

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ «АНТРАЦЕН — ДИОКСИД УГЛЕРОДА» В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ОБЛАСТИ СОСТОЯНИЯ

^{1,2}Ameer Abed Jaddoa, ¹А. А. Захаров, ¹Т. Р. Билалов*, ¹Р. Р. Накипов,
¹И. Р. Габитов, ¹З. И. Зарипов, ¹Ф. М. Гумеров

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

²Университет технологий, Багдад, Ирак

*t.bilalov@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.04.2015 г.

В рамках изучения возможностей сверхкритической флюидной CO₂-экстракционной регенерации катализаторов проведено исследование некоторых термодинамических свойств смеси «антрацен — диоксид углерода» в сверхкритической флюидной области состояния. Представлены данные по растворимости антрацена в чистом и модифицированном (5 % масс. диметилсульфоксида) сверхкритическом диоксиде углерода (СК-CO₂), теплоемкости антрацена и смеси «антрацен — диоксид углерода», а также теплоте растворения антрацена в СК-CO₂. Растворимость антрацена в СК-CO₂ удовлетворительно описывается с использованием уравнения Пенга — Робинсона.

К л ю ч е в ы е с л о в а: антрацен, сверхкритический диоксид углерода, растворимость, теплоемкость, тепловой эффект.

ВВЕДЕНИЕ

Проведение большого числа каталитических процессов в нефтехимии осложняется дезактивацией катализаторов в результате их закоксовывания, обусловленной побочными реакциями, протекающими одновременно с целевой [1].

Традиционный метод паровоздушной регенерации катализаторов, осуществляемый при температурах выше 450 °С, не всегда позволяет достигать высокой степени регенерации, ухудшает его свойства и вызывает простои оборудования [2]. При воздействии высокой температуры в ходе регенерации возможны локальный перегрев и спекание катализатора [3]. Современные селективные катализаторы работают без регенерации, как правило, не более 1 года [4].

Процесс сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) с использованием диоксида углерода является одним из перспективных методов решения задачи регенерации катализаторов, лишенных указанных недостатков [5]. Некоторые преимущества этого метода представлены в таблице 1 [6]. Температура проведения процесса регенерации уменьшается более чем на 300—500 °С. Как следствие, уменьшаются энергозатраты и исключаются структурные изменения (в том числе спекание). Сокращается длительность регенерационного процесса, возрастает межрегенерационный период и увеличивается число возможных

Таблица 1

Некоторые характеристики СКФЭ и традиционного метода регенерации катализаторов

Параметр	Традиционный процесс регенерации	СКФЭ процесс регенерации
Экстрагент	Азотно-воздушная смесь	CO ₂ + соразворитель
Температура, °С	400—600	50—110
Давление, МПа	0,8—1,5	20—30
Длительность процесса, ч	30—50	4—7
Число циклов регенераций	3—4	≥6—8

циклов регенерации, отпадает необходимость в нейтрализации кислых отходящих газов.

Однако сверхкритическая флюидная экстракционная регенерация не лишена и недостатков, к каковым можно отнести слабую изученность индивидуальных особенностей процесса применительно к различным типам катализаторов, недостаточную исследованность характеристик фазовых равновесий и теплофизических свойств термодинамических систем, участвующих в регенерационном процессе.

Теплофизические свойства полициклических ароматических углеводородов, часто являющихся главной составной частью отложений, дезактивирующих катализаторы, достаточно подробно исследованы [7—15]. В частности, теплоемкость антрацена изучена как в области кристаллического состояния [7—12, 15], так и в высокотемпературной области жидкого состояния [13, 15]. Например, измерения теплоемкости в работах [7] и [8] проведены в диапазонах температур 293—593 К и 94—297 К соответственно. Авторами работ [8], [11] и [13] уточнены данные, полученные в [7]. По данным [7, 9, 13] предложены рекомендуемые значения теплоемкости в области жидкого состояния вплоть до 803 К [5]. В 2003 году опубликована статья [15], результаты которой плохо согласуются с данными [7—9, 11—13]. Данных по теплоемкости антрацена при высоких давлениях, за исключением [10], нет.

Избыточные термодинамические функции, в частности энтальпия растворения, могут быть получены из данных по фазовым равновесиям [16—18] или рассчитаны с использованием уравнения состояния [19—21]. Однако операция дифференцирования $P-V-T$ данных часто приводит к результату, существенно отличающемуся от результатов прямых калориметрических измерений. Поэтому достоверность расчетов избыточных функций по различным моделям должна быть подтверждена согласованием ее результатов с результатами прямых измерений этих функций.

Имеющиеся данные по энтальпии смешения относятся в основном к системам газ—жидкость или сверхкритический флюид—жидкость, в частности, таким как CO₂—H₂O [22], H₂S—H₂O [23], CO₂—водные растворы метилдиэтанолламинов [24]. Результаты исследования энтальпии растворения в системе газ—твердое тело и, в частности, измерения энтальпии растворения кофеина и целлюлозы в CO₂ представлены в [25]. Для обсуждаемой системы «антрацен—сверхкритический диоксид углерода» данных по теплоте растворения нет.

Результаты исследования растворимости антрацена в сверхкритическом CO₂, полученные при 308,15 К различными авторами [37—42], отличаются в несколько раз.

Отсутствие экспериментальных данных, а в некоторых случаях согласия в имеющихся результатах, полученных различными авторами, определило задачу данной работы — исследование термодинамических свойств смеси «антрацен — диоксид углерода». Для повышения надежности полученных результатов измерения проводились на двух установках на изотерме 308,15 К, для которой в литературе имеется наибольшее количество данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реагенты:

- углекислота первого или высшего сорта с содержанием CO_2 не менее 99,5 %;
- антрацен CAS-код 120-12-7 фирмы «Acros Organics» с содержанием основного вещества не менее 99,0 %;
- диметилсульфоксид с содержанием основного вещества не менее 99,0 %;
- стеариновая кислота марки «х.ч.» с содержанием основного компонента не менее 99,0 %;
- бутиловый спирт марки «х.ч.» с содержанием основного компонента не менее 99,0 %.

Исследование растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода проведено на двух различных установках, реализующих динамический режим исследования растворимости.

Схема первой установки [26], предназначенной в том числе и для осуществления экстракционной регенерации катализаторов в среде СК- CO_2 , представлена на рис. 1.

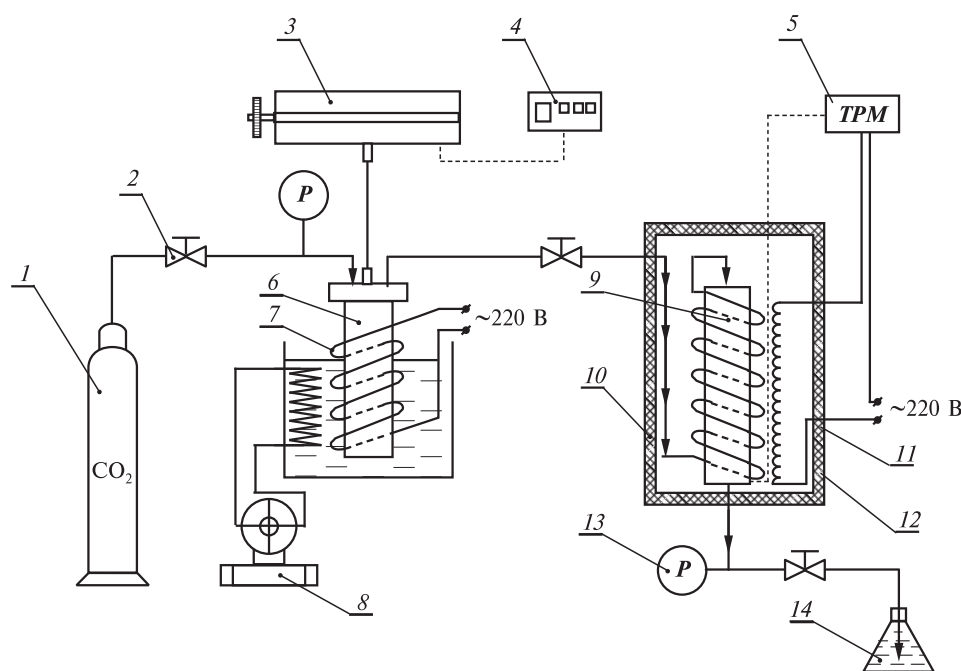


Рис. 1. Схема экспериментальной установки № 1:

1 — баллон с CO_2 ; 2 — вентиль; 3 — платформа весов; 4 — панель управления весов; 5 — ТРМ-148; 6 — термокомпрессор; 7, 12 — ТЭНы; 8 — холодильник термокомпрессора; 9 — ячейка высокого давления; 10 — теплоизоляция; 11 — термопары ТХК, 4 шт.; 13 — манометр образцовый; 14 — сборник экстракта

Установка состоит из баллона с CO_2 , соединенного с весами термокомпрессора, ячейки высокого давления, в которую помещается исследуемое вещество, электронагревателя и вторичного прибора, контролирующего температуру и давление процесса через соответствующие датчики. Точность поддержания давления составляет $\pm 0,03$ МПа. Контроль давления осуществляется также с помощью образцового манометра класса точности 0,15, показания которого принимаются в качестве рабочих. Установка позволяет проводить исследования растворимости веществ как в чистом, так и в модифицированном диоксиде углерода в диапазоне температур от 300 до 400 К при давлениях до 30 МПа. Система термостатирования позволяет поддерживать заданные температуры с точностью $\pm 0,25$ °С. Количество газа, прошедшего через измерительную ячейку в рамках одного измерения, определяется по разнице показаний весов класса точности 0,5 перед началом эксперимента и по его завершении. Для получения надежных результатов в процессе одного эксперимента через ячейку пропускается не менее 1500 г CO_2 .

Вторая экспериментальная установка, представленная на рис. 2, создана на базе сверхкритической флюидной экстракционной системы R-401 («Reaction Engineering Ink», Южная Корея) [27]. Установка позволяет проводить измерения растворимости при температурах до 370 К и давлениях до 40,0 МПа.

Ресивер 3 и экстракционная ячейка 4 имеют объемы 1,5 и 0,1 литра соответственно. Ресивер минимизирует пульсации давления и расхода газа. Насос 2 для подачи диоксида углерода имеет максимальную производительность 100 мл/мин. Производительность насоса регулируется с помощью изменения давления сжатого воздуха, подаваемого компрессором. Давление в системе контролируется датчиком давления класса точности 0,5, данные от которого поступают на вторичный прибор, в итоге управляющий насосом. Точность поддержания давления составляет $\pm 0,025$ МПа. В системе присутствует образцовый манометр 8 класса точности 0,15, показания которого принимаются в качестве рабочих. Система термостатирования позволяет поддерживать заданные температуры с точностью $\pm 0,1$ °С. Расход газа контролируется и измеряется на выходе из сепаратора 5 регулятором массового расхода 6 (Bronkhorst El-Flow F-201 CV). Расходомер-регулятор класса точности 0,25 позволяет варьировать расход CO_2 в диапазоне от 0 до 0,59 г/мин. Его наличие позволяет достаточно комфортно проводить исследование влияния расхода сверхкритического диоксида углерода на величину концентрации растворяемого вещества в нем. Относительно высокая точность измерения расхода (класс точности 0,25, точность измерения расхода до 0,01 г/мин) снимает ограничение в количестве газа, который необходимо пропустить через систему для получения достоверных данных. Однако применяемые в конструкции расходомера материалы крайне чувствительны к наличию в потоке паров различных органических растворителей, что не позволяет исследовать влияние модифицирующих полярных добавок на растворяющую способность СК- CO_2 .

После помещения навески исследуемого вещества в экстракционную ячейку включается нагрев, подается диоксид углерода и устанавливаются заданные давление и температура. Расход газа, проходящего через ячейку, регулируется либо вручную игольчатым вентилем, расположенным на выходе из ячейки (рис. 1), либо автоматически регулятором расхода газа (рис. 2). По завершении эксперимента исследуемое вещество извлекается из ячейки и взвешивается на аналитических весах класса точности 0,25 с точностью до 0,0001 г. По убыли массы исследуемого вещества (в данном случае — антрацена) и соответствующему количеству диоксида углерода рассчитывается растворимость в СК- CO_2 .

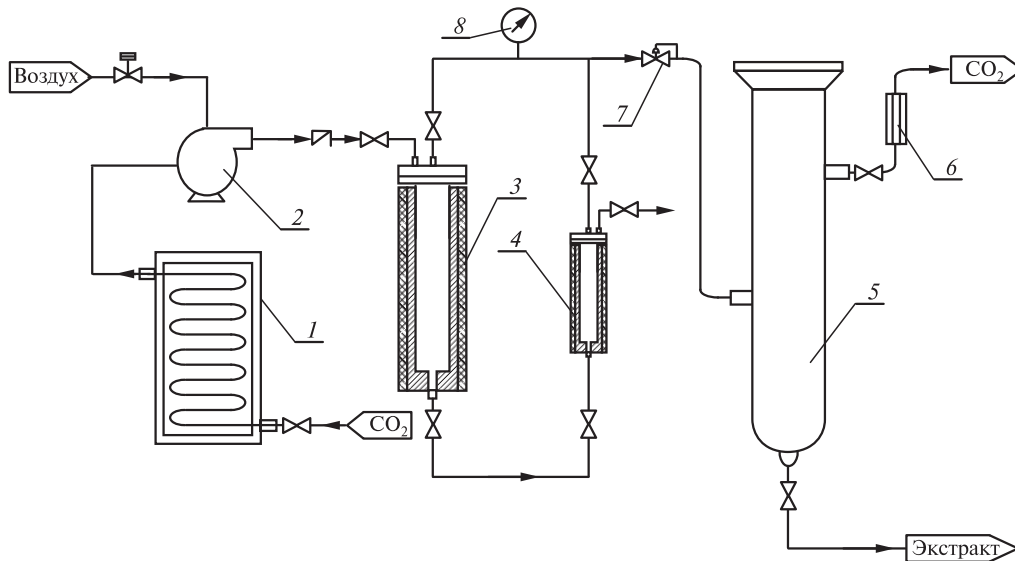


Рис. 2. Схема экспериментальной установки № 2:

1 — холодильник; 2 — насос для подачи CO₂ в систему; 3 — ресивер с системой нагрева и термостатирования; 4 — экстракционная ячейка с системой нагрева и термостатирования; 5 — сепаратор; 6 — массовый расходомер — регулятор расхода газа; 7 — регулятор давления «до себя»; 8 — образцовый манометр

Исследование теплоемкости антрацена и его бинарной смеси с СК-CO₂ проведено на автоматизированной экспериментальной установке, созданной на базе сканирующего калориметра ИТС-400 [28, 29].

Расчетная формула имеет следующий вид:

$$C_p(P, T) = C_p''(P, T) \cdot \frac{m''}{m} \cdot \frac{\tau - \tau_0}{\tau'' - \tau_0},$$

где $C_p(P, T)$, $C_p''(P, T)$ — изобарные теплоемкости исследуемого образца и эталонного образца при соответствующих давлении и температуре, Дж/(кг·К); m и m'' — массы образца и эталонного вещества, кг; τ и τ'' — время запаздывания измерительных термопар для исследуемого и эталонного образцов соответственно, с; τ_0 — время запаздывания измерительных термопар пустой измерительной ячейки, с.

Результаты контрольных измерений изобарной теплоемкости стеариновой кислоты (марки «х.ч.») при атмосферном давлении и *n*-бутилового спирта ($n_D^{20} = 1,3995$, $\rho^{25} = 809,5$ кг/м³) при давлениях до 30 МПа согласуются с литературными данными (рис. 3) в пределах суммарных погрешностей результатов измерений (1—2 % для стеариновой кислоты [30]; 2—3 % для *n*-бутилового спирта [31, 32]). Теплота фазового перехода 1 рода кристалл — жидкость, определенная в настоящей работе на основе полученных значений изобарной теплоемкости стеариновой кислоты, составила 61,6 кДж/(моль·К), что согласуется с литературными данными [29] в пределах 0,7 %.

Доверительные границы общей погрешности измерений ($P = 0,95$) изобарной теплоемкости не превышают ± 2 %.

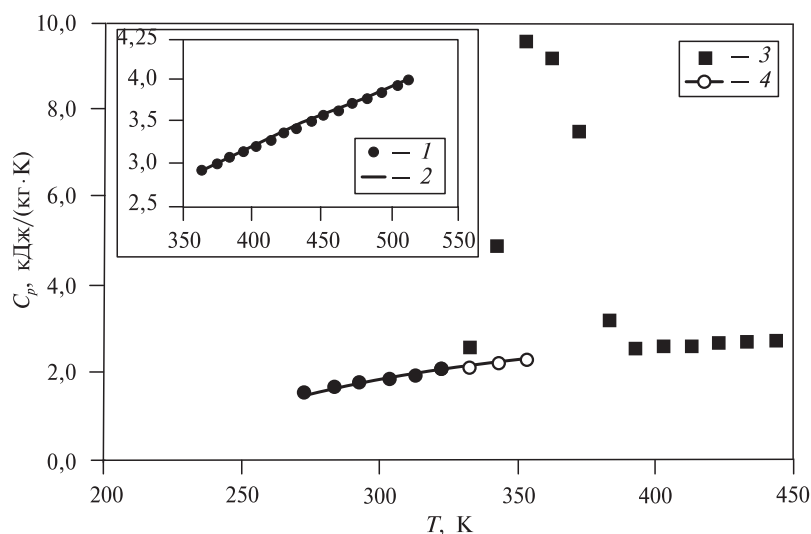


Рис. 3. Результаты контрольных измерений изобарной теплоемкости и их сопоставление с литературными данными; *n*-бутиловый спирт:

1 — настоящая работа, 2 — [31, 32]; стеариновая кислота: 3 — настоящая работа, 4 — [30]

Исследование тепловых эффектов, возникающих при обработке материалов сверхкритическим диоксидом углерода, выполнено на экспериментальной установке, реализующей метод теплопроводящего калориметра [33] (рис. 4) и оснащенной системой автоматического сбора и обработки информации [34]. Основные системы этой установки подробно описаны в работах [34—36].

Сущность метода измерения заключается в установлении величины теплового потока, который исходит из ячейки и действует на термоэлектрическую батарею, расположенную в микрокалориметрическом элементе. Указанный выше тепловой поток в ячейке формируется за счет теплоты, выделяемой или поглощаемой содержимым ячейки в процессах смешения или растворения, а также при сжатии или расширении.

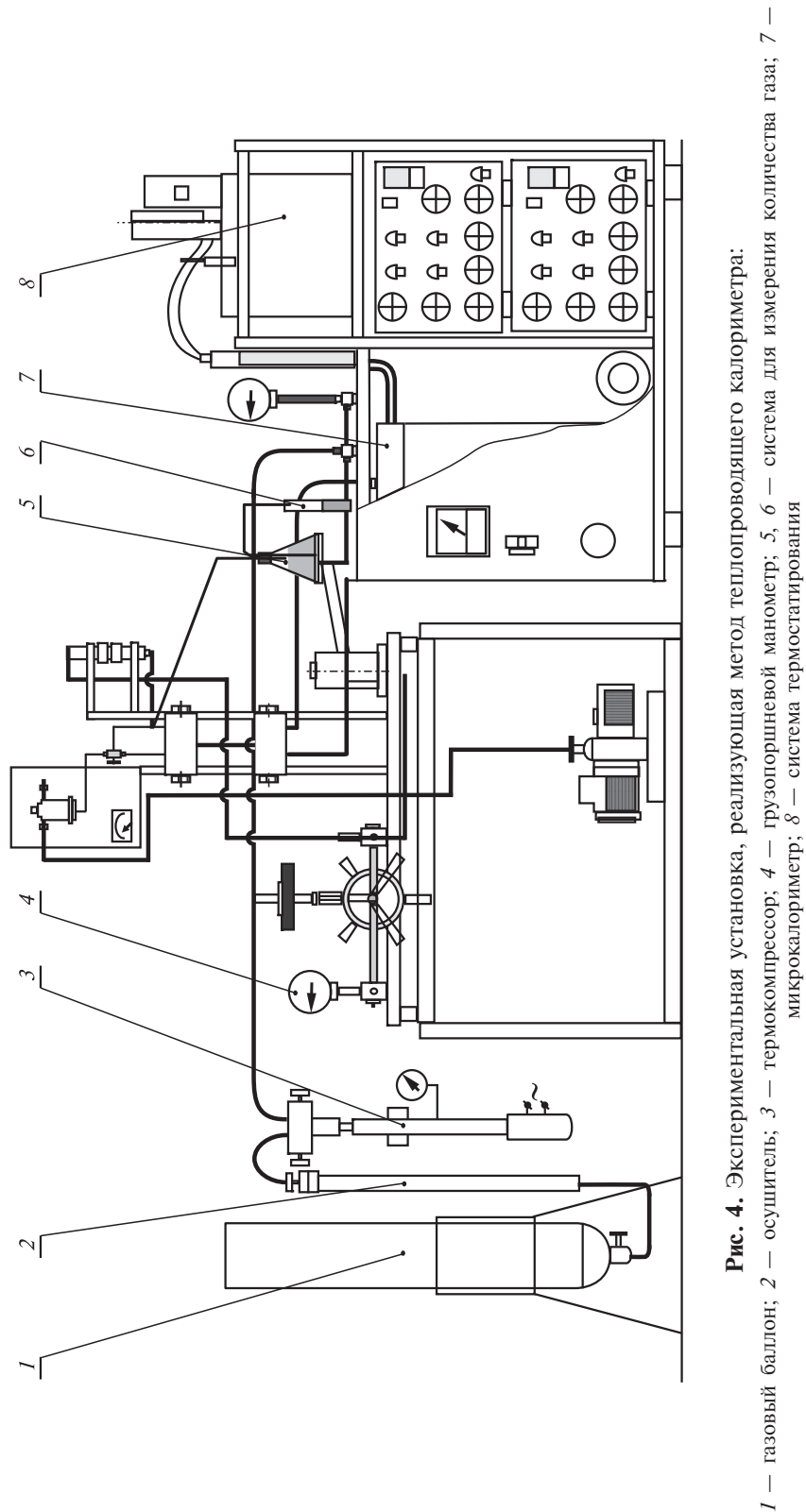
Расчетная формула метода измерения теплового эффекта смешения (растворения) $\Delta H_{\text{смеш (рств)}}$ имеет вид [22]

$$\Delta H_{\text{смеш}} = \frac{F_{\text{mix}} - F_f}{\Sigma \cdot \eta},$$

где ΔH — теплота смешения (растворения), Дж/моль; F_f , F_{mix} — площади под кривой изменения показаний дифференциальной термобатареи в зависимости от времени, пропорциональные тепловому потоку, создаваемому при подаче газа в пустую измерительную ячейку и в ячейку с исследуемым веществом соответственно, В·с; η — количество растворяемого вещества или газа, моль; Σ — чувствительность термобатареи, мВ/мкВт.

Определение концентрации CO_2 в бинарной смеси проводилось весовым способом. Взвешивание осуществлялось на аналитических весах модели ВЛА-200 и электронных весах «Mettler PM 600».

Для подтверждения достоверности результатов настоящих исследований были выполнены контрольные измерения энтальпии смешения бинарной системы



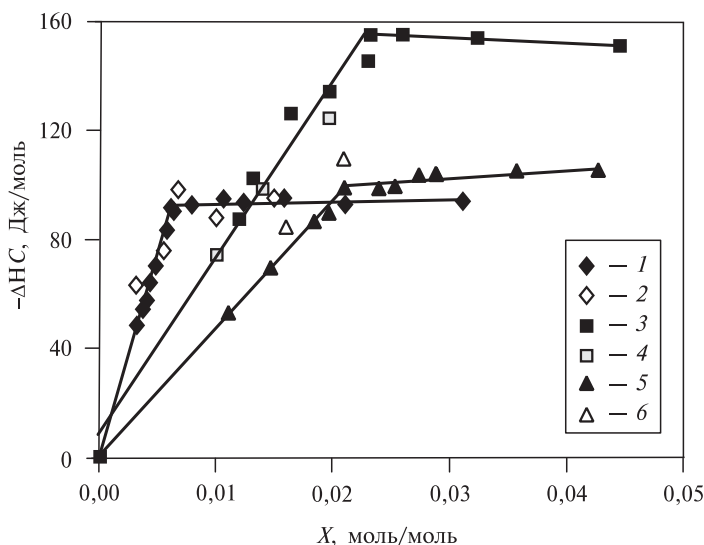


Рис. 5. Результаты контрольных измерений энтальпии смешения (растворения) бинарной системы $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$; 2 МПа:

1 — [22], 2 — настоящая работа; 10,5 МПа: 3 — [22], 4 — настоящая работа; 20,8 МПа: 5 — [22], 6 — настоящая работа

$\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 5), для которой существуют надежные экспериментальные данные [22]. Результаты настоящей работы согласуются с литературными данными в пределах суммарной погрешности результатов измерений и не превышают 6,9%. Доверительные границы общей погрешности измерений ($P = 0,95$) теплоты растворения не превышают $\pm 3\%$.

Измерения тепловых эффектов смешения (растворения) системы «газ (жидкость) — твердое вещество» проводились в ячейке, описанной в [35, 36].

Измерительная ячейка тщательно промывается, взвешивается на аналитических весах ВЛТЭ-150 (класс точности II) и в нее помещается исследуемое вещество (антрацен). Его количество определяется исходя из объема ячейки и возможности достижения после заполнения и нагнетания давления его равновесной концентрации в диоксиде углерода. Ячейка повторно взвешивается, затем помещается в микрокалориметр и подсоединяется к системе создания давления. Рабочее давление формируется с помощью термокомпрессора.

Измерения начинаются после достижения стационарного режима. Время выхода на стационарный режим зависит от величины заданной в эксперименте температуры и колеблется от 2,5 до 6 часов. Перед измерением установочные параметры эксперимента вводятся в управляющую программу. Производится контроль экспериментального нуля. Если дрейф нуля не превышает 10—20 мкВ в течение 40 мин, запускается программа. Далее в ячейку с исследуемым веществом подается газ. Процесс насыщения протекает при постоянном давлении и сопровождается изменением температуры, которое регистрируется дифференциальной термобатареей, включенной в измерительную схему.

Усиленный сигнал рассогласования дифференциальных термопар, поступающий с мостовой схемы посредством циклического опроса АЦП следящего типа, преобразуется и передается на компьютер. Каждое значение является средним из 10 снимаемых величин в данный интервал времени. В ходе опыта происходит

накопление массива экспериментальных данных, которые записываются в соответствующий файл. Процесс выравнивания температуры жидкости в ячейке контролируется показаниями термобатарей.

После выполнения измерения программа переходит к обработке результатов. В программе предусматриваются вычисление площади термической кривой, соответствующей тепловому потоку от ячейки, и последующие расчеты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Погрешность экспериментальных данных по растворимости, полученных на установках № 1 и № 2, изменяется в диапазонах 7,3—11,51 % и 6,78—10,53 % соответственно.

Сопоставление результатов проведенного исследования с данными, полученными в других работах, представлено на рис. 6. Результаты, полученные в данной работе на установках № 1 и № 2, согласуются качественно и количественно. Вместе с тем, в среднем нами получены более низкие значения растворимости по сравнению с полученными в работах [39, 40]. Это объясняется тем, что в этих работах применялся статический метод исследования растворимости, который является более предпочтительным с точки зрения достижения равновесного насыщения и концентрации (в данном случае антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода), которая всегда превосходит по величине неравновесную. В целом эти расхождения близки к суммарной погрешности результатов измерений.

В остальных работах [38, 41, 42], в том числе и в той, где получены существенно заниженные результаты [42], использован динамический режим исследования растворимости с варьированием расхода диоксида углерода в диапазоне 0,5—1,5 г/мин, что значительно превышает значения расхода, использованные в настоящей работе (рис. 7). Вероятнее всего, именно столь высокие значения расхода являются основной причиной получения заниженных результатов. Результаты, представленные на рис. 7, подтверждают это. При значениях расхода, превышающих 0,3 г/мин,

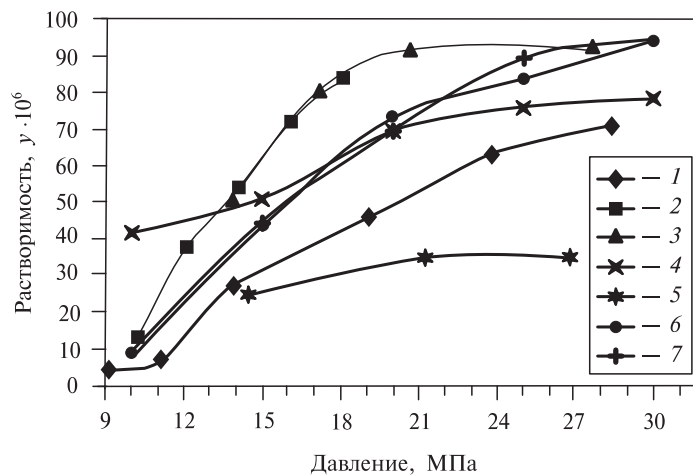


Рис. 6. Растворимость антрацена в СК-СО₂ при 308,15 К:

1 — [38]; 2 — [39]; 3 — [40]; 4 — [41]; 5 — [42]; 6 — настоящая работа (уст. № 1); 7 — настоящая работа (уст. № 2)

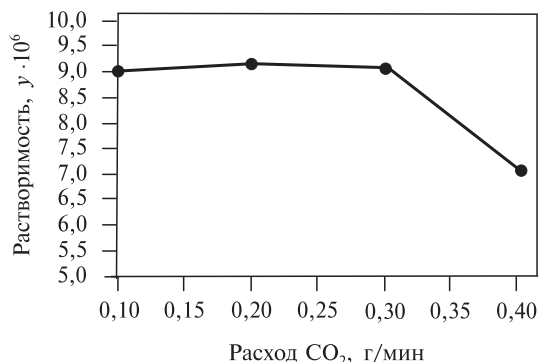


Рис. 7. Зависимость мольной доли антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода от расхода СК-СО₂ при 308,15 К и 10 МПа (уст. № 2)

концентрация антрацена в СК-СО₂ снижается, становясь существенно неравновесной.

Растворимость антрацена в СК-СО₂ по результатам настоящего исследования описана в рамках модели [43], позволяющей описывать растворимость низколетучих и несжимаемых веществ в сверхкритических флюидных средах:

$$\ln(y) = \ln(1 - x_2) + \ln(P_v/P) - \ln(\Phi_2) + PV_m/RT, \quad (1)$$

где y — растворимость (мольная доля в насыщенном растворе) исследуемого вещества в сверхкритическом флюидном растворителе; x_2 — растворимость (мольная доля в насыщенном растворе) сверхкритического диоксида углерода в исследуемом веществе; P_v — давление насыщенных паров исследуемого вещества при температуре T ; P — давление в системе; Φ_2 — коэффициент летучести исследуемого вещества во флюидном растворителе; V_m — приведенный мольный объем чистого растворяемого вещества; R — универсальная газовая постоянная.

Коэффициент летучести растворяемого вещества во флюидной фазе может быть вычислен с помощью одного из кубических многопараметрических уравнений состояния. В настоящей работе было использовано двухпараметрическое уравнение состояния Пенга — Робинсона, широко применяемое для расчета фазовых равновесий в системах «вещество — сверхкритический флюид»:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2},$$

где V — удельный объем; a и b — параметры уравнения Пенга — Робинсона для смеси, определяемые следующим образом:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \left(\frac{b}{b_{ij}} \right)^{m_{ij}},$$

$$b = \sum_i y_i b_i,$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2},$$

$$b_{ij} = (b_{ii} b_{jj})^{1/2},$$

где y_i и y_j — мольные доли соответственно i -го и j -го компонентов смеси в любой из равновесных фаз; m_{ij} — эмпирический коэффициент бинарного взаимодействия, учитывающий особенности парного взаимодействия разнородных молекул, определяется согласно правилу комбинирования Мухопадхьяи и Рао [43].

Параметры уравнения Пенга — Робинсона для чистых компонентов являются комбинациями критических давлений и температур:

$$a_i = 0,45724R^2T_{кр}^2\alpha_i(T)/P_{кр},$$

$$b_i = 0,0778RT_{кр}/P_{кр},$$

$$\alpha(T) = [1 + (0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2)(1 - (T/T_{кр})^{1/2})]^2,$$

где $P_{кр}$, $T_{кр}$ и ω_i — критическое давление, критическая температура и фактор ацентричности i -го компонента.

Значение величины подгоночного эмпирического параметра бинарного взаимодействия для температуры 308 К $m_{ij} = 0,03$ было определено путем минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных данных от экспериментальных точек:

$$F = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i^{расч} - y_i^{эксп}}{y_i^{эксп}} \right)^2},$$

где n — количество экспериментальных точек на изотерме.

В уравнение (1) для растворимости входит также величина давления насыщенных паров растворяемого вещества. В главе 6 монографии [43] описан ряд методов для расчета давления насыщенных паров твердых веществ:

(I) Ли — Кеслера; (II) Питцера; (III) Риделя; (IV) Риделя — Планка — Миллера.

С их использованием получены величины давления насыщенных паров антрацена при температуре 308,15 К (в Па):

(I) $9,58186 \cdot 10^{-9}$; (II) $1,49188 \cdot 10^{-9}$; (III) $0,045767598$; (IV) $0,036139694$.

Как видно, результаты оценок по различным моделям отличаются на 7 порядков. При этом, однако, ни один из них не позволяет получить описание растворимости со среднеквадратичным отклонением менее 10 %. По этой причине искомая величина была получена методом подбора для получения оптимального описания растворимости при 308 К. Она оказалась равной $8 \cdot 10^{-7}$ Па, т.е. выше, чем вычисленная по уравнениям Ли — Кеслера и Питцера, но ниже, чем по уравнениям Риделя и Риделя — Планка — Миллера.

Полученное среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от полученного описания с использованием оцененных значений параметров (рис. 8) составляет 7,25 %, что в полной мере согласуется с погрешностью результатов экспериментального исследования. Используемые при расчетах значения критических параметров антрацена и диоксида углерода приведены в таблице 2.

Не менее важным является изучение влияния на растворяющую способность сверхкритических флюидов различных модифицирующих добавок. В ранее проведенных исследованиях [46—49] было установлено, что диметилсульфоксид (ДМСО) в количестве ~5 % от массы CO_2 способен существенно повысить эффективность регенерации различных типов катализаторов и проводить ее наиболее полно. Это обусловлено тем, что этот растворитель обладает более высокой полярностью

**Некоторые термодинамические свойства смеси
«антрацен—диоксид углерода» в сверхкритической флюидной области состояния**

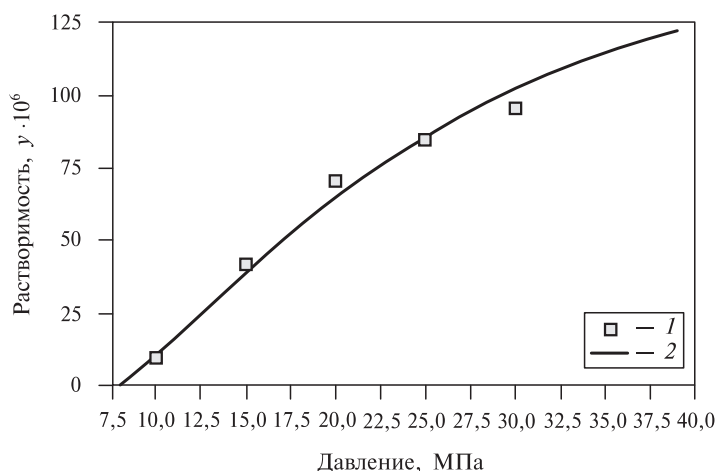


Рис. 8. Растворимость антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода при 308,15 К:
1 — эксперимент; 2 — описание

(4,05 Д) по сравнению с другими органическими веществами, традиционно применяемыми в качестве соразтворителей в сверхкритических экстракционных процессах. Так, к примеру, полярность хлороформа составляет 1,14 Д, метанола — 1,71 Д, этанола — 2,13 Д, ацетона — 2,7 Д [50], что позволяет смеси «СК-СО₂—ДМСО» наиболее полно растворять полярные соединения. Результаты исследования растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода, модифицированном диметилсульфоксидом (5 % масс.), представлены на рис. 9. Погрешность измерений оценивается в диапазоне 7,24—10,62 %. Полученные данные показывают, что при применении диметилсульфоксида в качестве соразтворителя можно ожидать существенного увеличения степени удаления дезактивирующих соединений с поверхности катализатора.

Растворимость антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода, модифицированном диметилсульфоксидом, также была описана в рамках ранее приведенной модели, экстраполированной на трехкомпонентную систему. Результаты описания также представлены на рис. 9. В этом случае использованы параметры компонентов растворителя, приведенные в таблице 3, и следующие величины

Таблица 2

Значения критических параметров антрацена и СК-СО₂, использованные для описания растворимости по уравнению Пенга — Робинсона

Параметры	Антрацен [44]	СО ₂ [45]
Критическая температура, К	869,25	304,2
Критическое давление, Па	3313300	7386593
Фактор ацентричности (w)	0,567579	0,225
Давление насыщенных паров, Па	0,0000008*	—
Коэффициент бинарного взаимодействия (m_{ij})	0,03*	

*Оценка, настоящая работа.

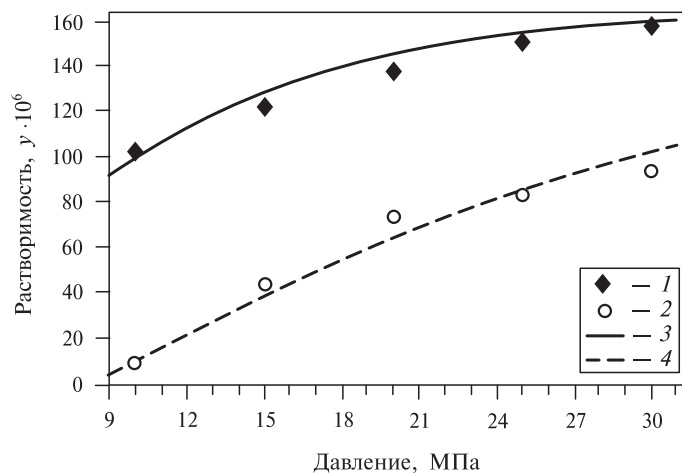


Рис. 9. Растворимость антрацена в модифицированном CO_2 : экспериментальные точки (1), расчетная кривая (3) и чистом CO_2 : экспериментальные точки (2), расчетная кривая (4) при 308,15 К

подгоночных параметров (индексы 1, 2 и 3 относятся к антрацену, СК- CO_2 и ДМСО соответственно):

$$m_{21} = 0,33;$$

$$m_{23} = 0,06;$$

$$P_v = 6 \cdot 10^{-5} \text{ Па.}$$

Обращает на себя внимание то, что описание в рамках использованной модели данных по растворимости антрацена в модифицированном растворителе требует применения в качестве подгоночного параметра значения давления паров антрацена, существенно отличающегося от того, которое позволяет наиболее точно описать его растворимость в чистом СК- CO_2 . Авторы полагают, что это связано с ограниченной возможностью данной модели в части описания растворимости в двухкомпонентном флюиде. При этом оценка величины P_v в обоих случаях находится внутри того интервала, который задается приведенными выше расчетами по известным методам [43].

Результаты измерений изобарной теплоемкости антрацена, бинарной смеси «антрацен — СК- CO_2 », энтальпии растворения антрацена в СК- CO_2 приведены на рис. 10–12.

Как видно из рис. 10, значения C_p кристаллической фазы, полученные в настоящей работе, располагаются ниже данных, представленных в [9], в среднем на 7 %.

Таблица 3

Параметры, использованные для описания растворимости антрацена в СК- CO_2 , модифицированном диметилсульфоксидом, по уравнению Пенга — Робинсона

Параметр	Антрацен [44]	CO_2 [45]	ДМСО [45]
Критическая температура, К	869,25	304,2	720,15
Критическое давление, Па	3313300	7386592,5	5630000
Фактор ацентричности (w)	0,568	0,225	0,344

*Некоторые термодинамические свойства смеси
«антрацен—диоксид углерода» в сверхкритической флюидной области состояния*

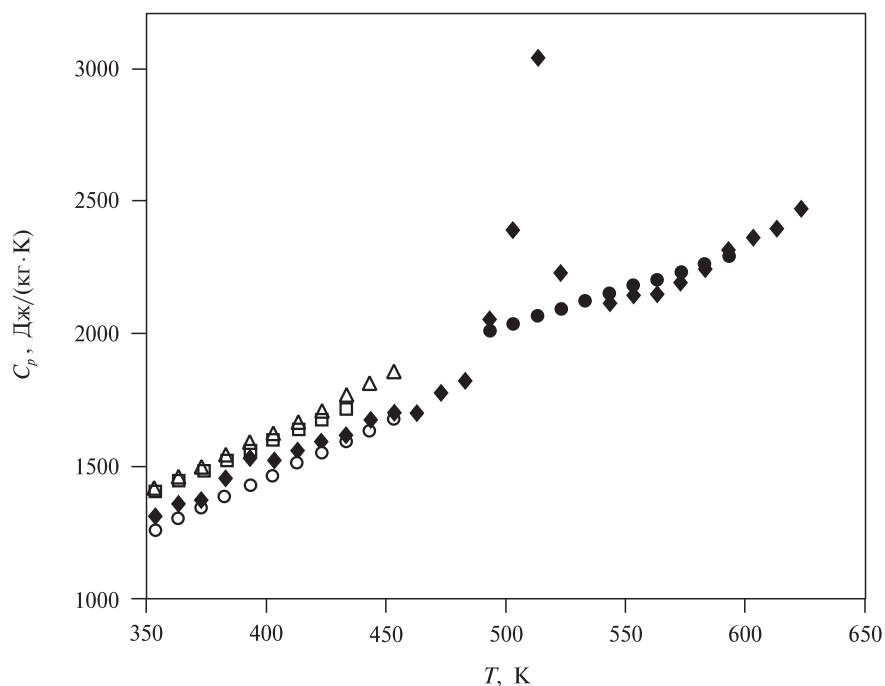


Рис. 10. Изобарная теплоемкость антрацена по экспериментальным данным различных авторов:

◆ — настоящая работа; Δ — [9]; □ — [11]; ○ — [12]; ● — [13, 14]

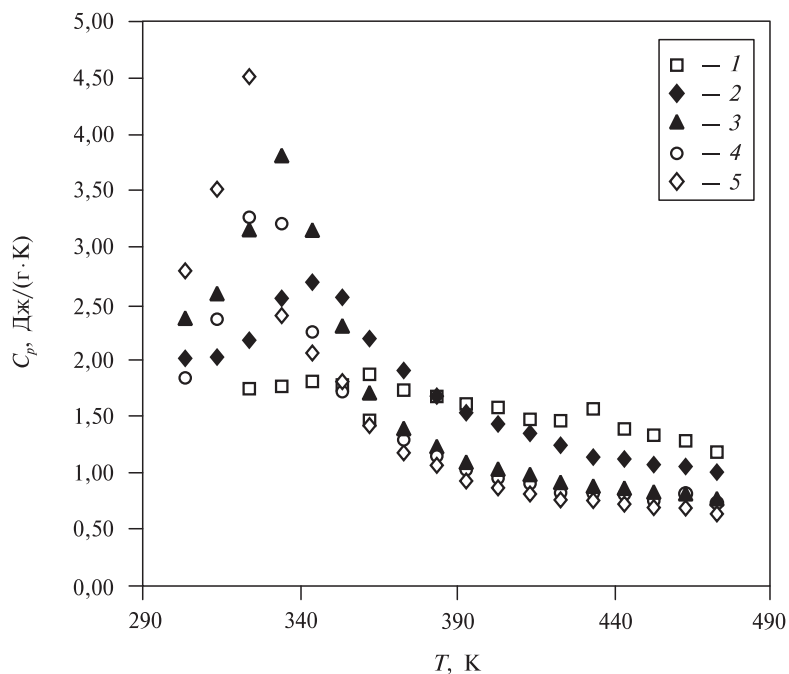


Рис. 11. Теплоемкость бинарной смеси «антрацен — СК- CO_2 »:

1 — 28,37 МПа; 2 — 19,15 МПа; 3 — 13,44 МПа; 4 — 12,31 МПа; 5 — 9,06 МПа

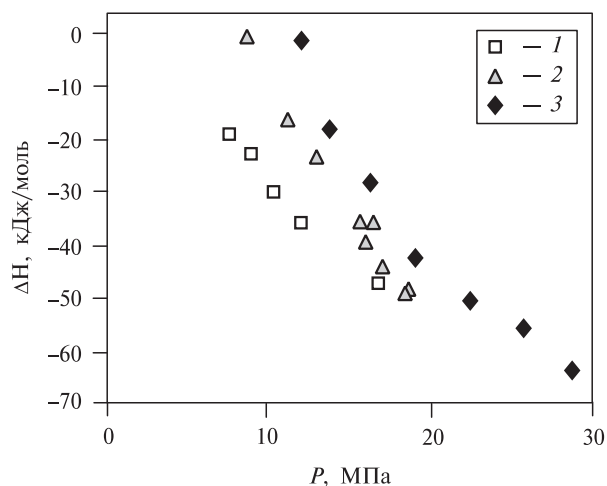


Рис. 12. Теплота растворения антрацена в СК-СО₂:
1 — 308 К; 2 — 323 К; 3 — 343 К

В то же время они согласуются с литературными данными [11, 12] в пределах суммарной погрешности результатов измерений.

Значения изобарной теплоемкости жидкого антрацена в интервале температур 530—630 К, полученные в настоящей работе, согласуются с результатами [13, 14] с предельным отклонением в 2 %. При этом в области фазового перехода 1 рода «кристалл — жидкость» (490—530 К) результаты сопоставленных работ существенным образом отличаются. В пользу результатов настоящего исследования говорит тот факт, что теплота фазового перехода ($28,81 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$), рассчитанная на основе полученных значений теплоемкости антрацена, согласуется со значением, приведенным в работе [9] (отличие составляет 2,1 %).

Изобарная теплоемкость бинарной смеси антрацен — СК-СО₂ (рис. 11) имеет аномальный характер изменения, присущий чистому диоксиду углерода в асимптотической близости к критической точке. Аномалия с наибольшей амплитудой характерна для изобары со значением давления 9,06 МПа, наиболее близким к значению критического давления диоксида углерода (7,378 МПа) [5]. По мере удаления значения давления от критического для диоксида углерода интенсивность аномалий теплоемкости уменьшается, а максимумы теплоемкости смещаются в область более высоких температур. При 28,37 МПа экстремум практически отсутствует.

Растворение антрацена в СК-СО₂ сопровождается поглощением тепла. Характер изменения теплоты растворения в исследованном диапазоне параметров состояния представлен на рис. 12.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты экспериментального исследования некоторых термодинамических характеристик смеси «антрацен — диоксид углерода» в сверхкритической флюидной области состояния. Получены новые экспериментальные данные и выявлены причины отсутствия согласия (кратные отличия) в результатах прежних исследований [38—42] растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода при 308,15 К. Завышенные расходы диоксида углерода в рабо-

тах [38, 41, 42] с использованием динамического метода исследования являются причиной заниженных результатов. Модифицирование сверхкритического CO₂ диметилсульфоксидом (5 %) при 308,15 К обеспечивает в среднем двукратное увеличение растворимости антрацена.

Ввиду отсутствия достоверных литературных данных по давлению паров антрацена в исследуемом температурном диапазоне этот параметр принят в качестве подгоночного при описании экспериментальных данных по растворимости антрацена в чистом СК-CO₂ с использованием уравнения состояния Пенга — Робинсона. Погрешность описания (среднеквадратичное отклонение составляет 7,25 %) отвечает погрешности результатов экспериментального исследования.

Получены новые данные по изобарной теплоемкости и энтальпии растворения бинарной смеси «антрацен—СК-CO₂» при давлениях от 7 до 29 МПа и температурах от 303 до 593 К. Изобарная теплоемкость бинарной смеси «антрацен—СК-CO₂» имеет аномальный характер изменения, подобный изменению теплоемкости чистого диоксида углерода в асимптотической близости к критической точке.

Растворение антрацена в СК-CO₂ идет с поглощением теплоты.

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» при финансовой поддержке государства в виде гранта РФФ 14-19-00749 и соглашения № 14.574.21.0085 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414 X0085) Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саттерфилд Ч.* Практический курс гетерогенного катализа. М.: Химия, 1976. 240 с.
2. *Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И.* Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия, 1987. 144 с.
3. *Курганов В.М., Кушнер Б.Э., Агафонов А.В.* Паровоздушная регенерация катализаторов гидроочистки. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1973. 71 с.
4. *Гумеров Ф.М., Сагдеев А.А., Биалов Т.Р., Ле Нейндр Б., Габитов Ф.Р., Харлампиди Х.Э., Зарипов З.И., Федоров Г.И., Яруллин Р.С., Якушев И.А., Галлямов Р.Ф., Галимова А.Т., Саримов Н.Н., Сагдеев К.А., Ameer Abed Jaddoa, Бурганов Б.Т.* Катализаторы: регенерация с использованием сверхкритического флюидного CO₂-экстракционного процесса. Казань: Бриг, 2015. 264 с.
5. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И.* Казань: ФЭн, 2000. 328 с. (2-е изд., 2007. 336 с.).
6. *Bilalov T.R., Gumerov F.M.* The manufacturing processes and catalyst regeneration / Thermodynamic basis of production processes and regeneration of palladium catalysts using supercritical carbon dioxide. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG., Dudweiler Landstr., Germany, 2011. 153 p.
7. *Hildebrand J.H., Duschak A.D., Foster A.H., Beebe C.W.* J. Am. Chem. Soc. 1917. Vol. 39. P. 2293.
8. *Huffman H.M., Parks G.S., Barmore M. J.* Am. Chem. Soc. 1931. Vol. 53. P. 3876.
9. *Goursot P., Girdhar H.L., Westrum E.F., Jr.* The J. of Phys. Chem. 1970. Vol. 74. No. 12. P. 2538.
10. *Ross R.G., Andersson P., Bäckström G.* Molecular Physics. 1979. Vol. 38. No. 2. P. 527.
11. *Radomska M., Radomski R.* Thermochim. Acta. 1980. Vol. 40. P. 405.
12. *Силин Н.А., Шелудяк Ю.Е., Капторов Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н.* Теплофизические свойства компонентов горючих систем. М.: Химмаш, 1992. 92 с.
13. *Durupt N., Aoulmi A., Bouroukba M., Rogalski M.* Thermochim. Acta. 1995. Vol. 260. P. 87.
14. *Liessmann G., Schmidt W., Reiffarth S.* Data compilation of the Saechsische. Recommended Thermophysical Data. Olefinwerke Boehlen, Germany, 1995. P. 46.
15. *Rojas A., Orozco E.* Thermochim. Acta. 2003. Vol. 405. P. 93.
16. *Hefter G.T., Tomkins R.P.T., Karel Aim, Maurizio Fermeglia.* The Experimental Determination of Solubilities. Vol. 6, Chapter 5.1. Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Fluids.

Published Online: 28 DEC 2004 DOI:10.1002/0470867833.ch13 Copyright © 2003 John Wiley & Sons, Ltd.

17. *Kojima M., Tosaka M., Funami E., Nitta K., Ohshima M., Kohjiya S.J.* of *Supercrit. Fluids*. 2005. Vol. 35. No. 3. P. 175.
18. *Kim J.R., Kyong J.B.* *Bull. Korean Chem. Soc.* 1995. Vol. 16. No. 5. P. 432.
19. *Sanchez C., Lacombe R.H.* *The J. of Phys. Chem.* 1976. Vol. 80. No. 21. P. 2352.
20. *Sanchez C., Lacombe R.H.* *Macromolecules*. 1978. Vol. 11. Is. 6. P. 1145.
21. *Vrentas J.S., Vrentas C.M.* *Macromolecules*. 1991. Vol. 24. P. 2404.
22. *Koschel D., Coxam J.-Y.* *Fluid Phase Equilibria*. 2006. Vol. 247. P. 107.
23. *Koschel D., Coxam J.-Y., Majer V.* *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol. 46. No. 4. P. 1421.
24. *Mathonat C., Majer V., Mather A., Grolier J.-P.* *J. Fluid Phase Equilib.* 1997. Vol. 40. P. 171.
25. *Gumerov F.M., Truong Nam Hung, Shamsetdinov F.N., Zarirov Z.I., Gabitov F.R., Le Neindre B.* In: *Caffeine: Consumption, Side Effects and Impact on Performance and Mood: Monograph*. N.Y.: Nova Science Publishers, 2014. P. 139.
26. *Ameer Abed Jaddoa, Захаров А.А., Биалов Т.Р., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М., Яруллин Р.С.* Применение сверхкритического флюидного состояния в процессах синтеза и регенерации различных катализаторов, применяемых в химической промышленности. Материалы XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ. Казань, 2014. С. 51.
27. *Zakharov A.A., Ameer Abed Jaddoa, Bilalov T.R., Gumerov F.M.* *Int. J. of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography*. 2014. Vol. 2. P. 113.
28. *Usmanov R.A., Gabitov R.R., Biktashev Sh.A., Shamsetdinov F.N., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Zarirov Z.I., Gazizov R.A., Yarullin R.S., Yakushev I.A.* *Russian J. of Phys. Chem. B*. 2011. Vol. 5. No. 8. P. 1216.
29. *Shamsetdinov F.N., Zarirov Z.I., et al.* In: *Liquid fuels: types, properties and production: Monograph*. Chapter 3. N.Y.: Nova Science Publishers, 2012.
30. *Васильев И.А., Петров В.М.* Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1984. 240 с.
31. *Назиев Я.М., Шахвердиев А.Н., Баширов М.М., Алиев Н.С.* *ТВТ*. 1994. Т. 32. № 6. С. 936.
32. *Зарипов З.И., Буцеф С.А., Гаврилов А.В., Булаев С.А., Мухамедзянов Г.Х.* *Вестник Казан. технол. ун-та*. 2002. № 1–2. С. 208.
33. *Кальве Э., Праг А.* Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии. М.: Иностран. лит-ра, 1963. 478 с.
34. *Zarirov Z.I., Burtsev S.A., Gavrilov A.V., Mukhamedzyanov G.Kh.* *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2002. Vol. 36. No. 4. P. 400.
35. *Zarirov Z.I., Burtsev S.A., Gavrilov A.V., Mukhamedzyanov G.Kh.* *High Temperature*. 2004. Vol. 42. No. 2. P. 282.
36. *Zarirov Z.I., Burtsev S.A., Bulaev S.A., Mukhamedzyanov G.Kh.* *J. Phys. Chem.* 2004. Vol. 78. No. 5. P. 697.
37. *Зарипов З.И., Мухамедзянов Г.Х.* Теплофизические свойства жидкостей и растворов: Монография. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008.
38. *Burk R., Kruus P.* *Can. J. Chem. Eng.* 1992. Vol. 70. No. 2. P. 403.
39. *Goodarznia I., Esmaeilzadeh F.* *J. Chem. Eng. Data*. 2002. Vol. 47. No. 2. P. 333.
40. *Kosal E., Holder G.D.* *J. Chem. Eng. Data*. 1987. Vol. 2. No. 32. P. 148.
41. *Li Q., Zhang Z., Zhong C., Liu Y., Zhou Q.* *Fluid Phase Equil.* 2003. Vol. 207. No. 2. P. 183.
42. *Zerda T.W., Wiegand B., Jonas J.J.* *Chem. Eng. Data*. 1986. Vol. 3. No. 31. P. 274.
43. *Mukhopadhyay M., Rao G.V.R.* *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. Vol. 32. P. 922.
44. *Liessmann G., Schmidt W., Reiffarth S.* *Data compilation of Saechsische Olefinwerke Boehlen, Germany*, 1995. P. 46.
45. *Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
46. *Сагдеев К.А., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М., Галлямов Р.Ф.* Изв. высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 8. С. 64.
47. *Bilalov T.R., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Kharlampidi Kh.E., Fedorov G.I., Sagdeev A.A., Yarullin R.S., Yakushev I.A.* *Russian J. of Phys. Chem. B*. 2009. Vol. 3. No. 7. P. 80.
48. *Sagdeev A.A., Gallyamov R.F., Galimova A.T., Sagdeev K.A.* *Int. J. of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography*. 2014. Vol. 2. P. 1.

*Некоторые термодинамические свойства смеси
«антрацен—диоксид углерода» в сверхкритической флюидной области состояния*

49. Галимова А.Т., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. Изв. высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 6. С. 65.
50. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 1 / Редкол.: И.Л. Кнунянц и др. М.: Сов. энцикл., 1988. 623 с.
-
-

**SOME THERMODYNAMIC PROPERTIES OF «ANTHRACITE—CARBON
DIOXIDE» MIXTURE IN SUPERCRITICAL FLUID STATE**

**^{1,2}Ameer Abed Jaddoa, ¹A.A. Zakharov ¹T.R. Bilalov, ¹R.R. Nakipov,
¹I.R. Gabitov ¹Z.I. Zaripov, ¹F.M. Gumerov**

¹*Federal public budgetary educational institution of higher education «Kazan national research
technological university», Kazan, Russia*

²*University of Technology, Baghdad, Iraq*

In the framework of the development of the catalyst regeneration procedure via supercritical fluid CO₂ extraction, some thermodynamic properties of the «anthracene—carbon dioxide» mixture in supercritical fluid state are measured. The data on anthracene solubility in pure and modified (dimethyl sulfoxide, 5 wt. %) supercritical carbon dioxide (SC-CO₂), heat capacity of anthracene and its mixtures with carbon dioxide, as well as the heat of solution of anthracene in SC CO₂ are presented. The anthracene solubility in SC CO₂ is satisfactorily described using the Peng-Robinson equation of state.

Key words: anthracene, supercritical carbon dioxide, the solubility of the specific heat, the thermal effect.
