

# Сверхкритические флюиды в действии

Производство катализаторов, получение биодизельного топлива, экстракция масел – далеко не полный перечень процессов, в которых с успехом могут применяться СКФ

Фарид Гумеров, д.т.н.

Рафинат Яруллин, генеральный директор ОАО «Татнефтехиминвест-Холдинг»

Продолжение. Начало читайте в октябрьском номере «Химического журнала»

**П**роизводство и регенерация отработанных катализаторов крайне важны для химической промышленности, так как более 85 % процессов, лежащих в основе химической технологии, протекает с использованием катализаторов.

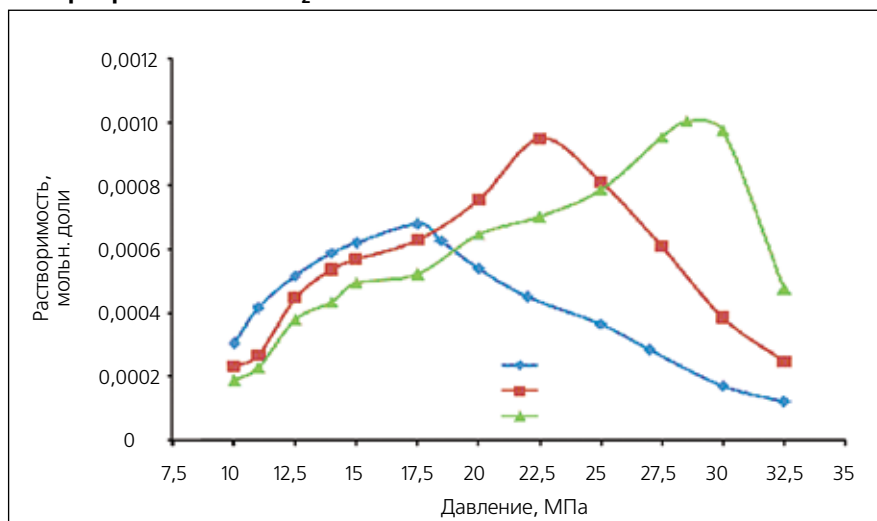
## Регенерация катализаторов

Процесс регенерации отработанных и производство новых катализаторов при использовании сверхкритических флюидных сред основан на способности СКФ проникать в пористые матрицы вследствие низ-

кой вязкости (кинематическая вязкость СКФ значительно меньше аналогичного показателя для обычных газов) и отсутствия капиллярного эффекта. В одном случае, на последующем этапе растворившиеся в СКФ дезактивирующие соединения удаляются за пределы носителя каталитической системы, а во втором наоборот активные центры, представленные в виде органометаллических комплексов, предварительно растворяются в сверхкритическом флюидном растворителе, транспортируются в пористую структуру и после установления термодинамического равновесия в системе осаждаются внутри обрабатываемой матрицы. При этом для осаждения достаточно лишь снизить давление сверхкритической флюидной среды до значения, при котором растворимость отмеченного комплекса в СКФ окажется пренебрежимо малой.

Первые упоминания о промышленной реализации процесса сверхкритической флюидной регенерации катализаторов в США датированы в конце 80-х годов прошлого столетия. В 2006 году в Китае была введена в действие промышленная установка с объемом экстрактора 500 литров. В сверхкритическом флюидном экстракционном варианте адсорбент или катализатор выдерживает большее число циклов ▶

Рис. 1. Растворимость бензонитрильного комплекса хлорида палладия в сверхкритическом CO<sub>2</sub>



**Таблица 1. Сравнение традиционного и сверхкритического метанолиза при получении биодизельного топлива**

| Показатели                              | Традиционный метод                       | Синтез в сверхкритическом метаноле |
|---|--|------------------------------------|
| Продолжительность реакции               | 1-6 час                                  | до 240 с                           |
| Условия реакции                         | 0,1 МПа, 30-65° С                        | 35 МПа, 350° С                     |
| Катализатор                             | кислотный или основной                   | отсутствует                        |
| Превращения свободных жирных кислот     | продукты омыления                        | сложные метиловые эфиры            |
| Выход                                   | 97%                                      | 98,5%                              |
| Продукты, удаляемые при очистке топлива | метанол, катализатор и продукты омыления | метанол                            |
| Схема процесса                          | сложная                                  | простая                            |

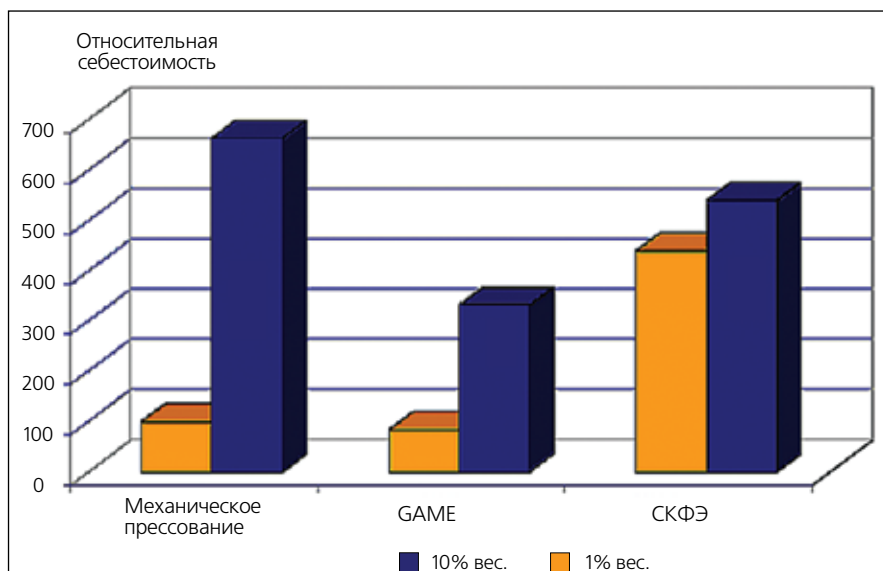
регенерации, нежели это имеет место в традиционных подходах: обработка острым паром; пропускание тока и вакуумирование, а энергетические затраты по некоторым оценкам оказываются до 2-х и более раз меньшими при более глубокой степени регенерации.

При исследовании экстракционной регенерации палладиевого катализатора, проведенном в Казанском технологическом университете, его поверхность была обработана СКФ, а в качестве экстрагента использован сверхкритический диоксид углерода, модифицированный полярной добавкой (ацетон). При этом на поверхности частично регенерированного катализатора присутствовала тонкая пленка не удаленного кокса, на стадии близкой к полной регенерации гранулы катализатора были очищены и видны металлические частицы – зерна палладия. Удельная поверхность как один из критериев восстановления активности образца составила 83 % от поверхности «свежего» катализатора. Лучшие показатели могут быть достигнуты с одной стороны при использовании более высокого соотношения масс экстрагента и обрабатываемого сырья, в данном случае катализатора, а с другой при применении более эффективного со-растворителя или более высоких режимных параметров процесса регенерации.

Сверхкритические флюидные растворители, обладая высокой проникающей способностью, обеспечивают равномерную пропитку матрицы и, что в последующем не менее важно для катализируемой реакции, формируют активные центры в виде молекулярных частиц, в том числе и наноразмеров, а не в виде ассоциатов или кластеров. Однако металлы, в том числе и редкие, а также их оксиды плохо растворимы в сверхкритических флюидных растворителях. Необходимо формирование органометаллических комплексов, приемлемо растворимых в СКФ средах. При этом металлы или их оксиды, призванные выполнять функции активных центров, после осуществления процесса импрегнации (пропитки) матрицы достаточно просто

восстанавливаются из органометаллического комплекса термической обработкой. В рамках разработки технологии производства палладиевого катализатора проведен синтез трех органометаллических комплексов на основе хлорида палладия – бензонитрильного, стирольного, циклогексенового и исследована их растворимость в сверхкритическом диоксиде углерода. Последнее условие является определяющим для оценки возможностей реализации процесса. На рис. 1 приведены результаты исследования растворимости бензонитрильного комплекса в сверхкритическом CO<sub>2</sub> при температурах 35°С, 45°С, 55°С в диапазоне давлений 7-35 МПа. На завершающем этапе обработки была осуществлена сверхкритическая флюидная пропитка оксида алюминия как носителя катализатора вышеотмеченными комплексами. Концентрация палладия в матрице составила 0,10–0,15 % вес., что соответствует традиционно принятым для палладиевых катализаторов (0,05–0,50 % вес.).

**Рис. 2. Относительная себестоимость масла дробленых бобов какао, полученного различными методами**



## Получение биодизельного топлива

Резкий рост потребления углеводородного топлива, на фоне высоких темпов снижения его запасов и ощутимых экологических последствий, побудил ученых и технических специалистов к поиску и освоению возобновляемых источников энергии. При использовании биотоплива отсутствуют выбросы соединений серы, а биоразложение топлива в почве происходит в течение лишь 2-х месяцев. Вместе с тем, несмотря на уже достаточно широкое распространение такого топлива в мире, объемы его производства остаются относительно небольшими. Одной из причин этого является себестоимость биодизельного топлива, значительно превышающая себестоимость традиционного дизельного топлива. По этой причине государственные дотации на производство биодизельного топлива в Европе, впрочем, как и во всем мире, сочетаются с широкомасштабными исследованиями и поиском путей его удешевления.

По мнению ряда научных групп Германии, Японии, Австралии, перспектива решения данной проблемы открывается при использовании сверхкритического флюидного состояния с одной стороны в качестве растворителя-экстрагента, а с другой, как среды для проведения химической реакции. Эфиры жирных кислот, которые получают в результате традиционной переэтерификации, осуществляемой в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора, можно выделить из реакционной смеси, содержащей глицерин и остаточный метанол, при помощи суб- или сверхкритического экстракционного процесса.



Рис.3. Лабораторный стенд для реализации непрерывного режима сверхкритического безкаталитического метанолиза

При этом наблюдается высокий выход целевого продукта при его значительной чистоте.

В ином подходе сверхкритическое флюидное состояние используется как среда для химической реакции. Причем, если метанолиз в среде сверхкритического диоксида углерода предполагает использование катализатора, то при осуществлении безкаталитического метанолиза в среде сверхкритического метанола ( $T_{кр} = 513,0 \text{ К}$ ;  $P_{кр} = 8,04 \text{ МПа}$ ) в катализаторе нет необходимости.

Аналогичный подход ранее был реализован и японскими учеными. Выход продукта в сверхкритических условиях выше, реакция завершается быстрее. В табл. 1 приведены достоинства такого подхода, к которым можно присовокупить повышенную экологическую безопасность и снижение энергозатрат.

Осуществление процесса сверхкритического безкаталитического метанолиза рапсового масла на экспериментальной установке периодического действия показало, что содержание метиловых эфиров жирных кислот в продуктах соответствует молярному соотношению в системе рапсовое масло/метанол, равному 1/42. Отстаивание продукта реакции приводит к его разделению на два жидких слоя. Верхний слой представляет собой смесь сложных метиловых эфиров с остаточным метанолом, а нижний содержит глицерин и опять-таки незначительное количество метанола.

Для того чтобы данная технология стала экономически рентабельной необходимо проводить процесс в непрерывном режиме. На рис. 3 представлена лабораторная установка, позволяющая реализовывать непрерывный режим сверхкритического безкаталитического метанолиза.

## Экстракция масел

Себестоимость получаемого биодизельного топлива в значительной степени определяется себестоимостью используемого для этой цели масла. Так как себестоимость сырья формируется не только из затрат возделывания той или иной культуры, но и из издержек, связанных с получением масла, то наряду с поиском «оптимальных» маслосодержащих культур ведется разработка новых технических решений для повышения эффективности маслобойного оборудования.

В рамках поиска более эффективных методов получения растительных, в том числе специальных масел, был предложен, так называемый GAME (Gas Assisted Mechanical Expression) процесс. Напомним, что в девяностые годы прошлого столетия использование процесса механического прессования, который обеспечивал хорошее качество получаемого масла при недостаточном выходе, сопровождалось поиском путей его совершенствования.

Речь идет об идее осуществления механического прессования в присутствии жидкого или сверхкритического флюидного экстрагента, в частности диоксида углерода. В GAME процессе на предварительном этапе сырье (семена, зерна) помещается в среду диоксида углерода, далее следует определенная для каждого вида семян выдержка во времени, в результате  $\text{CO}_2$  растворяется в масле, непосредственно сосредоточенном в ячейках семян, достигая равновесного уровня. И лишь после этого осуществляется механическое прессование, но в присутствии диоксида углерода. В этом случае по сравнению с традиционным процессом механического прессования жмых содержит значительно меньшее количество оста-

точного масла, так как диоксид углерода способствует выделению дополнительной порции целевого продукта. В отдельных случаях и прежде всего для безоболочных семян абсолютное увеличение выхода масла может достигать 33,0 % вес. Полученное таким образом масло не является фракционированным, оно имеет высокое качество и не содержит вредных веществ, как при экстрагированном извлечении, к примеру, гексаном. По сравнению с методом сверхкритического флюидного экстрагирования  $\text{CO}_2$  количество диоксида углерода, необходимого для получения 1 кг масла снижается примерно со 100 кг (СКФЭ) до нескольких килограммов — для GAME процесса.

На рис. 2 представлена относительная себестоимость масла, получаемого различными методами. При этом, в качестве параметра сравнения, равного 100 условным единицам, принята себестоимость масла, получаемого методом гидравлического прессования в варианте 10 % вес. содержания остаточного масла в жмыхе.

GAME процесс обеспечивает для обоих вариантов экстракции наиболее низкую себестоимость. Это преимущество становится особенно явным при снижении содержания остаточного масла в жмыхе. В 1999 году фирма Crown Iron Works, Inc (США) приобрела лицензию, а в 2005 году совместно с фирмой Harburg Freudenberger (Германия) осуществила промышленную реализацию GAME процесса на предприятии мощностью 25 т/день по маслу.

Возможности использования СКФ в технологических процессах далеко не ограничиваются только данными исследованиями, у технологий с использованием сверхкритических флюидов большое будущее, необходимо только активно работать в данном направлении. ■



Современная биодизельная установка турецкого производства