

На правах рукописи



**ПЕТРОВ РОМАН ВЛАДИМИРОВИЧ**

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПЕНТАФТОРЭТАНА В  
АППАРАТАХ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ Cr-Al КАТАЛИЗАТОРА И ЕГО  
РЕГЕНЕРАЦИИ**

*05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий*

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск)

**Научный руководитель:**

доктор химических наук

Решетников Сергей Иванович

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор,  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального  
образования «Ангарская государственная  
техническая академия», проректор по  
научной работе

Бальчугов Алексей Валерьевич

кандидат технических наук, ведущий  
инженер отдела концептуального  
проектирования и технико-  
экономического анализа проектов ОАО  
«ТомскНИПИнефть»

Колмогорова Вероника Александровна

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное унитарное  
предприятие «Российский научный центр  
«Прикладная химия», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «23» декабря 2014 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан «5» ноября 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета Д 212.269.08



Петровская Т.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Хладоны получили широкое распространение в различных областях применения в качестве хладагентов, огнегасителей, вспенивателей, пропеллентов и т.д. В соответствии с Монреальским Протоколом по веществам, разрушающим озоновый слой, необходимо заменить озоноразрушающие хладоны на озонобезопасные – в частности, не содержащие атомов хлора в составе молекулы. В этой связи перспективными являются хладоны этанового ряда: пентафторэтан  $\text{CHF}_2\text{-CF}_3$  (хладон-125) и 1,1,1,2-тетрафторэтан  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$  (хладон-134а), получаемые газофазным гидрофторированием перхлорэтилена  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$  и трихлорэтилена  $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ , соответственно, на одних и тех же катализаторах.

Наиболее эффективными катализаторами газофазного гидрофторирования хлорорганических соединений являются катализаторы, содержащие соединения хрома. В отечественной промышленности применяется Cr-Mg катализатор ГИПХ-55, который недостаточно активен по сравнению с лучшими зарубежными аналогами. Именно по причине отсутствия активного катализатора, хладон-134а, который используется практически во всех автомобильных кондиционерах и входит в состав смесевых хладонов для кондиционеров и холодильных установок, в России не производится.

Потребление хладонов непрерывно растет, поэтому увеличение производительности процесса является важной задачей, которая может быть решена созданием и применением эффективного катализатора. В Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН разработан высокоактивный оксидный хромалюминиевый катализатор ИК-64-2Б, отличающийся от промышленного составом и пористой структурой. Исследование процесса синтеза хладона-125 на Cr-Al катализаторе и установление условий, позволяющих интенсифицировать процесс, является *актуальным*. Поскольку в процессе синтеза хладона-125 хромсодержащие катализаторы дезактивируются коксовыми отложениями, необходима также интенсификация процесса окислительной регенерации.

Работа выполнялась в рамках приоритетных направлений и программ фундаментальных исследований СО РАН - Программа V.44.2. “Изучение механизмов каталитических реакций. Развитие химических и физических методов активного управления реакционной способностью и селективностью катализаторов и каталитических систем для создания практически важных процессов”.

**Целью работы** является интенсификация процесса синтеза пентафторэтана газофазным гидрофторированием перхлорэтилена в адиабатических аппаратах с неподвижным слоем Cr-Al катализатора и процесса его регенерации за счет их проведения в оптимальных условиях, определенных методом математического моделирования.

Для достижения поставленной цели решались следующие *задачи*:

1. Проведение экспериментального исследования процесса гидрофторирования перхлорэтилена (ПХЭ) на Cr-Al катализаторе в широком интервале изменения параметров (температура, время контакта, концентрация реагентов) и установление кинетических закономерностей протекания реакций.

2. Исследование кинетических закономерностей процесса синтеза хладона-125

на Cr-Al катализаторе. Разработка кинетической модели, учитывающей образование как промежуточных, так и побочных продуктов, определение численных значений кинетических констант и энергий активации. Апробация модели в экспериментальных условиях.

3. Проведение исследования по влиянию размера зерна катализатора и технологических параметров (начальной концентрации реагентов и температуры смеси, времени контакта) на режимы синтеза хладона-125 методом математического моделирования. Определение численных значений технологических параметров, которые позволяют вести процесс наиболее эффективно.

4. Проведение экспериментального исследования процесса окислительной регенерации катализатора. Разработка кинетической модели горения коксовых отложений и определение численных значений ее параметров: константы скорости горения, энергии активации, теплового эффекта реакции, проведение апробации модели в экспериментальных условиях.

5. Методом математического моделирования исследование влияния технологических параметров процесса регенерации: начальная концентрация кислорода и кокса, скорость подачи кислородсодержащей смеси (время контакта) на динамику выгорания кокса. Определение оптимальных значений технологических параметров, обеспечивающих высокую скорость выжигания коксовых отложений с учетом ограничений на максимальную температуру слоя ( $T_{MAX} \leq 500^\circ\text{C}$ ).

#### **Научная новизна.**

1. Установлено, что процесс синтеза хладона-125 на Cr-Al катализаторе протекает по сложной параллельно-последовательной схеме, которая состоит из 10 реакций, включающих помимо присоединения молекулы фтороводорода по двойной связи и последовательного замещения хлора на фтор, реакцию диспропорционирования, вследствие которой образуются побочные продукты. Разработанная кинетическая модель, для которой определены константы скорости и энергии активации, позволяет прогнозировать состав промежуточных, целевого и побочных продуктов.

2. Установлено, что горение коксовых отложений в процессе окислительной регенерации Cr-Al катализатора протекает по первому порядку по реагентам – кислороду и коксовым отложениям. Установленные значения кинетических параметров (константа скорости горения кокса  $k_0 = 5,77 \cdot 10^{15}$  1/мин и энергия активации  $E_A = 200$  кДж/моль) на основе двух независимых физических методов исследования: в лабораторном реакторе и данных термического анализа, обеспечивают адекватное описание динамики изменения концентрации коксовых отложений и кислорода по слою катализатора.

3. Установлено, что в зависимости от температуры газа регенерации на входе в реактор  $T_{g0}$  и начальной температуры катализатора  $T_{k0}$  в области рекомендуемых технологических параметров ведения процесса реализуются различные режимы горения кокса. При  $T_{g0} \geq T_{k0}$  выгорание кокса происходит послойно “фронтом”, который перемещается в направлении движения газа. При  $T_{g0} < T_{k0}$  горение преимущественно протекает в “корочном” режиме, который сопровождается существенно более сильным разогревом слоя, что может привести к необратимой дезактивации катализатора.

### **Практическая значимость.**

1. Использование Cr-Al катализатора вместо промышленного позволяет повысить производительность адиабатического реактора в  $\sim 5$  раз при сохранении высокой конверсии и селективности за счет увеличения нагрузки по газу и применения оптимального размера зерна.

Предложены оптимальные значения технологических параметров для Cr-Al катализатора (начальная концентрация ПХЭ и температура, время контакта), обеспечивающие дополнительное увеличение производительности реактора с неподвижным слоем на 40%.

2. Предложены оптимальные значения технологических параметров для процесса регенерации Cr-Al катализатора: начальная концентрация кислорода  $c_0$  и температура  $T_0$ , скорость подачи кислородсодержащей смеси при концентрации кокса  $g_0 = 5 \div 15\%$  и ограничении на максимальную температуру в слое  $T_{MAX} \leq 500^\circ\text{C}$ , обеспечивающие высокую скорость выжигания коксовых отложений. Установлено, что в этих условиях повышение концентрации кислорода по мере выгорания кокса позволяет уменьшить время регенерации на 30÷40%.

3. Результаты работы использованы в учебном процессе преподавания дисциплины «Компьютерная технология в области техносферной безопасности, экологии и природопользования» в Новосибирском государственном техническом университете.

### **На защиту выносятся:**

1. Кинетическая модель процесса гидрофторирования перхлорэтилена на Cr-Al катализаторе и ее параметры.

2. Оптимальные значения размера зерна катализатора и технологических параметров синтеза хладона-125 (начальная температура, концентрации реагентов, время контакта).

3. Кинетическая модель горения коксовых отложений в процессе окислительной регенерации катализатора и ее параметры. Результаты оптимизации процесса выжигания коксовых отложений в аппарате с неподвижным слоем.

### **Личный вклад автора.**

Автор принимал участие в планировании и проведении экспериментов по гидрофторированию перхлорэтилена на Cr-Al катализаторе и его регенерации, проводил анализ экспериментальных данных, определение параметров кинетических моделей и математическое моделирование режимов синтеза хладона-125 и стадии регенерации катализатора.

### **Апробация работы.**

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной конференции “Chemreactor-19” (Vienna, Austria, 2010); Всероссийской научной школе-конференции для молодых ученых “Катализ: от науки к промышленности” (Томск, Россия, 2011); на 2-ой Всероссийской научной школе-конференции для молодых ученых “Катализ: от науки к промышленности” (Томск, Россия, 2012); Международной конференции “Chemreactor-20” (Luxemburg, 2012).

### **Публикации.**

Результаты работы представлены в 11 публикациях, включая 4 статьи в рецен-

зируемых научных журналах и 7 тезисов докладов.

***Структура и объем работы.*** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 137 страниц, содержит 59 рисунков, 7 таблиц. Список литературы содержит 124 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

***Во введении*** обоснованы актуальность работы, выбор объектов исследования, сформулирована общая цель работы.

***Первая глава*** посвящена *обзору литературных данных* и состоит из двух частей: первая посвящена синтезу хладона-125, вторая – регенерации закоксованных катализаторов.

В *первой части* проведен анализ литературных данных, посвященных катализаторам синтеза хладона-125 и химизме процесса. Отмечено, что в литературе приведена общая схема возможного протекания процесса гидрофторирования, включающая более 30 реакций. Однако схема реакций для конкретного катализатора должна быть уточнена с учетом реакций образования как основных, так и побочных продуктов. При этом сведения о кинетических закономерностях процесса синтеза хладона-125 в литературе отсутствуют.

*Вторая часть* посвящена анализу литературных данных по окислительной регенерации закоксованных катализаторов. Представлены методы исследования процесса регенерации, используемые кинетические и математические модели регенерации на уровне зерна и слоя катализатора. Проведен анализ преимуществ и недостатков используемых математических моделей процесса регенерации. На основе анализа литературных данных сформулирована цель и задачи диссертационной работы.

***Вторая глава*** посвящена *экспериментальной части* работы, где приведено описание лабораторной установки, на которой были проведены эксперименты по газофазному гидрофторированию перхлорэтилена и регенерации закоксованного катализатора.

*Эксперименты по гидрофторированию перхлорэтилена* проводились на лабораторной установке с хроматографическим *on-line* анализом продуктов. Газообразный фтористый водород насыщали перхлорэтиленом в сатураторе. Далее смесь реагентов поступала в U-образный никелевый реактор с неподвижным слоем катализатора (навеска 2÷8 г) фракции 0,25-0,5 мм. Затем реакционная смесь после нейтрализации кислот поступала на анализ в хроматограф. Влияние условий на процесс гидрофторирования ПХЭ исследовали в следующих интервалах изменения параметров:  $T = 300 \div 390^\circ\text{C}$ , давление 0,4 МПа, соотношение  $\text{HF}:\text{ПХЭ} = 50:1 \div 6,6:1$ , время контакта 0,03÷50 секунд, при этом степень превращения ПХЭ составляла 5÷99%.

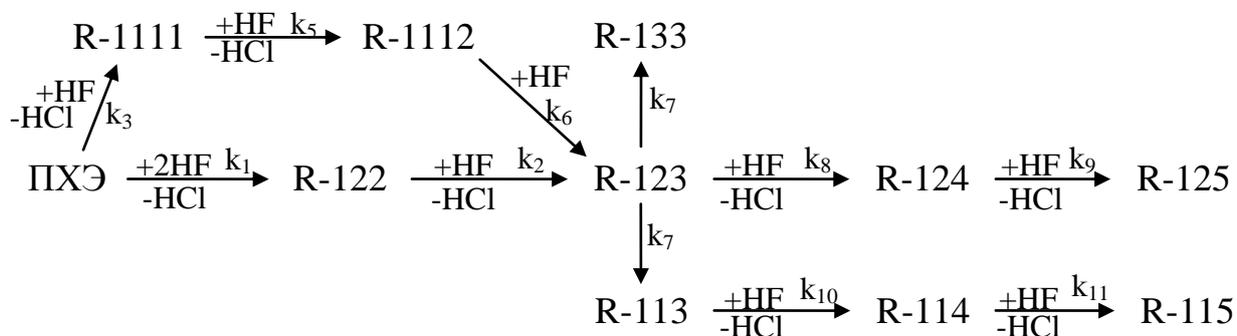
Продуктами реакции в условиях проведения экспериментов были: фтортрихлорэтилен  $\text{CFCl}=\text{CCl}_2$  (хладон R-1111), дифтордихлорэтилен  $\text{CFCl}=\text{CFCl}$  (хладон R-1112), 1,1-дифтор-1,2,2-трихлорэтан  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$  (хладон R-122), 1,1,1-трифтор-2,2-дихлорэтан  $\text{CHCl}_2-\text{CF}_3$  (хладон R-123), 1,1,1,2-тетрафтор-2-хлорэтан  $\text{CF}_3-\text{CHFCl}$  (хладон R-124), пентафторэтан  $\text{CHF}_2-\text{CF}_3$  (хладон R-125), 1,1,1-трифтор-2-хлорэтан  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CF}_3$  (хладон R-133), 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$  (хладон R-113), 1,1,2,2-тетрафтор-1,2-дихлорэтан  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$  (хладон R-114), пентафторхло-

рэтан  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{Cl}$  (хладон R-115).

Эксперименты по регенерации закоксованного катализатора проводились на описанной выше лабораторной установке, а также методом термического анализа. Исследуемые образцы катализатора предварительно были закоксованы посредством проведения реакции в более «жестких» условиях – температуре  $420^\circ\text{C}$ .

**Третья глава** посвящена анализу режимов синтеза хладона-125 в аппаратах с неподвижным слоем. В ней приведены результаты экспериментальных исследований кинетических закономерностей процесса синтеза хладона-125. Предложена схема гидрофторирования перхлорэтилена (ПХЭ) в пентафторэтан, разработана кинетическая модель процесса синтеза, определены константы скорости реакций и энергии активации. Приведены результаты оптимизации размера зерна катализатора и технологических параметров: начальная температура, концентрации реагентов и время контакта.

Разработка кинетической модели гидрофторирования перхлорэтилена на  $\text{Cr-Al}$  катализаторе. По данным экспериментальных исследований селективности по различным продуктам реакции зависят от температуры и величины конверсии ПХЭ. При постоянной температуре с увеличением конверсии ПХЭ селективности по хладонам R-1111 и R-122 снижаются, а по R-1112, R-123, R-124, R-113, R-114 проходят через максимум и, следовательно, являются промежуточными веществами. Селективности по R-125, R-115 и R-133 возрастают и, следовательно, являются конечными продуктами синтеза. Наблюдаемые зависимости свидетельствуют в пользу того, что реакция гидрофторирования перхлорэтилена протекает по сложной параллельно-последовательной схеме, которая может быть представлена в следующем виде:



**Рис. 1.** Схема реакций гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан.

Данная схема состоит из десяти реакций. Наряду с реакциями присоединения молекулы фтороводорода по двойной связи и последовательного замещения хлора на фтор, схема включает реакции образования побочных соединений R-133, R-113, R-114, R-115. Соединения R-113 и R-133 образуются в результате реакции диспропорционирования хладона R-123:



Для описания экспериментальных данных использовалась модель реактора идеального вытеснения. Кинетические уравнения реакций записывались в следующем виде:

$$r_i = k_i \cdot C_{\text{Ri}}^{n_i} \cdot C_{\text{HF}}^{m_i} \quad (1)$$

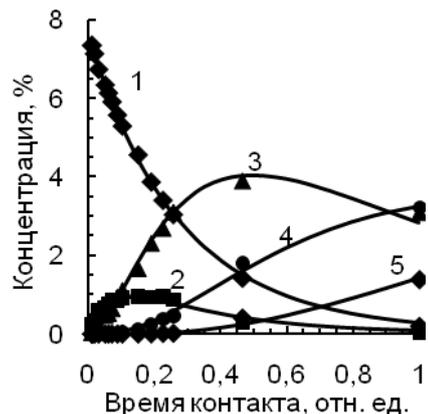
где  $r_i$  – скорость  $i$ -ой реакции,  $k_i$  – константа скорости,  $C_{\text{Ri}}$  – мольная доля органического реагента,  $C_{\text{HF}}$  – концентрация HF,  $n_i$  – порядок реакции по органическому реа-

генту,  $m_i$  – порядок реакции по фтороводороду.

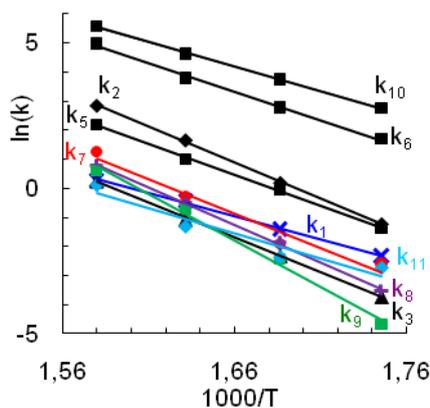
В результате анализа экспериментальных и расчетных данных было показано, что порядки реакций замещения хлора на фтор и присоединения HF по органическому реагенту и фтороводороду близки к 1. Скорость реакции диспропорционирования достаточно точно описывалась уравнением следующего вида:

$$r = k \cdot C_{R-123}^2 \quad (2)$$

Для определения численных значений кинетических констант скоростей реакций был использован метод минимизации суммы квадратов разностей между экспериментальными и расчетными данными (рис. 2).



**Рис. 2.** Зависимости концентрации от времени контакта при 320°C. 1 – ПХЭ, 2 – хладон-122, 3 – хладон-123, 4 – хладон-124, 5 – хладон-125 (точки – эксперимент, линии – расчет)



**Рис. 3.** Зависимости констант скорости от температуры в аррениусовских координатах для Cr-Al катализатора (точки – эксперимент, линии – аппроксимация).

Энергии активации стадий были определены из описания данных, полученных при различных температурах (рис. 3). Кинетическая модель достаточно точно описывает экспериментальные данные, полученные в лабораторном реакторе, и может быть использована для оптимизации процесса.

#### Оптимизация процесса синтеза хладона-125.

Математическое моделирование проведено с целью оценки оптимальных значений размера зерна катализатора и технологических параметров (начальной концентрации реагентов и температуры смеси, времени контакта), позволяющих наиболее эффективное ведение процесса синтеза хладона-125 в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

**Оптимизация размера зерна катализатора цилиндрической формы.** Для оценки оптимального размера зерна катализатора были проведены расчеты по методике, которая используется при определении размеров зерен V-Ti катализаторов в производстве серной кислоты. Методика учитывает изменение суммарных затрат  $Z_{\Sigma}(d_z)$ , включающих затраты на катализатор  $Z_K(d_z)$  и на электроэнергию, необходимую на преодоление гидравлического сопротивления слоя  $Z_{\mathcal{E}}(d_z)$ :

$$Z_{\Sigma}(d_z) = Z_K(d_z) + Z_{\mathcal{E}}(d_z) \rightarrow \min \quad (3)$$

Затраты на катализатор  $Z_K(d_z)$  определяются его ценой  $C_K$ , сроком службы  $t_C$  и его объемом, который зависит от степени использования зерна катализатора  $\eta(d_z)$ :

$$Z_K(d_z) = C_K \cdot \frac{V_{K0} \cdot \rho_K}{\eta(d_z) \cdot t_C} \quad (4)$$

где  $V_{K0}$  – объем катализатора с мелким размером зерна, при котором  $\eta = 1$ ;  $\rho_K$  – плотность катализатора.

Затраты  $Z_{\mathcal{E}}(d_z)$  определяются ценой на электроэнергию  $C_{\mathcal{E}}$ , необходимую для преодоления гидравлического сопротивления слоя катализатора  $\Delta P_{VD}(d_z)$ , которое

зависит от линейной скорости газа  $U$ , и объема катализатора  $V_{K0}/\eta(d_z)$ , и рассчитываются по формуле:

$$Z_{\Sigma}(d_z) = \Pi_{\Sigma} \cdot \frac{V_{K0} \cdot U \cdot \Delta P_{\text{дв}}(d_z)}{\eta(d_z) \cdot 1000 \cdot \eta_0} \quad (5)$$

где  $\eta_0$  – к.п.д. насоса.

Гидравлическое сопротивление слоя катализатора высотой один метр  $\Delta P_{\text{вд}}(d_z)$  рассчитывалось по широко известной формуле Эргана. Степень использования зерна катализатора  $\eta(d_z)$  определяли по формуле:

$$\eta = \frac{1}{\psi} \cdot \left( \text{cth}(3 \cdot \psi) - \frac{1}{3 \cdot \psi} \right) \quad (6)$$

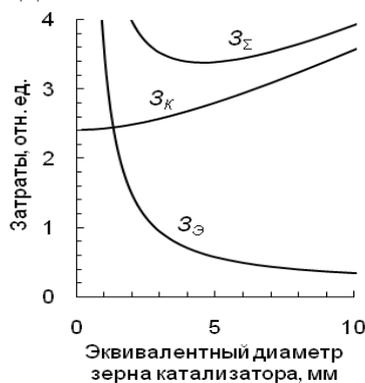
Здесь  $\psi$  – модуль Тиле

$$\psi = \frac{d_z}{6} \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{\text{eff}}}} \quad (7)$$

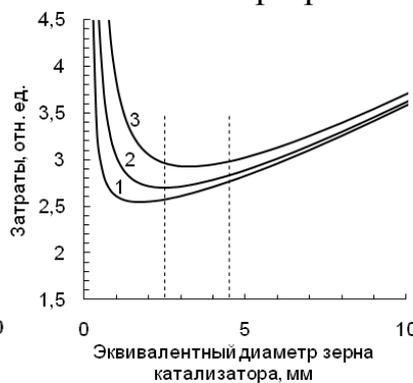
$$d_z = \frac{6 \cdot V}{S} = \frac{3 \cdot d \cdot h}{d + 2 \cdot h} \quad (8)$$

где  $d_z$  – эквивалентный диаметр зерна катализатора;  $V$  и  $S$  – объем и площадь внешней поверхности гранулы цилиндрической формы размером  $d \times h$ ;  $D_{\text{eff}}$  – эффективный коэффициент диффузии.

Функция  $Z_{\Sigma}(d_z)$  (3) имеет минимум, поскольку затраты на катализатор (4) и электроэнергию (5) изменяются противоположным образом. Например, при уменьшении размера зерна катализатора гидравлическое сопротивление увеличивается, однако активность объема катализатора растет за счет увеличения степени использования зерна катализатора (рис. 4). Расчеты по формулам (3) – (5) показали, что наибольшее влияние на оптимальный размер зерна катализатора оказывает линейная скорость газовой смеси  $U$  (рис. 5). В диапазоне наиболее характерных



**Рис. 4.** Зависимость затрат на катализатор  $Z_K$  и суммарных затрат  $Z_{\Sigma}$  от размера зерна катализатора.



**Рис. 5.** Зависимость суммарных затрат от размера зерна катализатора при различной линейной скорости газа. 1 –  $U = 0,3$  м/с, 2 –  $U = 0,5$  м/с, 3 –  $U = 0,7$  м/с.

для промышленных газофазных процессов линейных скоростей  $U = 0,3 \div 0,7$  м/с, оптимальными являются зерна с  $d_z = 2,5 \div 4,5$  мм. (рис. 5). При этом зависимость характеризуется резким увеличением суммарных затрат при уменьшении  $d_z$ . С учетом того, что размер зерна катализатора может уменьшаться в процессе его эксплуатации вследствие дробления можно рекомендовать зерна диаметром  $d = 3,5 \div 4,5$  мм. Исходя из прочностных характеристик гранулы и обеспечения равномерности засыпки слоя, отношения высоты зерна к его диаметру обычно составляет  $1,2 \div 1,5$ , следовательно, рекомендуемая высота гранул составит  $h = 4 \div 6$  мм.

*Определение оптимальных технологических параметров стадии синтеза.*

Расчеты режимов синтеза хладона-125 проведены с целью анализа влияния технологических параметров (начальной концентрации реагентов и температуры смеси, времени контакта) на производительность катализатора.

Блок-схема реакторного узла представлена на рисунке 6. Исходные реагенты подаются в смеситель 1, где готовится реакционная смесь заданного состава. Далее смесь проходит через рекуперационный теплообменник 3 и поступает в реактор 4. Продукты синтеза направляются на стадию выделения.

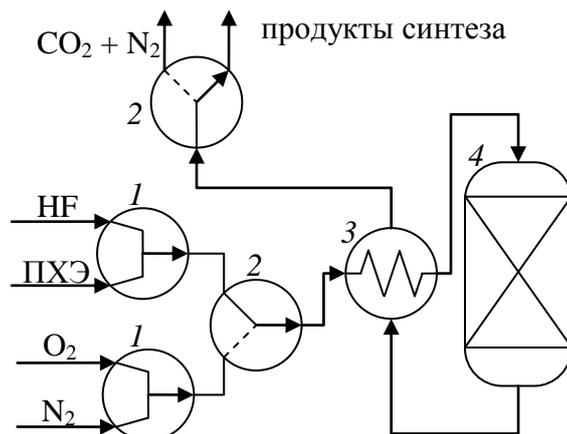


Рис. 6. Блок-схема реакторного узла. 1 – смеситель, 2 – переключатель потоков, 3 – теплообменник, 4 – реактор.

Для расчета использовалась модель адиабатического реактора идеального вытеснения, учитывающая изменение объема газовой смеси в ходе реакций и влияние внутренней диффузии:

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{d\tau} = \frac{F_i - C_i \cdot \sum F_i}{\alpha} \\ \frac{d\alpha}{d\tau} = \sum F_i \\ F_i = \sum_k^{N_r} \nu_{ki} \cdot \eta \cdot r_k \\ \frac{dT}{d\tau} = \frac{\sum Q_k \cdot r_k}{\sum c_{pi} \cdot C_i} \end{cases} \quad (9)$$

Начальные условия:

$$\tau = 0: \alpha = 1, C_i = C_{0i}, T = T_0 \quad (10)$$

где  $r_k$  – скорость  $k$ -ой реакции;  $F_i$  – скорость расходования  $i$ -ого компонента;  $C_i$  – мольная доля  $i$ -ого вещества;  $\tau$  – время контакта;  $\nu_{ki}$  – стехиометрический коэффициент  $i$ -ого вещества в  $k$ -ой реакции;  $\alpha$  – отношение выходного объемного потока к входному,  $Q_k$  – тепловой эффект  $k$ -ой реакции;  $c_{pi}$  – теплоемкость  $i$ -ого компонента.

Удельная производительность катализатора  $\Pi_{R-125}$  (масса продукта, получаемая с 1 м<sup>3</sup> катализатора за 1 час) зависит от трех параметров: начальной концентрации перхлорэтилена  $c_0$  и температуры смеси  $T_0$ , нагрузки по газу (времени контакта  $\tau$ ). Для ее определения была использована следующая формула:

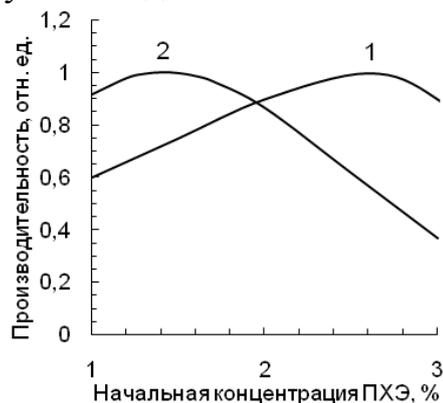
$$\Pi_{R-125}(c_0, T_0, \tau) = A \cdot \frac{c_{R-125}(c_0, T_0, \tau) \cdot \alpha(c_0, T_0, \tau)}{\tau} \quad (11)$$

где  $A = 3600 \cdot M_{R-125} / V_m$ ;  $M_{R-125}$  – молярная масса хладона-125;  $V_m$  – молярный объем газа при н.у. Мольная доля хладона-125 на выходе из слоя  $c_{R-125}$  и изменение объема газовой смеси  $\alpha$  определялись посредством численного интегрирования системы уравнений (9), (10) методом Рунге-Кутты 4-го порядка точности.

В процессе синтеза протекает дезактивация катализатора коксовыми отложениями, скорость которой резко увеличивается при  $T > 380^\circ\text{C}$ , поэтому температура в слое не должна превышать указанного значения ( $T_{\max} \leq 380^\circ\text{C}$ ).

Результаты расчетов зависимости производительности катализатора от

начальной концентрации перхлорэтилена представлены на рисунке 7. При изменении концентрации  $c_0$  начальная температура  $T_0$  и время контакта  $\tau$  подбирались из условия достижения максимальной производительности (формула (11)). Из данных



**Рис. 7.** Зависимость производительности катализаторов от начальной концентрации ПХЭ на зерне катализатора 4x6 мм (1 – Cr-Mg, 2 – Cr-Al).

рисунка следует, что зависимость производительности проходит через максимум, поскольку при низкой начальной концентрации ПХЭ производительность низкая ( $c_0 \rightarrow 0 \Rightarrow P_{R-125} \rightarrow 0$ ), а в области высоких начальных концентраций  $c_0$  требуется увеличение времени контакта, которое необходимо для обеспечения высокой конверсии, поскольку  $T_0$  снижается. Положение максимума зависит от характеристик катализатора, которые отражены в кинетической модели в виде параметров – констант скоростей и энергий активации. Так, для Cr-Mg катализатора оптимальная концентрация ПХЭ  $c_0 \sim 2,6\%$  (об.), а для Cr-Al катализатора  $\sim 1,4\%$  (об.) (рис. 7).

В таблице 1 представлены результаты расчетов производительности по хладону-125 при различных значениях технологических параметров синтеза – начальной концентрации ПХЭ и нагрузки по газу для Cr-Mg и Cr-Al катализаторов.

Режим *A* (табл. 1) рассчитан для оптимальных значений начальной концентрации ПХЭ 2,6% и нагрузки по газу для Cr-Mg катализатора с промышленным размером зерна цилиндрической формы – 8x12 мм при условии  $T_{max} \leq 380^\circ\text{C}$ . Однако, как было показано ранее (рис. 5), данный размер зерна не является оптимальным. Его замена на зерна 4x6 мм позволяет интенсифицировать процесс за счет увеличения степени использования  $\eta$ , что, в свою очередь, позволяет увеличить нагрузку по газу при сохранении высоких значений конверсии ПХЭ и селективности по хладону-125. В результате, можно увеличить производительность в 1,2 раза (режим *B*). Замена катализатора на более активный и селективный Cr-Al при сохранении параметров синтеза позволяет увеличить производительность в 1,7 раза по сравнению с режимом *A* за счет увеличения селективности по хладону-125 с 68,8% до 97,9% (режим *B*). Однако, поскольку катализатор более активный, то полное превращение ПХЭ в хладон-125 достигается на  $\sim 1/3$  слоя, следовательно, оставшаяся часть слоя практически не используется. Следовательно, можно увеличить нагрузку по газу и, в результате, повысить производительность в 5 раз (режим *Г*) по сравнению с режимом *A*.

Следовательно, использование более активного/селективного Cr-Al катализатора позволит повысить производительность адиабатического аппарата с неподвижным слоем по хладону-125 в  $\sim 5$  раз за счет оптимизации размера зерна и увеличения нагрузки по газу.

Однако, значения технологических параметров режима *Г* (начальная концентрация ПХЭ  $c_0$  и температуры смеси  $T_0$ , а так же удельная нагрузка по газу  $V_{уд}$ ) не являются оптимальными для более активного и селективного Cr-Al катализатора. Расчеты по модели (6) - (10) показали, что производительность по хладону может быть увеличена. Оптимальными значениями параметров являются следующие: кон-

центрация ПХЭ ~ 1,4% (об.) (рис. 7), температура на входе ~ 325°C. Режим представлен в таблице 1 (режим Д).

Он характеризуется более высокой нагрузкой по газу ( $\text{м}^3_{\text{г}}/(\text{м}^3_{\text{к}} \cdot \text{с})$ ) и начальной температурой. При этом сохраняются как высокая конверсия ПХЭ (99,9%), так и высокая селективность по хладону-125 (~ 97,6%), и достигается увеличение производительности в 7 раз, по сравнению с режимом А.

Таким образом, в результате оптимизации режима синтеза определены значения технологических параметров ( $c_0, T_0, V_{\text{уд}}$ ), позволяющие дополнительно увеличить производительность реактора на 40% – с 5 до 7 отн. ед. (табл. 1, режим Д).

**Таблица 1.** Режимы синтеза хладона-125.

Режим	А	Б	В	Г	Д
Катализатор	Cr-Mg	Cr-Mg	Cr-Al	Cr-Al	Cr-Al
Размер зерна катализатора цилиндрической формы $d \times h$ , мм	8x12	4x6	4x6	4x6	4x6
Начальная концентрация ПХЭ, %	2,6	2,6	2,6	2,6	1,4
Удельная нагрузка по газу, отн. ед.	1	1,2	1,2	3,6	9,1
Начальная температура, °С	284	284	284	284	325
Конверсия ПХЭ, %	99,9	99,9	100	99,9	99,9
Селективность по хладону-125, %	68,8	68,8	97,9	97,6	97,6
Средняя степень использования, $\eta$	0,78	0,94	0,63	0,84	0,68
Производительность по хладону-125, отн. ед.	1,0	1,2	1,7	<b>5,0</b>	<b>7,0</b>

**Четвертая глава** посвящена математическому моделированию и интенсификации окислительной регенерации закоксованного Cr-Al катализатора. В ней приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований процесса окислительной регенерации закоксованного катализатора. Предложена кинетическая модель горения коксовых отложений в катализаторе, определены ее параметры. Методом математического моделирования, исследовано влияние технологических параметров процесса регенерации (начальная концентрация кислорода и кокса, скорость подачи газа регенерации и др.) на динамику выгорания кокса.

Активность катализаторов синтеза пентафторэтана газофазным гидрофторированием ПХЭ снижается за счет образования коксовых отложений состава  $\text{C}_n\text{H}_x$  ( $1 \geq x \geq 0$ ). Как следствие, производительность катализатора снижается. Для восстановления активности катализатора применяется окислительная регенерация – выжигание коксовых отложений на катализаторе кислородсодержащими газами. Выжиг кокса является высоко экзотермичным процессом. *Задачей регенерации* является проведение процесса восстановления свойств катализатора в максимально короткие сроки при ограничении на максимальную температуру  $T_{\text{MAX}}$ , превышение которой может привести к необратимой дезактивации катализатора вследствие уноса активного компонента, спекания носителя и др. Для оптимизации условий регенерации используют методы математического моделирования. Для этого необходима кинетическая и математическая модели.

*Исследование процесса регенерации закоксованного катализатора.*

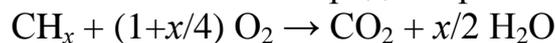
Для описания скорости горения кокса используется кинетическое уравнение следующего вида:

$$r(T, g, C_{O_2}) = k_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \cdot g^p \cdot C_{O_2}^q \quad (12)$$

где  $g$  – концентрация кокса;  $C_{O_2}$  – концентрация кислорода;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_A$  – энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $q$  – порядок реакции по кислороду;  $p$  – порядок реакции по коксу;  $r$  – скорость реакции.

Значения параметров  $p$  и  $q$  в общем случае зависят от типа катализатора и условий коксования (сырье, температура). С целью количественного определения параметров кинетической модели регенерации образцы дезактивированного катализатора были исследованы двумя независимыми методами: регенерацией в *лабораторном реакторе* и *термическим анализом*.

Регенерация катализатора в *лабораторном реакторе* с неподвижным слоем катализатора объемом  $2 \div 8 \text{ см}^3$  проводилась при различных начальных концентрациях кокса. На вход в реактор подавалась смесь, содержащая  $0,7 \div 21\%$  (об.) кислорода в инертном газе, при  $P = 1 \text{ атм}$ ,  $T = 370 \div 420^\circ\text{C}$  и различных объемных скоростях подачи кислородсодержащего газа  $0,15 \div 4,5 \text{ мл/с}$ . В результате взаимодействия коксовых отложений с кислородом протекала следующая реакция:



Анализ экспериментальных данных проводился по зависимости выхода углекислого газа от времени регенерации  $t$  (рис. 8). Для описания экспериментальных зависимостей, полученных при различных начальных концентрациях кислорода и кокса, по уравнению (12) использовалась математическая модель реактора идеального вытеснения следующего вида (13), (14):

$$\frac{\partial g}{\partial t} = -r(T, g, C_{O_2}) \quad (13)$$

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial z} = -B_m \cdot \tau \cdot r(T, g, C_{O_2}) \quad (14)$$

где  $B_m = V_m \cdot v_0 \cdot \rho_k / M_c$ ;  $M_c$  – молекулярный вес кокса;  $V_m$  – молярный объем газа при н.у.;  $v_0$  – стехиометрия расходования кислорода на горение кокса;  $\rho_k$  – плотность катализатора.

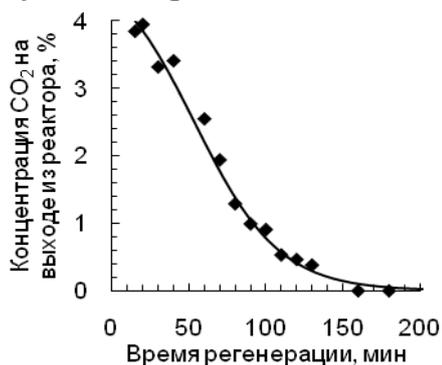
Начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} z = 0: C_{O_2}(t) &= C_{O_2,0}; \\ t = 0: g(z) &= g_0. \end{aligned} \quad (15)$$

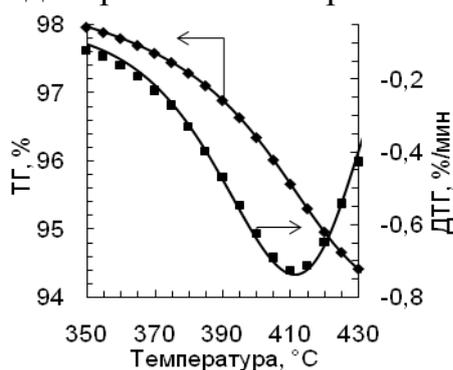
Было получено аналитическое решение модели (12) - (15), которое использовалось для определения параметров кинетической модели. В результате моделирования были определены порядки реакции по кислороду и коксу ( $q \approx p \approx 1$ ), константа скорости горения кокса и энергия активации.

Другим методом исследования динамики выжигания кокса являлся *метод термического анализа* (ТА). Исследования проводились на приборе NETZSCH STA 449. Образцы (10 мг) нагревали от комнатной температуры до  $500^\circ\text{C}$  со скоростью 2,5, 5,  $10^\circ\text{C/мин}$  в токе воздуха, подаваемого со скоростью 30 мл/мин. Были получены данные дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрического

анализа (ТГ) и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) исследуемых образцов. На основе моделирования экспериментальных данных ТГ и ДТГ



**Рис. 8.** Зависимости концентрации  $\text{CO}_2$  на выходе из реактора от времени при регенерации Cr-Al катализатора в лабораторном реакторе (точки – эксперимент, линия – расчет).



**Рис. 9.** Сравнение экспериментальных и расчетных данных ТА образца закоксованного Cr-Al катализатора в токе воздуха (точки – эксперимент, линии – расчет).

(рис. 9) были определены значения константы скорости горения кокса при различных температурах и энергия активации. Тепловой эффект реакции оценивали по данным ДТА.

Численные значения константы скорости горения кокса и энергии активации, определенные по данным двух независимых методов исследования,

близки ( $k_0 \approx 5,77 \cdot 10^{15}$  1/мин,  $E_A = 200 \div 203$  кДж/моль), что свидетельствует о надежности определения параметров кинетической модели.

*Исследование влияния технологических параметров на режимы регенерации.*

Процесс регенерации катализатора является нестационарным. Вместе с тем, в каждом сечении слоя концентрация кислорода и температура газа «мгновенно» подстраиваются под изменение концентрации кокса и температуру катализатора, т.е. являются квазистационарными. Для исследования динамики изменения концентрации кокса и температуры катализатора в аппарате с неподвижным слоем была выбрана нестационарная математическая модель идеального вытеснения, учитывающая влияние диффузии реагентов внутрь пористого зерна катализатора. Математическая модель включает в себя следующие уравнения: скорости горения кокса  $r$  (12), изменения концентрации кокса  $g$  (13), кислорода в газовом потоке  $y$  и зерне катализатора  $x$ , температуры регенерационного газа  $T_g$  и катализатора  $T_k$ , коэффициентов тепло- и массообмена:

Концентрация кислорода в потоке ( $y$ ,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ):

$$\frac{\partial y}{\partial z} = -\beta \cdot \tau \cdot (y - x) \quad (16)$$

Концентрация кислорода в зерне ( $x$ ,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ):

$$\beta \cdot (y - x) = B_m \cdot r(g, x, T_k) \quad (17)$$

Кислород внутри зерна катализатора подводится за счет массообмена. Коэффициент массообмена  $\beta$  в области внутренней диффузии, использующийся в уравнениях (14) и (15), является величиной переменной, так как зона горения кокса перемещается от поверхности зерна к центру. Выражение для коэффициента массообмена  $\beta$ , имеет вид:

$$\beta = \frac{D_{eff}}{\left(1 - \delta \cdot \left(\frac{g}{g_0}\right)^{1/3}\right)} \cdot \frac{\Omega}{d_z^2} \cdot \epsilon \cdot (1 - \epsilon) \quad (18)$$

Температура газа ( $T_g$ , К):

$$\frac{\partial T_g}{\partial z} = -\tau \cdot B_g \cdot (T_g - T_k) \quad (19)$$

Температура катализатора ( $T_k$ , К):

$$\frac{\partial T_k}{\partial t} = B_k \cdot (T_g - T_k) + \frac{Q}{C_k} \cdot r(g, x, T_k) \quad (20)$$

Начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} z = 0: y(t) = y_0, T_g(t) = T_{g0}; \\ t = 0: g(z) = g_0, T_k(z) = T_{k0}. \end{aligned} \quad (21)$$

Обозначения:

$$B_g = \frac{\alpha \cdot S_H}{\rho \cdot C_p}, \quad B_k = \frac{\alpha \cdot S_H}{\rho_k \cdot C_k}, \quad (22)$$

где  $C_p, C_k$  – теплоемкости газа и катализатора;  $Q$  – тепловой эффект реакции горения кокса;  $S_H$  – удельная наружная поверхность зерен катализатора;  $z = l/L$  – безразмерная длина слоя;  $\alpha$  – коэффициент теплообмена катализатора с потоком;  $\beta$  – коэффициент массообмена в зерне катализатора;  $\epsilon$  – пористость зерна катализатора;  $\epsilon$  – порозность слоя;  $\mu$  – динамическая вязкость газовой смеси;  $\lambda$  – теплопроводность газовой смеси;  $\rho, \rho_k$  – плотности воздуха и катализатора;  $\Omega$  – коэффициент, учитывающий геометрические характеристики зерна.

Фактор эффективности  $\eta_{eff}$ , аналогичный степени использования зерна катализатора, оценивали по следующей формуле, полученной из уравнений модели (12), (13), (16) - (22):

$$\eta_{eff} = \frac{\beta}{\beta + B_m \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \cdot g} \quad (23)$$

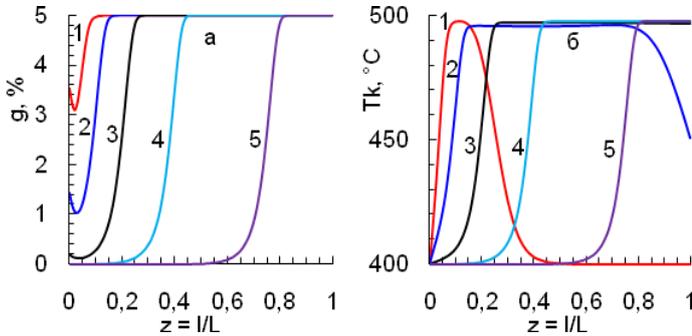
С использованием математической модели (12), (13), (16) - (22) были проведены расчеты по исследованию влияния технологических параметров на динамику выгорания кокса.

*Влияние начальной концентрации кокса.* В процессе выжигания кокса, который является высоко экзотермичным, температура в слое катализатора не должна превышать предельно допустимого значения ( $T_{MAX} \leq 500^\circ\text{C}$ ), превышение которого может привести к необратимой потере его активности. Следовательно, начальная температура  $T_0$  определяется адиабатическим разогревом  $\Delta T_{Ад}$ , конверсией кислорода  $x$  и его концентрацией  $y_0$ . Поэтому, технологическими параметрами, определяющими время регенерации, является  $y_0$  и нагрузка по газу (время контакта  $\tau$ ). Расчеты были проведены при начальной температуре газа и катализатора  $400^\circ\text{C}$ . Во избежание превышения температуры ( $T_{MAX} \leq 500^\circ\text{C}$ ) регенерация проводилась смесью  $\text{O}_2/\text{N}_2$  состава 1%/99% (об.). Начальная концентрация кокса варьировалась в диапазоне 5÷15% (вес.).

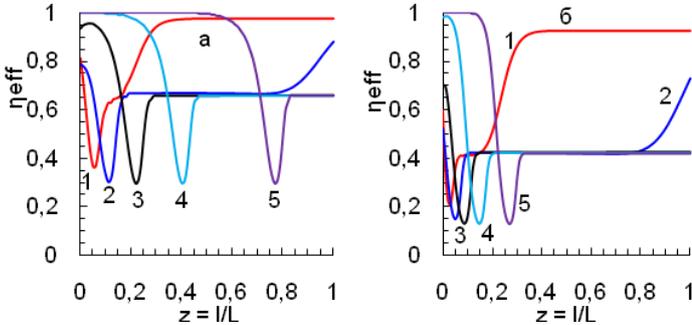
На рисунках 10-11 приведены результаты расчетов по влиянию начальной концентрации кокса на динамику горения кокса в неподвижном слое катализатора. При взаимодействии кислорода газовой фазы с коксом происходит его горение, которое начинается с лобового участка слоя (рис. 10а). В результате происходит увеличение температуры в зоне горения, которая движется “фронтом” вдоль слоя

катализатора в направлении подачи регенерационной газовой смеси (рис. 10).

Процесс горения кокса, содержащегося в катализаторе, протекает в области сильных диффузионных ограничений. Об этом свидетельствует фактор эффективности  $\eta_{eff}$ , который показывает отношение скорости горения кокса внутри зерна катализатора к скорости на внешней поверхности (формула (23)). Влияние



**Рис. 10.** Профили концентрации кокса (а) и температуры катализатора (б) в различное время.  $g_0 = 5\%$ . 1 – 5 часов, 2 – 20 часов, 3 – 50 часов, 4 – 100 часов, 5 – 200 часов.



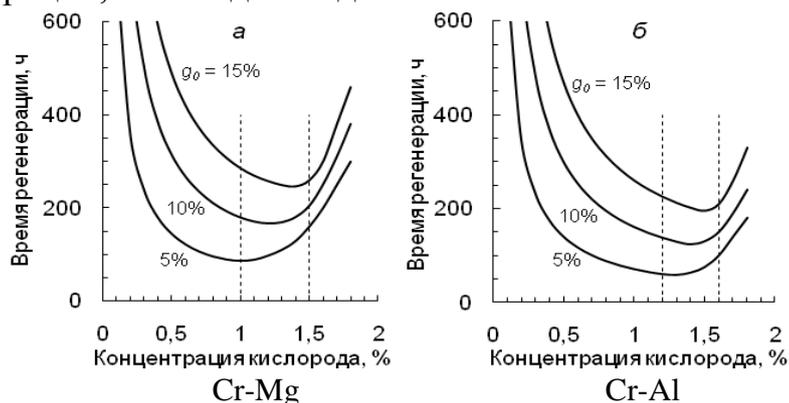
**Рис. 11.** Зависимость фактора эффективности  $\eta_{eff}$  зерна катализатора в различное время при  $g_0 = 5\%$  (а) и  $15\%$  (б) (вес.). 1 – 5 часов, 2 – 20 часов, 3 – 50 часов, 4 – 100 часов, 5 – 200 часов.

внутренней диффузии с увеличением концентрации кокса растет. Так, для катализатора с начальной концентрацией кокса  $g_0 = 5\%$  (вес.) значение  $\eta_{eff}$  в зоне горения составляет  $\sim 0,35$  (рис. 11а). В случае  $g_0 = 15\%$  (вес.)  $\eta_{eff}$  составляет величину  $\sim 0,15$  (рис. 11б). Согласно расчетам, максимальная температура катализатора при изменении начальной концентрации кокса не меняется, а время регенерации увеличивается практически пропорционально  $g_0$ .

**Влияние размера зерна катализатора.** Размер зерна катализатора  $d_z$  влияет на интенсивность массообмена  $\beta$  в зерне катализатора (формула (18)). Качественно увеличение размера зерна влияет аналогично уменьшению коэффициента диффузии  $D_{eff}$ . Например, увеличение  $d_z$  приводит к уменьшению  $\beta$ , а, следовательно, к снижению скорости реакции за счет уменьшения фактора эффективности (формула (23)). Так, при регенерации зерен катализатора размером  $8 \times 12$  мм степень использования зерна катализатора в зоне горения составляет  $\eta_{eff} = 0,35$  (рис. 11а). С уменьшением размера зерна  $\eta_{eff}$  увеличивается. В случае зерен  $4 \times 6$  мм  $\eta_{eff}$  составляет величину  $0,65$ . Реакция горения протекает во внутридиффузионной области как на крупном ( $8 \times 12$  мм), так и на мелком ( $4 \times 6$  мм) зерне катализатора. Однако, в случае мелкого зерна наблюдаются более крутые профили температуры в слое катализатора и концентрации кокса, вследствие чего время регенерации несколько снижается.

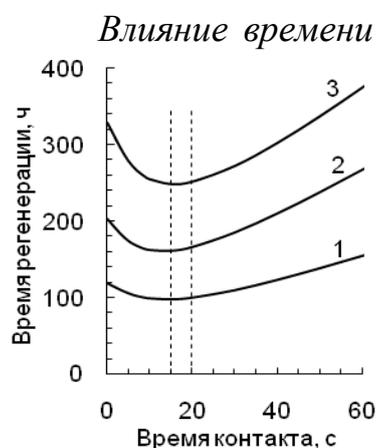
**Влияние начальной концентрации кислорода.** Поскольку начальная концентрация кислорода и начальная температура газа катализатора связаны при ограничении на максимальную температуру, то зависимость времени регенерации от начальной концентрации кислорода проходит через минимум (рис. 12). Наличие экстремума связано с тем, что в области низких концентраций кислорода время регенерации велико, поскольку при  $y_0 \rightarrow 0 \Rightarrow t \rightarrow \infty$ . В области высоких концентраций кислорода время регенерации резко увеличивается, т.к. во избежание перегрева катализатора необходимо снижать начальную температуру газа. При этом скорость горения кокса

экспоненциально снижается, следовательно, требуется увеличение времени регенерации, необходимое для выжига кокса на начальном участке слоя.



**Рис. 12.** Зависимость времени регенерации от начальной концентрации кислорода при различной начальной концентрации кокса 5%, 10% и 15%.  $\tau = 28$  с.

Таким образом, установлено, что существуют оптимальные значения начальной концентрации кислорода и соответствующие им начальные температуры газа, при которых время регенерации будет минимальным. При  $g_0 = 5 \div 15\%$  значения оптимальных параметров следующие: начальная концентрация кислорода 1,2÷1,5%, начальная температура газа и катализатора 375÷345°C.

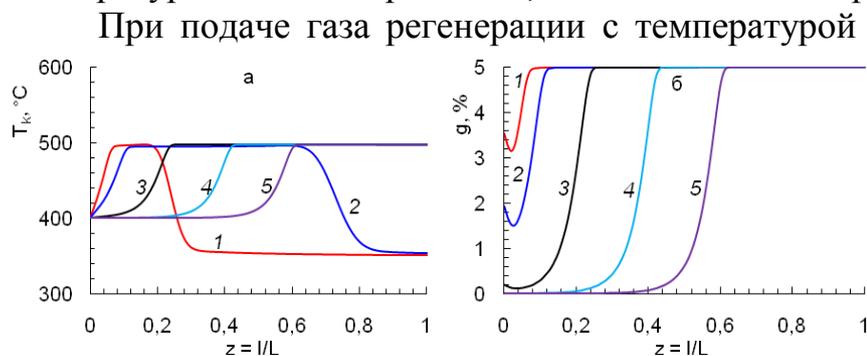


**Рис. 13.** Зависимости времени регенерации от времени контакта. 1 –  $g_0 = 5\%$ ,  $y_0 = 1,2\%$ ,  $T_{k0} = T_{g0} = 375^\circ\text{C}$ ; 2 –  $g_0 = 10\%$ ,  $y_0 = 1,35\%$ ,  $T_{k0} = T_{g0} = 360^\circ\text{C}$ ; 3 –  $g_0 = 15\%$ ,  $y_0 = 1,5\%$ ,  $T_{k0} = T_{g0} = 345^\circ\text{C}$ .

**Влияние времени контакта.** Зависимость времени регенерации катализатора от времени контакта  $\tau$  носит экстремальный характер во всей области рекомендуемых начальных температур 345÷375°C (рис. 13). Наличие минимума обусловлено тем, что в области низких  $\tau$  кислород расходуется не полностью, поскольку недостаточно времени контакта для его полной конверсии. При этом наблюдается снижение максимальной температуры во фронте горения и, как следствие, увеличение времени регенерации. При высоких значениях  $\tau$  увеличение времени регенерации связано с низкой скоростью подачи газа регенерации. Положение минимума зависит от начальной температуры газа.

Таким образом, рекомендуемое время контакта для выжига кокса в количестве 5÷15% (вес.) составляет 15÷20 с.

**Влияние начальной температуры газа.** На рисунке 14 представлены результаты расчетов по влиянию начальной температуры газа регенерации на изменение температуры катализатора и концентрации кокса в различные моменты времени при начальной температуре катализатора 350°C, начальной концентрации кокса 5%.

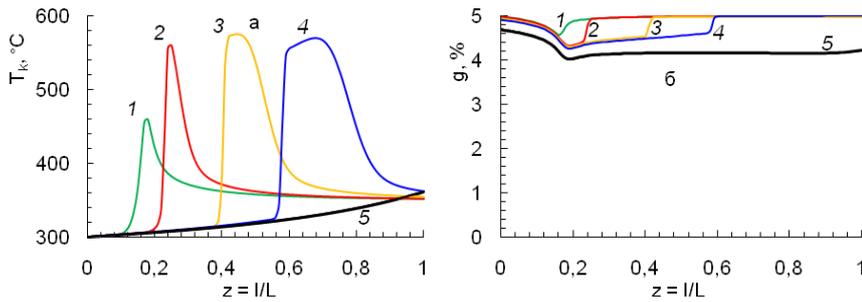


**Рис. 14.** Профили температуры катализатора (а) и концентрации кокса (б) в различные моменты времени.  $T_{k0} = 350^\circ\text{C}$ ,  $T_{g0} = 400^\circ\text{C}$ , 1 – 5 часов, 2 – 15 часов, 3 – 50 часов, 4 – 100 часов, 5 – 150 часов.

При подаче газа регенерации с температурой выше температуры слоя  $T_{g0} = 400^\circ\text{C}$  горение кокса протекает “фронтом” (рис. 14а), который движется вдоль слоя по мере выгорания кокса по всей глубине зерна (рис. 14б). Начальная концентрация кислорода  $y_0$  бралась равной 1%, при полном превращении кислорода температура слоя

повышалась на 100°C.

В случае подачи газа с температурой ниже температуры слоя  $T_{g0} = 300^\circ\text{C}$  в



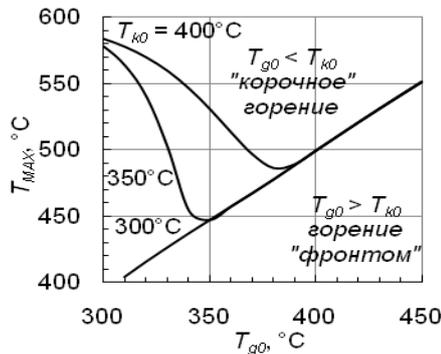
первые часы регенерации выгорание происходит не по всей глубине зерна, а горит сначала приповерхностная часть кокса по всей длине слоя – наблюдается “корочное” горение (рис. 15б).

**Рис. 15.** Профили температуры катализатора (а) и концентрации кокса (б) в различное время.  $T_{k0} = 350^\circ\text{C}$ ,  $T_{g0} = 300^\circ\text{C}$ , 1 – 3 часов, 2 – 5 часов, 3 – 10 часов, 4 – 15 часов, 5 – 50 часов.

Дальнейшее выгорание кокса замедляется, поскольку катализатор “захолаживается” входным потоком газа и движение зоны горения происходит не вдоль слоя, а по

всей длине от периферии зерен катализатора к их центру (рис. 15а). При этом процесс горения сопровождается резким повышением температуры катализатора в виде пика до  $\sim 580^\circ\text{C}$  (рис. 15а), что превышает  $T_{MAX}$ .

Далее были проведены исследования влияния начальной температуры газа и катализатора на максимальную температуру в слое при фиксированной концентрации кислорода  $y_0$ , которая бралась равной 1%.



При полном превращении кислорода температура слоя повышалась на 100°C. Результаты представлены на рисунке 16.

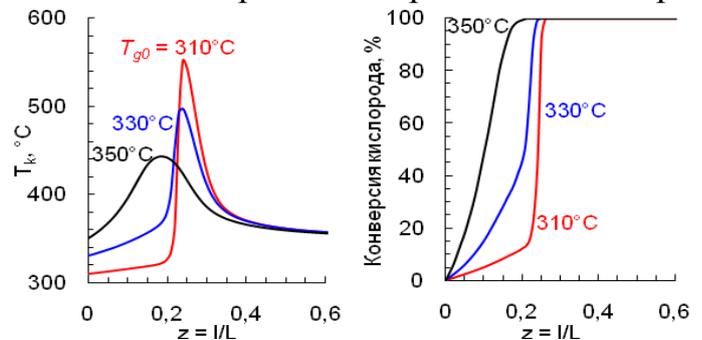
**Рис. 16.** Зависимости максимальной температуры катализатора от температуры газа на входе в реактор.  $g_0 = 5\%$ ,  $y_0 = 1\%$ ,  $T_{k0} = 300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  и  $400^\circ\text{C}$ .

Расчеты были проведены при различных начальных температурах катализатора  $T_{k0} = 300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  и  $400^\circ\text{C}$ . Начальная температура газа  $T_{g0}$  варьировалась от  $300^\circ\text{C}$  до  $450^\circ\text{C}$ . Расчеты, представленные на рисунке 16, показывают, что при подаче газа с температурой выше температуры катализатора  $T_{g0} \geq T_{k0}$  разогрев в слое составляет  $100^\circ\text{C}$  в соответствии с режимом горения “фронт”. Если  $T_{g0} < T_{k0}$  разогрев катализатора значительно увеличивается. При этом

разогрев катализатора увеличивается с уменьшением начальной температуры газа.

Увеличение температуры связано с изменением режима горения кокса – режим горения “фронт” (рис. 14) меняется на “корочный” (рис. 15).

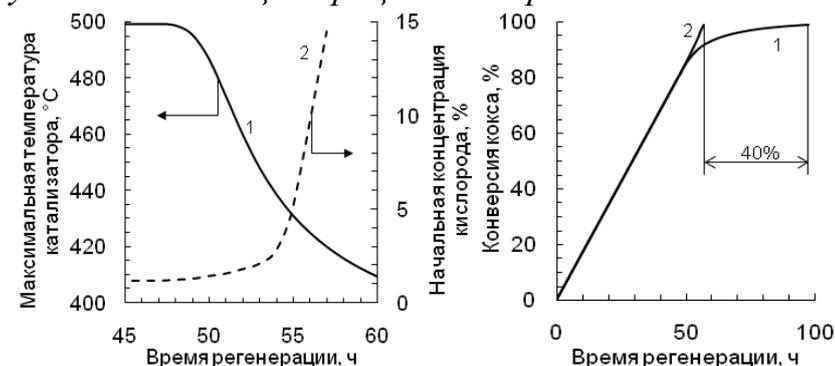
Существенное увеличение максимальной температуры в режиме “корочного” горения связано с тем, что слой катализатора до фронта горения “захолаживается” регенерационным газом. Скорость горения в этой части слоя низкая, конверсия кислорода не превышает 50% (рис. 17). Регенерационный газ при этом нагревается за счет тепла, выделяемого в



**Рис. 17.** Профили температуры и конверсии кислорода через 5 часов регенерации при различных начальных температурах газа.  $g_0 = 5\%$ ,  $y_0 = 1\%$ ,  $T_{k0} = 350^\circ\text{C}$ .

результате протекания реакции горения и теплообмена с катализатором. Далее “подогретый” газ с высокой концентрацией кислорода попадает на разогретый катализатор, где реакция протекает на малом участке слоя. Максимальная температура при этом существенно увеличивается (рис. 16). Это связано с тем, что конверсия кислорода перед высокотемпературной зоной снижается с уменьшением начальной температуры, и в горячий слой катализатора попадает газ с более высокой концентрацией кислорода, тем самым вызывая рост максимальной температуры (рис. 17).

*Интенсификация процесса регенерации катализатора за счет постепенного увеличения концентрации кислорода.* На начальном этапе регенерации скорость горения



**Рис. 18.** Зависимость максимальной температуры катализатора (а) и суммарной конверсии кокса (б) от времени регенерации. 1 – при постоянной начальной концентрации кислорода, 2 – при повышении концентрации кислорода на входе в реактор.

горения коксовых отложений лимитируется начальной концентрацией кислорода, которая выбирается из расчета обеспечения роста температуры при полном его сгорании до  $T_{MAX} \leq 500^\circ\text{C}$ . По мере уменьшения концентрации кокса скорость горения, а, следовательно, и конверсия кислорода падает. При этом максимальная температура катализатора в слое снижается (рис. 18, кривая 1). Для интенсификации процесса регенерации в этом случае возможно постепенное увеличение концентрации кислорода (рис. 18, кривая 2), обеспечивающее повышение температуры в слое до  $T_{MAX} \leq 500^\circ\text{C}$ . Таким образом, повышение концентрации кислорода от его оптимального значения в начале регенерации 1,2% до ~ 21% в конце регенерации позволит сократить время регенерации на 40÷30% (рис. 18б).

## ВЫВОДЫ

1. Интенсификация процесса синтеза пентафторэтана газофазным гидрофторированием перхлорэтилена в адиабатических аппаратах с неподвижным слоем Cr-Al катализатора и стадии его регенерации обеспечивает увеличение производительности цикла “синтез+регенерация” за счет проведения процессов в оптимальных режимах, которые приводят к увеличению производительности процесса синтеза и снижению времени регенерации.

2. Предложенная кинетическая модель адекватно описывает физико-химические закономерности процесса синтеза пентафторэтана газофазным гидрофторированием перхлорэтилена на Cr-Al катализаторе и позволяет прогнозировать состав промежуточных, целевого и побочных продуктов. Установлено, что процесс синтеза хладона-125 на катализаторе протекает по сложной параллельно-последовательной схеме, которая состоит из 10 реакций, включающих помимо присоединения молекулы фтороводорода по двойной связи и последовательного замещения хлора на фтор, реакцию диспропорционирования, вследствие которой образуются побочные продукты.

3. Оптимальные размеры зерен катализатора цилиндрической формы представляют гранулы диаметром  $3,5 \div 4,5$  мм и высотой  $4 \div 6$  мм, что позволяет увеличить степень использования зерна катализатора и уменьшить время контакта, а значит снизить затраты на катализатор и электроэнергию, расходуемую на преодоление гидравлического сопротивления слоя.

4. Применение более активного/селективного Cr-Al катализатора позволяет повысить производительность адиабатического аппарата с неподвижным слоем по хладону-125 в  $\sim 5$  раз за счет его более высокой активности.

Рассчитаны значения технологических параметров для Cr-Al катализатора (начальные концентрация ПХЭ и температура, время контакта), позволяющие дополнительно увеличить производительность реактора с неподвижным слоем на 40% за счет уменьшения времени контакта при сохранении высокой конверсии и селективности.

5. Разработанная кинетическая модель горения коксовых отложений в процессе окислительной регенерации катализатора, отражает динамику изменения концентрации коксовых отложений и кислорода по слою катализатора. Параметры модели (константа скорости и энергия активации, порядки реакции по реагентам – кислороду и углероду) определены из математического описания данных двух независимых физических методов исследования: данных термического анализа и результатов регенерации закоксованного катализатора в лабораторном реакторе. Получены близкие численные значения искомых величин.

6. Рассчитанные значения технологических параметров для процесса регенерации катализатора: начальная концентрация кислорода  $c_0$  и температура  $T_0$ , скорость подачи кислородсодержащей смеси при концентрации коксовых отложений  $g_0 = 5 \div 15\%$  и ограничении на максимальную температуру в слое  $T_{MAX} \leq 500^\circ\text{C}$  позволяют интенсифицировать выжиг коксовых отложений. В этих условиях повышение концентрации кислорода по мере выгорания кокса позволяет уменьшить время регенерации на 30÷40%.

7. Режим горения коксовых отложений в области рекомендуемых технологических параметров ( $c_0$ ,  $T_0$ ,  $\tau$ ) зависит от температуры газа регенерации на входе в реактор  $T_{g0}$  и начальной температуры катализатора  $T_{k0}$ :

I. При  $T_{g0} \geq T_{k0}$  выгорание кокса происходит послойно “фронтом”, который перемещается в направлении движения газа;

II. При  $T_{g0} < T_{k0}$  горение преимущественно протекает в “корочном” режиме, который сопровождается существенно более сильным разогревом слоя, что может привести к необратимой дезактивации катализатора.

8. Применение разработанных кинетических моделей процесса синтеза пентафторэтана и стадии окислительной регенерации Cr-Al катализатора позволяет рассчитывать оптимальные режимы их проведения. Интенсификация процессов за счет их проведения в оптимальных условиях обеспечивает увеличение производительности синтеза на 40% (в  $\sim 2$  раза по сравнению с Cr-Mg катализатором), что подтверждает эффективность предложенных подходов к моделированию процесса газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в аппаратах с неподвижным слоем катализатора.

**Основные результаты опубликованы в следующих работах:**

***Статьи в центральной печати (перечень ВАК):***

1. Reshetnikov S.I., Zirka A.A., Petrov R.V., Ivanov E.A. Kinetics study of the perchloroethylene hydrofluorination into pentafluoroethane (Freon 125) over chromium-based catalyst // Chem. Eng. Jour. – 2011. – V. 176 – 177. P. 22 – 25.

2. Петров Р.В., Зирка А.А., Решетников С.И. Исследование кинетики газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан (хладон-125) на хромалюминиевом катализаторе. // Известия Высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 12/2 С. 77 – 80.

3. Петров Р.В., Решетников С.И., Островский Н.М. Моделирование процесса регенерации закоксованного хроммагниевого катализатора газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан (озонобезопасный хладон-125). // Известия Высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 12/2 С. 81 – 85.

4. Петров Р.В., Зирка А.А., Решетников С.И. Определение параметров математической модели регенерации хромалюминиевого катализатора газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан (хладон-125). // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54. – № 5 С. 683 – 686.

***Другие публикации:***

5. Reshetnikov S.I., Zirka A.A., Petrov R.V. Ivanov E.A. Gas-phase hydrofluorination of perchloroethylene into pentafluoroethane: experiment and kinetic modeling. // XIX International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR–19, CD-ROM, Vienna, Austria. – 2010. – P. 308.

6. Петров Р.В., Решетников С.И. Математическое моделирование регенерации хроммагниевого катализатора. // Российский конгресс по катализу «Роскатализ», Флеш-карта, Москва, Россия. – 2011. – Т. I. – С. 185.

7. Зирка А.А., Петров Р.В., Решетников С.И. Исследование кинетики гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан (хладон-125) на алюмохромовом катализаторе. // Российский конгресс по катализу «Роскатализ», Флеш-карта, Москва, Россия. – 2011. – Т. II. – С. 43.

8. Петров Р.В., Решетников С.И. Моделирование процесса регенерации закоксованного хроммагнийфторидного катализатора газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан. // Всероссийская конференция «Катализ: от науки к промышленности», Флеш-карта, Томск, – 2011. – С. 133.

9. Петров Р.В., Зирка А.А., Решетников С.И. Исследование кинетики газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан (хладон-125) на хромалюминиевом катализаторе. // Всероссийская конференция «Катализ: от науки к промышленности», Флеш-карта, Томск, – 2011. – С. 134.

10. Петров Р.В., Зирка А.А., Решетников С.И. Регенерация хромалюминиевого катализатора газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан (хладон-125). // II Всероссийская конференция «Катализ: от науки к промышленности», Флеш-карта, Томск, – 2012. – С. 200.

11. Reshetnikov S.I., Petrov R.V., Ostrovskii N.M. Mathematical modeling of regeneration of coked Cr-Mg catalyst for freons production. // XX International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR–20, Luxemburg. – 2012. – P. 42 – 43.