0 = y_k(p_0)$, $\phi_k^0 = \phi_k(p_0)$. Во многих источниках параметр уравнения p_0 опускается, что приводит к дополнительным погрешностям, в связи с этим уравнение для определения коэффициента летучести $\ln \phi_k$ решалось с учетом p_0 , что позволило минимизировать среднеквадратичную ошибку.

Коэффициент летучести k -той компоненты при $T, V = \text{const}$:

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

где $n = \sum_k n_k$ – общее количество молей в смеси, n_k – количество молей k -той компоненты, $V_M = V/n$ – мольный объем смеси, z – коэффициент сжимаемости, определяемый по уравнению состояния Пенга–Робинсона:

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

$$z = \frac{PV_M}{RT}, \quad (5)$$

где a, b – параметры уравнения:

$$a = \sum_{i,j} \sigma_{i,j} a_{i,j} \left(\frac{b}{b_{i,j}} \right)^{\beta_{i,j}} y_i y_j, \quad (6)$$

$$b = \sum_{i,j} \gamma_{i,j} b_{i,j} \sqrt{y_i y_j}, \quad (7)$$

где $a_{i,j} = a_{j,i}$, $b_{i,j} = b_{j,i}$, 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, $x_i = n_i/n$ – мольная доля i -той компоненты в смеси.

После определенных математических выкладок, используя уравнения (4) – (7) получаем окончательное выражение для коэффициента летучести:

$$\ln \phi_k = B_k(z-1) - \ln(z-B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} (A_k + C_k - B_k) \ln \left(\frac{z + (1-\sqrt{2})B}{z + (1+\sqrt{2})B} \right), \quad (8)$$

где коэффициент сжимаемости z находим из уравнения:

$$z^3 - (1-B)z^2 + (A-3B^2-2B)z - (AB-B^3-B^2) = 0, \quad (9)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}, B = \frac{bP}{RT}, \quad (10)$$

$$A_k = \frac{2}{a} \sum_j \sigma_{k,j} a_{k,j} \left(\frac{b}{b_{k,j}} \right)^{\beta_{k,j}} y_j, B_k = \frac{1}{b} \frac{\partial b}{\partial n_k} = \frac{1}{b\sqrt{y_k}} \sum_j \gamma_{k,j} b_{k,j} \sqrt{y_j}, C_k = \frac{1}{a} (B_k - 1) \sum_{i,j} \sigma_{i,j} a_{i,j} \beta_{i,j} \left(\frac{b}{b_{i,j}} \right)^{\beta_{i,j}} y_i y_j \quad (11)$$

Выбрав различные параметры бинарного взаимодействия $\sigma_{i,j}$, $\beta_{i,j}$ и $\gamma_{i,j}$ получаем определенные правила смешения.

Если $\sigma_{i,j} = 1 \forall i,j$ и $\gamma_{i,j} = \begin{cases} 1, i=j \\ 0, i \neq j \end{cases}$, то:

$$a = \sum_{i,j} a_{i,j} \left(\frac{b}{b_{i,j}} \right)^{\beta_{i,j}} y_i y_j, b = \sum_i b_{i,i} y_i \quad (12)$$

Если $\gamma_{i,j} = \begin{cases} 1, i=j \\ 0, i \neq j \end{cases}$, то:

$$a = \sum_{i,j} \sigma_{i,j} a_{i,j} \left(\frac{b}{b_{i,j}} \right)^{\beta_{i,j}} y_i y_j, b = \sum_i b_{i,i} y_i \quad (13)$$

Если положить только $\beta_{i,j} = 0 \forall i,j$, то:

$$a = \sum_{i,j} \sigma_{i,j} a_{i,j} y_i y_j, b = \sum_{i,j} \gamma_{i,j} b_{i,j} \sqrt{y_i y_j} \quad (14)$$

В литературных источниках используют разное количество параметров бинарного взаимодействия, чаще подгоночный параметр $\beta_{i,j}$, или параметры $\sigma_{i,j}$, $\beta_{i,j}$ или, $\sigma_{i,j}$, $\gamma_{i,j}$. В нашем случае используются три подгоночных параметра, а именно $\beta_{i,j}$, $\sigma_{i,j}$ и $\gamma_{i,j}$.

Расчет подгоночных параметров для различных правил смешения производился путем наилучшего среднеквадратичного приближения расчетных

данных к результатам эксперимента. Пусть имеется набор результатов экспериментальных исследований, проведенных при различном давлении и одной установленной температуре $\bar{y}_k^s = \bar{y}_k(p_s)$, $s = 0, \dots, n$, тогда параметры бинарного взаимодействия $\sigma_{i,j}$, $\beta_{i,j}$, $\gamma_{i,j}$ определяются, исходя из условия:

$$\Delta = \min_{\sigma, \gamma, \beta} \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{s=0}^n \left(\frac{\bar{y}_k^s - y_k(p_s)}{\bar{y}_k^s} \right)^2}, \quad (15)$$

где $y_k(p_s)$ определяется подстановкой в правую часть (2) соответствующих значений p_s и \bar{y}_k^s .

После определения параметров $\sigma_{i,j}$, $\beta_{i,j}$ и $\gamma_{i,j}$ уравнение (2) считается неким приближением функции зависимости растворимости от давления при установленной температуре. При этом, из уравнения видно, что оно может иметь не единственное решение y_k при давлении p , что также подтверждается численными экспериментами. Здесь (2) использовалось для уточнения значений кусочно-линейного интерполянта результатов эксперимента в заданном диапазоне давлений.

По описанной выше методике были проведены расчеты и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. В табл. 4 показаны параметры бинарного взаимодействия и среднеквадратичная погрешность Δ , полученная по формуле (15). Очевидно, что использование трех параметров бинарного взаимодействия дает наименьшую среднеквадратичную погрешность. На рис. 6–8 приведены зависимости растворимости стирола в СК-СО₂ на изотермах 323 К, 328 К, 333 К.

Таблица 4. Результаты численных экспериментов.

$\sigma_{i,j}$	$\beta_{i,j}$	$\gamma_{i,j}$	Δ	Формулы
$T = 323 \text{ К}$				
1,08751	1,8751	0,0000	0,0748	(6), (7)
0,7876	–	0,0342	0,1017	(14)
1,0000	1,8483	–	0,1408	(12)
$T = 328 \text{ К}$				
1,0758	1,6098	0,0000	0,07170	(6), (7)
0,7798	–	0,0330	0,0937	(14)
1,0000	1,7616	–	0,1249	(12)
$T = 333 \text{ К}$				
0,9909	2,5289	0,0000	0,1048	(6), (7)
0,7266	0,0000	0,0541	0,1228	(14)
1,0000	1,5092	0,0000	0,1566	(12)

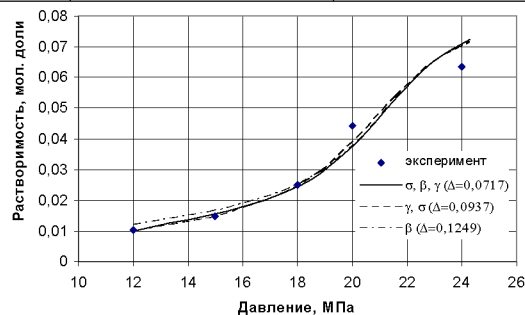
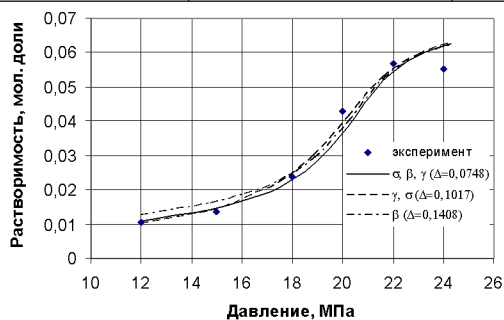


Рис. 6: Растворимость стирола в СК-СО₂ при 323 К Рис. 7: Растворимость стирола в СК-СО₂ при 328 К

На рисунках 9–11 и в таблице 5 представлены результаты экспериментов и описания растворимости стирола, метилфенилкарбинола и ацетофенона в СК-СО₂ используя уравнение состояния Пенга–Робинсона и три подгоночных параметра.

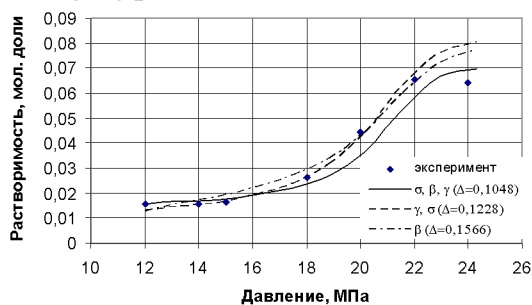


Рис. 8: Растворимость стирола в СК-СО₂ при 333 К

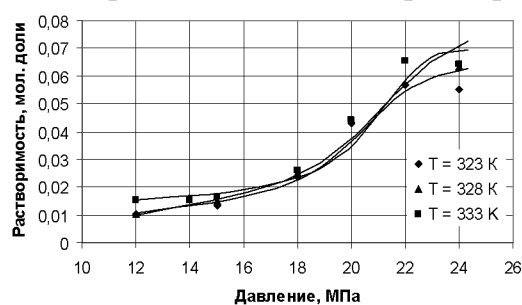


Рис. 9: Растворимость стирола в СК-СО₂ по результатам экспериментального исследования и описания

Таблица 5. Подгоночные параметры для исследованных систем.

Стирол						Метилфенилкарбинол					
T = 323 К		T = 328 К		T = 333 К		T = 320 К		T = 325 К		T = 330 К	
σ_{ij}	1,0875	σ_{ij}	1,0758	σ_{ij}	0,9909	σ_{ij}	0,4126	σ_{ij}	1,0386	σ_{ij}	1,3622
β_{ij}	1,8751	β_{ij}	1,6098	β_{ij}	2,5289	β_{ij}	0,6670	β_{ij}	0,8831	β_{ij}	0,8675
γ_{ij}	0,0000	γ_{ij}	0,0000	γ_{ij}	0,0000	γ_{ij}	0,0000	γ_{ij}	0,0027	γ_{ij}	0,0039
Δ	0,0748	Δ	0,0717	Δ	0,1048	Δ	0,0730	Δ	0,1091	Δ	0,0428
Ацетофенон											
T = 320 К				T = 325 К				T = 330 К			
σ_{ij}	1,6679			σ_{ij}	1,7499			σ_{ij}	1,4999		
β_{ij}	1,1979			β_{ij}	1,2512			β_{ij}	1,2547		
γ_{ij}	1,4335			γ_{ij}	1,6542			γ_{ij}	1,7030		
Δ	0,0058			Δ	0,0062			Δ	0,0123		

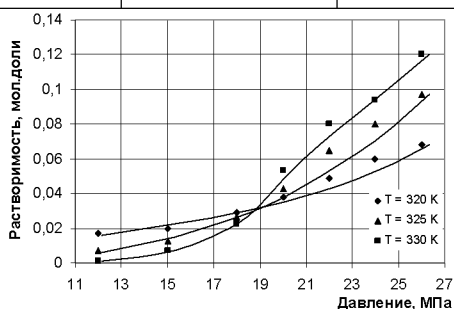


Рис. 10: Растворимость метилфенилкарбинола в СК-СО₂ по результатам экспериментального исследования и описания

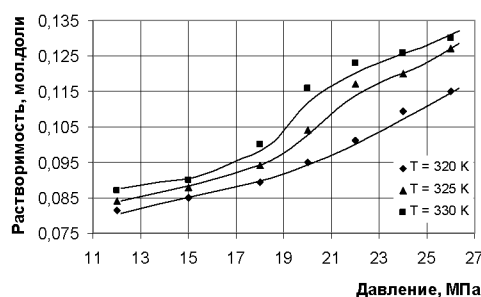


Рис. 11: Растворимость ацетофенона в СК-СО₂ по результатам экспериментального исследования и описания

В пятой главе представлены результаты исследования возможности использования процесса СКФЭ регенерации ОАА. СКФЭ процесс реализован при $T = 423$ К в диапазоне давления 10÷30 МПа. Установленное снижение массы катализатора (рис. 12) свидетельствует об успешном удалении дезактивирующих соединений.

ИК-спектры регенерированных образцов (рис. 13) подтверждают факт снижения содержания дезактивирующих соединений в матрице. Наиболее важная область в ИК-спектрах, расположенная между 1200 см^{-1} и 800 см^{-1} , соответствует полосам поглощения веществ, сильно снижающих активность катализатора. Соединения, отвечающие полосам поглощения в области 1400 см^{-1} удаляются наиболее полно. Полосы поглощения 1250 см^{-1} и 950 см^{-1} соответствуют неорганическим или полярным соединениям, а низкая в этом случае растворяющая способность неполярного СК-СО₂ не позволяет удалить их в полной мере. По отношению к подобным соединениям растворяющую способность СК-СО₂ можно значительно увеличить посредством добавления полярных соразтворителей.

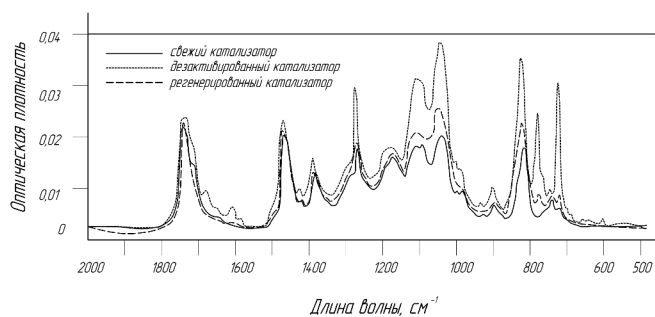
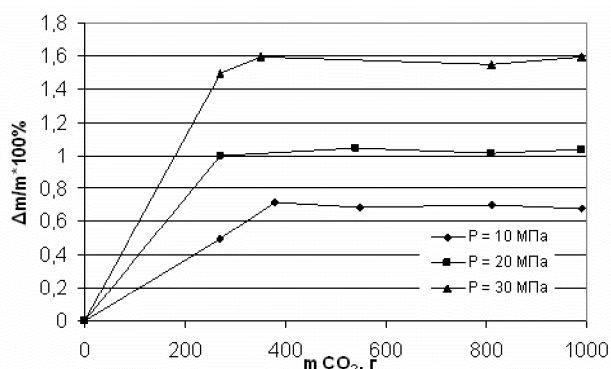


Рис. 12: Зависимость изменения массы катализатора в процессе его регенерации от массы чистого СК-СО₂ при $T = 423\text{ К}$

Рис. 13: ИК-спектры соединений, дезактивирующих исследуемый катализатор

На роль соразтворителя выбраны диметилсульфоксид (ДМСО), хлороформ и этанол. Результаты исследования влияния концентрации соразтворителей на изменение массы катализатора ОАА при $T = 423\text{ К}$ и $P = 20\text{ МПа}$ представлены на рис. 14. Оптимальные значения концентрации полярных соразтворителей находятся в диапазоне 1,5 – 2,5 %.

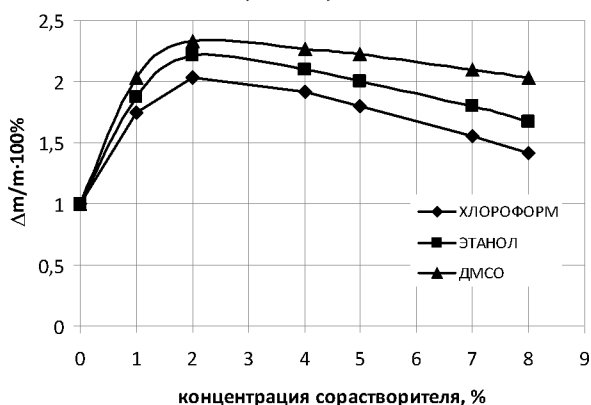


Рис. 14: Влияние концентрации соразтворителей на изменения массы катализатора при $T = 423\text{ К}$ и $P = 20\text{ МПа}$

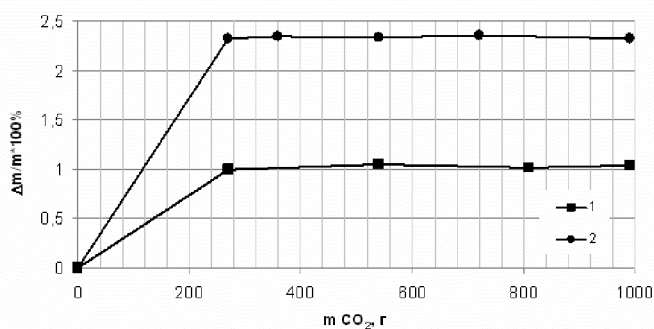


Рис. 15: Зависимость изменения массы ОАА от массы, участвовавшего в процессе регенерации чистого и модифицированного СК-СО₂: 1 – СК СО₂; 2 – СК СО₂ + 2% ДМСО

Изменение массы катализатора ОАА в процессе его регенерации при $T = 423\text{ К}$ и $P = 20\text{ МПа}$ с использованием модифицированного экстрагента приведено на рис. 15. Эффективность регенерации при добавлении ДМСО возросла на 2,4%.

Факт удаления полярных соединений подтверждается ИК-спектрами дезактивирующих соединений регенерированных образцов (рис. 16).

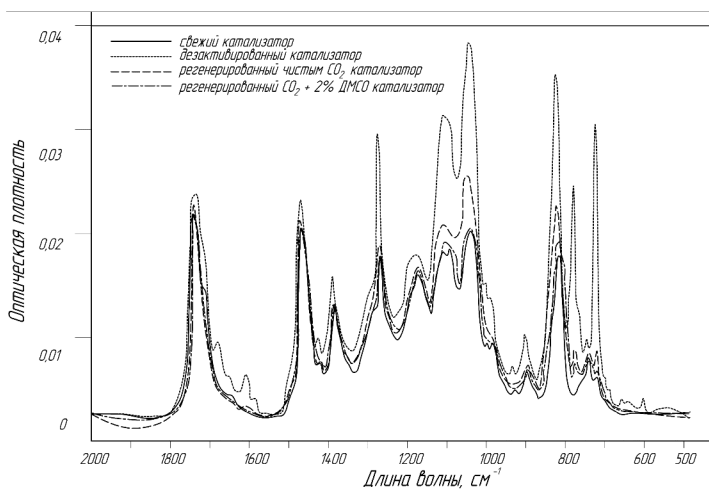


Рис. 16: ИК-спектры веществ, дезактивирующего катализатор, регенерированного с использованием чистого и модифицированного СК-СО₂

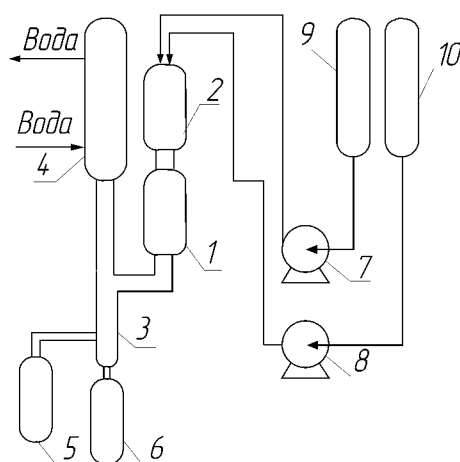


Рис. 17: Установка для исследования процессов парофазной дегидратации МФК: 1 – реактор; 2 – испаритель; 3 – сепаратор; 4 – обратный холодильник; 5 – приемник углеводородной фракции дистиллята; 6 – приемник водной фракции дистиллята; 7 – насос для МФК; 8 – насос для воды; 9 – емкость с МФК; 10 – емкость с водой

В качестве критерия оценки активности ОАА выбрана степень превращения МФК (конверсия МФК) и селективность по стиролу.

В состав фракции МФК входят высококипящие продукты, общая сумма которых определяется как тяжелый остаток. В составе тяжелого остатка присутствуют соединения (эфир МФК, фенилэтанол), способные в ходе реакции превращаться в стирол или МФК. Поэтому в экспериментах по испытанию образцов катализатора наряду с конверсией МФК оценивали также и конверсию тяжелого остатка.

На рис. 17 представлена установка, предназначенная для исследования процессов парофазной дегидратации МФК. Фракция МФК насосом 7 подается в испаритель 2. Туда же насосом 8 подается дистиллированная вода, где при температуре 300°C происходит испарение. Затем пары воды и МФК поступают в реактор 1, заполненный катализатором, где протекает реакция дегидратации. Из нижней части реактора продукты поступают в обратный холодильник 4, где конденсируются. Далее конденсат стекает в сепаратор 3, где разделяется на водную и углеводородную фракции. Из сепаратора углеводородная фаза (верхний слой) стекает в приемник 5, а водная фаза (нижний слой) в приемник 6. Катализатор из емкости 5 подвергается хроматографическому анализу. Условия проведения экспериментов: весовое соотношение МФК : H₂O=1:1, подача МФК и H₂O– 45 см³/ч, объем загруженного в реактор катализатора –100 см³. Длительность процесса парофазной дегидратации МФК составляет 10 часов.

Результаты оценки величин конверсии МФК и селективности образования стирола представлены в таблице 6.

Таблица 6. Конверсия МФК и тяжелого остатка, селективность образования стирола.

	Свежий катализатор	Катализатор, регенерированный паровоздушной смесью	Катализатор, регенерированный чистым СК-СО 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

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. На основе использования комплексного термического анализа (ТГ-ДТГ) и хроматографического метода установлены качественный и количественный составы дезактивирующих катализатор ОАА соединений.

2. Получены новые экспериментальные данные по растворимости веществ, дезактивирующих катализатор (стирола при $T = 323 \text{ K}$, 328 K , 333 K и давлении $P = 12 \div 24 \text{ МПа}$; МФК и ацетофенона при $T = 320 \text{ K}$, 325 K , 330 K и давлении $P = 12 \div 26 \text{ МПа}$), в СК-СО₂, которые говорят о возможности использования СК-СО₂-экстракционного процесса в целях регенерации ОАА.

3. Разработана методика математического моделирования растворимости веществ с использованием уравнения состояния Пенга – Робинсона и трех подгоночных параметров, обеспечивающая наименьшую среднеквадратичную погрешность описания результатов.

4. Приведены результаты математического моделирования растворимости стирола, метилфенилкарбинола и ацетофенона.

5. Осуществлен выбор предпочтительного соразтворителя (в ряду хлороформ-этанол-ДМСО) и установлена его оптимальная концентрация (1,5-2,5%).

6. Показатели (конверсия и селективность) образцов катализатора, регенерированных с использованием СКФЭ процесса, превзошли аналогичные показатели образцов, подвергнутых паровоздушной регенерации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ:

Научные статьи, опубликованные в научных изданиях, определенных ВАК:

1. Галимова (Тухватова), А.Т. Растворимость стирола в сверхкритическом диоксиде углерода / А.Т. Галимова (Тухватова), Р.А.Каюмов, Н.Н. Саримов, В.Ф.

Хайрутдинов, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, С.И. Вольфсон // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2010. – №4 (Т. 5). С. 43 – 64.

2. Галимова, А.Т.. Экстракция компонентов отхода процесса эпоксидирования пропилена сверхкритическим CO₂ / А.Т. Галимова, Р.А. Каюмов, А.А. Петухов, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2012. – №1 (Т. 7). С. 25 – 37.

3. 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.

4. 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.

5. Галимова, А.Т. Растворимость ацетофенона и метилфенилкарбинола в среде сверхкритического диоксида углерода / А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2013. – №15 (Т.16). С.296 – 298.

6. Галимова (Тухватова), А.Т. Растворимость стирола в сверхкритическом диоксиде углерода / А.Т. Галимова (Тухватова), Н.Н. Саримов, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2009. – №3 (Ч. I). С. 30 – 38.

7. Галимова (Тухватова), А.Т. Поведение растворимости стирола в сверхкритическом CO₂ / А.Т. Галимова (Тухватова), А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2010. – №8. С. 51 – 54.

8. Галимова, А.Т. Сверхкритическое водное окисление для обезвреживания отхода процесса эпоксидирования пропилена / А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, Р.А. Каюмов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2012. – №1 (Т. 15). С. 44 – 47.

9. Галимова, А.Т. Модификация сверхкритического диоксида углерода для регенерации катализатора оксид алюминия активный / А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2013. – №12 (Т.16). С.57 – 59.

10. Патент на полезную модель № 99340 RU Установка для исследования растворимости веществ с использованием сверхкритических флюидов. Заявитель и патентообладатель ООО «Металлокрит» №2010109098/04 (013948); заявл. 11.03.2010; опубл. 20.11.2010 г.

11. Патент на изобретение № 2485400. Способ обезвреживания отходов, содержащих углеводороды, с одновременным осаждением растворенных солей металлов и устройство для его осуществления. Заявитель и патентообладатель ООО «Металлокрит»; № 2011141657; заявл. 13.10.2011; опубл. 20.06.2013 г.

Заказ

Тираж 120 экз.

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