

УДК 544.08

МОНИТОРИНГ ПЛОТНОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКОГО ДЕНСИТОМЕТРА

¹А. Е. Коклин*, ¹А. Л. Кустов, ^{1,2}В. И. Богдан

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия*

²*Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*akoklin@gmail.com

Поступила в редакцию 20.02.2013 г.

На примере алкилирования изобутана бутенами в сверхкритических условиях при 150 °C и 80 атм показана возможность использования волоконно-оптического денситометра для мониторинга плотности реакционной среды при проведении гетерогенных каталитических реакций. Измерения плотности производились в двух точках — до и после неподвижного слоя катализатора H-USY. Построены зависимости плотности и рефракции изобутан-бутеновой смеси от температуры и давления. Ключевые слова: сверхкритические условия, плотность, волоконно-оптический денситометр, изобутан, бутены, алкилирование.

ВВЕДЕНИЕ

С 1990-х годов изучается возможность использования сверхкритических флюидов (СКФ) для решения проблем дезактивации и регенерации твердокислотных катализаторов. Обнаружена эффективность их применения для восстановления и сохранения исходной активности катализаторов [1, 2]. Регулируя температуру и давление, можно изменять плотность СКФ в широких пределах. При проведении гетерогенных каталитических реакций в сверхкритических (СК) условиях плотность оказывает существенное влияние на такие важные параметры реакционной среды, как скорость массопереноса, теплопроводность и, особенно, растворяющая способность среды по отношению к высокомолекулярным органическим соединениям. Это способствует растворению и удалению продуктов уплотнения (прекурсоров кокса) с поверхности катализатора непосредственно в ходе реакции [3]. Также возможна регенерация дезактивированных катализаторов с помощью обработки растворителями в СК состоянии [4, 5].

В ходе превращения субстрата и образования новых продуктов состав реакционной среды может существенно изменяться. В связи с этим становится важным контроль над фазовым состоянием реакционной смеси, а также ее плотностью до и после реакции.

В данной работе для исследования плотности реакционной смеси при проведении гетерогенно-кatalитической реакции в сверхкритических условиях использо-

зован метод волоконно-оптической денситометрии [6, 7]. Исследование проводили на примере реакции алкилирования изобутана бутенами на H-форме ультрастабильного цеолита Y. Применимость использованной методики для изучения состояния многокомпонентных смесей также показана на примере системы бензол—CO₂—N₂O.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы и исходные вещества

В качестве катализатора алкилирования использовали ультрастабильный цеолит Y с отношением SiO₂/Al₂O₃, равным 10,5 (далее H-USY). H-форму цеолита получили термическим разложением NH₄-формы. Исходный образец в виде порошка прессовали в таблетки, затем дробили и отбирали фракцию с размером частиц 0,25—0,42 мм. Далее катализатор обрабатывали при 500 °C в течение 3 часов в токе сухого воздуха.

Состав использованной в работе смеси C₄-углеводородов приведен в таблице 1. Данная смесь была приготовлена разбавлением бутан-бутеновой фракции катализического крекинга нефти (Московский нефтеперерабатывающий завод) чистым изобутаном. Мольное соотношение изобутан/бутены составляло 14.

Под псевдокритическими параметрами понимают расчетные критические параметры смеси, полученные на основе истинных критических констант индивидуальных компонентов и их мольных долей [8]. Такой расчет с использованием эмпирических правил Кэя и Праусница — Ганна [8] для указанной исходной смеси дал значения 135,5 °C и 35,7 атм.

Методика проведения измерений плотности

Исследование проводили с использованием лабораторной установки для изучения гетерогенных катализитических реакций, модифицированной с целью подключения денситометра. Схема данной установки в общем виде приведена на рис. 1.

При изучении состояния среды в ходе реакции катализатор загружали в нижнюю часть U-образного реактора. Сверху катализатор фиксировали кварцевой ватой для предотвращения его смещения и защиты торцов волноводов от попадания частиц пыли. Объем загружаемого катализатора составлял 1 см³. Через последовательную систему капилляров и переходов волноводы располагали над слоем катализатора и ваты со стороны входа и выхода реактора.

Перед проведением реакции катализатор активировали в токе воздуха при температуре 350 °C в течение 1 часа для удаления адсорбированной воды. Нагрев катализатора до температуры реакции проводили в токе гелия. Давление в системе создавали подачей реакционной смеси жидкостным насосом высокого давления, а регулировали с помощью мембранныго клапана. Объемная скорость подачи субстрата по жидкости — V_L [см³·ч⁻¹·см⁻³ кат.] определялась как отношение скорости подачи реагента в жидкоком состоянии при 20 °C к объему катализатора и составляла 6 ч⁻¹.

Таблица 1

Состав изобутан-бутеновой смеси

Компонент	Концентрация, % масс.
пропан + пропен	0,4
изобутан	91,2
изобутен + бутен-1	3,6
н-бутан	2,1
транс-бутен-2	1,8
цик-бутен-2	0,9

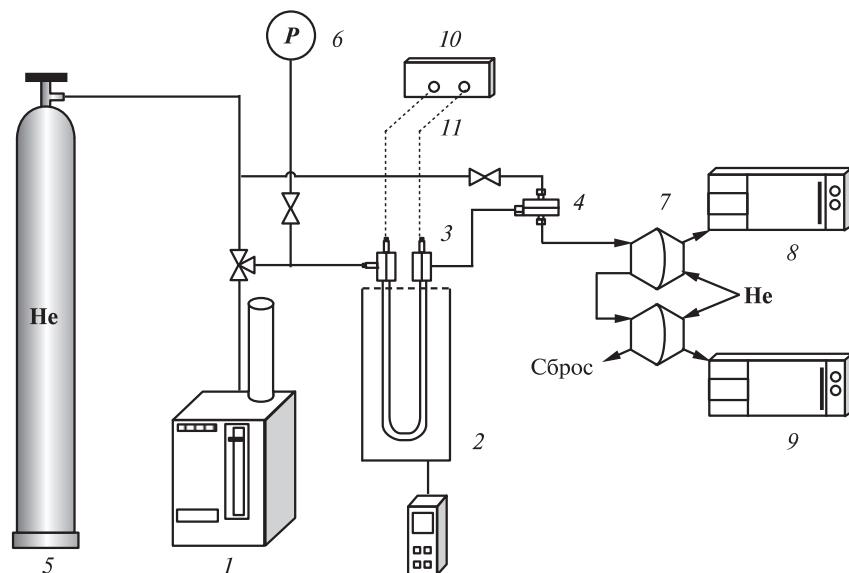


Рис. 1. Схема лабораторной установки для изучения реакции алкилирования изобутана бутенами и плотности реакционной среды:

1 — насос высокого давления; 2 — электропечь с терморегулятором; 3 — реактор; 4 — мембранный клапан; 5 — баллон с гелием; 6 — манометр; 7 — система шестипортовых кранов; 8 — хроматограф Hewlett-Packard 5890; 9 — хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000.2; 10 — денситометр; 11 — волноводы

Контроль температуры осуществляли с использованием двух термопар, расположенных с внешней стороны реактора. Первая термопара находилась в нижней части реактора, вторая — несколько выше (на 4—5 см) на уровне расположения торцов волноводов и использовалась для определения температуры подаваемых субстратов в этом сечении реактора. Температура соединительных переходов и капиллярных линий поддерживалась равной 150 °C.

При изучении плотности среды без катализатора измерения проводили по следующей схеме: фиксировали температуру и последовательно повышали давление. Значения плотности и рефракции регистрировали через 5 минут после стабилизации параметров. Изобутан-бутеновую смесь подавали со скоростью 6 мл/мин.

Для измерений использовали волоконно-оптический денситометр «Лазерохим». В таблице 2 приведены его технические характеристики. Подробно методика

Таблица 2

Характеристики денситометра «Лазерохим»

Характеристика	Значение
Длина волны излучения, мкм	1,3
Мощность излучения в каждом из каналов, мкВт	200
Тип оптоволоконных зондов	одномодовые волокна
Минимальное время измерения, с	0,09
Точность измерения коэффициента отражения от торца волокна	±0,0003

измерений описана в работах [6, 7]. Данный прибор позволяет проводить измерения по двум независимым каналам. Прибор имеет лазерный источник, излучение которого направляется на волоконный канал, и опорный фотоприемник. Последний измеряет интенсивность лазерного излучения, отраженного от торца волокна. Денситометр регистрирует отношение S/R — отношение отраженного излучения S к опорному излучению R , которое связано с коэффициентом преломления среды n и волокна n_0 соотношением

$$\frac{S}{R} = k \left(\frac{n - n_0}{n + n_0} \right)^2, \quad (1)$$

где k — передаточный коэффициент, определяющий потери в волоконном тракте. В ходе предварительной калибровки прибора происходит определение величины k со средой с известным значением n . Коэффициент преломления n связан с плотностью среды соотношением Лоренц — Лоренца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = A\rho, \quad (2)$$

где A — удельная рефракция, ρ — плотность среды. Значение удельной рефракции A является константой для исследуемой среды и определяется при калибровке с использованием известного значения плотности при определенных давлении и температуре. Из (2) видно, что величина рефракции $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ прямо пропорциональна плотности среды. Соответственно, если требуется определить относительное изменение плотности, достаточно регистрации только величины рефракции.

Для многокомпонентных сред формула (2) имеет следующий вид:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum_i A_i \rho_i. \quad (3)$$

Правая часть этого выражения является суммой по всем компонентам исследуемой смеси, что делает практически невозможным определение плотности $\rho = \sum \rho_i$. В этом случае величина рефракции $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ характеризует некоторую эффективную плотность.

Превращение субстрата приводит к постоянным изменениям состава смеси. В этой связи невозможно определение истинной плотности, т.к. для начальной калибровки необходимо было бы использовать значение плотности хотя бы в одной точке для каждого возможного состава смеси. При выполнении калибровки денситометра ориентировались на плотность изобутана ($0,556 \text{ г}/\text{см}^3$ при 27°C и 40 атм [9]) как доминирующего компонента смеси с содержанием 91 %. Соответственно, найденные значения плотности являются относительными и содержат систематическую ошибку, которая происходит из процедуры начальной калибровки.

Алкилирование изобутана бутенами в сверхкритических условиях, анализ продуктов и катализитические закономерности подробно рассмотрены в ранее опубликованном исследовании [10]. В данной работе акцент сделан на изучении плотности реакционной среды и определении ее зависимости от давления и температуры с использованием денситометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При алкилировании изобутана бутенами на H-USY в сверхкритических условиях при 150 °C и 80 атм плотность реакционной среды в ходе эксперимента составляла 0,46—0,47 г/см³ до катализатора и 0,41 г/см³ после катализатора, т.е. после прохождения реакции (таблица 3). Небольшое различие в значениях плотности до и после катализатора — 0,05 г/см³ — связано с различием в температуре подаваемого субстрата. Проведенные измерения показали, что температура в точке расположения торца первого волновода (до катализатора) ниже температуры торца второго волновода (после катализатора, $T_{\text{волн}}$) на 10—13 °C. Так как температура в области катализатора и второго волновода отличается незначительно (150 и 146—147 °C соответственно), то значение плотности ρ_2 , регистрируемое вторым волноводом, более соответствует плотности реакционной смеси в области катализатора. Как будет показано далее (рис. 2), плотность исходной смеси C₄-углеводородов при 150 °C и 80 атм составляет 0,40 г/см³. Таким образом, в используемой нами методике значение плотности, регистрируемое вторым волноводом (ρ_2), близко, но не совпадает полностью с плотностью реакционной смеси в области катализатора.

Необходимо отметить, что возможность определения плотности среды непосредственно в слое катализатора с использованием волоконно-оптического денситометра отсутствует, т. к. любое даже незначительное загрязнение торца волновода или соприкосновение с частицами катализатора приводят к потере его работоспособности и потребует проведения чистки волновода. На однородное состояние реакционной смеси в процессе проведенных экспериментов указывало отсутствие скачкообразных изменений значения плотности, регистрируемое денситометром. Также следует обратить внимание, что в ходе эксперимента плотность реакционной среды оставалась постоянной и образование новых продуктов не оказывало влияния на состояние среды. Вероятно, это связано с тем, что эксперименты проводили в избытке изобутана, который и определял плотность среды.

Так как плотность реакционной смеси в ходе алкилирования изобутана бутенами не изменяется, зависимость плотности от температуры и давления может быть определена в отсутствие катализатора. На рис. 2а приведены изотермы плотности для температур 100—180 °C. Как и следовало ожидать, наибольшая плотность соответствует жидкой фазе. При температуре 140—150 °C наблюдался быстрый рост плотности при повышении давления от 20—30 до 60 атм, что соответствует переходу

Таблица 3

Конверсия бутенов в реакции алкилирования изобутана бутенами на катализаторе H-USY и значения плотности до (ρ_1) и после катализатора (ρ_2). Условия реакции: 150 °C, 80 атм, $V_L = 6 \text{ ч}^{-1}$

Время, мин	Конверсия, %	ρ_1 , г/см ³	ρ_2 , г/см ³	$T_{\text{волн}}$, °C
30	—	0,47	0,41	146
60	97,0	0,47	0,41	146
90	99,0	0,46	0,41	146
120	85,5	0,46	0,41	147
150	69,7	0,46	0,41	147
180	64,8	0,46	0,41	147

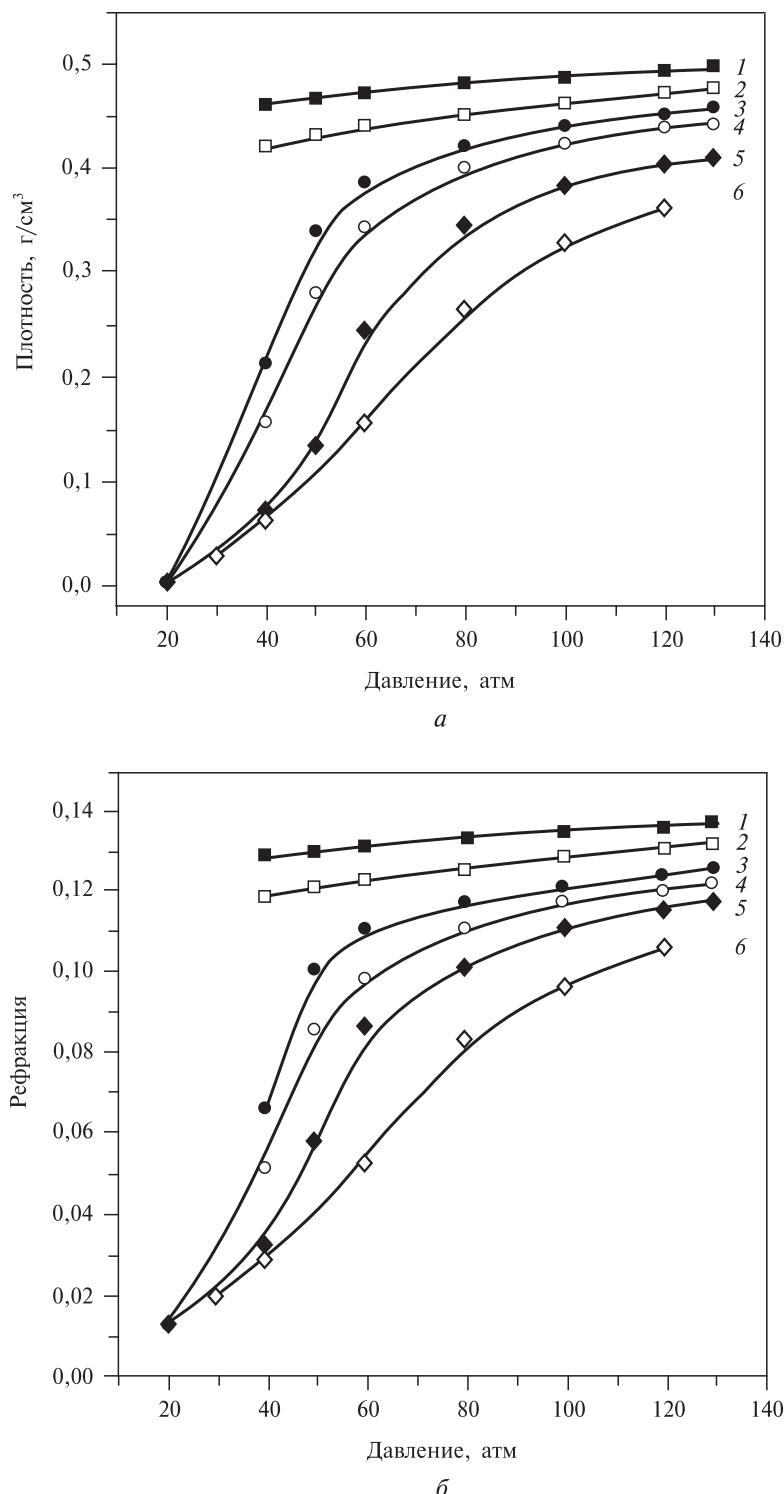


Рис. 2. Изотермы плотности (а) и рефракции (б) изобутан-бутилововой смеси при температурах 100 (1), 120 (2), 140 (3), 150 (4), 160 (5) и 180 (6) °С

от газообразных к СК условиям. С ростом температуры плотность снижается. Как отмечалось выше, регистрируемое прибором значение рефракции $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ прямо пропорционально эффективной плотности — см. формулы (2) и (3). Это находит подтверждение при сопоставлении графиков *a* и *b* на рис. 2, кривые которых полностью повторяют друг друга. Таким образом, в тех случаях, когда определение абсолютного значения не требуется или невозможно, значение рефракции позволяет найти относительное изменение плотности, зафиксировать фазовый переход. Однако сравнение значений рефракции в разных экспериментах невозможно, т. к. рефракция не учитывает потери в волоконном тракте денситометра.

Аналогичный подход использован для мониторинга среды при изучении реакции окисления бензола в фенол закисью азота в присутствии диоксида углерода в суб- и сверхкритических условиях. Критические параметры реагентов: бензол — 320 °C и 42,9 атм; N₂O — 36,6 °C и 71,5 атм; CO₂ — 31,2 °C и 72,8 атм. Хотя данная смесь образована веществами со значительно различающимися свойствами, проведенные измерения показали, что в диапазоне температур 260—420 °C и давлений 60—180 атм реакционная смесь однородна, образование двухкомпонентной фазы не происходит. Несмотря на то, что найденные значения плотности относительные (калибровку проводили по бензолу как основному компоненту), полученные данные (рис. 3) могут быть использованы для оценки изменения плотности среды при различных значениях температуры и давления.

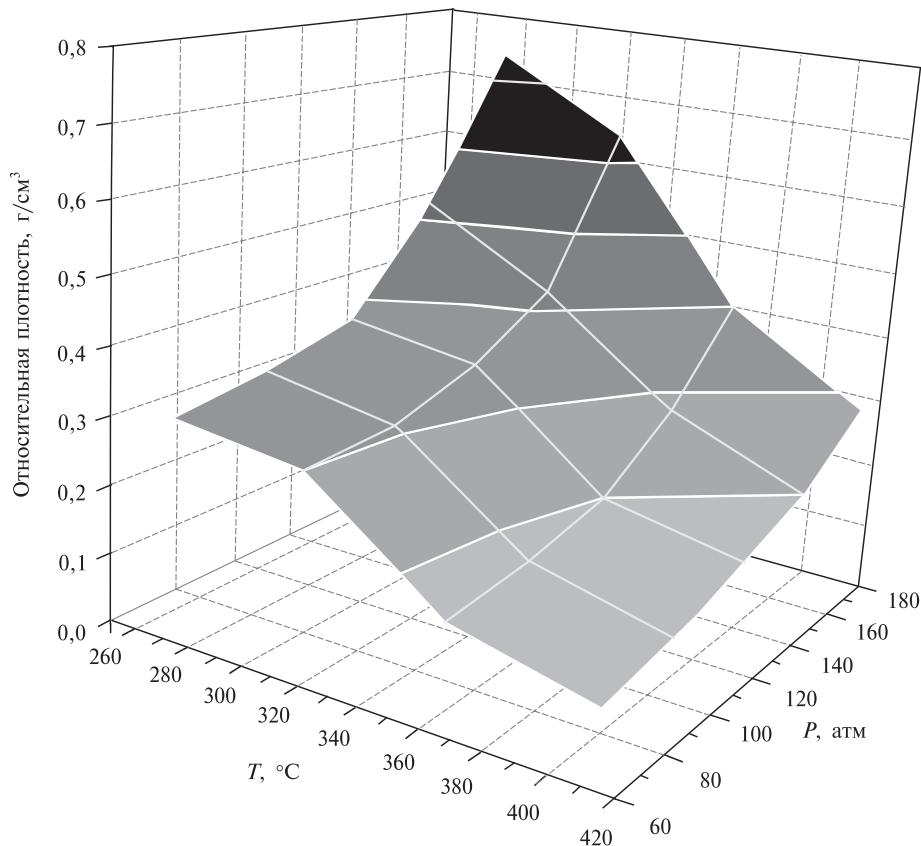


Рис. 3. Поверхность относительной плотности смеси бензол—CO₂—N₂O (объемное соотношение 10:4:1) как функции температуры и давления. Денситометр калиброван по бензолу

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием волоконно-оптического денситометра определена плотность изобутан-бутеновой смеси до и после ее превращения на катализаторе H-USY в сверхкритических условиях. Показана возможность контроля плотности по значению регистрируемой денситометром рефракции. Построена зависимость относительной плотности смеси бензол—CO₂—N₂O в суб- и сверхкритических условиях от давления и температуры.

БЛАГОДАРНОСТИ

Представленное в работе исследование проведено в рамках научно-исследовательских работ по государственному контракту № 14.740.11.0379 «Катализитическое твердокислотное алкилирование изобутана олефинами в суб- и сверхкритических условиях». Авторы выражают благодарность за оказанную финансовую поддержку РФФИ (проекты № 11-03-12190-офи-м и 12-03-31516-мол_а). Также авторы признательны старшему научному сотруднику Института проблем лазерных и информационных технологий РАН канд. физ.-мат. наук А.Н. Коновалу за помощь в работе с волоконно-оптическим денситометром.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baiker A. Chem. Rev. 1999. Vol. 99. No. 2. P. 453.
2. Subramaniam B. Appl. Catal. A: Gen. 2001. Vol. 212. P. 199.
3. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 6. С. 841.
4. Ginosar D.M., Thompson D.N., Burch K.C. Appl. Catal. A: Gen. 2004. Vol. 262. P. 223.
5. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. СКФ-ТП. 2006. Т. 1. № 2. С. 5.
6. Авдеев М.В., Баграташвили В.Н., Коновалов А.Н., Попов В.К., Цыпина С.И., Соколова М.В., Ке Дж., Полиакофф М., Ву В.З., Ванг Б., Хан Б.Х. СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 1. С. 28.
7. Avdeev M.V., Konovalov A.N., Bagrashvili V.N., Popov V.K., Tsypina S.I., Sokolova M., Ke J., Poliakoff M. Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. Vol. 6. P. 1258.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
9. Glos S., Kleinrahm R., Wagner W.J. Chem. Thermodynamics. 2004. Vol. 36. P. 1037.
10. Коклин А.Е., Чан В.М.Х., Богдан В.И. Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 429.

MONITORING OF REACTION MEDIUM DENSITY IN THE COURSE OF CATALYTIC REACTIONS IN SUPERCRITICAL CONDITIONS USING FIBER-OPTIC DENSITOMETER

¹A.E. Koklin, ¹A.L. Kustov, ^{1,2}V.I. Bogdan

¹Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia

⁵Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow, Russia

The applicability of a fiber-optic densitometer for monitoring of the reaction mixture density in the course of heterogeneous catalytic reactions is demonstrated on an example of isobutane alkylation with butene in supercritical conditions at 150 °C and 80 atm. Density measurements are carried out in two points — before and after the fixed bed of the H-USY zeolite catalyst. Temperature and pressure dependencies of density and refraction index of butene-isobutane mixture are revealed.

Key words: supercritical conditions, density, fiber-optic densitometer, isobutane, butenes, alkylation.