

ФИЗИКА

УДК 664.8.022

РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОННООБМЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА

М.Р. Хазипов², К.А. Сагдеев¹, А.А. Сагдеев¹, А.Т. Галимова¹,
В.Ф. Хайрутдинов², Ф.М. Гумеров²

¹Нижекамский химико-технологический институт (филиал) КНИТУ,
г. Нижнекамск, Россия

²Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия
2351092@mail.ru

Резюме: Исследована сверхкритическая флюидная экстракционная регенерация ионнообменного катализатора КУ-2ФПП. Представлены результаты изменения массы катализатора в ходе регенерации при $T=383-393$ К и $P=15-25$ МПа и ИК-спектры хлороформных экстрактов исследованных образцов катализатора. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод об эффективном удалении полярных и неполярных органических соединений. Однако побочная реакция, связанная с появлением диалкилфталата, является вероятной причиной неэффективности регенерационного процесса с участием СК- CO_2 в качестве экстрагента. А использование сверхкритической пропан-бутановой смеси ($T=393$ К, $P=10-15$ МПа) в качестве сверхкритического экстрагента позволяет восстановить активность катализатора до уровня, отвечающего требованиям промышленного использования.

Ключевые слова: катализатор КУ-2ФПП, регенерация, экстракция, сверхкритический диоксид углерода, сверхкритическая пропан-бутановая смесь.

DOI: 10.30724/1998-9903-2018-20- 1-2 -111-121

REGENERATION OF ION-EXCHANGE CATALYST BY SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION PROCESS

M.R. Khazipov², K.A. Sagdeev¹, A.A. Sagdeev¹, A.T. Galimova¹,
V.F. Khairutdinov², F.M. Gumerov²

¹Nizhnekamsk institute of chemical and technology Kazan National Research
Technological University, Nizhnekamsk, Russian Federation

²Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation
2351092@mail.ru

Abstract: Supercritical fluid extraction regeneration of the ion-exchange KU-2FPP catalyst is investigated. Results of change of mass of the catalyst are presented during regeneration at $T = 383-393$ K and $P = 15-25$ MPa and IR spectrums of chloroformic extracts of the studied catalyst samples. Results of the conducted researches allow to draw a conclusion on effective removal of polar and unpolar organic compounds. However the collateral reaction connected with

emergence of dialkylphthalate is a probable cause of inefficiency of regeneration process with participation of SC-CO₂ as the extractant. And use supercritical propane - butane mix ($T = 393$ K, $P = 10-15$ MPa) as the supercritical extractant allows to restore activity of the catalyst to the level meeting the requirements of industrial use.

Keywords: catalyst KU-2FPP, regeneration, extraction, supercritical carbon dioxide, supercritical propane-butane mix.

Введение

Сверхкритические флюидные (СКФ) технологии, основанные на использовании веществ в сверхкритическом флюидном состоянии, являются одним из перспективных направлений при регенерации катализаторов. При выборе сверхкритического экстрагента необходимо учитывать регенерируемость растворителя, то есть извлечение его в конце процесса экстракции с минимальными энергозатратами. Помимо этого СКФ растворители должны отвечать следующим требованиям:

- относительно низкая критическая температура;
- высокая летучесть;
- низкая вязкость и высокий коэффициент диффузии;
- нетоксичность;
- безвредность для окружающей среды;
- дешевизна и широкая распространенность.

Допускается использовать смеси СКФ растворителей, так как критические параметры смеси можно регулировать, изменяя концентрацию компонентов.

Традиционные методы регенерации катализаторов, применяемые в настоящее время в промышленности, являются многостадийными, трудоемкими и энергозатратными. Результат их осуществления не всегда удовлетворяет требованиям химического процесса, т.к. снижается ресурс катализатора, ухудшаются многие его показатели. Предлагаемый метод сверхкритической флюидной регенерации может позволить снизить затраты на регенерацию катализаторов многократно, увеличив срок их службы, поскольку каталитические системы в этом случае не теряют заметно своих свойств даже после многих циклов регенерации. Помимо этого, свойства сверхкритических флюидов указывают на их преимущественное использование для регенерации катализаторов как экологически безопасных и экономически выгодных, удовлетворяя, тем самым, и требованиям энергосбережения.

Одним из основных производств на ПАО «Нижнекамскнефтехим» является получение изобутилена полимеризационной чистоты. Катализатором данного процесса служит сульфокатионитный катализатор КУ-2ФПП. Основная составляющая данного катализатора представлена сильнокислотным макропористым катионитом марки К-2-8, являющимся сульфированным сополимером стирола с дивинилбензолом, формованным на полипропилене.

При протекании реакции активная поверхность катализатора покрывается димерами алкенов, олигомерами и солями металлов, что приводит к его дезактивации [1; 2].

В зависимости от причин снижения активности катализатора используются различные способы его регенерации [3]. К примеру, снижение pH раствора ниже пяти свидетельствует о необходимости очистки катализатора от различных солей и свободной щелочи. Для регенерации в этом случае используется водный раствор натриевой щелочи, с последующей промывкой водой.

Что касается очистки катализатора КУ-2ФПП от димеров и полимеров, то эта задача оказывается более сложной. Традиционные методы регенерации, заключающиеся в

окислении или выжиге дезактивирующих соединений, здесь не приемлемы из-за высоких температур (до 873 К).

Целью настоящей работы является исследование возможности использования сверхкритического флюидного экстракционного процесса для регенерации катализатора КУ-2ФПП. Выбор метода обусловлен совокупностью уникальных свойств сверхкритических флюидных экстрагентов и относительно мягкими температурными условиями протекания сверхкритического флюидного экстракционного процесса [4].

Экспериментальная часть

Экстракционный процесс регенерации с использованием в качестве экстрагентов сверхкритического диоксида углерода и пропан-бутановой смеси реализован на экспериментальных установках, представленных в работах [5; 6].

Образцы отработанного катализатора получены с предприятия ПАО «Нижнекамскнефтехим» завода БК при их замене по истечении рабочего цикла. Физико-химические характеристики катализатора КУ-2ФПП марки А1 представлены в ТУ-2174-011-05766801-2003.

Перед анализом состава дезактивирующих катализатор соединений и осуществлением процесса сверхкритической флюидной экстракционной регенерации отработанный катализатор подвергается сушке при $T = 378 \pm 5$ К с целью удаления влаги.

Природа и количество дезактивирующих катализатор соединений, включая и ту часть, которая остается после осуществления процесса СКФ экстракционной регенерации, установлены с использованием хлороформа в рамках процесса жидкостной экстракции. Составы соответствующих хлороформных экстрактов определены с использованием ИК-спектрометра “Spectrum 100” фирмы “Perkin Elmer” с применением приставки нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне волн от 4000 до 370 см^{-1} .

Активность регенерированных образцов катализатора КУ-2ФПП оценена по степени дегидратации трет-бутилового спирта (ТБС) в статических условиях при температуре кипения азеотропной смеси «ТБС-вода» на приборе, схема которого показана на рис. 1.

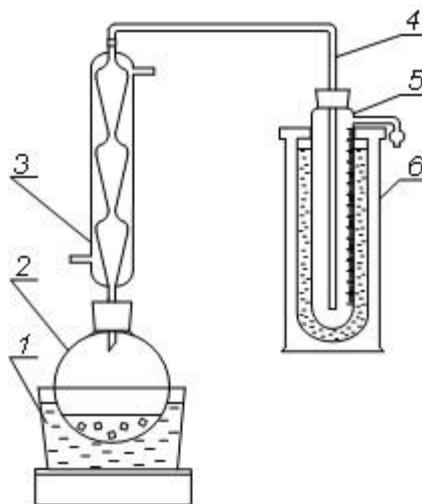


Рис. 1. Прибор, использованный при определении активности катализатора КУ-2ФПП:

1 – водяная баня; 2 – колба; 3 – холодильник; 4 – газоотводная трубка;
5 – градуированная ампула; 6 – сосуд Дьюара

Навеска сухого катализатора массой $10,0 \pm 0,1$ г помещается в колбу 2 и заливается

50 см³ азеотропной смеси «ТБС-вода». Колба, подсоединенная к обратному холодильнику, устанавливается в водяную баню с температурой воды не ниже 363 К. Выделяющийся изобутилен конденсируется в ампуле, охлажденной в сосуде Дьюара, который заполнен смесью ацетона с твердым диоксидом углерода. По истечении двух часов ампула отсоединяется от газоотводной трубки, затем измеряют объем изобутилена в ней и температуру охлаждающей смеси.

В качестве СКФ экстрагентов использованы диоксид углерода, с чистотой 99,0% (ГОСТ 8050-85) с критическими параметрами $T_{кр} = 304,1$ К; $P_{кр} = 7,31$ МПа, и пропан-бутановая смесь, содержащая 75% масс. пропана и 25% масс. бутана. Согласно работе [7] вышеприведенный состав пропан-бутановой смеси имеет следующие значения критических параметров: $T_{кр} = 386$ К; $P_{кр} = 4,31$ МПа.

Результаты и обсуждение

Электронно-микроскопические снимки срезов сухих зерен обычных ионообменных смол указывают на отсутствие в них пор. Удельная поверхность зерен, определенная по сорбции инертных газов, мала (порядка 0,1 м²/г) и близка к их внешней поверхности. Сухие иониты практически непроницаемы для инертных и неполярных газов (коэффициенты проницаемости и диффузия этих газов в сухих ионитах близки к их значениям в обычных полимерах). Сухой ионит не обладает доступным для передвижения поглощенных объемом молекул. Возможность перемещения молекул возникает лишь при набухании ионита [8]. Учитывая отмеченный выше факт предварительной сушки отработанного катализатора, надежды на результативность СКФ экстракционной регенерации обсуждаемого катализатора связаны с его возможным набуханием в сверхкритических флюидных средах.

Кинетика экстракционной регенерации катализатора КУ-2ФПП с использованием чистого СК-СО₂, осуществленной при температурах 383 К и 393 К и давлениях 15 и 25 МПа, показана на рис. 2. Закономерности изменения массы образцов катализатора с изменением температуры, давления и количества использованного экстрагента являются общими для исследованного диапазона изменения режимных параметров (T , P , m_{CO_2}) осуществления процесса и согласуются с литературными данными. В частности, в начале процесса регенерации происходит некоторое увеличение массы катализатора, обусловленное поглощением диоксида углерода и сопровождаемое набуханием ионита и полимерного носителя катализатора. По достижении равновесной степени набухания ионита и катализатора в целом у молекул СКФ экстрагента появляется свобода в движении внутри пор ионита и, тем самым, создаются условия для регенерации катализатора. При этом более высокие температуры определяют более высокую скорость набухания, а более высокие давления ответственны за более высокую степень набухания (рис. 2, табл. 1). Выше отмеченное в полной мере отвечает существующим представлениям.

Таблица 1

Потеря массы образцом отработанного катализатора, % масс., в СК-СО₂ экстракционном процессе регенерации ($m_{CO_2} = 7,4$ кг)

T/P	15 МПа	25 МПа
383 К	0,21	0,74
393 К	1,91	5,83

Для повышения эффективности СК-СО₂ экстракционного процесса регенерации образцов катализатора использовано и модифицирование диоксида углерода такой полярной добавкой, как вода [9]. Таким образом, объектом дальнейшего исследования явились три образца катализатора КУ-2ФПП:

- отработанный (дезактивированный) – №1;

- регенерированный при $T=393$ К и $P=20$ МПа с использованием чистого СК- CO_2 – № 2;
- регенерированный при $T=393$ К и $P=25$ МПа с использованием СК- CO_2 , модифицированного полярной водной добавкой, – № 3.

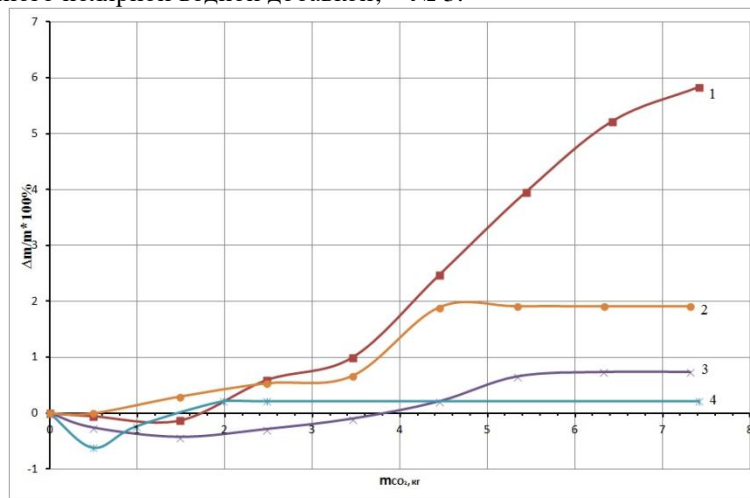


Рис. 2. Кинетика СК- CO_2 экстракционной регенерации катализатора:
 1 – $T = 393$ К, $P = 25$ МПа; 2 – $T = 393$ К, $P = 15$ МПа; 3 – $T = 383$ К, $P = 25$ МПа;
 4 – $T = 383$ К, $P = 15$ МПа

В табл. 2 приведены результаты оценки количества веществ, извлеченных с использованием хлороформа из вышеотмеченных образцов.

Таблица 2

Количество веществ, извлеченных с использованием хлороформа из различных образцов катализатора КУ-2ФПП

Количество экстрагированных веществ, % масс.		
Образец №1 (отработанный)	Образец №2 (регенерированный с исп. чистого СК- CO_2)	Образец №3 – (регенерированный с исп. СК- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)
0,14	0,18	0,05

Факт увеличения массы экстрагированных хлороформом веществ во втором образце связан с тем, что в процессе регенерации катализатора с использованием чистого СК- CO_2 , в дополнение к процессу удаления дезактивирующих соединений, протекает реакция карбоксилирования или поглощения органическими веществами молекул CO_2 с образованием карбоновых кислот, плохо растворимых в диоксиде углерода, но хорошо растворимых в полярном хлороформе. Значимое снижение массы вещества, извлеченного хлороформом из третьего образца, свидетельствует о том, что модифицирование диоксида углерода полярной добавкой позволяет эффективно экстрагировать полярные соединения различной природы и происхождения (в том числе появившиеся в результате карбоксилирования) на этапе регенерации катализатора.

ИК-спектры хлороформных экстрактов исследованных образцов катализатора, показанные на рис. 3, подтверждают высказанные предположения. Характеристические полосы поглощения соединений, экстрагированных с поверхности образцов катализатора хлороформом, представлены в табл. 3.

Согласно рис. 3 для образца № 2, по сравнению с образцом № 1, наблюдается явное уменьшение высоты пиков 1376, 1456, 2852, 2919, 2951 см^{-1} , что свидетельствует об уменьшении количества алканов и их частичном удалении в процессе СКФЭ. Кроме того,

явно увеличилась высота пиков 750, 1601, 1697 см^{-1} , соответствующих монозамещенной ароматике, колебаниям ароматического кольца и карбонильным соединениям, что подтверждает увеличение количества данных типов соединений в образце № 2. На рис. 3, б показано увеличение высоты пика 815 см^{-1} и появление пика 877 см^{-1} , соответствующих полиалкилбензолам.

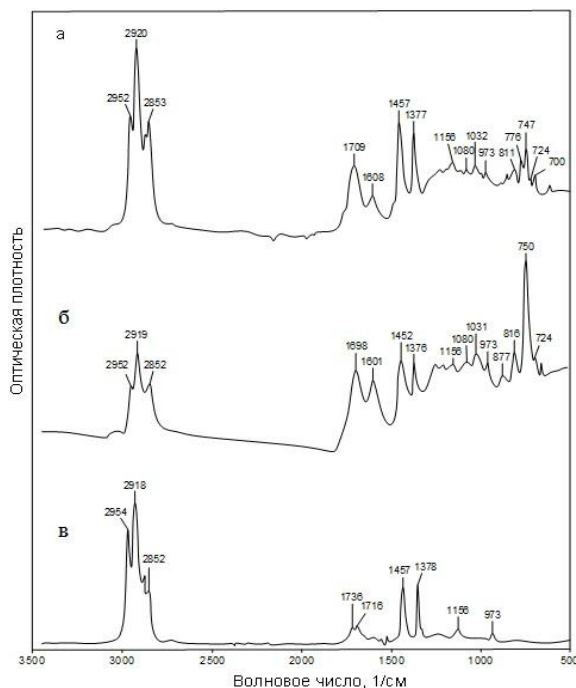


Рис. 3. ИК-спектр хлороформных экстрактов:
а – образец № 1; б – образец № 2; в – образец № 3

В образце № 3, при сопоставлении с образцом № 1, наблюдается исчезновение пика 724 см^{-1} , уменьшение высоты пиков 1376, 1456, 2865, 2919, 2951 см^{-1} , что свидетельствует об уменьшении количества алканов. Пики, соответствующие моноароматическим углеводородам (700, 747, 776 см^{-1}) и полиалкилбензолам (811 см^{-1}), исчезли, что, как уже отмечено ранее, подтверждает эффективность СКФЭ-процесса отработанного катализатора с использованием СК- CO_2 , модифицированного полярной добавкой (H_2O).

Таблица 3

Характеристические полосы поглощения соединений, экстрагированных хлороформом с поверхности образцов катализатора КУ-2ФПП

	Длина волны, см^{-1}	Тип соединений [10]
Образец №1	700, 747, 776	Монозамещенная ароматика (внеплоскостные деформационные колебания С-Н связей)
	724	Алканы ($-\text{CH}_2-$) (деформационные колебания)
	811	Полиалкилбензолы (внеплоскостные деформационные колебания С-Н связей)
	973	Непредельные соединения $\text{RHC}=\text{CHR}_1-$
	1032, 1080, 1156	Моно- и полизамещенная ароматика (плоскостные деформационные колебания С-Н связей)
	1376	Алканы- CH_3 (симметричные деформационные колебания)
	1457	Алканы- CH_2 (антисимметричные деформационные колебания)

	1608	Валентные колебания ароматического кольца
Продолжение таблицы 3		
Образец №2	1709	Карбонильные соединения $>C=O$
	2853	Алканы- CH_2 - (симметричные валентные колебания)
	2920	Алканы- CH_2 - (антисимметричные валентные колебания)
	2952	Алканы - CH_3 (антисимметричные валентные колебания)
	700, 750	Монозамещенная ароматика (внеплоскостные деформационные колебания С-Н связей)
	724	Алканы (- CH_2 -) n (деформационные колебания)
	816, 877	Полиалкилбензолы (внеплоскостные деформационные колебания С-Н связей)
	973	Непредельные соединения $-RHC=CHR_1-$
	1031, 1080, 1156	Моно- и полизамещенная ароматика (плоскостные деформационные колебания С-Н связей)
	1376	Алканы- CH_3 (симметричные деформационные колебания)
	1451	Алканы- CH_2 (асимметричные деформационные колебания)
	1601	Валентные колебания ароматического кольца
	1698	Карбонильные соединения $>C=O$
	2853	Алканы- CH_2 - (симметричные валентные колебания)
	2919	Алканы- CH_2 - (антисимметричные валентные колебания)
	2952	Алканы - CH_3 (антисимметричные валентные колебания)
	973	Непредельные соединения $-RHC=CHR_1-$
	1156	Монозамещенная ароматика (плоские деформационные колебания С-Н связей)
	1378	Алканы- CH_3 (симметричные деформационные колебания)
Образец №3	1457	Алканы- CH_2 (антисимметричные деформационные колебания)
	1716	Карбонильные соединения $>C=O$
	1736	Сложные эфиры
	2852	Алканы- CH_2 - (симметричные валентные колебания)
	2918	Алканы- CH_2 - (антисимметричные валентные колебания)
	2954	Алканы - CH_3 (антисимметричные валентные колебания)

Объектом рассмотрения явился и СК- CO_2 экстракт, полученный в процессе регенерации катализатора с использованием чистого диоксида углерода. На рис. 4, а представлен его ИК-спектр, полученный с использованием ИК-Фурье спектрометра “Spectrum 100”. ИК-спектр СК- CO_2 экстракта, содержащий пики 1378, 1461, 2865, 2924, 2957 cm^{-1} , соответствующие удаленным в СКФЭ процессе алканам, оказался существенным образом схож с ИК-спектром диалкилфталата (рис. 4, б). Появление диалкилфталата в СК- CO_2 экстракте можно объяснить последовательным протеканием в среде диоксида углерода таких реакций, как карбоксилирование ароматических углеводородов с образованием двухосновных ароматических карбоновых кислот (фталевых кислот), последующая их дегидратация с получением фталевых ангидридов, которые при взаимодействии со спиртами в присутствии серной кислоты и могли образовать сложные эфиры (диалкилфталаты) [11].

Результаты оценки активности обсуждаемых образцов (№1–3) катализатора приведены в табл. 4.

Таблица 4

Активность исследованных образцов катализатора КУ-2ФПП

Образец № 1 (отработанный)	Образец № 2 (регенерированный с исп. чистого СК- CO_2)	Образец № 3 (регенерированный с исп. СК- CO_2 + H_2O)
27	21	17

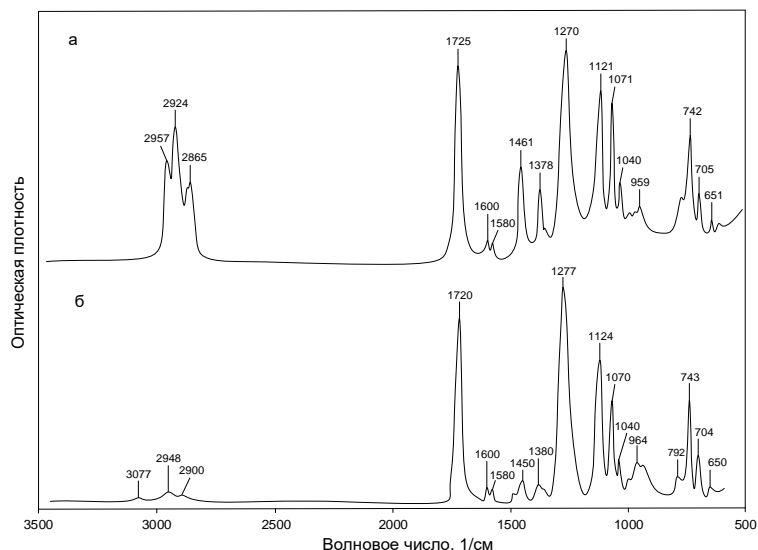


Рис. 4. Сравнение ИК-спектров СК- CO_2 экстракта, полученного в процессе СКФЭ регенерации (а), и диалкилфталата (б)

Учитывая, что минимально допустимое значение активности регенерированного катализатора КУ-2ФПП в производственных условиях должно составлять 30%, можно констатировать, что сверхкритический флюидный экстракционный процесс регенерации с использованием чистого и модифицированного полярной добавкой диоксида углерода не решает обозначенную проблему. Наблюдаемое снижение активности образцов катализатора после осуществления СК- CO_2 экстракционного процесса связано, очевидно, с рядом факторов, определяющими среди которых с большой вероятностью могут явиться обсужденные побочные реакции, протекающие с участием сверхкритического диоксида углерода. Как следствие, для подтверждения высказанного предположения было бы логичным провести СКФЭ регенерационный процесс с использованием сверхкритического флюидного экстрагента иной химической природы.

В лабораторной и промышленной практике в качестве растворителей и экстрагентов, используемых в СКФ состоянии, достаточно широко распространены этилен, пропан, бутан, пентан, вода и другие [12–15]. Учитывая критические параметры перечисленных растворителей и предпочтительные условия осуществления регенерационного процесса применительно к обсуждаемому катализатору КУ-2ФПП, в качестве экстрагента использована пропан-бутановая смесь.

В итоге объектом завершающего исследования явились следующие образцы катализатора КУ-2ФПП:

- регенерированный с использованием СКФ экстракционного процесса, осуществленного при $T = 393\text{ К}$ и $P = 10\text{ МПа}$, – №4;
- регенерированный с использованием СКФ экстракционного процесса, осуществленного при $T = 393\text{ К}$ и $P = 15\text{ МПа}$, – № 5;
- регенерированный с использованием СКФ экстракционного процесса, осуществленного при $T = 393\text{ К}$ и $P = 20\text{ МПа}$, – № 6.

В процессе, осуществленном при $P = 20\text{ МПа}$, исследуемый образец (№ 6) по причине растворения и экстракционного уноса носителя катализатора (полипропилен) подвергся разрушению. Как следствие – каталитическая активность образца в этом случае фактически отсутствовала.

В табл. 5 представлены результаты исследования активности образцов катализатора под номерами 4 и 5. Восстановление их активности до приемлемых значений в 43 и 39%, соответственно, свидетельствует об эффективности использования пропан-бутановой смеси в качестве экстрагента.

Таблица 5

Результаты измерения активности образцов катализатора КУ-2ФПП, %

Образец (отработанный)	Образец №4 – регенерированный при $T = 393\text{K}$, $P = 10\text{ МПа}$	Образец №5 – регенерированный при $T = 393\text{K}$, $P = 15\text{ МПа}$
27	43	39

Снижение активности образцов катализатора с ростом давления вероятнее всего обусловлено увеличивающимся растворением полипропилена в пропан-бутановом экстрагенте, последующим агрегированием активных центров катализатора и уменьшением площади активной поверхности.

Заключение

Исследован процесс регенерации катализатора КУ-2ФПП методом сверхкритической флюидной экстракции. Набухание гетерогенного катализатора с полипропиленовым носителем в СКФ экстрагенте является важным и необходимым условием эффективности процесса регенерации. В процессе с использованием в качестве экстрагента чистого и модифицированного полярной добавкой (H_2O) сверхкритического диоксида углерода продемонстрирована возможность эффективного удаления насыщенных и ароматических углеводородов. Однако, параллельно с экстракционным процессом в среде СК- CO_2 протекает реакция карбоксилирования углеводородов с образованием карбоновых кислот, с последующей их дегидратацией и получением фталевых ангидридов, которые при взаимодействии со спиртами образуют диалкилфталаты. В итоге продукты побочных реакций способствуют еще большей дезактивации катализатора и, наряду с иными причинами, делают процесс экстракционной регенерации с использованием сверхкритического CO_2 неэффективным.

Изменение химической природы экстрагента в пользу пропан-бутановой смеси позволяет восстановить активность катализатора до приемлемых в промышленности значений.

Литература

1. Кузьмин В.З., Каюмов И.А., Сафарова И.И. [и др.]. Катализ в промышленности. 2013. № 2. С. 22–27.
2. Коренев К.Д., Капустин П.П., Ухов Н.И. [и др.]. Применение макропористого сульфокатионита в качестве катализатора гидратации бутен-изобутовой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. 1993. № 7. С. 27–29.
3. Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М.: «Химия», 1987. 144 С.
4. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: «Фэн», 2007. 336 с.
5. Патент на полезную модель №163707 Устройство для осуществления экстракционных процессов с использованием сверхкритических флюидов / А.А.Сагдеев, М.Р. Хазипов и др. Оpubл. 13.10.2015 г.
6. Хазипов М.Р., Сагдеев А.А., Галимова А.Т. Сверхкритическая флюидная экстракционная регенерация ионно-обменного катализатора КУ-2ФПП процесса гидратации изобутилена // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19, № 18. С. 30–33.

7. Juntarachat N., Bello S., Privat R., Jaubert J.N. Validation of a New Apparatus Using the Dynamic for Determining the Critical Properties of Binary Gas/Gas Mixtures // J. of Chem. and Eng. Data. 2013. № 58. P. 671.
8. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: «Химия», 1980. 152 С.
9. Сагдеев К.А., Хазипов М.Р., Галимова А.Т., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. Катализ в промышленности. 2015. Т. 15, № 6, С. 6–13.
10. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ имени М.В.Ломоносова, 2012. 54 с.
11. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия / Перевод с англ. М.: «Мир», 1974. 1133 с.
12. Бекетова А.Б., Касенова Ж.М. Современное состояние развития сверхкритических флюидных технологий // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. 2012. № 4. С. 249–255.
13. Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В. Сверхкритическое состояние воды // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2007. № 2. С. 5.
14. Brunner G. Supercritical process technology related to energy and future directions An introduction // J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 96. P. 11.
15. Mendes M.F., Ferreira, C.Z., Pessoa, F.L. Deasphaltation of Petroleum Using Supercritical Propane // 2nd Mercosur Congress on Chemical Eng., 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering. CostaVerde, 2005.

Авторы публикации

Хазипов Марат Рифович – аспирант кафедры «Теоретические основы теплотехники» Казанского национального исследовательского технологического университета.

Сагдеев Камиль Айратович – канд. техн. наук, доцент кафедры «Техника и физика низких температур» Нижнекамского химико-технологического института (филиала) КНИТУ.

Сагдеев Айрат Адиевич – канд. техн. наук, заведующий кафедрой «Техника и физика низких температур» Нижнекамского химико-технологического института (филиала) КНИТУ.

Галимова Альбина Талгатовна – канд. техн. наук, доцент кафедры «Техника и физика низких температур» Нижнекамского химико-технологического института (филиала) КНИТУ.

Хайрутдинов Венер Фаилович – канд. техн. наук, доцент кафедры «Теоретические основы теплотехники» Казанского национального исследовательского технологического университета.

Гумеров Фарид Мухамедович – д-р техн. наук, заведующий кафедрой «Теоретические основы теплотехники» Казанского национального исследовательского технологического университета.

Reference

1. Kuzmin V.Z., Kaymov I.A., Safarova I.I., Safin D.H., Shepelin V.A. Catalyst in industry. 2013. No 2. P. 22–27.
2. Kornev K.D., Kapustin P.P., Ukhov N.I., Zavorotniy V.A., Korolkov B.V. Using macroporous sulphocationite as catalyst of the hydration butane-isobutene fraction // Oil processing and petrochemicals. 1993. No 7. P. 27–29.
3. Masagutov R.M., Morozov B.F., Kutepov B.I. Catalyst regeneration in oil processing and petrochemicals / Moscow: «Chemistry», 1987. 144 p.
4. Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N., Gumerova G.I. Sub- and supercritical fluids in polymer processing. Kazan: Publishing house Feng. 2007. 336 p.

5. Useful model patent No 163707 Equipment for extraction processes using supercritical fluids / A.A. Sagdeev. M.R. Khazipov and others. Publ. 13.10.2015 г.
6. Hkazipov M.R., Sagdeev A.A., Galimova A.T. Supercritical fluid extract regeneration of ion-exchange catalysts KU-2FPP using in process of isobutene hydration // Bulletin of Kazan Technological University. 2016. V. 19, No18. P. 30–33.
7. Juntarachat N., Bello S., Privat R., Jaubert, J.N. Validation of a New Apparatus Using the Dynamic for Determining the Critical Properties of Binary Gas/Gas Mixtures // J. of Chem. and Eng. Data. 2013. No 58, P. 671.
8. Kokotov Yu.A. Ionites and ion exchange.. Leningrad: «Chemistry», 1980. 152 p.
9. Sagdeev K.A., Khazipov M.R., Galimova A.T. Sagdeev A.A., Gumerov F.M. Catalyst in industry. Vol. 6, Issue 1, 2016. Pp. 1–8..
10. Tarasevich B.N. IR spectrums of the main classes of organic compounds. Reference materials. M.: Lomonosov Moscow State University, 2012. 54 p.
11. Morrison R., Boyd R. Organic chemistry. Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1970.
12. Beketova A.B., Kasenova G.M. Current state of development of supercritical fluid technologies//Bulletin of Euroasian national university of L.N. Gumilev. 2012. No. 4. P. 249–255.
13. Gorbatiy U.E., Bondarenko G.V. Supercritical state of water // Supercritical fluids. Theory and practice. 2007. No 2, P. 5.
14. Brunner G. Supercritical process technology related to energy and future directions – An introduction // J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 96. P. 11.
15. Mendes M.F., Ferreira, C.Z., Pessoa, F.L. Deasphaltation of Petroleum Using Supercritical Propane // 2nd Mercosur Congress on Chemical Eng., 4nd Mercosur Congress on Process Systems Engineering. CostaVerde, 2005.

Authors of the publication

Marat Hazipov – postgraduate, Department theoretical basis of thermotechnics Kazan National Research Technological University,

Kamil Sagdeev – cand. sci. (techn.), assistant professor, Department engineering and physics of low temperature of Nizhnekamsk institute of chemical and technology,

Ayrat Sagdeev – cand. sci. (techn.), head of department, Department engineering and physics of low temperature of Nizhnekamsk institute of chemical and technology,

Albina Galimova – cand. sci. (techn.), assistant professor, Department engineering and physics of low temperature of Nizhnekamsk institute of chemical and technology,

Vener Khairutdinov – cand. sci. (techn.), assistant professor, Department theoretical basis of thermotechnics Kazan National Research Technological University,

Farid Gumerov – dr. sci. (techn.), head of department, Department theoretical basis of thermotechnics Kazan National Research Technological University.

Поступила в редакцию

14 ноября 2017 г.