

# **СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ СРЕДЫ В НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ИЗ ТВЕРДЫХ МАТРИЦ**

*Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, Т.Р. Билалов  
(ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»), Р.Ф. Галлямов, А.А. Сагдеев  
(Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)  
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»)*

## **Введение**

Извлечение наполнителей из твердых матриц широко представлено в виде множества частных задач в различных отраслях промышленности, среди которых извлечение масел из зерновых культур, декофеинизация кофе и чая, деникотинизация табака, выделение лекарственных и пищевых экстрактов из растительного сырья, регенерация адсорбентов и катализаторов и многое другое.

Если учесть, что при пластовой форме залегания природных битумов ими пропитаны известняки, доломиты, песчаники и другие горные породы, которые также можно рассматривать как соответствующие пористые матрицы, то представляется допустимым и логичным обсуждение возможности распространения известных методов извлечения наполнителей из твердых матриц также и при извлечении битумов. Отметим, что в вышеуказанных матрицах (битуминозные или асфальтовые породы) содержание битума, как правило, находится в диапазоне 5–20 % масс. и более. Экономические показатели существующих технологий извлечения битумов указывают на то, что его извлечение целесообразно в том случае, когда содержание битума в породе составляет 10 % и более. В настоящее время распространены такие способы, как «выварка» в воде и экстрагирование органическими растворителями.

Если же выйти за пределы проблемы извлечения битумов из пород, добываемых открытым способом, и перейти к рассмотрению методов их добычи по принципу «in situ», то представляется интересным поиск сочетания механизмов ныне используемого метода

подачи в пласт водяного пара, а также метода  $\text{CO}_2$ -увеличения нефтеотдачи пластов, предназначенного прежде всего для третичной нефтедобычи из пористых структур. В то же время последнее предполагает наличие давлений рабочей среды, оцениваемых в 100 бар и выше, что предопределяет возможность реализации технологии лишь для глубин залегания углеводородов начиная с 1000 м и более. Данное обстоятельство обуславливает необходимость анализа возможностей, в том числе и иных термодинамических систем, обеспечивающих эффективность обсуждаемых механизмов при более низких давлениях.

Перечень задач извлечения наполнителей из твердых матриц, приведенный выше, не случаен и представляет собой ряд промышленно реализованных технологий, основой которых является сверхкритический флюидный  $\text{CO}_2$ -экстракционный процесс. Многочисленные обзоры [1–3] и монографии [4–6] подробно описывают возможности и достоинства процессов с использованием сверхкритических флюидных (СКФ) сред.

Интерес к возможностям СКФ-сред и СКФ-технологий применительно к задаче извлечения и добычи битумов был проявлен, начиная с конца 1970-х годов – достаточно привести подробные исследования фазовых равновесий термодинамических систем, включающих битум и сверхкритический диоксид углерода [7–11]. В лабораторных условиях исследовалась внутрислоевая экстракция битума из различных пород (битуминозные пески, известняк, сланцы) [12–13] с использованием СБКФ- и СКФ-экстрагентов. В частности, в работе [12] в рамках реализации экстракционного процесса с использованием в качестве экстрагента жидкого  $\text{CO}_2$ , сверхкритических  $\text{CO}_2$ , н-пропана и н-пентана, а также сверхкритического  $\text{CO}_2$ , модифицированного водой и смеси  $\text{CO}_2$ -вода, находящейся в СКФ-состоянии, были получены следующие результаты:

1) сверхкритический н-пентан среди однокомпонентных (несмесевых и немодифицированных) экстрагентов обеспечивает самое высокое извлечение битума за 60 мин (78 %);

2) СКФЭ-процесс с н-пропаном и диоксидом углерода за то же самое время позволяет выделить, соответственно, 64 и 22 %;

3) модифицирование сверхкритического диоксида углерода полярной водной добавкой позволяет увеличить эффективность сверхкритического флюидного экстракционного процесса с 22 до 73 %;

4) смесь  $\text{CO}_2$ -вода в СКФ-состоянии позволяет выделить до 97 % битума из битуминозного песка.

Как и ожидалось, битум, извлеченный н-пентаном, содержит существенно меньшее (более чем в два раза) количество асфальтенов, нежели то, что имело место в случае использования в качестве экстрагента н-пропана. Содержание асфальтенов в извлеченном битуме удалось сократить еще более чем в два раза в случае его СК- $\text{CO}_2$ -экстракционного извлечения. Таким образом, СКФЭ-метод предоставляет возможность совместить процессы добычи и первичной переработки природных битумов и высоковязких нефтей в едином технологическом цикле.

В целом, ведется поиск более эффективных процессов и методов как извлечения битума непосредственно из пласта в рамках принципа «in situ», так и выделения битума, к примеру, из добытого битуминозного песка. Как уже отмечалось, в этом контексте в качестве подобной задачи можно рассматривать и процесс удаления коксовых отложений из отработанных катализаторов. Поскольку в данном случае речь уже идет не только о примерах перспективного, а в некоторых случаях и промышленно реализованного процесса, то ознакомление с некоторыми лабораторными реализациями СКФЭ-процесса регенерации катализаторов представляется целесообразным и интересным.

### **Регенерация катализатора «никель на кизельгуре»**

Катализатор «никель на кизельгуре» находит применение в процессе очистки изопрена от ацетиленовых соединений. В табл. 1 приведены физико-химические характеристики катализатора «никель на кизельгуре», используемого на ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Наиболее распространенной причиной ухудшения показателей процесса каталитического гидрирования является отложение кокса на поверхности катализатора. Активность катализатора через определенный промежуток времени может уменьшиться до такой степени, что дальнейшее его использование становится нецелесообразным. Для удаления кокса на предприятиях химической

промышленности традиционно используют так называемую окислительную регенерацию, заключающуюся в контролируемом отжиге кокса газовыми смесями, содержащими окислители (кислород и галогены), при температурах катализа и выше.

Таблица 1

**Физико-химические характеристики катализатора**

Массовая доля никеля, % масс., не более	54
Массовая доля сульфидной серы, % масс., не более	0,38
Активность (по ТУ), определяемая при гидрировании псевдокумола, %, не менее	65
Селективность, определяемая при гидрировании ацетилен, %, не менее	73
Насыпная масса, г/см <sup>3</sup> , не менее	1,15
Механическая прочность на раздавливание по образующей, кг/табл., средняя, не менее	8,0
минимальная, не менее	5,0

Традиционные методы регенерации с помощью кислородосодержащего газа или термической обработки острым паром являются многостадийными, трудоемкими и энергозатратными.

Все это и обусловило поиск новых способов регенерации катализаторов, которые можно было бы реализовывать в неагрессивных и инертных средах при минимальных энергозатратах и на принципах экологической безопасности. Как уже отмечалось, одним из перспективных методов регенерации катализаторов, решающих вышеотмеченные проблемы, является процесс сверхкритической флюидной экстракции.

Ниже рассмотрены все аспекты реализации СКФЭ-процесса на примере регенерации катализатора «никель на кизельгуре», что дает возможность убедиться в достоверности полученных результатов и сделанных выводов.

На рис. 1 представлена схема лабораторной установки, позволяющей реализовывать СКФЭ-процесс как с чистым, так и с модифицированным диоксидом углерода. Модификация экстрагента осуществляется посредством добавления соразтворителя в СК-СО<sub>2</sub> непосредственно перед его подачей в экстракционную ячейку [14].

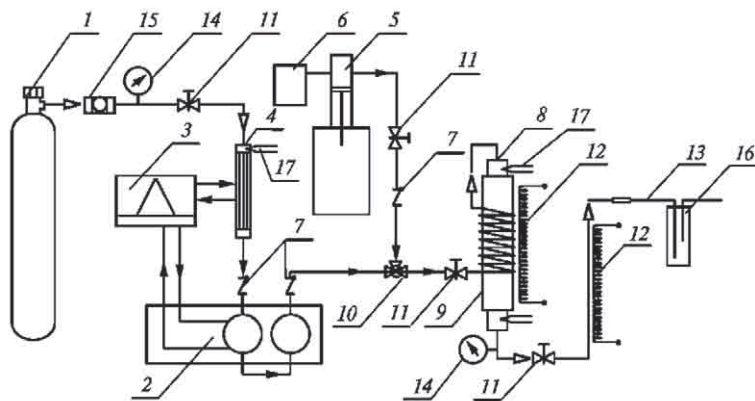


Рис. 1. Схема экстракционной установки: 1 – баллон с  $\text{CO}_2$ ; 2 – жидкостной насос для подачи  $\text{CO}_2$ ; 3 – холодильный агрегат; 4 – конденсатор; 5 – шприцевой насос для подачи соррастворителя; 6 – емкость для соррастворителя; 7 – обратный клапан; 8 – экстракционная ячейка; 9 – теплообменник; 10 – трехходовой вентиль; 11 – игольчатый клапан; 12 – ТЭН; 13 – рестриктор (с функциями дросселирующего устройства); 14 – образцовый манометр; 15 – фильтр тонкой очистки; 16 – сборник экстракта; 17 – термопара [14]

В процессе эксперимента  $\text{CO}_2$  из баллона через фильтр тонкой очистки и конденсатор поступает в жидкостной насос высокого давления марки «LIQUPUMP 312/1», обеспечивающий фиксированную скорость подачи жидкого диоксида углерода в пределах 0,01+9,99 мл/мин под давлением до 400 бар. Для нормальной работы насоса необходимо обеспечить подачу жидкого диоксида углерода на контур всасывания. Сжижение газа происходит в конденсаторе и непосредственно в насосе и обеспечивается циркулирующей хладагентом в рубашке охлаждения насоса и межтрубном пространстве конденсатора. Температура, до которой холодильный агрегат охлаждает хладагент ( $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ), контролируется с помощью хромель-копелевой термопары, установленной в конденсаторе.

Соррастворитель с помощью шприцевого насоса высокого давления марки «СФЭ-400» из емкости через трехходовой вентиль подается в общую магистраль. Насос позволяет регулировать подачу соррастворителя в диапазоне 0,01÷11,0 мл/мин, тем самым устанавливая необходимую концентрацию (3–10 %) модификатора в СК- $\text{CO}_2$ .

Для предотвращения возврата  $\text{CO}_2$  и соразтворителя обратно в насосы используются обратные клапаны.

Смесь диоксида углерода и соразтворителя из насосов проходит по капиллярным трубкам через теплообменник, где нагревается до температуры выше критической. После этого модифицированный СК- $\text{CO}_2$  поступает в установленную внутри теплообменника экстракционную ячейку, в которую загружено определенное количество катализатора. Теплообменник представляет собой толстостенную медную трубу с намотанным на нее нагревателем в виде стального коаксиального кабеля. Температура экстракционной ячейки поддерживается с точностью до  $\pm 0,25$  °С с помощью электронного измерителя-регулятора 2ТРМ1. Для контроля температуры используются хромель-копелевые термопары, установленные на торцах ячейки. Точность измерения температуры оценивается в пределах  $\pm 0,05$  °С.

Из экстракционной ячейки модифицированный СК- $\text{CO}_2$  с растворенными в нем веществами поступает в рестриктор, где происходит падение давления, и растворенные в СК- $\text{CO}_2$  вещества осаждаются в сборнике экстракта. Во избежание преждевременного выделения растворенных во флюиде веществ внутри капиллярной трубки на участке магистрали между ячейкой и рестриктором с помощью ТЭНа поддерживается температура, равная температуре экстракции. Взвешивание катализатора до и после эксперимента позволяет определить изменение его массы и количество извлеченных дезактивирующих веществ. Массовый расход растворителя в течение всего процесса регенерации поддерживается в диапазоне  $2,0 \div 2,5$  г/мин.

Образцы закоксованного катализатора получены на ОАО «Нижнекамскнефтехим», на установке очистки изопрена от ацетиленовых соединений при его замене по истечении рабочего цикла. Проводилось сравнение активности свежего, использованного (закоксованного) и регенерированного разными способами образцов катализатора в модельной реакции гидрирования этилена в смеси  $\text{C}_2$ -углеводородов при 50 °С.

Влагосодержание определялось по убыли веса образца при высушивании в сушильном шкафу при  $105 \pm 5$  °С.

Количество коксовых отложений определялось методом комплексного термического анализа – одновременно термогравиметрии и дифференциального термического анализа (ТГ-ДТА) на дериватографе производства компании MOM (Венгрия) в интервале температур 20+850 °С в открытых тарельчатых платиновых держателях на воздухе; величина навески 600 мг. Абсолютная погрешность определения температуры составляет  $\pm 5$  °С, а относительная погрешность измерения массы при заданной чувствительности 0,2 мг составляет  $\pm 0,5$  %.

Для проведения ИК-спектроскопических исследований загрязняющих отложений образец дезактивированного катализатора массой 10 г заливают 25 мл хлороформа. Через 2 ч полученный экстракт переносят на пластинку из NaCl и после выпаривания хлороформа получают тонкую пленку исследуемого вещества. Пластинку помещают в ИК-Фурье спектрофотометр Vector 33, оборудованный приставкой НПВ0 (нарушенное полное внутреннее отражение), и записывают спектры в диапазоне длин волн 600+4000  $\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре в течение 1 мин.

Для проведения количественного анализа дезактивирующих компонентов проводили их экстракцию в приборе «Сокслета» по методике, описанной в [4]; масса катализатора – 5 г, объем экстрагента (ацетон) – 20 мл, время экстракции – 1 ч. Содержание компонентов экстракта определяли методом газожидкостной хроматографии на приборе «Кристалл Люкс 4000» с пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа: скорость потока газа-носителя (водород) 1 мл/мин; скорость нагрева 10 °С/мин в диапазоне температур 40÷200 °С; длина капиллярной колонки 50 м; диаметр капилляра 0,32 мм; толщина неподвижной фазы (полиэтиленгликоль) 1,2 мкм. Идентификацию компонентов проводили с использованием хроматомасс-спектрометра DSQ (Thermo Electron Corporation, США) и программного обеспечения Xcalibur 1.4 в условиях, идентичных проведению хроматографического анализа (колонка длиной 50 м, диаметр капилляра 0,32 мм).

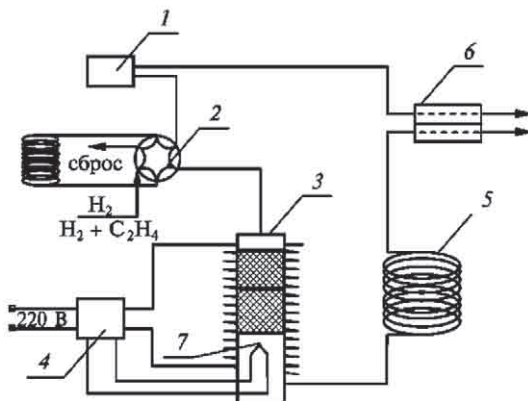


Рис. 2. Импульсная микрокаталитическая экспериментальная установка: 1 – блок подготовки газов; 2 – кран-дозатор с дозирующим объемом; 3 – микрореактор с электроподогревателем; 4 – терморегулятор; 5 – хроматографическая колонка; 6 – детектор по теплопроводности; 7 – термопара [14]

Катализаторы испытывались на импульсной микрокаталитической установке (рис. 2), включающей хроматограф ЛХМ-80М и реактор, выполненный из стали 18ХН10Т и имеющий внутренний диаметр 6 мм и длину 140 мм. Хроматограф снабжен колонкой 5 для разделения водорода, метана, этана, этилена длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненной  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с 7 %  $\text{NaHCO}_3$ . Анализ ведется в потоке гелия в качестве газа-носителя ( $\sim 30 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) при температуре колонки  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Реактор 3 имеет тонкостенный (0,1 мм) карман для термопары 7 (хромель-копель), непосредственно над которым размещается слой катализатора. Для равномерного нагрева реактор почти вплотную входит в блок из латуни, на который намотана электрическая спираль. Температурный градиент в средней части реактора в области длиной 50 мм при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  не превышает  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Измерительная термопара 7 одновременно выполняет роль управляющей и через терморегулятор 4 поддерживает заданную температуру реактора. Точность регулирования при температуре  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Термопара отградуирована по точкам кипения воды, плавления олова, свинца, кадмия и цинка.

Приведенная установка используется как для предварительной обработки катализатора (восстановление водородом), так и для ис-



пытания его активности. Активность катализатора оценивалась по степени гидрирования этилена до этана при подаче импульсов смеси 50 % этилена + 50 % водорода в поток газа-носителя перед микрореактором.

Навеска катализатора (~0,07 г) с размерами частиц 0,2–0,5 мм смешивается с чистым  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в таком соотношении, чтобы общий объем составлял 0,5 см<sup>3</sup>. Катализатор засыпается в среднюю часть микрореактора 3; непосредственно под ним размещается спай измерительной и регулирующей термопары 7, соединенной с терморегулятором 4. Кроме того, для дополнительного обогрева поступающего газового потока реактор до самого верха загружается теплоносителем (частицы кварцевого стекла), причем между слоями катализатора и теплоносителя размещается небольшая прослойка из корундовой ваты.

Температура в микрореакторе повышается до 400 °С, и с помощью импульсов водорода, вводимых краном-дозатором 2, проводится восстановление катализатора. По высоте отрицательного пика водорода можно было судить о прекращении поглощения водорода после запуска определенного числа импульсов. После этого температура в реакторе снижается до 50 °С и проводится гидрирование этилена в импульсах его эквимолекулярной смеси с водородом, запускаемых с помощью шестиходового крана-дозатора. Объем подаваемых импульсов (как при восстановлении катализаторов, так и при испытании их активности) составлял ~2 мл. По достижении стабильной конверсии этилена в этан подача импульсов прекращается.

В испытании участвовали четыре катализатора: исходный (свежеприготовленный), отработанный и два регенерированных с использованием сверхкритического диоксида углерода. Один образец был регенерирован чистым СК- $\text{CO}_2$ , а другой – СК- $\text{CO}_2$ , модифицированным 3 % масс. метанола.

Данные комплексного термического анализа (ТГ-ДТА) представлены на рис. 3 и в табл. 2. При нагревании образца закоксованного катализатора наблюдается плавное уменьшение его веса, сопровождающееся одним эндотермическим и двумя экзотермическими эффектами. Эндотермический эффект (100–120 °С) связан с удалением слабосвязанной воды и низкокипящих углеводородов.

Экзотермические эффекты (максимумы при температурах 240 и 800 °С) свидетельствуют о протекании окислительных процессов. Наличие двух эффектов свидетельствует о неоднородности состава отложений. Максимальная потеря веса дезактивированного катализатора наблюдается в области температур 130–600 °С, а также 700–850 °С. Общее количество продуктов уплотнения достигает 22,4 %.

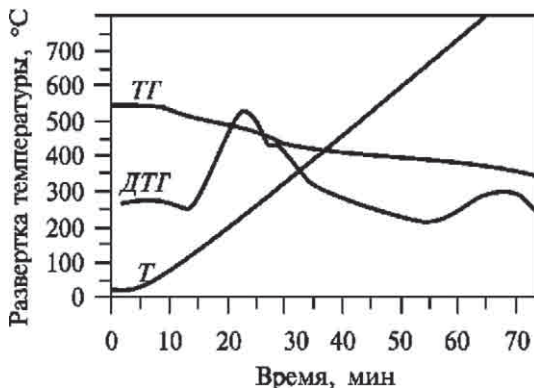


Рис. 3. ТГ-ДТГ кривые дезактивированного катализатора «никель на кизельгуре» [14]

Данные о продуктах уплотнения, полученные методами ИК-спектроскопии и термического анализа, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Данные совместных анализов ИК-спектроскопии  
 и ТГ-ДТА дезактивированного катализатора [14]

Температура, °С	Наименование	Массовая доля, %
< 200	Легколетучие компоненты	5,8
200–340	Алкилбензолы	5,8
340–600	Окисленная форма олигомеров	5,0
600–720	Полукокс	0,8
720–850	Среднетемпературный кокс	3,3
> 850	Высокотемпературный кокс	1,7

Анализ ИК-спектров (рис. 4) отработанного катализатора показал, что коксовые отложения состоят в основном из продуктов реакции. Это олигомеры изопрена, цис- и трансизоамилены и продукты их окисления. Волновые числа в наблюдаемых спектрах относятся

к следующим функциональным группам:  $890\text{ см}^{-1}$  –  $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ , деформационные колебания;  $965\text{ см}^{-1}$  –  $\text{CHR}=\text{CHR}_1$ , деформационные колебания;  $1709\text{ см}^{-1}$  –  $\text{CO}$ , валентные колебания;  $1166\text{ см}^{-1}$  –  $\text{C-O}$ , валентные колебания.

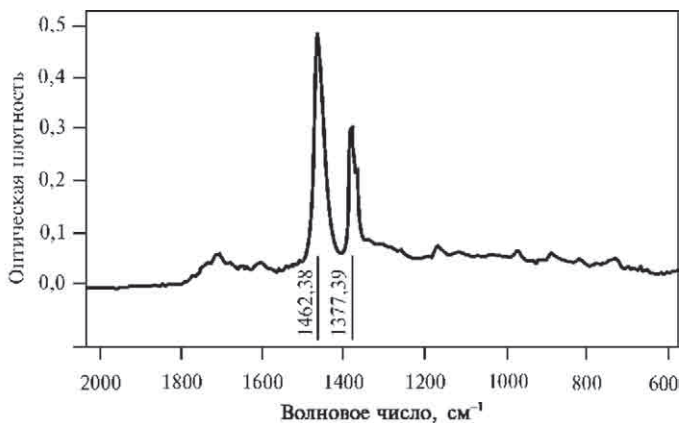


Рис. 4. ИК-спектр отложений на катализаторе «никель на кизельгуре»

Данные о составе продуктов уплотнения, полученные методами хроматографии и хроматомасс-спектрометрии, приведены в табл. 3.

По результатам анализов можно сделать вывод о том, что наибольшее количество дезактивирующих катализатор соединений приходится на олигомеры изопрена. Это говорит о том, что предшественниками образования кокса являются компоненты реакционной смеси, а также продукты их гидрирования. В процессе работы катализатора происходит блокировка активных центров катализатора. Образование отложений может также привести к снижению скорости диффузии компонентов реакционной смеси в гранулах катализатора. Все эти изменения могут протекать в ходе реакции гидрирования ацетиленовых соединений [14].

В первой серии опытов регенерацию катализатора вели с использованием чистого  $\text{СК-CO}_2$  при температурах 70 и 150 °С и давлениях 10, 20 и 30 МПа (рис. 5).

Таблица 3

**Данные анализа методом хроматомасс-спектрометрии [14]**

Наименование	Массовая доля, %
Экстракт из дезактивированного нерегенерированного катализатора	
Гексан	7,8
ДМФА	4,78
Толуол	8,4
Олигомеры изопрена ( $C_{11}H_{22}-C_{15}H_{30}$ )	55,4
Парафины	20–25
Экстракт катализатора, регенерированного с использованием СК- $CO_2$ + 3 % метанола	
Гексан	0,34
Толуол	0,56
ДМФА	3,53
Метанол	60,1
Углеводороды ( $C_7H_{14}$ )	32,6
Экстрагированные соединения после процесса регенерации	
Гексан	0,17
Толуол	0,8
ДМФА	0,593
Олигомеры изопрена ( $C_{11}H_{22}-C_{20}H_{42}$ )	68,156
Парафины	29,82

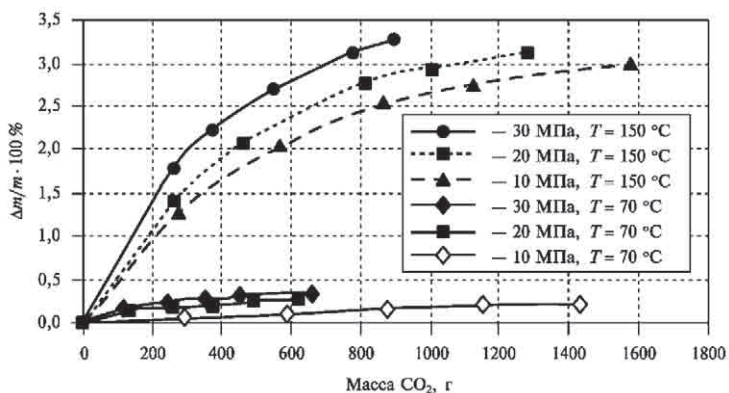


Рис. 5. Изменения массы катализатора в процессе его регенерации в зависимости от массы использованного для этого экстрагента (чистый  $CO_2$ ) [14]

При этом наблюдается уменьшение первоначальной массы катализатора (до 3,4 %), что указывает на принципиальную возможность удаления отложений обсуждаемым методом. Большой эффект может быть достигнут увеличением массы используемого в процессе диоксида углерода и изменением параметров осуществления процесса, а также модифицированием экстрагента (прежде всего введением той или иной полярной добавки).

ИК-спектры регенерированных образцов катализатора (рис. 6) подтверждают наличие изменений, прежде всего уменьшение количества дезактивирующих соединений. Для данного катализатора наиболее важной в ИК-спектрах является область между 1800 и 1200  $\text{см}^{-1}$ , в которую попадают полосы поглощения соединений, наиболее сильно снижающие каталитическую активность. Как видно из рис. 6, наиболее полно удаляются дезактивирующие соединения, имеющие полосы поглощения в области 1500  $\text{см}^{-1}$ .

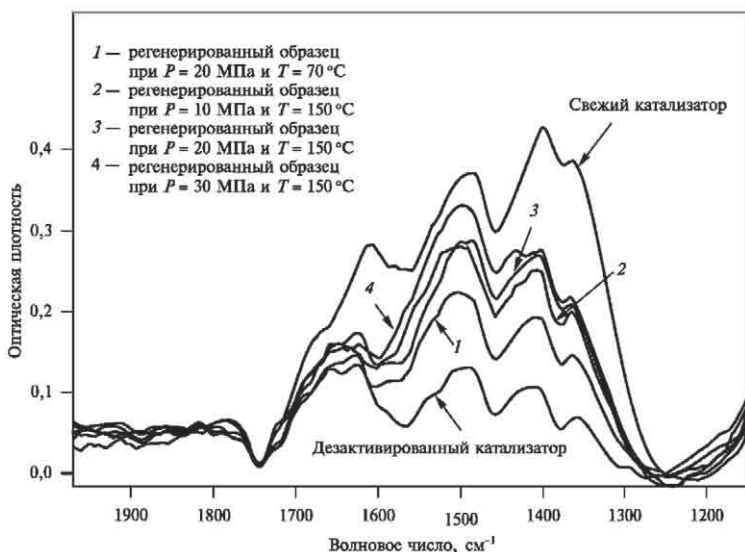


Рис. 6. ИК-спектры дезактивирующих соединений (кокс) для различных образцов (свежий, отработанный, регенерированный при различных режимных параметрах осуществления процесса регенерации) исследуемого катализатора [14]

На основании этого можно предположить, что полосы поглощения 1600 и 1380 см<sup>-1</sup> соответствуют полярным соединениям или неорганическим соединениям, и слабая растворяющая способность чистого СК-СО<sub>2</sub> препятствует их удалению.

Растворяющая способность неполярного диоксида углерода по отношению к полярным веществам может быть существенно увеличена добавлением полярных соразтворителей. Учитывая, что силы взаимодействия между молекулами соразтворителя и растворяемых веществ являются специфичными, часто имеет место увеличение избирательности процесса экстракции. Сверхкритический СО<sub>2</sub> без соразтворителя слабо растворяет полярные соединения, тогда как при добавлении соразтворителя растворяющая способность по ним значительно увеличивается.

Добавление от 0,1 до 20 масс. % модификаторов, таких как метанол, этанол и другие, может осуществляться до подачи экстрагента в экстрактор и непосредственно в экстракторе. Результаты исследования процесса регенерации катализатора с использованием СК-СО<sub>2</sub>, модифицированного добавкой 3 % масс. метанола, представлены на рис. 7. Эти данные показывают, что эффективность регенерации существенно возрастает с ростом давления и температуры, но наиболее существенным фактором является добавка метанола.

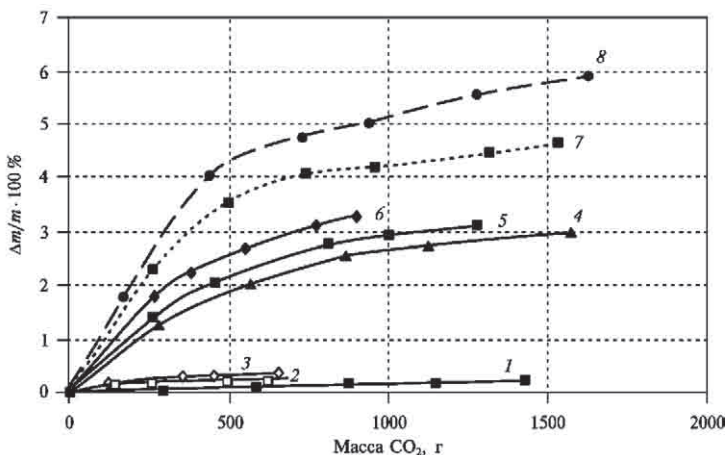


Рис. 7. Изменения массы катализатора в процессе его регенерации в зависимости от массы использованного для этого экстрагента: 1-6 – СК-СО<sub>2</sub>; 7, 8 – СК-СО<sub>2</sub> + 3 % метанола; 1-3, 7, 8 – 70 °С; 4-6 – 150 °С; 1, 4 – 10 МПа; 2, 5, 8 – 20 МПа; 3, 6 – 30 МПа; 7 – 15 МПа [14]

Из рис. 8 видно, что регенерацией с использованием модифицированного диоксида углерода удается более эффективно удалить полярные соединения по сравнению с чистым сверхкритическим диоксидом углерода, что подтверждается уменьшением интенсивности полос поглощения 1600 и 1400  $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, модификация СК- $\text{CO}_2$  полярным соразтворителем позволяет удалить полярные соединения, входящие в состав кокса. Для достижения наилучшего конечного результата требуется провести подбор оптимального полярного соразтворителя, а также его оптимальной концентрации.

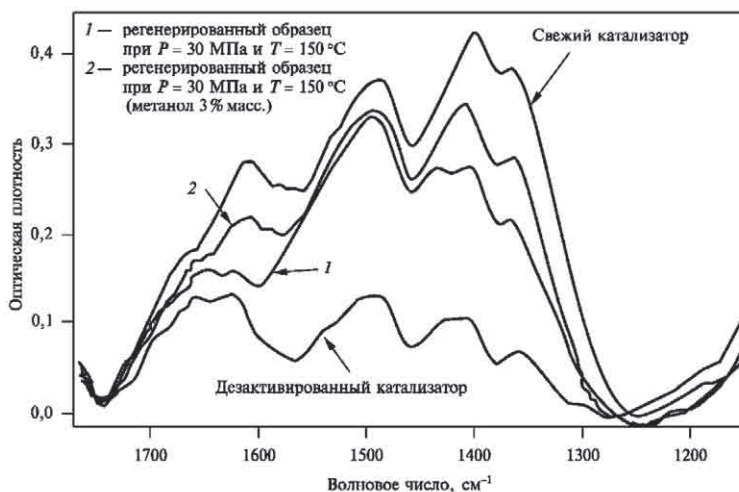


Рис. 8. ИК-спектры дезактивирующих соединений образцов катализаторов, регенерированных чистым и модифицированным СК- $\text{CO}_2$  [14]

Как уже указывалось, в качестве критерия гидрирующей способности катализатора выбрана его стационарная активность в процессе гидрирования этилена в этан при импульсной подаче эквимолекулярной смеси этилен–водород. Полученные результаты приведены в табл. 4. Они показывают, что каталитические свойства образца, дезактивированного в реальных условиях, полностью восстанавливаются после обработки в среде СК- $\text{CO}_2$  (чистого и модифицированного метанолом).

Таблица 4

**Активность образцов катализатора, прошедших различную обработку, в реакции гидрирования этилена [14]**

Продукт	Образец			
	исходный	отработанный	регенерированный (СК-СО <sub>2</sub> +3% СН <sub>3</sub> ОН)	регенерированный (СК-СО <sub>2</sub> )
Этан, об. %	91,5	87,7	92,3	92,9
Этилен, об. %	8,5	12,3	7,7	7,1

Восстановленная активность катализатора свидетельствует об эффективности СКФЭ-процесса в задаче извлечения коксоотложений из твердой матрицы.

### Регенерация палладиевого катализатора

Кинетика СКФЭ-процесса регенерации палладиевого катализатора приведена на рис. 9.

Предельное значение очистки при  $P = 20,0$  МПа с использованием  $\sim 10$  кг СО<sub>2</sub> при  $P = 40,0$  МПа достигается за более короткое время и с использованием лишь 1,5 кг СО<sub>2</sub> при том, что в последнем случае глубина очистки оказывается еще большей.

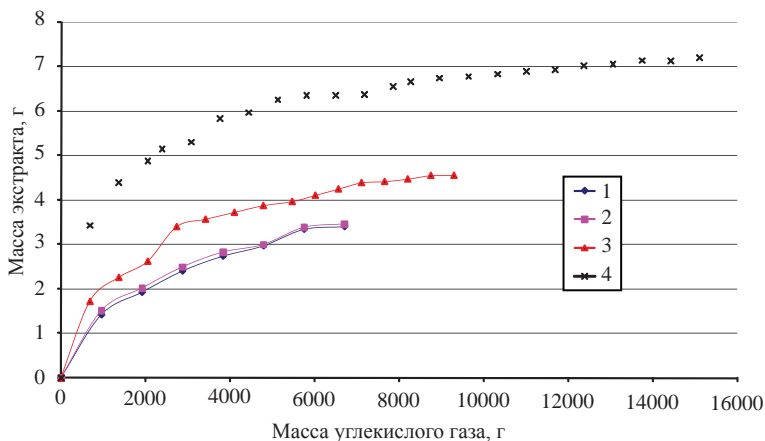


Рис. 9. Кинетика СК-СО<sub>2</sub>-экстракционного процесса регенерации палладиевого катализатора: 1, 2 -  $t = 80$  °С,  $P = 20,0$  МПа, 3 -  $t = 150$  °С,  $P = 20,0$  МПа, 4 -  $t = 150$  °С,  $P = 40,0$  МПа [15]



На рис. 10а показаны гранулы катализатора, обработанного в процессе гидрирования этилена при 15-кратном увеличении; поверхность катализатора черного цвета, глянцевая. На рис. 10б – гранулы очищенного катализатора при  $P = 20,0$  МПа и  $t = 150$  °С. В этом случае поверхность черного цвета, матовая, на ней осталась тонкая пленка не удаленного кокса. На рис. 10в – гранулы очищенного катализатора при  $P = 40,0$  МПа и  $t = 150$  °С. Поверхность этих гранул матовая, имеет темно-серый цвет, на ней отсутствуют следы кокса и видны металлические частицы – зерна палладия.

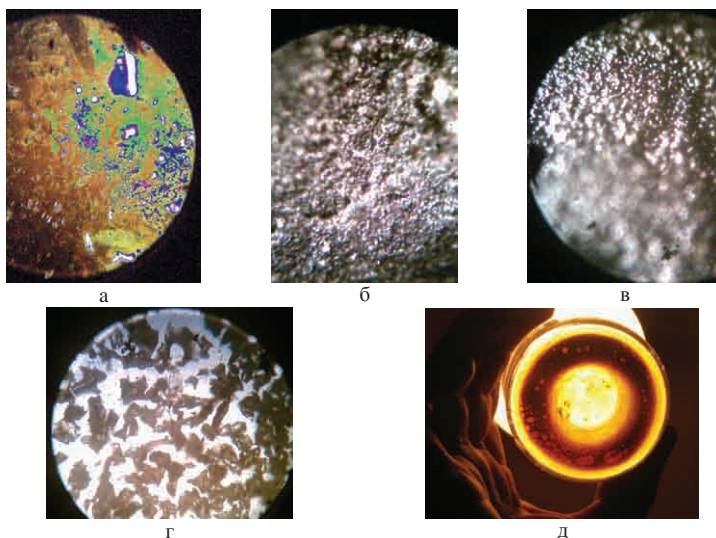


Рис. 10. Фотографии образцов палладиевого катализатора различной степени регенерации (а, б, в) и дезактивирующих соединений (г, д)

Проведение процесса регенерации диоксидом углерода при высоком давлении 40,0 МПа и температуре 150 °С позволяет практически полностью удалить дезактивирующие катализатор соединения. Подобные выводы сделаны и по результатам ряда других исследований [16–18].

## Заключение

Примером экономически целесообразного применения сверхкритической флюидной экстракции при очистке пористых матриц является регенерация гетерогенных каталитических систем.

Катализаторы относятся к одним из самых наукоемких и достаточно быстро обновляемых продуктов. Эффективность катализаторов и продолжительность их работы до замены определяют уровень развития промышленных химических технологий. Часто в силу отсутствия эффективных методов регенерации катализаторов многие из этих продуктов после однократного использования уничтожаются. Обычные методы регенерации, такие как обработка острым паром или окислительная регенерация при высоких температурах (до 900 °С), малоэффективны (очистке подвергаются поверхностные слои гранул катализатора) и разрушительны (возникают микровзрывы воды в порах носителя при обработке водяным паром). Окислительная регенерация, в частности, не может быть использована при регенерации катализатора на углеродном носителе. СКФ-метод во многом лишен этих недостатков.

Мировое потребление катализаторов составляет несколько сотен тысяч тон в год, в стоимостном выражении – до 300 млрд руб. Цена отдельных марок катализаторов достигает до 8 млн руб./т.

Разработан бизнес-план производства по регенерации 500 т катализаторов в год. В качестве основного производственного оборудования выбрана экстракционная система фирмы Thar (США) с тремя экстракторами общим объемом 600 л. Целесообразно проводить регенерацию катализаторов стоимостью не ниже 500 тыс. руб./т.

Количественные показатели производства:

1. Срок окупаемости, лет/дисконтированный срок окупаемости, лет – 3,2/3,4;
2. Чистая приведенная стоимость за 5 лет при ставке дисконтирования 15 % годовых – 145, 2 млн руб.;
3. Внутренняя норма рентабельности – 52 % номинальная годовая ставка;
4. После выхода на проектную мощность объем реализации составит 144,5 млн руб./год, прибыль – 91,6 млн руб./год.

Все вышеотмеченное является основанием для более внимательного рассмотрения подобных возможностей с точки зрения их использования при переработке битуминозного сырья, а также добыче битумов «in situ».

### Список литературы

1. Пичугин А.А. Суперкритическая экстракция и перспективы создания новых бессточных процессов / А.А. Пичугин, В.В. Тарасов // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – Вып. 11. – С. 2412–2421.
2. Абдулагатов И.М. Применение сверхкритических флюидов в различных экстракционных процессах / И.М. Абдулагатов, Х.С. Абдулкадырова, М.Н. Дадашев // Теплофизика высоких температур. – 1994. – Т. 32. – № 2. – С. 299–308.
3. Гумеров Ф.М. Перспективы использования суб- и сверхкритических экстрагентов для извлечения металлов из битумов и высоковязких нефтей / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова // Химия и компьютерное моделирование. Бултеровские сообщения. – 2004. – Т. 5. – № 1. – С. 9–15.
4. Жузе Т.П. Сжатые газы как растворители / Т.П. Жузе. – М.: Наука, 1974. – 111 с.
5. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей / Т.П. Жузе. – М.: Недра, 1981. – 165 с.
6. Гумеров Ф.М. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова. – Казань: ФЭН, 2000. – 328 с.
7. Yu M. Phase behavior of reservoir fluids: supercritical carbon dioxide and cold lake bitumen / M. Yu, S.H. Huang, M. Radosz // Fluid Phase Equilibria. – 1989. – Vol. 53. – P. 429–438.
8. Huang S.H. Phase behavior of reservoir fluids II: supercritical carbon dioxide and bitumen fractions / S.H. Huang, M. Radosz // Fluid Phase Equilibria. – 1990. – Vol. 60. – P. 81–98.
9. Huang S.H. Phase behavior of reservoir fluids III: molecular lumping and characterization / S.H. Huang, M. Radosz // Fluid Phase Equilibria. – 1991. – Vol. 66. – P. 1–21.
10. Huang S.H. Phase behavior of reservoir fluids IV: molecular weight distributions for thermodynamic modeling / S.H. Huang, M. Radosz // Fluid Phase Equilibria. – 1991. – Vol. 66. – P. 23–40.
11. Huang S.H. Phase behavior of reservoir fluids V: SAFT model of CO<sub>2</sub> and bitumen systems / S.H. Huang, M. Radosz // Fluid Phase Equilibria. – 1991. – Vol. 70. – P. 33–54.

12. Chakma A. Supercritical extraction of tar sands bitumen / A. Chakma // *Rev. High Pressure Sci. Technol.* – 1998. – Vol. 7. – P. 1389–1394.

13. Gregoli A.A. Process for converting heavy creeds, tars and bitumens to lighter products in the presence of brine at supercritical conditions / A.A. Gregoli, U.M. Oko, F. Leder // *US Patent, US 4.818.370*, 1989.

14. Галлямов Р.Ф. Регенерация катализатора «никель на кизельгуре» с использованием сверхкритического диоксида углерода / Р.Ф. Галлямов, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика.* – 2010. – Т. 5. – № 1. – С. 40–51.

15. Билалов Т.Р. Синтез и регенерация палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода / Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов и др. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* – 2009. – Т. 4. – № 2. – С. 3–21.

16. Богдан В.И. Регенерация дезактивированных палладиевых катализаторов селективного гидрирования ацетилена сверхкритическим  $\text{CO}_2$  / В.И. Богдан, А.Е. Коклин, В.Б. Казанский // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* – 2006. – Т. 1. – № 2. – С. 5–12.

17. Wradman L. Regeneration of poisoned nickel catalyst by supercritical  $\text{CO}_2$  extraction / L. Wradman, M. Herskowitz, E. Korin, J. Wisniak // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 40. – P. 1589–1590.

18. Osada M. Subcritical water regeneration of catalysts poisoned by sulfur / M. Osada, O. Sato, K. Arai, M. Shirai // *Proceedings of the 10<sup>th</sup> European Meeting on Supercritical Fluids.*– Strasburg/Colmar (France). – 2005.