

*Западно-Сибирский межрегиональный научно-образовательный центр
мирового уровня (ЗапСибНОЦ), Тюмень*

Тюменский государственный университет, Тюмень

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

*Центр НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики»,
Новосибирск*



ХимРеактор-25

XXV Международная конференция по химическим реакторам ХимРеактор-25

8-13 октября 2023 г., Тюмень, Россия

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Новосибирск, 2023

УДК 66.023(063)

ББК Л115

I 69

- I 69 XXV Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-25), Сборник тезисов, (8-13 октября 2023 г., Тюмень, Россия)
[Электронный ресурс] / под редакцией член-корр. РАН, д.т.н., Носкова А.С., д.т.н. Загоруйко А.Н.
– Новосибирск : Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2023.
– ISBN 978-5-906376-53-4
– URL : <http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2023/ХимРеактор.pdf>

*В надзаг.: Западно-Сибирский межрегиональный научно-образовательный центр мирового уровня (ЗапСибНОЦ), Тюмень
Тюменский государственный университет, Тюмень
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Центр НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики», Новосибирск*

Научная программа конференции включает пленарные лекции, ключевые лекции, устные и стендовые доклады по следующим научным направлениям:

- **СЕКЦИЯ I.** Развитие теоретических основ процессов в химических реакторах;
- **СЕКЦИЯ II.** Разработка химических реакторов и технологических схем реакционных процессов;
- **СЕКЦИЯ III.** Химические реакторы и технологии для целевых приложений;
- **СЕКЦИЯ IV.** Новые реакторы и технологии для приложений в топливно-энергетической сфере.

УДК 66.023(063)

ББК Л115

НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНОЙ ПРОГРАММЫ

СЕКЦИЯ I. РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССОВ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

- Инжиниринг химических реакций, основанный на фундаментальных принципах
- Кинетика химических реакций
- Энерго- и массообмен в химических реакторах
- Основы гидродинамики и течения реакционных потоков в химических реакторах
- Разработка химических процессов и проектирование реакторов – новые экспериментальные подходы, моделирование, масштабирование и оптимизация
- Математическое моделирование: многомасштабные аналитические и вычислительные исследования химических реакторов
- Современные информационные технологии в применении к разработке катализаторов, химических и каталитических реакторов (искусственный интеллект, нейронные сети, машинное обучение, большие данные)

СЕКЦИЯ II. РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ РЕАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

- Новые конструкции химических реакторов (структурированные катализаторы и реакторы, мембранные реакторы, микрореакторы, концепции реакторов, вдохновленные природой, модульные конструкции реакторов для многоцелевого использования и пр.)
- Интенсификация технологических процессов и многофункциональные реакторы (совмещенные реакционно-массообменные процессы, реакторы с микроволновым/индукционным нагревом, ультразвуковые реакторы, нестационарные и сорбционно-каталитические процессы в химических реакторах и пр.)
- Промышленная безопасность при проектировании и эксплуатации реактора

СЕКЦИЯ III. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЦЕЛЕВЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

- Современные вызовы и направления развития инжиниринга химических реакторов
- Охрана окружающей среды и утилизация отходов
- Реакторы и катализаторы для получения полимеров и других новых материалов с заданными свойствами
- Реакторы и катализаторы для переработки биомассы и возобновляемого сырья в ценные химические вещества
- Инжиниринг биохимических, электрохимических и фотохимических реакций
- Реакторы, катализаторы и технологии для получения наноструктурированных углеродных материалов
- Улавливание и утилизация CO₂

СЕКЦИЯ IV. НОВЫЕ РЕАКТОРЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПРИЛОЖЕНИЙ В ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СФЕРЕ

- Реакторы, катализаторы и новые технологии для производства топлив из традиционного, нетрадиционного и возобновляемого сырья (включая новые реакторы и технологии для переработки попутного нефтяного газа и газового конденсата, переработки нефти и природного газа)
- Реакторы, катализаторы и технологии для гидрогенизационной переработки углеводородного сырья
- Перспективные реакторы, катализаторы и технологии для производства водорода
- Реакторы, катализаторы и процессы для производства, преобразования и хранения энергии
- Топливные элементы
- Солнечные химические реакторы

**В рамки Секции IV включен блок докладов по теме
«НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА: КАТАЛИЗАТОРЫ И ГИДРОПРОЦЕССЫ»**

НАУЧНЫЙ КОМИТЕТ

Академик РАН, д.х.н. Пармон Валентин Николаевич, председатель	<i>Председатель СО РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
Д.т.н. Абиев Руфат Шовкетович	<i>Санкт-Петербургский технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург</i>
Профессор Хорхе Анчейта	<i>Национальный политехнический институт Мексики, Мехико, Мексика</i>
Член-корр. РАН, д.х.н. Варфоломеев Сергей Дмитриевич	<i>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва</i>
Д.ф.-м.н. Губайдуллин Ирек Марсович	<i>Институт нефтехимии и катализа, Уфа</i>
К.х.н. Елышев Андрей Владимирович	<i>Тюменский государственный университет, Тюмень</i>
Д.т.н. Загоруйко Андрей Николаевич	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
Д.х.н. Зайков Юрий Павлович	<i>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург</i>
Д.х.н. Иванов Андрей Викторович	<i>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск</i>
Д.т.н. Ивашкина Елена Николаевна	<i>Томский политехнический университет, Томск</i>
К.х.н. Климов Олег Владимирович,	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
Д.х.н. Козловский Роман Анатольевич	<i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва</i>
Академик РАН, д.х.н. Койфман Оскар Иосифович	<i>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново</i>
Академик РАН, д.э.н. Крюков Валерий Анатольевич	<i>Институт экономики и организации промышленного производства СО РАН, Новосибирск</i>
Д.х.н. Кузнецов Борис Николаевич	<i>Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск</i>
Д.х.н. Лавренов Александр Валентинович	<i>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск</i>
Д.т.н. Ласкин Борис Михайлович	<i>АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)», Санкт-Петербург</i>
Член-корр. РАН, д.х.н. Максимов Антон Львович	<i>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва</i>
Академик, д.ф.-м.н. Маркович Дмитрий Маркович	<i>Институт теплофизики имени С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск</i>
Член-корр. РАН, д.х.н. Немудрый Александр Петрович	<i>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск</i>
Профессор Евгений Ребров	<i>Уорикский университет, Ковентри, Великобритания</i>
Д.т.н. Рябов Валерий Германович	<i>Пермский национальный исследовательский Политехнический университет, Пермь</i>
Д.х.н. Слинько Марина Михайловна	<i>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва</i>
Д.х.н. Снытников Павел Валерьевич	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
Д.х.н. Сульман Михаил Геннадьевич	<i>Тверской государственный технический университет, Тверь</i>
Д.х.н. Флид Виталий Рафаилович	<i>Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва</i>

НАУЧНО-ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ

Рейдер Алексей Владимирович, Председатель	<i>Заместитель Губернатора Тюменской области, Тюмень</i>
К.х.н. Борисова Дарья Юрьевна	<i>Член правления – управляющий директор по развитию и инновациям ООО «СИБУР», Москва</i>
Глухих Сергей Александрович	<i>Генеральный директор ООО «Центр промышленного внедрения прикладных разработок НИИ РАН «БИОЦЕНТР-САС»», Пушкино, Московская обл.</i>
Д.ф.-м.н. Головин Сергей Валерьевич	<i>Заместитель председателя СО РАН по комплексному развитию, Новосибирск</i>
Д.т.н. Дуб Александр Владимирович	<i>Первый заместитель Генерального директора АО «Наука и инновации» Госкорпорации «Росатом», Москва</i>
Иванов Александр Викторович	<i>Генеральный директор Ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков, Москва</i>
К.т.н. Иванов Виктор Петрович	<i>Президент Российского Союза химиков, Председатель Комиссии по химии и нефтехимии Российского Союза промышленников, Москва</i>
Казаков Юрий Михайлович	<i>ВРИО ректора Казанского национального исследовательского технологического университета, Казань, Татарстан</i>
Д.т.н. Капустин Владимир Михайлович	<i>Заведующий кафедрой технологии переработки нефти Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва</i>
Д.т.н. Клейменов Андрей Владимирович	<i>Начальник управления Департамента развития нефтепереработки и нефтехимии Дирекции нефтепереработки ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург</i>
Д.х.н. Князев Алексей Сергеевич	<i>ООО «Инжиниринговый химико-технологический центр», Томск</i>
К.х.н. Лис Алексей Валерьевич	<i>Иркутская нефтяная компания, Иркутск</i>
Академик АН РТ, д.т.н. Мазгаров Ахмет Мазгарович	<i>Генеральный директор АО «ВНИУС», Казань, Татарстан</i>
Д.т.н., профессор Пименов Андрей Александрович	<i>Советник Генерального директора ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г.о. Ленинский, пос. Развилка, Московская обл.</i>
Д.т.н. Резниченко Сергей Владимирович	<i>Директор НИЦ «Инновационные полимерные материалы и изделия» МИРЭА – Российского технологического университета, Москва</i>
Романцев Владислав Анатольевич	<i>Директор по стратегическому развитию ГК «ЭФКО», Москва</i>
Д.т.н. Рудяк Константин Борисович	<i>Генеральный директор ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН-ЦИР») ПАО НК Роснефть, Москва</i>
К.т.н. Салахов Илшат Илгизович	<i>Генеральный директор АО «ТАНЕКО», руководитель бизнес-направления «Нефтегазопереработка» ПАО «Татнефть», Нижнекамск, Татарстан</i>
К.т.н. Спасенных Михаил Юрьевич	<i>Директор Центра добычи углеводородов Сколковского Института науки и технологий, Москва</i>
Чернушкин Дмитрий Викторович	<i>Директор по развитию ООО «НПО Биосинтез», Москва</i>
Член-корр. АН РБ, д.т.н. Теляшев Эльшад Гумерович	<i>Заведующий кафедрой газохимии и моделирования химико-технологических процессов Технологического факультета Уфимского государственного нефтяного технического университета, Уфа, Башкортостан</i>
Д.ф.-м.н. Яковлев Андрей Александрович	<i>АФК «Система», Москва</i>

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Д.т.н. Загоруйко Андрей Николаевич, Председатель	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
К.х.н. Елышев Андрей Владимирович, Зам. Председателя	<i>Тюменский государственный университет, Тюмень</i>
Д.т.н. Абиев Руфат Шовкетович	<i>Санкт-Петербургский технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург</i>
Д.х.н. Брук Лев Григорьевич	<i>Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва</i>
К.т.н. Верниковская Надежда Викторовна	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
Д.ф.-м.н. Губайдуллин Ирек Марсович	<i>Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа</i>
Д.т.н. Ивашкина Елена Николаевна	<i>Томский Политехнический университет, Томск</i>
К.х.н. Казаков Максим Олегович	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
К.т.н. Кленов Олег Павлович	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
К.х.н. Климов Олег Владимирович	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
Д.х.н. Козлова Екатерина Александровна	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
Д.х.н. Козловский Роман Анатольевич	<i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва</i>
К.х.н. Кузьмин Андрей Олегович	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
Д.х.н. Лавренов Александр Валентинович	<i>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск</i>
К.ф.-м.н. Лашина Елена Александровна	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
К.х.н. Потемкин Дмитрий Олегович	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
Д.х.н. Решетников Сергей Иванович	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
Д.х.н. Синев Михаил Юрьевич	<i>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва</i>
Д.х.н. Снытников Павел Валерьевич	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
К.т.н. Чумаченко Виктор Анатольевич	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
Д.х.н. Яковлев Вадим Анатольевич	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ КОНФЕРЕНЦИИ

**Заместитель Директора Института
катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
член-корр. РАН, д.т.н.
Носков Александр Степанович**

**Генеральный Директор
Западно-Сибирского межрегионального
научно-образовательного центра
мирового уровня
Неустроев Денис Васильевич**

<http://chemreactor.org>

**XXV Международная конференция
по химическим реакторам
ХимРеактор-25**

**проходит при поддержке
Правительства Тюменской области**



ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

ООО «Сигм плюс инжиниринг»



ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ»



**Primelab – это отечественный производитель
лабораторного оборудования**



ООО «НПФ «Мета-хром»



ООО Сервис-центр «ХромоСиб»



ООО «ЭЛЕМЕНТ»



ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Носков А.С.

*Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН», Новосибирск, Россия*

Лекция посвящается Михаилу Гавриловичу Слинько, выдающемуся ученому России, создавшему основы математического моделирования каталитических реакторов.

В представленной лекции приводятся результаты разработки современных методов моделирования сложных многокомпонентных реакционных систем, а именно, гидропроцессов нефтепереработки: риформинга бензиновых фракций, гидроочистки дизельных фракций и вакуумного газойля, гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций. Общей проблемой для всех данных процессов является большое число реагентов, что осложняет разработку приемлемых для расчета реакторов кинетических моделей.

В лекции показаны пути и механизмы сокращения размерности кинетических моделей без потери их прогнозной информативности.

Для процесса риформинга упрощение кинетической модели основано на корреляционных зависимостях скоростей реакций изомеризации, ароматизации, гидрокрекинга нафтенов с термодинамическими характеристиками соответствующих реакций - свободной энергией Гиббса и энтальпией. Это позволяет сократить количество необходимых для описания экспериментальных данных кинетических констант с 500 до 26 без потери детального характера описания процесса риформинга бензиновой фракции.

Моделирование процесса гидроочистки дизельных фракций от соединений серы и азота основано на разделении всех сероорганических веществ на 4 группы в зависимости от их реакционной способности. Кинетические константы, определенные для типовых представителей соединений серы из каждого класса, позволяют качественно и количественно описывать процесс гидроочистки дизельной фракции практически любого состава.

Гораздо более сложным является задача гидроочистки и гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций (вакуумного газойля). В этом случае речь идет о

ПЛ-1

сотнях различных реагентов, а количество различных реакций в такой системе превышает несколько тысяч. Для моделирования такого процесса реализована концепция совместного расчета динамики фракционного состава реакционной смеси с непрерывным спектром (по температурам кипения) и кинетики превращения классов соединений (серы, азота, ароматических углеводородов и др.) внутри фракций. Такой подход позволяет прогнозировать физико-химические характеристики фракций (например, цетанового индекса и т.п.).

В лекции приводятся также результаты развития методов вычислительной гидродинамики применительно к многофазным процессам нефтепереработки. Показана возможность оптимизации конструкций каталитических реакторов для обеспечения требуемых гидродинамических режимов.

В заключение лекции сформулированы перспективы и задачи развития математического моделирования гидропроцессов нефтепереработки. Прежде всего, интерес вызывает развитие моделирования многофазных гидропроцессов на основе совместного применения методов вычислительной гидродинамики и данных кинетических исследований. Развитие современных физико-химических методов исследований каталитических процессов позволяет решить задачи изучения гидропроцессов в online-режиме на основе томографии и EXAFS-спектроскопии. Особое внимание в ближайшие годы также должно быть уделено созданию отечественных пакетов инженерных программ по моделированию гидропроцессов нефтепереработки, которые позволяют вести выбор режимов эксплуатации промышленных реакторов и получать продукты с требуемыми свойствами.

Благодарность

Автор выражает благодарность Российскому научному фонду (грант РНФ № 23-19-00214), в рамках которого подготовлена настоящая лекция.

НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ РОССИИ — ОТ ОТДЕЛЬНЫХ ПРОЕКТОВ К ИХ ВЗАИМОДОПОЛНЯЕМОСТИ В РАМКАХ ЦЕПОЧЕК СОЗДАНИЯ СОЦИАЛЬНОЙ ЦЕННОСТИ

Крюков В.А.¹, Шмат В.В.²

*Институт экономики и организации промышленного производства СО РАН,
Новосибирск, Россия*

¹valkryukov@mail.ru

²petroleum-zugzwang@yandex.ru

1. Развитие нефтегазохимии в России, подчиняясь основным мировым закономерностям, имеет свои ярко выраженные особенности. Главная из них — множественность целей развития, сочетание разнообразных целей, по отдельности обычно присущих экономикам разного типа (ресурсного, экспортно-ориентированного, индустриального, инновационного).

2. Указанные цели во многом противоречивы, их значимость меняется во времени по мере эволюции отрасли и всей отечественной экономики, а также под влиянием внешних воздействий (в том числе — шоковых, санкционных).

Ограничения на экспорт углеводородного сырья усиливают значимость его «монетизации» внутри страны — путем ускоренного развития крупнотоннажной химии. В то же время ограничения на поставки в Россию химической продукции (прежде всего — сложной) резко актуализируют задачи развития собственного производства (импортозамещения) путем достраивания существующих и создания новых технологических цепочек глубокой переработки углеводородов в сфере средне- и малотоннажной химии.

3. В условиях санкционного давления изменилась традиционно понимаемая роль нефтегазохимии как отрасли-производителя эффективных материалов и прежде всего — полимерной продукции. Сегодня нефтегазохимия оказалась в эпицентре решения целого ряда проблем, связанных с функционированием топливно-энергетического комплекса, с научно-технологическим развитием, с реализацией «зеленой» повестки (нефтегазохимия фактически является одним из незаменимых технологических звеньев в производстве основных видов углеродно-нейтрального топлива).

4. Еще одна важная особенность — для достижения целей, связанных с максимизацией народнохозяйственного эффекта, социальной ценности нельзя полагаться на естественно-эволюционный ход в развитии нефтегазохимии. Этот процесс слишком долг во времени и легко может прерываться, как

ПЛ-2

показывает наш собственный опыт (1990-х годов и современный), приводящими обстоятельствами, имеющими как экономическую, так и внеэкономическую природу.

5. Требуется серьезное государственное вмешательство проактивного характера, сочетающее элементы прямого (инвестиционного) участия, регуляторные инструменты и разнообразные меры косвенной поддержки, планирование и координацию проектов. Важно отметить, что реализация проактивной государственной политики будет происходить не на «пустом месте». Мощный потенциал развития есть в большинстве (если не во всех) сегментах отечественной нефтегазохимии. Созданы крупные производственные заделы (например, по ряду видов крупнотоннажных пластиков, в азотной химии), есть элементы научно-технологической базы, есть (наконец) глубокие исторические традиции, которые нельзя забывать и следует возрождать.

6. В российской нефтегазохимии есть технологические уязвимости, есть сугубо экономические проблемы (связанные, например, с низкой рентабельностью сложных производств), но главное «узкое место» — отсутствие должной координации и взаимосвязанности как между отдельными сегментами и подотраслями, так и на уровне проектов развития.

7. Координация и планирование необходимы и для экономии времени, и для того, чтобы предотвратить распыление и дублирование усилий разных игроков. Следует охватить максимально широкий круг продуктов, выстроить как можно больше согласованных, взаимосвязанных производственно-технологических и маркетинговых цепочек. В современных условиях таковым выглядит магистральный путь повышения народнохозяйственной эффективности (иными словами — социальной ценности) освоения ресурсов углеводородного сырья на основе ускоренного развития нефтегазохимической промышленности.

Список литературы

- [1] Крюков В.А., Токарев А.Н. Нефтегазовые ресурсы в трансформируемой экономике: о соотношении реализованной и потенциальной общественной ценности недр (теория, практика, анализ и оценка). — Новосибирск: ИЭОПП СО РАН; Наука-Центр, 2007. — 588 с.
- [2] Крюков В.А., Севастьянова А.Е., Силкин В.Ю., Токарев А.Н., Шмат В.В. Управление процессом формирования ценности потока углеводородов (на примере перспектив использования газовых ресурсов Восточной Сибири). — Новосибирск: ИЭОПП СО РАН, 2011. — 359 с.
- [3] Крюков В.А., Шмат В.В. Российская нефтегазохимия в пространстве и времени // Проблемы прогнозирования. — 2020. № 6. — С. 56-65. DOI: 10.47711/0868-6351-183-56-65.

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ ТЕПЛОМАССОБМЕНА В РЕАКТОРАХ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Маркович Д.М.

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия
dmark@itp.nsc.ru

В лекции представлен обзор подходов и методов для лабораторного и опытно-промышленного моделирования процессов гидрогазодинамики и теплообмена в аппаратах энергетических и химических технологий. Проведен анализ современных вихререзающих методов математического моделирования и современных экспериментальных методик, в том числе на основе оптико-информационных технологий, для верификации и получения исчерпывающих баз экспериментальных данных, необходимых для построения оптимальных схем адаптивного управления процессами.

Приведены примеры разработки методов управления для ряда направлений:

- Энергоустановки на основе сжигания углеводородного топлива (пылеугольные и газовые котлы, газовые турбины);
- Гидравлические турбины;
- Разделительные колонны для криогенной дистилляции;
- Элементы теплообменных и реакторных систем с использованием газожидкостных потоков, включая пленки жидкости, в том числе в условиях кипения и конденсации;
- Микрореакторные и дисперсные системы;
- Плазмохимические технологии;
- Применение методов искусственного интеллекта для управления интенсивностью и устойчивостью процессов в реакторных установках.

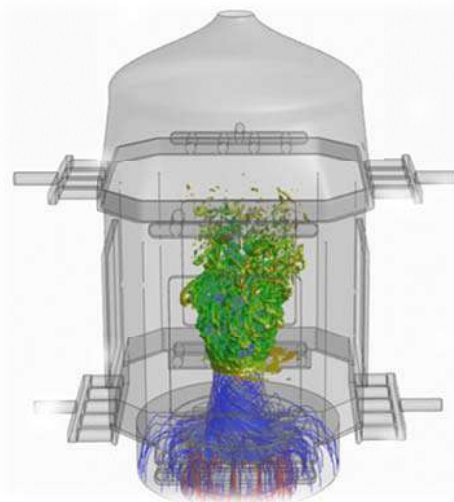


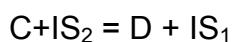
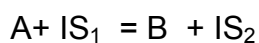
Рисунок. Горение в реакторе предварительно перемешанной метановоздушной смеси $Re=30000$. Линии тока топлива (красн.), воздуха (син.) и изоповерхности окружной скорости. (Р.И. Мулладжанов и др.)

РЕАКТОРНЫЕ СИСТЕМЫ CHEMICAL LOOPING ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Максимов А.Л.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия
max@gmail.com*

Доклад посвящен использованию подхода chemical looping для проведения различных химических процессов, в которых в качестве катализатора используется активный контакт, претерпевающий последовательные химические превращения:



Первая и вторая реакции протекают последовательно, что позволяет избегать непосредственного контакта реагентов А и С и требует отработки технологических подходов для организации всего процесса. «Контакт» претерпевает многократные превращения из одной формы в другую и тем самым выступает в качестве катализатора. Наиболее подходящими процессами, протекающими по этому принципу, являются процессы окисления с применением воздуха, в том числе с получением синтез-газа, олефинов в дегидрировании и окислительной димеризации метана, синтез кислородсодержащих продуктов. Однако, сам принцип может быть использован и для других процессов, таких как получение аммиака, гидродеароматизация и углекислотная конверсия метана и др. В докладе обсуждаются основные преимущества и недостатки этого метода для различных процессов, возможности их различного реакторного оформления, основные достижения в области создания катализаторов для процессов “chemical looping”.

METHODOLOGY FOR PROPER ESTIMATION OF KINETIC PARAMETERS IN COMPLEX REACTION SYSTEMS

Jorge Ancheyta^{1,2}

¹Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, Mexico City, 07330 MEXICO, ancheyta.jorge@gmail.com

²Tyumen State University, 6 Volodarskogo Street, Tyumen, 625003, Russia

A methodology to estimate kinetic parameters using the Monte Carlo algorithm and sensitivity analysis is described. The general algorithm of the proposed methodology is reported in Figure 1.

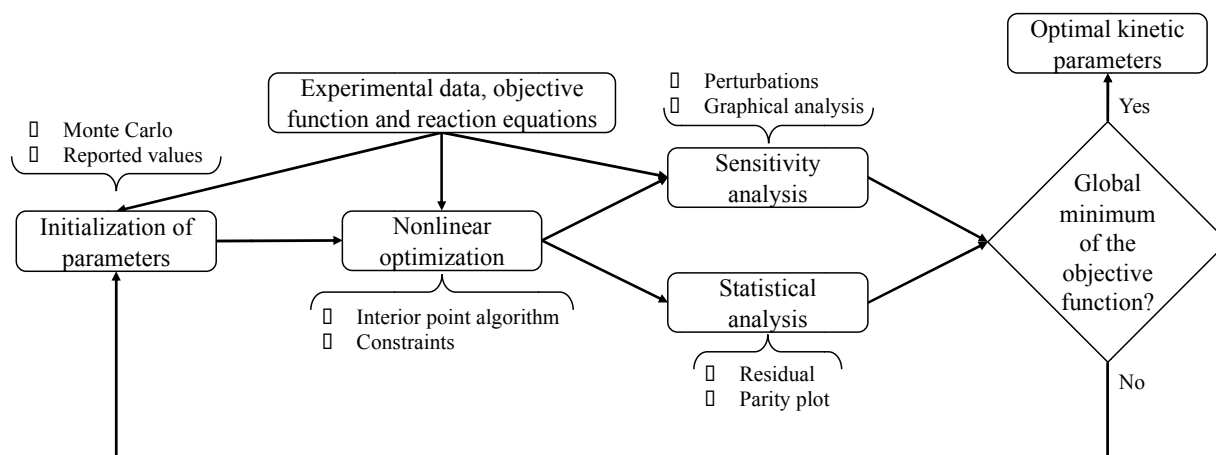


Figure 1. General proposed methodology for the estimation of kinetic parameters

The approach is applied to experimental data reported in the literature for slurry-phase hydrocracking of heavy oil with ionic liquids. All experiments were carried out in a batch reactor at 430 °C of reaction temperature, 12.3 MPa of H₂ pressure and reaction times of 0.5-6 hours. The kinetic model used to apply the proposed approach and corresponding reaction rate equations are shown in Figure 2.

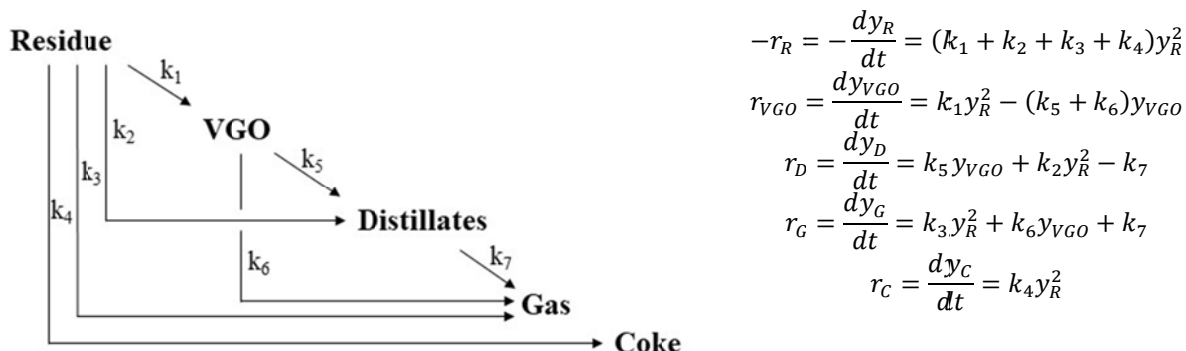


Figure 2. Reaction mechanism of the kinetic model

It is demonstrated that the reported values of kinetic parameters can be optimized, so that the average absolute error is substantially reduced from 21.73 to

7.93 %. Simulations with Monte Carlo algorithm with various initial values of parameters help find the best initial guess for further optimization of parameters (Figure 3).

The prediction of product yields was improved by using the average absolute error as objective function since it was distributed equally for all products, being coke the lump with greater error reduction (from 57.39 to 7.60 %), as can be observed in Figure 4.

The sensitivity and statistical analyses performed on the optimized reaction rate coefficients confirmed that the obtained results are the optimal values that minimize the error between calculated and experimental data. The lowest value of average absolute error (7.93%) determined by sensitivity analysis was found for the optimized values, moreover, the slope and intercept of the parity plot are almost 1 and zero, respectively [2].

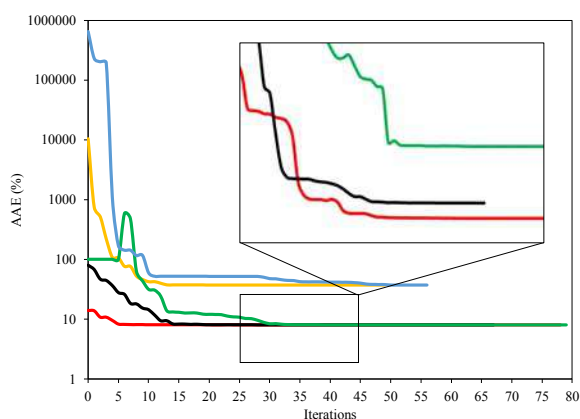


Figure 3. Comparison of nonlinear optimization using different initial guess values for the kinetic parameters: 1000 (blue), 15 (yellow), 1×10^{-10} (green), 1×10^{-2} (black), and Monte Carlo results (red)

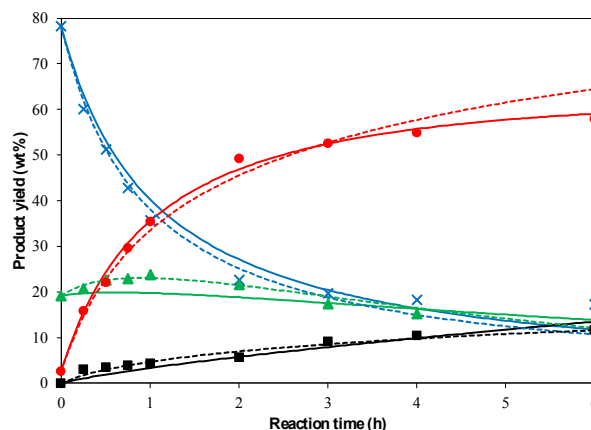


Figure 4. Experimental (symbols), reproduced (straight lines) and optimized (dotted lines) of product yield for the hydrocracking of KAR at 430 °C, 12.3 MPa and 0.5-6 h for residue (X), VGO (□), distillates (□), and gases (□)

References

- [1] Ma, Y.; Zhang, J.; Wu, W.; Cai, Z.; Cao, Y.; Huang, K.; Jiang, L. Trialkylmethylammonium Molybdate Ionic Liquids as Novel Oil-Soluble Precursors of Dispersed Metal Catalysts for Slurry-Phase Hydrocracking of Heavy Oils. *Chem. Eng. Sci.* **2022**, *253*, 117516.
- [2] G. Félix, J. J. Ríos, A. Tirado, M. A. Varfolomeev, C. Yuan, J. Ancheyta, Monte Carlo and Sensitivity Analysis Methods for Kinetic Parameters Optimization: Application to Heavy Oil Slurry-Phase Hydrocracking, *Energy Fuels* **2022**, *36*, 16, 9251-9260.

Acknowledgements

This research was funded by the Tyumen Oblast Government, as part of the West-Siberian Interregional Science and Education Center's project No. 89-DON (3).

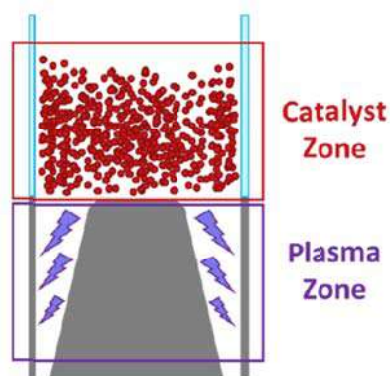
ELECTRIFICATION OF CHEMICAL REACTORS FOR NON-OXIDATIVE METHANE COUPLING

Evgeny V. Rebrov^{1,2}

¹*School of Engineering, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, UK*

²*School of Chemistry and Chemical Engineering, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, the Netherlands*

Conventional fixed bed reactors suffer from the non-uniform temperature distribution and the formation of hot spots in endothermic reactions. We introduced a novel concept of a plasma assisted reactor with catalyst fluidization. Rotating gliding arc plasma in the bottom section of the reactor allows fast methane activation. Then the convective flow allows fast transfer of active species formed in the plasma section to the catalyst zone for selective transformations of active species towards the desired product (ethylene). Such configuration provides an inherently large surface area-to-volume ratio, offering high heat and mass transfer rates, which is beneficial for attaining high conversions and enables optimum control of residence time and temperature distribution. The key design question is to provide a uniform distribution of the catalyst over the upper section preventing its sinking into the plasma zone via a special arrangement of baffles in the upper section. The effect of operational parameters on methane conversion and the energy efficiency will be discussed.



A microkinetic model for plasma assisted surface reactions on a supported Cu catalyst has been developed. The kinetic model was coupled with a global plasma model to describe the performance of the plasma reactor. The effect of discharge power, initial CH₄ concentration, and inlet flow rate on methane conversion was investigated. The model accurately describes selectivity pattern in the plasma-chemical transformation of methane.

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

РАЗВИТИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ СУПЕРКОМПЬЮТЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В РФЯЦ-ВНИИЭФ

Гребенников Андрей Николаевич

*ФГУП «Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский Научно-Исследовательский Институт Экспериментальной Физики
«РФЯЦ-ВНИИЭФ», Саров, Нижегородская обл., Россия,
angrebennikov@vniief.ru*

В современных условиях технологии суперкомпьютерного моделирования (далее СКТ) являются безальтернативным инструментом при выработке проектных решений и создании опытных образцов для анализа номинальных и аварийных режимов функционирования высокотехнологичных изделий, оптимизации их технических характеристик, сопровождения изделий на всех этапах их жизненного цикла. Развитие СКТ в большинстве экономически развитых стран мира входят в число наиболее приоритетных, и их реализация осуществляется в рамках крупных программ при мощной государственной поддержке. Такие программы нацелены как на ускоренное развитие компонент самих суперкомпьютерных технологий, так и на выход с их использованием на лидирующие позиции в высокотехнологичных отраслях промышленности и экономики и вытеснение конкурентов с мировых рынков.

В настоящее время расчетное или суперкомпьютерное моделирование, т.е. с использованием высокопроизводительных вычислительных систем, во-первых, носит сложный междисциплинарный характер, т.е. необходимо учитывать множество одновременно протекающих физических процессов и их влияние друг на друга, во-вторых, требует высокой степени детализации проводимых расчетов, что невозможно обеспечить без использования супер-ЭВМ.

Важнейшим фактором обеспечения импортонезависимости российских отраслей промышленности и экономики является задача развития и внедрения отечественных технологий суперкомпьютерного моделирования.

В докладе представлены результаты работ специалистов ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» по разработке и созданию отечественных, импортозамещающих компонентов суперкомпьютерных технологий, в том числе:

- супер-ЭВМ различной производительности и назначения от компактных малой производительности до супер-ЭВМ рекордной

КЛ-1

производительности. Разработка супер-ЭВМ, в том числе и на отечественной элементной базе и системного программного обеспечения;

- прикладное программное обеспечение для решения актуальных задач промышленности и экономики.

В частности, в РФЯЦ-ВНИИЭФ разработан и успешно внедряется в работы предприятий отечественный программный пакет 3D инженерного анализа «ЛОГОС» (аэро-гидродинамика, тепломассоперенос, прочность и разрушение и пр.).

Часть доклада посвящена результатам внедрения отечественных, импортозамещающих компонентов СКТ на предприятиях промышленности.

**ГАЗОВАЯ ФЕРМЕНТАЦИЯ – ТЕХНОЛОГИЯ МЕНЯЮЩАЯ
ПРАВИЛА ИГРЫ.
ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ИНЖЕНЕРИИ ДО БИОРЕАКТОРОВ,
МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ И
АППАРАТОВ**

**Низовцева И.Г.¹, Чернушкин Д.В.², Резайкин А.В.³, Свитич В.Е.^{1,2},
Стародумов И.О.^{1,3}**

*¹Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

²НПО Биосинтез, Москва, Россия

*³Уральский государственный медицинский университет,
Екатеринбург, Россия*

nizovtseva.irina@gmail.com

На фоне растущей потребности в устойчивых источниках энергии, конструкционных материалах и качественном продовольствии для увеличивающегося населения планеты [1] всё большее внимание исследователей сосредоточено на возможности биотрансформации газовых субстратов [2-4] – источников углерода и энергии для уникальных микроорганизмов, использующих метан, моно- и диоксид углерода, водород в качестве питания. Работа научных групп ведется в широком спектре междисциплинарных подзадач коллективами от университетских лабораторий до специально создаваемых научно-исследовательских департаментов в составе крупных российских и международных компаний [3-6] – помимо чистого научного интереса к изучению фундаментальных задач математического моделирования в биофизике и биохимии микроорганизмов, направление характеризуется высокой практической значимостью результатов исследований. В фокусе внимания исследователей несколько классов задач [2,4-6], включающих как использование возможностей генной инженерии по оптимизации метаболизма как эффективного способа получения широкого спектра продуктов, так и ключевые биокаталитические ферменты, а также разработку новых инженерных решений для биореакторов, подразумевающих повышение управляемости, безопасности и эффективности процесса биосинтеза, снижение затрат на получение продукта. Для изучения сравнительной эффективности существующих и перспективных биореакторов, прежде всего в части массообменных характеристик аппаратов и оптимизации

КЛ-2

показателей расхода энергии, сегодня доступен значительный спектр инструментов, включающий как методы математического описания двухфазной газожидкостной среды и гидродинамических процессов, так и возможности суперкомпьютерных вычислений, использование алгоритмов машинного обучения и нейросетей. Дальнейшее развитие комплексного подхода, совершенствование и широкомасштабное внедрение газовой ферментации лежит в основе пути к устойчивому развитию экономики в мире с ограниченными ресурсами.

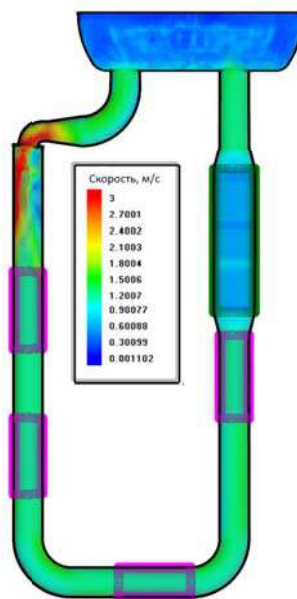


Рисунок 1. результаты моделирования гидродинамической обстановки в биореакторе

Список литературы

- [1] A. Muscat, et al The battle for biomass: A systematic review of food-feed-fuel competition, Global Food Security, Volume 25, 2020.
- [2] Adeli, K.; Nachtane, M.; Faik, A.; Saifaoui, D.; Boulezhar, A. How Green Hydrogen and Ammonia Are Revolutionizing the Future of Energy Production: A Comprehensive Review of the Latest Developments and Future Prospects. Appl. Sci. 2023, 13, 8711.
- [3] Oleg E. Aksyutin et al, The Role of Natural Gas in Achieving Sustainable Development Goals, International Journal of Energy Economics and Policy, 2020.
- [4] Artz, J. et al., (2018), Sustainable conversion of carbon dioxide: An integrated review of catalysis and life cycle assessment. Chemical Reviews, Vol. 118, pp. 434-504.
- [5] Ashok Bankar et al, Chapter 7 - Potential of microbial extremophiles for biotechnological applications: An overview, Microbial Extremozymes, Academic Press, 2022, P. 89-109.
- [6] Nizovtseva, IG, Starodumov, IO, Shchelyaev, AY, et al. Simulation of two-phase air-liquid flows in a closed bioreactor loop: Numerical modeling, experiments, and verification. Math Meth Appl Sci. 2022; 45(13): 8216-8229.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Казаков М.О.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия
kazakov@catalysis.ru

В докладе приведен анализ существующих разработок в области процессов и катализаторов гидрокрекинга нефтяных фракций и представлены перспективные направления развития катализаторов гидрокрекинга. Обсуждается вопрос обеспеченности базовыми сырьевыми компонентами (бемит, аморфный алюмосиликат, цеолиты) производства катализаторов гидрокрекинга в Российской Федерации, а также разработки в области получения этих материалов. Номенклатура современных промышленных катализаторов гидрокрекинга включает как аморфные, так и цеолитные катализаторы, которые охватывают широкий диапазон по активности и селективности и предназначены для решения определенных производственных задач. Среди них катализаторы для максимального производства бензина, керосина, средних дистиллятов, дизельного топлива, базовых масел, а также катализаторы мягкого гидрокрекинга и катализаторы гидрокрекинга для второй стадии двухстадийного процесса. Несмотря на постоянное совершенствование и появление новых поколений катализаторов гидрокрекинга, можно утверждать, что современные катализаторы все еще не являются идеальными и возможности для их улучшения не исчерпаны. Это подтверждают многочисленные научные публикации, внедрение результатов которых требует решения прикладных задач, связанных зачастую с поиском путей удешевления предложенных решений.

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ РБН И
ИХ АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ
(ПИРОТЕХНОЛОГИИ В РАМКАХ ПН «ПРОРЫВ» ГК «РОСАТОМ»)**

**Зайков Ю.П.¹, Мочалов Ю.С.², Смирнов В.П.³, Самсонов А.А.³,
Холкина А.С.¹, Ковров В.А.¹**

¹*ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, info@ihte.uran.ru*

²*АО «Прорыв», Москва, Россия*

³*АО НПФ «Сосны», Димитровград, Россия*

Развитие атомной энергетики и экономическая целесообразность реакторов на быстрых нейтронах (РБН) неразрывно связаны с реализацией замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ), в котором отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) после очистки от продуктов деления (ПД) повторно используют в качестве топлива в реакторных установках.

Переработку ОЯТ РБН планируют осуществлять в модуле переработки опытно-демонстрационного энергетического комплекса (МП ОДЭК) по комбинированной схеме, включающей пирохимическую и гидрометаллургическую технологии, реализация которой позволит сократить длительность выдержки топлива и цикла переработки.

Для переработки ОЯТ РБН с большим выгоранием и энерговыделением разрабатывается пирохимическая технология с использованием расплавленных солей в качестве радиационноустойчивых технологических сред. Разработана технологическая схема, позволяющая очистить целевые компоненты ОЯТ (U, Pu, Np, Am и Cm) от тепловыделяющих (ПД), основанная на следующих базовых операциях [1-4]:

- высокотемпературной обработки (ВТО) путём последовательного азотирования и окисления СНУП ОЯТ для снятия оболочки и удаления основного количества тепловыделяющих ПД;
- электролитического восстановления в хлоридном расплаве оксидов актиноидов до металла с использованием инертных керамических анодов;
- индукционного переплава для изготовления металлических анодов в виде сплава актиноидов с благородными ПД;
- электролитического рафинирования металлических актиноидов в хлоридном расплаве для очистки от благородных ПД и получения конечного целевого продукта – сплава металлических U, Pu, Np, Am,

КЛ-4

пригодного для дальнейшей переработки гидрометаллургическими методами.

Выполнена сквозная проверка базовых операций с использованием модельных композиций, содержащих уран и плутоний, подтверждающая технологическую реализуемость схемы.

Разрабатываемые процессы осуществляют в атмосфере высокочистого аргона (содержание влаги ≤ 1 ppm и кислорода ≤ 5 ppm), которую создают внутри герметичных радиационно-защитных камер, оснащённых системами газоочистки. Аппараты пирохимической переработки ОЯТ, установленные внутри инертных камер, обслуживают в дистанционном режиме с помощью средств роботизации, включающих манипуляторы, систему технического зрения и виртуальную среду оператора. Транспортная система служит для передачи промежуточных и конечного продуктов пиротехнологии между аппаратами и технологическими участками (инертными камерами) с помощью шлюзов и транспортных контейнеров. Разработаны циклограммы работы пирохимического оборудования с учётом длительности транспортных операций, аппаратурно-технологические схемы установок и предложены компоновочные решения по размещению основного и вспомогательного технологического оборудования внутри радиационно-защитных камер.

Для отработки аппаратов пирохимической переработки ОЯТ создаются полнофункциональные масштабируемые макеты, обеспечивающие проведение базовых операций схемы в экспериментальной камере АО «СХК» с инертной атмосферой на модельном ЯТ с использованием электромеханического манипулятора. Результаты работ в настоящее время используются при проектировании пирохимического передела МП ОДЭК.

Список литературы

- [1] Shishkin A.V., Shishkin V.Y., Pankratov A.A., Burdina A.A., Zaikov Y.P. Electrochemical Reduction of La_2O_3 , Nd_2O_3 , and CeO_2 in $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ Melt // *Materials*, 2022, 15(11), 3963.
- [2] Mullabaev A.R., Kovrov V.A., Kholkina A.S., Zaikov Yu.P. Anode processes on Pt and ceramic anodes in chloride and oxide-chloride melts. *Nuclear Engineering and Technology*, 2022, 54(3), 965-974.
- [3] P.A. Kizub, N.A. Mosunova, Yu.P. Zaikov, V.A. Kovrov, A.V. Shishkin et al. «Criticality analysis of pyrochemical reprocessing apparatuses for mixed uranium-plutonium nitride spent nuclear fuel using the MCUFR and MCNP program codes» *Nuclear Engineering and Technology*. Volume 55, Issue 3, March 2023, Pages 1097-1104.
- [4] Shishkin, V. Shishkin, V. Kesikopoulos, A. Dedyukhin, Yu. Zaikov, W.-Q. Shi. Electrolytic reduction of the simulated oxide spent nuclear fuel in $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ melt. Abstract book. International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Sustainable Energy for the Future, 19-22 April 2022, Vienna, Austria.

**ГАЗОФАЗНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА:
СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕНДЫ РАЗВИТИЯ,
ТЕХНОЛОГИИ И РЕАКТОРА**

Салахов И.И.¹, Байда А.А.¹, Горшков В.О.¹, Сулейманов С.М.²

¹СИБУР Центр Синтеза Полиолефинов, Тобольск, Тюменская область, Россия, salakhovili@tobolsk.sibur.ru

²СИБУР ООО «ЗапСибНефтехим», Тобольск, Тюменская область, Россия

В настоящее время мировая полимерная отрасль развивается стабильными темпами - драйверами являются производства полиолефинов, рост мощностей которых составляет 4-5 % ежегодно. Полиэтилен (ПЭ) является наиболее крупнотоннажным полимером, его производство в данный момент составляет более 100 млн. тонн ПЭ/год. В РФ выпуск ПЭ за последние годы вырос до 3,35 млн. т. (данные за 2022 г.) и будет возрастать с учетом новых анонсированных проектов. ПАО СИБУР, являясь российским лидером по производству полимеров, вносит основной вклад в увеличение объемов производства ПЭ [1]. Спрос на ПЭ, в частности, на линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), растет благодаря комплексу ценных качеств, включая высокую прочность и эластичность. ПЭ широко используется в различных областях применения, включая защиту металла, производство упаковки для продуктов питания и напитков, нефтехимии и фармацевтики.

Полимеризация этилена в газовой фазе является одним из самых распространенных способов получения полиэтилена. Ключевой особенностью реакторов с псевдооживленным слоем является принцип флюидизации нанесенных катализаторов и сырья, что обеспечивает хороший массообмен и теплоотвод, позволяя получать ПЭ с хорошими свойствами и контролируемую молекулярную структуру, что делает его привлекательным для различных сфер применения. Наибольшее распространение получили газофазные технологии Unipol, Dowlex, Innovene G, Sclairtech, Spherilene [2]. Ключевыми преимуществами газофазных процессов являются:

- Простота процесса (отсутствие жидких углеводородов), которая позволяет реализовать высокопроизводительные линии от 400 до 650 тысяч тонн/год
- Широкий марочный ассортимент с возможностью работы с сомономером (бутен-1, гексен-1 и октен-1), производства ПЭ различной плотности (от

КЛ-5

0,900 до 970 г/см³), ПТР (0,05 до 155 г/10 мин), катализаторами (Циглера-Натта, хромовых, металлоценовые). Все это позволяет покрыть потребность рынка по широкому спектру применения материалов из ПЭ.

Современные газофазные технологии (ГТ) получения ПЭ включают разнообразные инновации, направленные на повышение эффективности, качества и экологической устойчивости процесса, например, катализаторы новых поколений, позволяют более точно контролировать молекулярную структуру полимера, что способствует получению ЛПЭНП с улучшенными оптическими и механическими свойствами; системы контроля и автоматизации; моделирование и симуляция; оптимизация теплоотвода; использование эффективных антистатиков [3] и т.д.

Основными трендами развития ГТ являются разработка высокопроизводительных газофазных реакторов, мультиреакторных и мультizonных аппаратов, оптимизация параметров процесса для повышения эффективности, интеграция новых технологий, внедрение современных методов интенсификации процессов, таких, как улучшенные смешивающие устройства, применение технологий контроля и мониторинга, включая использование сенсоров и автоматизированных систем, применение современных компьютерных технологий для более точного моделирования полимеризации и предсказания свойств продукции, улучшение механических свойств продукции, развитие методов управления молекулярной структурой ПЭ для улучшения механических свойств, включая прочность и устойчивость к ударам, гибкость производства, позволяющая быстро переключаться между разными типами продукции, постоянное снижение затрат на сырье, энергию и оборудование для повышения конкурентоспособности продукции.

Список литературы

- [1] Рост производства полиэтилена в России. Источник в интернете: <https://www.argusmedia.com/ru/news/2299651-proizvodstvo-polietilena-v-rossii-rastet> (Дата обращения 18.08.2023 г.).
- [2] A.R. Alburnia et al. (eds.), *Multimodal Polymers with Supported Catalysts*, Springer Nature Switzerland AG 2019.
- [3] G. Hendrickson / *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 1041 – 1064.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ I.

РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССОВ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

MATHEMATICAL MODEL OF TWO-PHASE L-L TAYLOR FLOW HYDRODYNAMICS FOR NON-NEWTONIAN FLUIDS IN MICROREACTORS

Abiev R.Sh.^{1,2}

¹*St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University),
Moskovskiy pr. 26, St. Petersburg, Russia*

²*Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, Russia*

abiev.rufat@gmail.com

The objectives of this work is to build up a mathematical model for a two-phase flow hydrodynamics in the case of non-Newtonian liquids moving in the micro- (milli-) channels in the form of a segmented (Taylor) flow. This will allow to find all necessary parameters of three-layer model of Taylor circulations and, finally, to predict theoretically mass transfer characteristics of two-phase flow in microchannels.

For the continuous phase, tangential stresses τ are linked with shear rate $\dot{\gamma}$ by the equation (1):

$$\tau_{\varphi r} = \tau_1 = K_1 \dot{\gamma}^n, \quad (1)$$

or for the axisymmetric flow:

$$\tau_1 = K_1 \left(\frac{\partial u_z}{\partial r} \right)^n. \quad (2)$$

The analytical solution was found for axisymmetric flow, assumed that the bubble (or droplet) of the dispersed phase is long enough (at least $L_d/d_d > 2$), so that the end effects could be disregarded. The Navier-Stokes equations (in an axisymmetric steady-state form) along with continuity equation for two-phase flow were used to solve the problem. More details, including boundary conditions, could be found in [2, 3]. Velocity profile in the liquid slug as well as velocity profile for the non-Newtonian droplet in the non-Newtonian continuous phase (film around it) were found theoretically.

Four combinations of non-Newtonian fluids that were considered and used in calculations: (a) – dispersed phase – shear thinning fluid in shear thinning liquid (continuous phase) (Fig. 1 a); (b) – dispersed phase – shear thickening fluid in shear thinning liquid (continuous phase) (Fig. 1 b); (c) – dispersed phase – shear thinning fluid in shear thickening liquid (continuous phase); (d) – dispersed phase – shear thickening fluid in shear thickening liquid (continuous phase).

УД-1-1

Radius $R_{1,s}$ characterising the borderline between the circulation area within Taylor vortex and the by-pass flow in the surrounding film, could be found

$$R_{1,s} = R \left[\frac{(3n+1)-(n+1)\eta}{2n} \right]^{\frac{n}{n+1}} \quad (3)$$

The radius $R_{0,s}$ corresponding to the center of circulations of Taylor vortex

$$R_{0,s} = R \left(1 - \frac{n+1}{3n+1} \frac{U_d}{U_s} \right)^{\frac{n}{n+1}} \quad (4)$$

Similarly the radius $R_{0,d}$ was defined from the condition of zero relative velocity in the plug of the dispersed phase as follows:

$$R_{0,d} = R_d \left(\frac{2m}{3m+1} \right)^{\frac{m}{m+1}}, \quad (5)$$

whereas the radius $R_{1,d}$ was found to be equal to the droplet radius: $R_{1,d} = R_d$.

Mean velocity of circulations in the liquid slug of the continuous phase was found as:

- in the direct flow:

$$W_{c.s.for} = U_s \left[1 - \frac{n+1}{3n+1} \eta \right] \quad (6)$$

- in the backflow:

$$W_{c.s.back} = \left[\left(\frac{3n+1}{2n} \right)^{\frac{2n}{n+1}} - 1 \right]^{-1} W_{c.s.for} \quad (7)$$

The following parameters could now be calculated theoretically for two-phase Taylor flow of non-Newtonian fluids (both for liquid slug and liquid plug): (i) the center of Taylor vortices, (ii) their boundaries, (iii) mean velocities and frequency of circulation, (iv) mean velocities in by-pass and transit films, and (v) transition from circulation to by-pass flow conditions. The coincidence with the Newtonian fluids as a limiting case was evaluated.

References

- [1] H. Liu, C.O. Vandu, R. Krishna, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 4884-4897.
- [2] R.Sh. Abiev, Chem. Eng. Sci., 247 (2022) 116930.
- [3] R.Sh. Abiev, Chem. Eng. Sci., 250 (2022) 117380.
- [4] R.Sh. Abiev, Chem. Eng. Sci., 174C (2017) 403.

Acknowledgments

The author would like to thank the Russian Science Foundation (project 20-63-47016) for financial support.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ ДОМЕНА НА
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ПРИ РАСЧЕТЕ 2D
МОДЕЛЕЙ РЕАКТОРОВ С ЦИРКУЛИРУЮЩИМ
ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ МЕТОДОМ MP-PIC**

Кадыров Т.Р., Елышев А.В.

*Лаборатория цифрового катализа. Центр природовдохновлённого
инжиниринга, 625003, Тюмень, Россия, t.r.kadyrov@utmn.ru*

В последние десятилетия процессы с псевдоожигенным слоем получили широкое распространение во многих отраслях промышленности. Для более широких знаний о поведении газовой (или жидкой) и твердой фаз в этих процессах были разработаны различные численные методы вычислительной гидродинамики (CFD).

Чтобы избежать отслеживания большого количества частиц в модели дискретных частиц и упростить расчет взаимодействий между частицами, был предложен метод MP-PIC [1,2], который был применен в ходе данной работы.

Перед запуском расчета 2D модели необходимо решить, как задать начальные положения частиц. Первый метод заключается в том, что частицы заполняют домен только по ширине и высоте на толщине домена равной диаметру одной частицы (в третьем направлении), как показано на рисунке 1а. Во втором случае, следуя первому методу инициализации частиц, начальная высота слоя будет расти так как увеличивается толщина домена и объем, как показано на рис. 1b. Идея третьего метода заключается в том, что частицы могут заполнять область не только по ширине и высоте, но и по толщине. Однако, поскольку это двумерное моделирование, контакт в третьем направлении между частицами не учитывается. Этот метод позволяет увеличить количество частиц без изменения начальной высоты слоя, как показано на рис. 1с.

УД-1-2

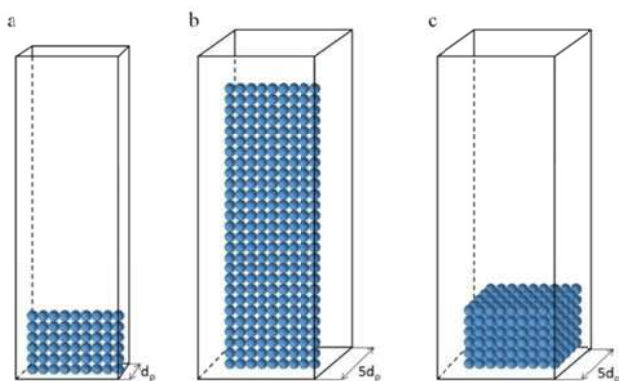


Рис. 1. Инициализация твердых частиц

Испытывались случаи с толщиной домена, равной 1, 2 и 5-кратному диаметру одной частицы.

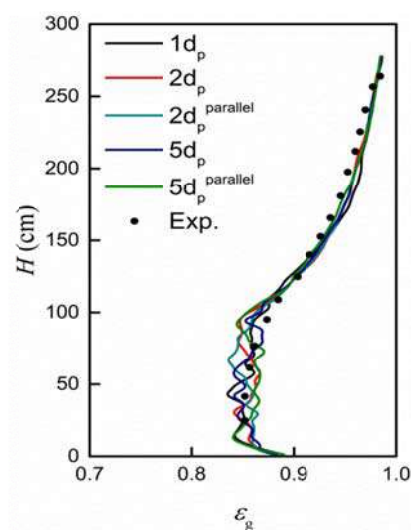


Рис. 2. Осовой профиль пористости при различных процессах инициализации частиц и толщине, равной 1, 2 и 5 диаметрам частиц

На рис. 2 сравнивается осевое распределение пустот, рассчитанное для доменов разной толщины. На рисунке видно, что результаты для всех различных толщин и методов инициализации аналогичны друг другу и очень близки к экспериментальным измерениям. Соответственно все три метода инициализации не влияют на точность результатов.

Список литературы

- [1] Snider, D.M., 2001. An Incompressible Three-Dimensional Multiphase Particle-in-Cell Model for Dense Particle Flows. *J. Comput. Phys.* 170, 523–549.
- [2] Andrews, M.J., O'Rourke, P.J., 1996. The multiphase particle-in-cell (MP-PIC) method for dense particulate flows. *Int. J. Multiph. Flow* 22, 379–402.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ И МАССОБМЕНА ПРИ ТЕЧЕНИИ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ В МИКРОКАНАЛАХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МИКРОРЕАКТОРОВ И МИКРОЭКСТРАКТОРОВ

Ягодницына А.А.^{1,2}, Ковалев А.В.^{1,2}, Вострецов С.О.^{1,2}, Бильский А.В.¹

¹*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
yagodnitsinaAA@gmail.com*

Актуальность работы обусловлена глобальной тенденцией к миниатюризации аппаратов в различных приложениях биомедицинских, химических и энергетических технологий, повышением их безопасности и эффективности. Микроканальные технологии с применением двухфазных течений и течений несмешивающихся жидкостей интенсивно развиваются и являются реальной альтернативой применению традиционных технологий при производстве эмульсий, проведении химических реакций, сортировке и анализе различных биологических объектов в фармацевтических и медицинских приложениях. Использование двухфазных и двухкомпонентных течений в микроканалах обеспечивает высокие скорости тепло- и массопереноса, позволяет проводить непрерывные и безопасные химические реакции [1]. Проведение экстракции в снаряжном режиме течения несмешивающихся жидкостей является эффективным способом интенсификации массопереноса за счет циркуляции жидкости внутри снарядов и перемычек.

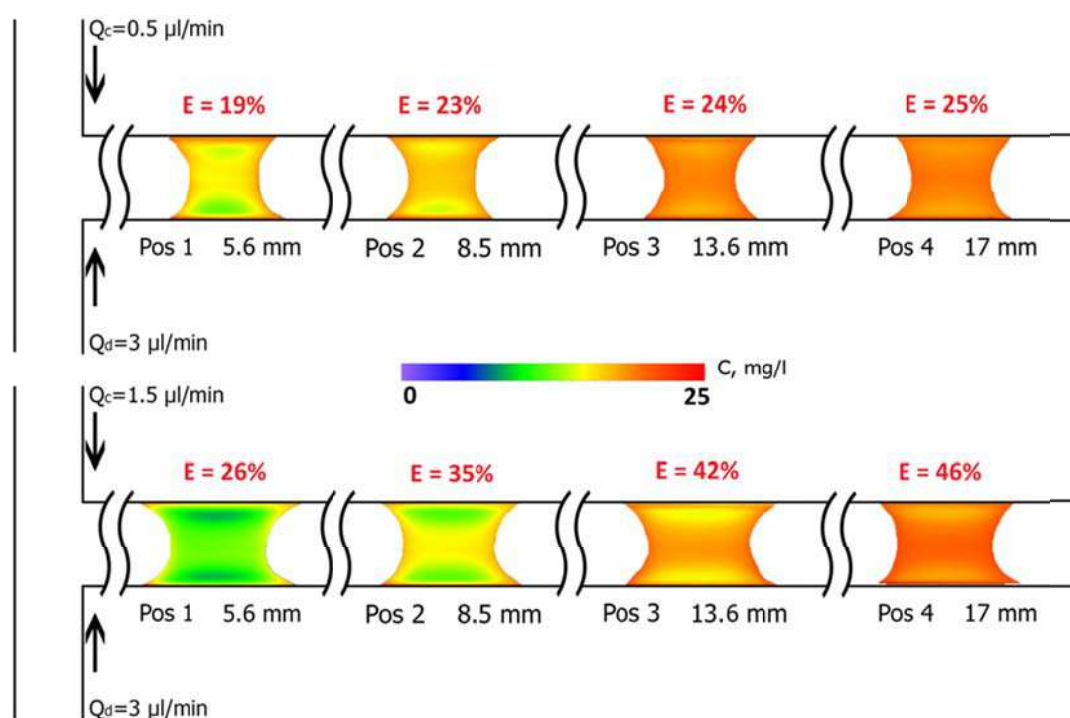
В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований гидродинамики течений и массообмена при течении несмешивающихся жидкостей в микроканалах для построения фундаментальных основ эффективных микрореакторов и микроэкстракторов. Представлены результаты по построению универсальной карты режимов течения несмешивающихся жидкостей в микроканалах на основе анализа размерностей и методов машинного обучения.

С помощью методов micro-PIV/micro-PTV изучена структура течения внутри снарядов дисперсной фазы при течении несмешивающихся жидкостей в микроканалах прямой и криволинейной геометрии. Показано влияние кривизны

УД-1-3

микроканала и отношения вязкостей жидкостей на интенсификацию перемешивания внутри снарядов и перемычек.

Представлены результаты разработки методики локального исследования массообмена при течении несмешивающихся жидкостей в микроканалах посредством измерения концентрации в перемычках несущей фазы с помощью метода *micro-LIF*. С использованием разработанной методики исследовано влияние таких параметров, как суммарный расход фаз, соотношение расходов и время пребывания на массоперенос при двухфазном течении несмешивающихся жидкостей в Т-образном микроканале.



Эволюция полей концентрации экстрагируемого вещества вниз по течению в перемычках несущей фазы при проведении жидкостной экстракции в Т-образном микроканале в снарядном режиме течения несмешивающихся жидкостей [2].

Список литературы

- [1] Abdollahi, A.; Sharma, R.N.; Vatani, A. Fluid flow and heat transfer of liquid-liquid two phase flow in microchannels: A review. // *Int. Commun. Heat Mass Transf.* – 2017. – V. 84. – P. 66–74.
- [2] S. Vostretsov, A. Yagodnitsyna, A. Kovalev, A. Bilsky Experimental Study of Mass Transfer in a Plug Regime of Immiscible Liquid–Liquid Flow in a T-Shaped Microchannel // *Energies.* – 2023. – V. 16 (10). – 4059.

Благодарность

Работа поддержана грантом РФФ 21-79-10307.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ С ЕСТЕСТВЕННОЙ ЦИРКУЛЯЦИЕЙ ЖИДКОСТИ

Кульчаковский П.И.^{1,2}, Русскин О.А.¹, Jia M.³, Fan Z.Y.³

¹ООО НИОСТ, Томск, Россия

²Томский политехнический университет, Томск, Россия

³Даляньский технологический университет, Далянь, КНР
kulchakovskiy@niost.sibur.ru

Гексен-1 является важным полупродуктом органического синтеза, основная доля которого применяется в качестве сомомера в производстве линейного полиэтилена низкой плотности [1]. Наиболее современным методом его производства является селективная тримеризация этилена. При этом наиболее совершенным аппаратным оформлением можно назвать барботажный реактор циркуляционного типа, подробно описанный в работе [2]. Оптимизация конструкции данного аппарата представляется актуальной задачей, а подходящим инструментом для ее решения – инструмент вычислительной гидродинамики (CFD). При этом целью данной работы являлся сравнительный анализ вариантов постановки задачи для минимизации требуемых вычислительных ресурсов без значительной потери точности расчетной модели.

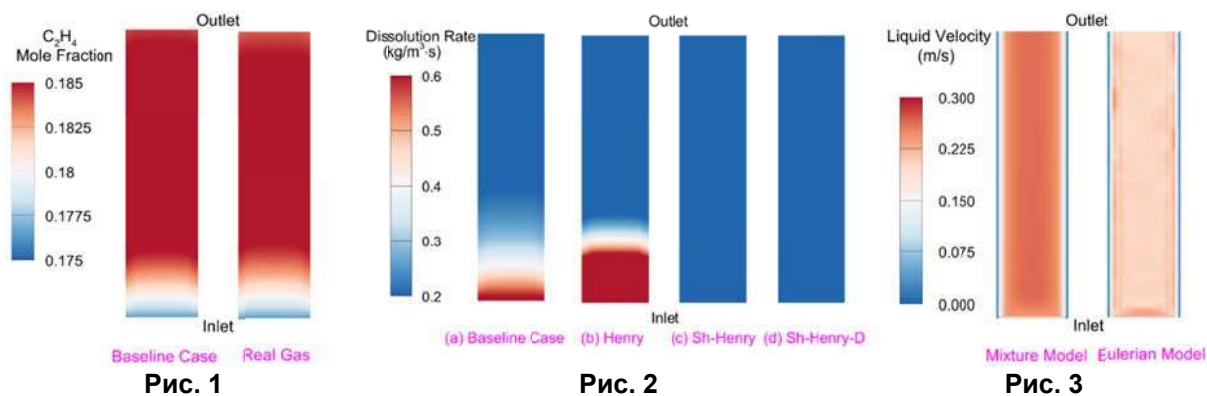
Объектом анализа выбрана одна реакционная трубка постоянного сечения с заданной геометрией, соответствующей конструкции реактора [3]. Общим для расчетов являлось использование кинетической модели олигомеризации в виде пользовательской функции Ansys Fluent (UDF), корреляции Нессета для оценки диаметра пузырька по Сотеру, модели Шиллера-Ноймана относительной скорости газожидкостного потока, а также модели турбулентности Realizable $k-\varepsilon$ turbulence model и модель Enhance Wall Treatment для описания скоростного пограничного слоя.

Варьируемые параметры сведены в следующей таблице:

Models	Baseline	Real-Gas	Henry	Sh-Hen.	Sh-Hen-D	Eulerian
Уравнение состояния	Ideal Gas	SRK	Ideal Gas			
Константа Генри	Constant		Van't Hoff correlation			
Sh газ/жидкость	Constant			Calderbank [4]		
Коэффициент диффузии	unity Lewis number				Wilke-Chang	
Модель многофазности	Mixture Model					Eulerian

Ниже приводятся результаты анализа влияния варьируемых параметров на гидродинамическую картину в реакционной трубке.

УД-1-4



Так на рис. 1 показано незначительное отличие распределений мольной доли этилена в жидкой фазе по длине трубки с использованием модели идеального газа и модели SRK. Такая аналогия прослеживается и для других параметров: профиль температур, скорость реакции и скорость растворения. При расчете массопереноса (рис. 2) наблюдается значительное увеличение скорости растворения этилена для случая с применением температурозависимой корреляции для константы Генри и постоянном значении числа Шервуда. Однако использование переменной критериальной зависимости Sh нивелирует резкий рост скорости растворения на входе в трубку. На рис. 3 наблюдается значительное расхождение результатов вычислений. Дополнительное исследование показало, что отклонения обусловлены моделью популяционного баланса. Различия устраняются при снижении диаметра пузырька до 0,5 мм (при оценке в 1,7мм по Нессету [5]).

Исходя из приведенных выше результатов, модели, используемые в случае Sh-Henry, демонстрируют более точные результаты и относительно меньшее время вычислений по сравнению с другими приведенными выше случаями.

Список литературы

- [1] Agrawal P, Silva MHA, et al. Rheological properties of high-density polyethylene/linear low-density polyethylene and high-density polyethylene/low-density polyethylene blends[J]. Polymer Bulletin, 2022, 79 (4): 2321-2343.
- [2] Соколов В.Н., Доманский И.В. Газожидкостные реакторы. - 1-е изд. - Л.: Машиностроение, 1976. - 216 с.
- [3] Патент WO2021137713 // PROCESS FOR TRIMERIZATION OF ETHYLENE AND APPARATUS FOR TRIMERIZATION OF ETHYLENE.
- [4] P. Calderbank and M. Moo-Young, Chemical Engineering Science, 16:39-54, 1961.
- [5] Nasset J.E. Modeling the Sauter Mean Bubble Diameter in Mechanical, Forced-Air Floatation machine: Ph.D. thesis of Department of Mining and Materials Engineering. – McGill University, 2011, – 256 p.

СОПРЯЖЁННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГОМОГЕННОМ И ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Брук Л.Г., Лебедев И.В., Марцинкевич Е.М., Новак Д.Н.,
Путин А.Ю., Флид В.Р.

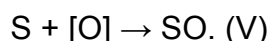
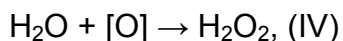
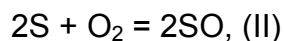
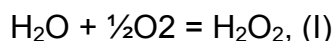
Российский технологический университет МИРЭА, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, lgbruk@mail.ru

Основы теории сопряжённых процессов (СП) были созданы во второй половине 19-го века в работах Кесслера, Рютера, Лютера, Энглера, Оствальда и обобщены в диссертации Н.А. Шилова, изданной в 1905 г. [1]. Основные положения этой теории хорошо согласуются с современной теорией многомаршрутных реакций химической кинетики [2,3], сохраняют потенциал и могут быть использованы для изучения механизма многомаршрутных реакций и дизайна каталитических систем и процессов [3-7].

Целью доклада является обсуждение путей использования кинетического сопряжения для создания новых каталитических СП.

Основным достижением теории Оствальда - Шилова была идея об общем интермедиате, ответственном за взаимосвязь разных реакций. Позднее в рамках теории многомаршрутных реакций школой О.Н. Тёмкина введено понятие узла сопряжения разных маршрутов, которое используется при выдвижении гипотез о механизме, анализе экспериментальных кинетических зависимостей и дизайне каталитических систем и процессов.

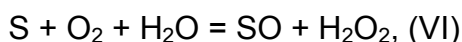
Очень характерным примером, который укладывается в схему Шилова, является предсказанная им реакция окисления воды в пероксид водорода (вторичная реакция) [1]:



Она не протекает самопроизвольно по термодинамическим причинам (в силу эндоэргоничности), но пероксид водорода можно получить из воды в сопряжении с экзоэргонической реакцией окисления некоторого субстрата S (первичная реакция (II) с промежуточным образованием так называемого

УД-I-5

“активного” кислорода (реакция (III)). Реагент S выполняет в этой схеме роль индуктора (Инд), обеспечивающего получение активного промежуточного продукта (активного кислорода по Шилову), который подвергается превращению с участием воды как акцептора (Акц) в пероксид водорода (VII). В результате происходит двухмаршрутная CP с получением пероксида водорода по уравнению (VI) с химической индукцией.



В качестве окисляемого субстрата S в этой и аналогичных реакциях используют монооксид углерода, ацетальдегид и др. [3].

Множество сопряжённых процессов гораздо многообразнее схемы Шилова. В качестве свежего примера приведём реакцию альдольно-кетоновой конденсации метилэтилкетона (МЭК), протекающую в сопряжении с гидрированием её продуктов [8,9]. Конденсация несимметричных кетонов протекает на катализаторах кислотного-основного типа с образованием широкой гаммы продуктов: димерные ненасыщенные и насыщенные кетоны различной структуры, тримерные продукты, в том числе замещённые алкилбензолы. Как недавно установлено, селективность процесса может быть существенно повышена при сопряжении процесса конденсации МЭК, протекающего на активированном угле (АУ), с гидрированием на катализаторе Pd/АУ. В этих условиях из МЭК с селективностью >80% образуется 5-метил-3-гептанон [8,9]. Обсуждаются возможности использования закономерностей протекания сопряжённых процессов для изучения механизмов многомаршрутных реакций и разработки новых каталитических систем и процессов.

Список литературы

- [1] Шилов Н.А. О сопряженных реакциях окисления. М.: Типография Мамонтова, 1905. 304 с.
- [2] Temkin O.N. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes. Kinetic Aspects and Mechanisms. Chichester, GB: Wiley, 2012. 900 p.
- [3] Брук Л.Г., Темкин О.Н. Кинетика и катализ 2016. Т. 57. № 3. С. 275-296.
- [4] Абдуллаева А.С., Грива Е.А., Ошанина И.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Тез. докл. VI Рос. конф. “Механизмы каталитических реакций”. Москва, 2002. Т. 2. С. 44.
- [5] Абдуллаева А.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.:МИТХТ, 2005.
- [6] Зудин В.Н., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 921; 1979. Т. 20. С. 1559.
- [7] Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С. и др. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702.
- [8] Z. Al-Auda, H/ Al-Atabi, K. L. Hohn, *Catalysts* 2018, **8**, 622.
- [9] Марцинкевич Е.М., Афаунов А.А., Брук Л.Г., Флид В.Р. Пат. РФ № 2739257, 2020.

ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАН- И ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ В ОБЛАСТИ $T < 1000$ К

Арутюнов В.С.^{1,2}, Беляев А.А.¹, Трошин К.Я.¹, Арутюнов А.В.^{1,3}

¹*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*

²*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия*

³*Shenzhen MSU-BIT University, Faculty of Computational Mathematics and Cybernetics, Shenzhen, China*

v_arutyunov@mail.ru

Роль природного газа в мировой энергетике и в качестве сырья для производства химических продуктов постоянно растет [1]. Повышается интерес к использованию природного газа и водорода как экологически чистого топлива. Это стимулирует исследование процессов окисления и воспламенения природного газа, водорода и содержащих их смесей. Одно из важнейших условий оптимизации использования таких газов и обеспечения безопасности при работе с ними, это четкое представление о влиянии основных параметров и состава таких смесей на их воспламенение и скорость горения.

Большинство исследований в этой области проведено методом ударных волн, нижний диапазон которого ~ 1000 К. В то же время в механизмах окисления и метана и водорода в области ~ 900 К происходят принципиальные изменения, которые приводят к сложной зависимости воспламенения и горения содержащих их смесей от их состава и параметров процесса. Недостаточное внимание к этим особенностям может приводить к серьезным расхождениям между ожидаемым и реальным поведением таких смесей.

В сообщении представлен комплекс экспериментальных исследований воспламенения метана, метаноалкановых смесей (природного газа), метановодородных смесей и синтез-газа различного состава, а также результаты кинетического моделирования этих процессов. Установлен ряд нетривиальных и достаточно неожиданных закономерностей, имеющих важное практическое значение. Например, задержка воспламенения метана сокращается в несколько раз при концентрации в нем всего 1–2 % любого из алканов C₂–C₆, а при их концентрации в 10 % она уже практически неотличима от задержки воспламенения самого добавляемого алкана. При этом влияние

УД-1-6

всех алканов C₂–C₆ практически одинаково, и в сложных смесях оно почти не зависит от состава присутствующих алканов, определяясь только их суммарной концентрацией [2]. Это существенно упрощает оценку детонационной стойкости таких сложных газовых смесей, позволяя использовать относительно простые аналитические зависимости или так называемый пропановый индекс PI.

Метановодородные смеси при $T < 1000$ К демонстрируют сложную зависимость задержки воспламенения от состава, температуры и давления, в результате которой такой важнейший параметр, как энергия активации задержки воспламенения, может изменяться в несколько раз. Влияние давления на воспламенение метана может изменять знак, а добавление к нему водорода может как промотировать, так и ингибировать воспламенение [3]. Важнейший вывод: при концентрации водорода ниже 40 % он слабо влияет на воспламенение и скорость горения метана. С одной стороны, это позволяет использовать такие смеси для работы на стандартном оборудовании и с соблюдением обычных мер безопасности, но с другой, практически перечеркивает надежды существенного повышения экологических характеристик при использовании природного газа в ДВС за счет расширения бедного предела горения добавками водорода.

Также сложным образом зависит от различных параметров воспламенение смеси водорода и оксида углерода (синтез-газа), являющегося важнейшим промежуточным продуктом большинства газохимических процессов. В зависимости от условий и концентрации оксид углерода может оказывать как промотирующее, так и ингибирующее влияние на воспламенение водорода. Результаты кинетического моделирования вполне адекватно описывают экспериментально наблюдаемые явления и позволяют сделать вывод о том, что они связаны в основном с переходом от низкотемпературных механизмов окисления метана и водорода, в которых большую роль играют пероксидные соединения и радикалы, к высокотемпературным механизмам их окисления.

Список литературы

- [1] Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В. Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? Успехи химии. 2017. Т.86. №8. С. 777-804.
- [2] Трошин К.Я., Никитин А.В., Беляев А.А., Арутюнов А.В., Кирюшин А.А., Арутюнов В.С. Экспериментальное определение задержки самовоспламенения смесей метана с легкими алканами. Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. №5. С. 17–24.
- [3] Arutyunov A., Belyaev A., Arutyunov A., Troshin K., Nikitin A. Autoignition of methane–hydrogen mixtures below 1000 K. Processes. 2022. V. 10. 2177.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАПРЯЖЕННЫХ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Дураков С.А., Замалютин В.В.

*МИРЭА - Российский технологический университет, Институт тонких
химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва*
vitaly-flid@yandex.ru

Напряженные карбоциклические соединения являются важнейшими объектами в органической химии углеводородов и их производных. Применение каталитических методов и подходов позволяет получать на их основе уникальные соединения с заданными свойствами при помощи весьма ограниченного количества технологических стадий. Важной особенностью таких реакций является реализация возможности использования дополнительной энергии напряжения, заключенной в карбоциклической структуре, для решения вопросов селективности различного уровня – регио-, стерео-, энантио-.

Важным и перспективным представителем таких соединений является норборнадиен (НБД), а также производные норборненового ряда. Каталитические процессы с их участием открывают широкие возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводородов. Эффективное использование и сочетание разнообразных синтетических приемов, таких как циклодимеризация, содимеризация, метатезис, изомеризация, аллилирование и гидрирование широкого круга норборненов и норборнадиенов, позволяет разработать уникальную стратегию получения насыщенных и ненасыщенных карбоциклических структур [1].

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных приобретают первостепенную важность. На примере реакций гомодимеризации и аллилирования НБД и норборненов, содимеризации НБД с эфирами акриловой кислоты и метилвинилкетонем показана возможность регулирования скоростью и селективностью различного уровня, в том числе осуществлять энантиоселективные синтезы. Исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, спектральными и изотопными методами выявлены ключевые интермедиаты, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы [2].

УД-1-7

В ряде случаев обнаружены парамагнитные комплексы никеля (I) и (III) - потенциальные катализаторы или интермедиаты процессов с участием НБД. Предложен механизм их формирования. Основные стадии получили экспериментальное и теоретическое подтверждение при использовании модельных систем. Тем не менее, роль парамагнитных комплексов никеля в катализе остается неясной.

Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры. Селективность и количество циклов зависят от состава каталитической системы и эффективного заряда на металле. Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей с различной реакционной способностью и представляющих интерес для получения модифицированных каучуков.

Разработаны новые технологичные гетерогенные катализаторы для реакций с участием НБД. Проведено сопоставление эффективности применения гомогенных металлокомплексных и гетерогенных катализаторов, выявлены общие черты и различия в реакционных механизмах [3,4].

Выполнено квантово-химическое моделирование никель- и палладий-катализируемых процессов с участием НБД [5,6]. Теоретические подходы позволили осуществить молекулярный дизайн каталитических систем, детализировать механизмы, предсказать наиболее вероятные маршруты реакций и оптимизировать условия их протекания.

Литература

- [1] В.Р. Флид, М.Л. Грингольц, Р.С. Шамсиев, Е.Ш. Финкельштейн, Успехи химии, 2018, **87**, 1169.
- [2] С. А. Дураков, Р. С. Шамсиев, В. Р. Флид, А. Е. Гехман, Кинетика и катализ, 2019, **60**, 275.
- [3] Zamalyutin V.V., Shamsiev R.S., Flid V.R. Russ. Chem. Bull. 2022, **71**, 2142.
- [4] В.В. Замалютин, Е.А. Кацман, В.Р. Флид, Нефтехимия, 2023, **63**, 42.
- [5] Р.С. Шамсиев, В.Р. Флид, Изв. АН. Сер. хим., 2020, **69**, 653.
- [6] Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Nichugovskii A.I., Skryabina A.Yu., Tkachenko O.Yu., Flid V.R. Russ. Chem. Bull. 2022, **71**, 70.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта №23-73-00123.

**ПРЯМОЙ СИНТЕЗ АЛКОКСИСИЛАНОВ – ТРЕТЬЕ ПОКОЛЕНИЕ
ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКОНОВ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ,
ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

**Крижановский И.Н.^{1,2}, Темников М.Н.^{1,2}, Анисимов А.А.^{1,2},
Чистовалов С.М.¹, Музафаров А.М.^{1,3}**

¹Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова,
Москва, Россия

²Тульский государственный педагогический университет
имени Л.Н. Толстого, Тула, Россия

³Институт синтетических полимерных материалов
имени С.Н. Ениколопова, Москва, Россия
ilya.krizhanovskiy@mail.ru

Практическое применение силиконов охватывает такие сферы, как авиационное и космическое аппаратостроение, медицина и фармакология, строительство зданий и дорог, производство текстиля, бумаги и многое другое. [1–3]. Как и многие другие области техники, производство силиконов по своим технологическим укладам можно представить в виде четырёх поколений (Рис. 1):

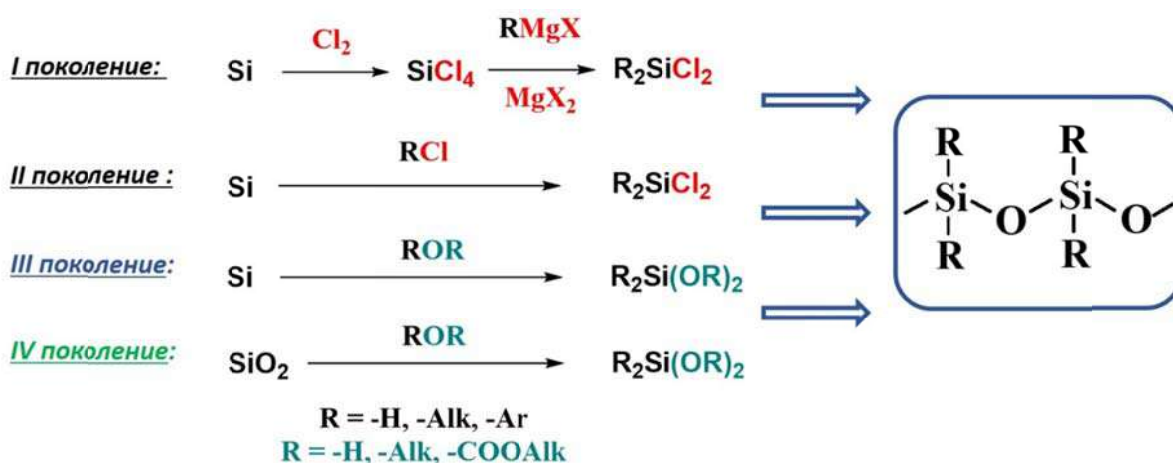


Рис. 1. Схема поколений производства силиконов

Поколение первое – это магнийорганический синтез органохлосиланов из четыреххлористого кремния (Рис. 1, I). Второе – прямой синтез органохлорсиланов. Переход от первого ко второму был практически мгновенным из-за колоссальной разницы в эффективности процессов. Второй технологический уклад (Рис. 1, II) стал доминирующим на всех производственных площадках во множестве вариаций и остаётся таковым по сей день [4].

УД-1-8

И тем не менее второе поколение производства мономеров для силиконов уже исчерпывает себя. Это связано с экологическими и экономическими ограничениями процесса. Некоторые из этих ограничений могут быть преодолены за счёт перехода на процессы третьего поколения производства силиконов – прямом синтезе алкокси- и органоалкоксисиланов (Рис. 1, III). Идеальным же, но достаточно труднодостижимым на данном этапе развития науки, является четвёртое поколение данного процесса, подразумевающее синтез алкокси- и органоалкоксисиланов напрямую из оксида кремния (Рис. 1, IV).

В настоящем докладе проанализировано современное состояние исследований в области прямого синтеза алкоксисиланов. Освещены основные подходы, проблемы и перспективы данного процесса. Рассмотрен предполагаемый механизм реакции, а также факторы, оказывающие существенное влияние ход процесса. Среди таких факторов: температура, тип и содержание катализатора, промотирующие добавки, метод проведения процесса (в том числе, варианты используемых реакторов) и пр. Акцент сделан на возможности производства органоалкоксисиланов методом прямого синтеза.

Список литературы

- [1] D.E. Katsoulis, R.G. Schmidt and G.A. Zank, in *Organosilicon Compounds*, Elsevier, 2017, pp. 301–322.
- [2] J.E. Mark, in *ACS Symposium Series*, 2000, vol. 729, pp. 1–10.
- [3] M.P. Wolf, G.B. Salieb-Beugelaar and P. Hunziker, *Prog. Polym. Sci.*, 2018, 83, 97–134.
- [4] А.М. Музафаров, Ed., *БЕСХЛОРНАЯ ХИМИЯ СИЛИКОНОВ – ДОРОГА В БУДУЩЕЕ*, Москва, 'Перо', 2018.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ на развитие молодежных лабораторий, в рамках реализации ТГПУ им. Л.Н. Толстого программы «Приоритет 2030», согласно договору № 073-03-2023-030/2. Средства дополнительного соглашения № 073-03-2023-030/2 от 14.02.2023 к Соглашению о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг («Создание бесхлорного метода производства фенилалкоксисиланов и получение современных инновационных материалов на их основе») 073-00030-23-02 от 13.02.23.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАДЕКАНА

Коледина К.Ф., Зайнуллин Р.З., Аглиуллин М.Р., Губайдуллин И.М.

*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация
koledinakamila@mail.ru*

Процесс гидрогенизации (изодепарафинизации) предназначен для улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива и масел III и IV групп. Суть процесса заключается в селективной изомеризации нормальных алканов, входящих в состав сырья, на среднепористых алюмосиликатных (ZSM-23) и силико-алюмофосфатных (SAPO-11) молекулярных сит с одномерной канальной пористой структурой с нанесенной Pt.

В работе использовались Pt-содержащие катализаторы, основанные на молекулярных ситах SAPO-11. Образцы SAPO-11 были синтезированы по ранее описанной нами методике [1]. Способ приготовления Pt-содержащего катализатора более подробно описан в [2].

Испытания проводились в реакторе вытеснения со стационарным слоем катализатора в изотермическом режиме, при температуре 320 °С. Давление в реакторе поддерживалось в 3.0 МПа. Устанавливалось мольное отношение водорода к сырью равное 13, объемный расход сырья 0.08 мл/мин. Использовалось модельное сырье — гексадекан.

Таблица 1. Результаты экспериментов

Массовая скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Конверсия на сырьё, % масс	Выход изомеров гексадекана на сырьё, % масс	Выход продуктов крекинга на сырьё, % масс	Селективность изомеризации гексадекана, % масс.
1.0	96.6	72.5	24.1	75.1
1.5	90.4	76.9	13.5	85.1
2.0	85.6	73.7	11.9	86.1

Согласно математическому описанию прямой задачи нестационарной химической кинетики в виде системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений с начальными данными и предложенной схеме химических превращений (таблица 2), была решена задача восстановления значений кинетических параметров, в соответствии с сопоставлением экспериментальных данных изменения концентраций веществ со временем и

УД-1-9

расчетных значений. Кинетические параметры первой стадии определялись как константа скорости прямой реакции и константа равновесия (Таблица 2).

Таблица 2. Схема химических превращений и кинетические параметры каталитической гидроизомеризации гексадекана

k_i	Схема химических превращений	$k_i(T=320)$
$k_1; K_1$	$nC_{16}(y_1) \leftrightarrow iC_{16}(y_2)$	0.193; 3.43
k_2	$nC_{16}(y_1) + H_2(y_3) \rightarrow C_{1-4}^{газ}(y_4) + C_{1-4}^{жид}(y_5)$	0.00314
k_3	$iC_{16}(y_2) + H_2(y_3) \rightarrow C_{1-4}^{газ}(y_4) + C_{1-4}^{жид}(y_5)$	0.00475

На рис. 1 приведены изменения концентраций компонент каталитической гидроизомеризации гексадекана. Обозначения в соответствии с таблицей 1. Рассчитанные концентрации гексадекана (y_1) и изо-гексадекана (y_2), побочных продуктов (y_4, y_5) по восстановленным кинетическим параметрам описывают экспериментальные данные в пределах погрешности эксперимента.

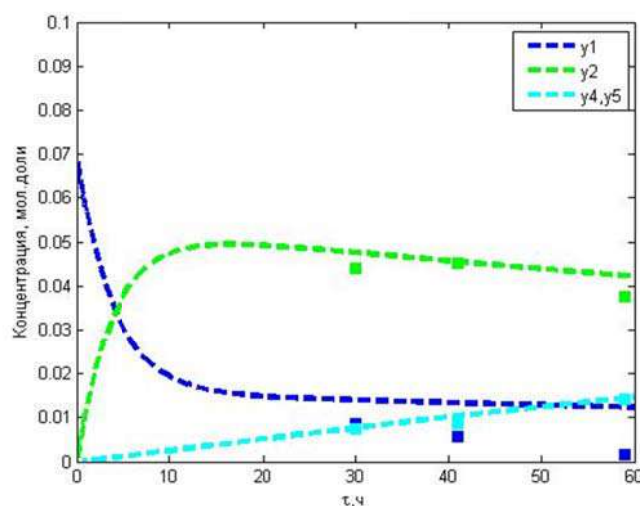


Рис. 1. Изменение концентраций компонент каталитической гидроизомеризации гексадекана (расчетные значения – кривые и экспериментальные данные – точки) при температуре 320 °С

Планируется разработка детальной схемы химических превращений.

Список литературы

- [1] Agliullin M.R., Yakovenko R.E., Kolyagin Y.G., Serebrennikov D.V., Vildanov F.S., Prosochkina T.R., Kutepov B.I. // Gels. 2022; 8(3):142. <https://doi.org/10.3390/gels8030142>.
- [2] М.Р. Аглиуллин, *, Д.В. Серебренникова, Л.М. Халилов, З.Р. Файзуллина, И.Н. Павлова, Б.И. Кутепов, КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2023, том 64, № 3, с. 326–335.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0078).

МАССОПЕРЕНОС В ПРОЦЕССАХ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИГНИНОВ В АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ

Тарабанько В.Е.¹, Кайгородов К.Л.¹, Смирнова М.А.¹, Голубков В.А.¹,
Челбина Ю.В.¹, Попов А.А.^{1,2}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»,
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24, veta@icct.ru
²СибГУ им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

Возможности переработки возобновляемого растительного сырья в настоящее время активно исследуются и ориентированы на замещение нефтяных и других ископаемых ресурсов. Отходы сельскохозяйственных производств - огромный возобновляемый ресурс лигноцеллюлозных материалов, малоиспользуемый для химической переработки. В настоящей работе изучено влияние скорости перемешивания и объема реакционной массы на кинетику окисления костры льна в ванилин и целлюлозу в цилиндрическом реакторе объемом 1 литр при 160 °С и парциальном давлении кислорода 0,2 МПа.

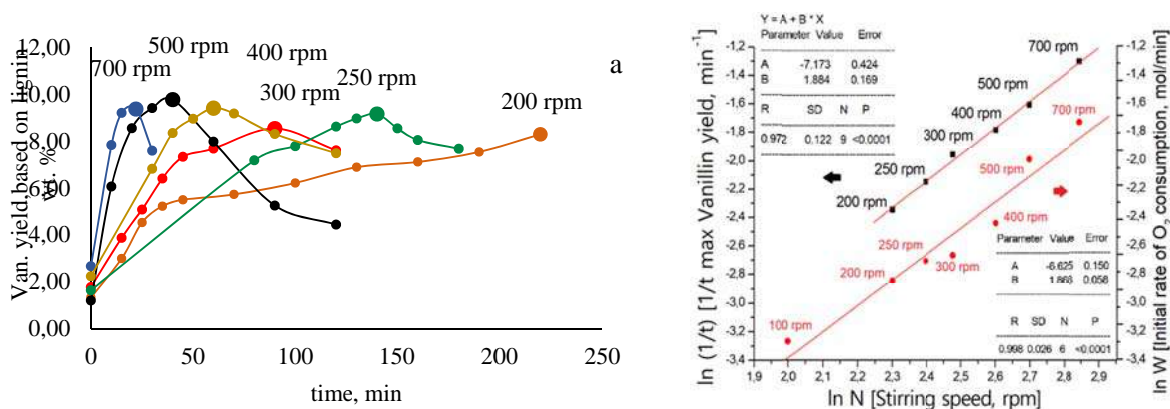


Рис. 1. Влияние скорости перемешивания на динамику накопления ванилина (а); логарифмическая зависимость скоростей поглощения кислорода и накопления ванилина от скорости вращения мешалки (б)

Показано, что в изученных условиях процесс окисления протекает в диффузионной области. Зависимости скоростей поглощения кислорода и накопления ванилина от скорости вращения мешалки в логарифмических координатах линейны (Рис. 1), тангенсы угла наклона этих прямых практически совпадают и имеют значение 1,9. Впервые количественно интерпретировано влияние интенсивности массопереноса на скорость окисления лигнинов молекулярным кислородом в рамках простой модели, связывающей

УД-I-10

интенсивность массопереноса с плотностью мощности перемешивания в объеме жидкой фазы.

Сопоставление полученных результатов с выходами ванилина при окислении нитробензолом, а также с лучшими результатами окисления кислородом в аналогичных условиях показывает, что в диффузионном режиме удается получать максимальные выходы ванилина, совпадающие в пределах точности эксперимента с теоретическим пределом выхода, т.е. с максимальным выходом в кинетическом режиме [1-3].

Изучено влияние объема реакционной массы постоянного состава на эффективность ее окисления. Интегральные показатели процесса (скорость поглощения и объем поглощенного кислорода в ммоль/мин и ммоль, выход ванилина и лигнокислот, побочного продукта, в граммах) в определенном интервале объемов ($V_{\max}/V_{\min} = 2-3$) не зависят от объема реакционной массы. Эти результаты полностью соответствуют модели массопереноса, интенсивность которого и, следовательно, скорость окисления определяются плотностью мощности перемешивания.

Экспериментально установлено, что гомогенизация водной фазы протекает на два-три порядка быстрее стадий внутренней диффузии реагентов и продуктов в пористой структуре костры льна и процесса окисления в целом и, очевидно и следовательно, не лимитирует изученный процесс. Показано, что из двух медленных стадий процесса окисления (внутридиффузионный перенос реагентов и продуктов в пористой структуре и массоперенос кислорода через границу раздела фаз газ-жидкость) последняя является лимитирующей, т.е. самой медленной стадией при плотностях мощности перемешивания, характерных для емкостных промышленных реакторов (10-20 кВт/м³).

Список литературы

- [1] Tarabanko V.E., Tarabanko N. *Int. J. Molecular Sciences*. - 2017. - V. 18. - P. 2421.
- [2] Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Vigul D.O., Tarabanko N. *J. Wood Chem. Techn.* - 2020. - V. 40. - Iss. 6. - P. 421.
- [3] Tarabanko V.E., Vigul D.O., Kaygorodov K.L. *Biomass Conv. Bioref.* - 2022. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02366-8>.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-63-47109.

ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПАКЕТЕ ПРОГРАММ «ЛОГОС»

Деулин А.А.¹, Глазунов В.А.¹, Григорьева Т.Б.¹, Вишняков А.Ю.¹,
Марченко М.А.², Пененко А.В.², Лаевский Ю.М.², Черных И.Г.²

¹*Институт теоретической и математической физики Российского федерального ядерного центра «Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики»,
Саров, Нижегородская область, Россия*

²*Институт вычислительной математики и математической геофизики
СО РАН, Новосибирск, Россия*
VAGlazunov@vniief.ru

Кинетика химических реакций является одним из наиболее актуальных и сложных процессов при численном моделировании аэро- гидродинамики и теплопроводности. В рамках разработанного в ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» отечественного пакета программ инженерного анализа и суперкомпьютерного моделирования «Логос» [1] реализованы ряд моделей, позволяющих учитывать химическую кинетику. Будучи ориентированными на решение конкретных прикладных задач, реализованные модели кинетики хорошо валидированы, однако не могут применяться при широком использовании. В связи с этим в рамках направления «Математическое моделирование на супер-ЭВМ экса- и зеттафлопсной производительности» научной программы Национального центра физики и математики была инициирована работа по созданию универсальной библиотеки моделирования кинетики химических реакций.

Первая часть доклада посвящена реализованным в модуле «Логос Тепло» [2] моделям кинетики терморазложения взрывчатых веществ, приведены основные уравнения и некоторые результаты апробации на экспериментальных данных. Во второй части доклада изложена концепция разрабатываемой библиотеки моделирования кинетики химических реакций. Изложены основные результаты первого этапа работ, включающего обзор и анализ современных подходов к моделированию химической кинетики.

Список литературы

- [1] Пакет программ «Логос» [Электронный ресурс]. – URL: <http://logos.vniief.ru/products/logos>.
[2] Логос Тепло [Электронный ресурс]. – URL: <http://logos.vniief.ru/products/heat>.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ РАСПЛАВОМ

Пушкарев А.И., Полисадов С.С.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия,
aipush@mail.ru*

Пиролиз и газофазное окисление углеводородов представляют собой радикально-цепной процесс [1, 2], скорость которого ограничена термической диссоциацией исходных реагентов и/или низкой скоростью промежуточных реакций. Для конверсии метана перспективно использовать плазмохимические реакции [3], в которых формируются дополнительные радикалы, инициирующие неравновесный радикально-цепной процесс. Такой процесс будет проходить с гораздо большей скоростью, так как воздействие плазмы облегчает наиболее медленную стадию цепного процесса – термическое инициирование реакции.

В работе представлены результаты моделирования неравновесного радикально-цепного пиролиза метана в барботажном реакторе с металлическим расплавом. Моделирование выполнено по программе Kintecus [4] с использованием констант скорости реакций из базы данных NIST [5]. Кинетическая схема пиролиза метана основана на схеме Касселя [6]. Моделирование выполнено при объемной концентрации радикалов CH_3 , равной 0.1 %, начальной температуре 1000-1300 К и давлении 1 атм. Получено, что при протекании эндотермических реакций пиролиза метана в проточном газовом реакторе температура газа снижается на 300-500 градусов, что обеспечивает степень конверсии не более 20 %. В барботажном реакторе с металлическим расплавом при диаметре газового пузырька 1 мм снижение температуры газа не превышает 10 градусов. Интенсивный подвод тепловой энергии в зону эндотермических реакций пиролиза метана и неравновесная концентрация радикалов CH_3 , равная 0.1 %, обеспечивают ускорение пиролиза метана с достижением полной конверсии в течении менее 0.1 с при температуре 1300 К. Энергозатраты на синтез радикалов были менее 20 Вт на 1 м³ метана (при н.у.).

В работе также представлены результаты моделирования неравновесного радикально-цепного синтеза метанола из метана в барботажном реакторе с металлическим расплавом. Кинетическая схема прямого синтеза метанола

УД-I-12

основана на схеме Веденеева В.И. [2, 7], которая дополнена реакциями метана и кислорода с радикалами CH_3 . Моделирование выполнено для смеси метана и кислорода (в соотношении 10:1 об.) при объемной концентрации радикалов CH_3 , равной 0.1 %, давлении 2-50 атм. и начальной температуре 600-900 К.

Моделирование плазмохимического синтеза метанола показало, что дополнительные радикалы CH_3 значительно меняют схему цепного процесса и снижают вклад медленных реакций. Неравновесная объемная концентрация радикалов, не превышающая 0.1 %, увеличивает скорость синтеза метанола в 5-10 раз и значительно повышает степень конверсии метана. Получено, что интенсивный отвод тепла при протекании газофазных экзотермических реакций в микропузырьках барботажного реактора с металлическим расплавом предотвращает реакции глубокого окисления и увеличение температуры, что обеспечивает значительное повышение селективности синтеза метанола.

Мы также выполнили моделирование процесса плазмохимической наработки радикалов CH_3 в газовом разряде при ионизации метана. Получено, что продолжительность ионизации метана и диссоциативной рекомбинации не превышает 1 мкс, а время жизни радикалов CH_3 при температуре 300 К составляет около 1 с.

Использование новых факторов (интенсивный отвод тепловой энергии из зоны экзотермических реакций, интенсивный подвод тепловой энергии в зону эндотермических реакций, неравновесные радикально-цепные реакции) значительно расширяет возможности оптимизации процесса конверсии метана в барботажном реакторе с металлическим расплавом.

Список литературы

- [1] Ямпольский Ю.М. Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов. М.: Химия, 1990.
- [2] Arutyunov V. Direct methane to methanol. Foundations and Prospects of the Process. Elsevier. 2014.
- [3] Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низкотемпературной плазме. Новосибирск: Наука, 2006.
- [4] Ianni James C. Kintecus, 2021, www.kintecus.com.
- [5] <https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>
- [6] Kassel L.S. J. Amer. Chem. Soc. 1935. v:57. № 5. P. 833-834.
- [7] Веденеев В.И., Гольденберг М.Я., Горбань Н.И., Тейтельбойм М.А. Кинетика и катализ, 29 (1988) С. 7–14.

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ОКСИДАМИ СО СМЕШАННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ И КИСЛОРОДОМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Попов М.П.¹, Гонгола М.И.^{1,2}, Гуськов Р.Д.¹, Ковалев И.В.¹, Чижик С.А.¹,
Немудрый А.П.¹

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

²ФГАОУВО «Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет», Новосибирск, Россия
popov@solid.nsc.ru

Изучение свойств нестехиометрических оксидов $ABO_{3-\delta}$ со смешанной ионной и электронной проводимостью (СИЭП) уже несколько десятилетий является актуальной задачей для химии твердого тела и материаловедения. Высокая подвижность кислорода в таких веществах в сочетании с их электронной проводимостью делает их чрезвычайно привлекательными для использования в твердооксидных топливных элементах. В связи с этим изучение механизма и кинетики кислородного обмена между СИЭП оксидами и газовой фазой привлекает внимание многих исследователей [1–4].

Ключевой особенностью СИЭП оксидов является их способность существовать в широком диапазоне кислородной нестехиометрии δ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Широкий диапазон стабильности, упрощающий применимость оксидов в различных условиях, в то же время усложняет понимание их свойств, необходимых для возможности дальнейшего повышения их эффективности.

Изучение СИЭП оксидов обычно подразумевают, что они являются веществами, имеющими определенную кислородную стехиометрию. Такой подход является традиционным для случая слабой нестехиометрии у веществ с почти стехиометрическим составом. В химии широко используется понятие гомологов — ряд сходных по структуре веществ, свойства которых систематически меняются со структурой. Определяемые таким образом гомологичные ряды, очевидно, дискретны по составу. Мы предлагаем расширить традиционное понятие дискретных гомологических рядов, рассматривая нестехиометрические оксиды как ряд гомологов, которые непрерывны по δ (δ -гомологи). Как и в случае с традиционными

УД-I-13

гомологическими рядами, корреляции между различными свойствами (константами скорости реакции, энергией реакции Гиббса, характеристиками электронной структуры) оксидов с различными δ могут быть изучены для выявления возможных линейных соотношений свободной энергии (LFER), хорошо известные для классических гомологичных рядов. Наши исследования сосредоточены на поиске корреляции между тремя характеристиками, которые изменяются вместе с δ : равновесным химическим потенциалом кислорода в оксиде μ_{O_2} , равновесной реакцией кислородного обмена R_0 (энергией активации Гиббса R_0) и электронной структурой (полупроводниковой или металлоподобной, плотность состояний - DoS на уровне Ферми). Разработаны новые экспериментальные методики изучения непрерывных зависимостей термодинамических [5] и кинетических [6-8] свойств СИЭП оксидов от δ .

В настоящей работе обобщены результаты изучения кинетики кислородного обмена, полученные по оксиду $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$ (BSCFM5) - перспективного катодного материала ТОТЭ.

Разработанная установка и методика позволяет проводить анализ транспортных характеристик электродных материалов в экспресс режиме, что может быть применено для сравнительных тестов широкого ряда соединений.

Список литературы

- [1] S.A. Chizhik, S.F. Bychkov, B.V. Voloshin, M.P. Popov, A.P. Nemudry. Chemical Engineering Journal 420 (2021) 127711.
- [2] J. Yoo, C.-Y. Yoo, J.-H. Yu, A.J. Jacobson, J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 2690-2699.
- [3] B. Bulfin, J. Vieten, S. Richter, J.M. Naik, G.R. Patzke, M. Roeb, C. Sattler, A. Steinfeld, Phys. Chem. Chem. Phys. 22 (2020) 2466-2474.
- [4] H. Ikeda, S. Nikata, E. Hirakawa, A. Tsuchida, N. Miura, Chem. Eng. Sci. 147 (2016) 166-172.
- [5] I. Starkov, S. Bychkov, A. Matvienko, A. Nemudry, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 5527-5535.
- [6] S. F. Bychkov, I. I. Gainutdinov, S. A. Chizhik, A. P. Nemudry, Solid State Ionics, 2018, 320, 297-304.
- [7] S.A. Chizhik, A.P. Nemudry, Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 18447-18454.
- [8] S.A. Chizhik, S.F. Bychkov, M.P. Popov, A.P. Nemudry, Chem. Eng. J. 371 (2019) 319-326.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10200, <https://rscf.ru/project/22-73-10200/>.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ КОМПОЗИТОВ В 3D-ТЕХНОЛОГИЯХ

Князева А.Г.^{1,2}, Крюкова О.Н.¹

¹*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия*

²*Томский политехнический университет, Томск, Россия*

anna-knyazeva@mail.ru

Современные комбинированные 3D-технологии, например, использующие лазерное излучение или электронный луч, предполагают одновременный синтез материала (как правило, композита) и изделия из него. В этом случае состав композитов формируется непосредственно в области действия источника тепла, а также в течение всех термических циклов, которые зависят от технологических условий. Ванну расплава, двухфазную зону и зону термического влияния, где продолжают изменения состава и структуры, можно рассматривать как своеобразный реактор, физико-химические процессы в котором сложны и разнообразны. Химические реакции могут происходить в твердой фазе, на границе раздела расплава и твердых частиц, в расплаве. Реакции сопровождаются или лимитируются диффузией, механическими напряжениями, гидродинамикой.

Для моделирования химических превращений и сопутствующих явлений можно предложить два подхода.

Первый основан на применении формально-кинетического описания реакций, которые в системе возможны. В этом случае требуется информация о формально-кинетических параметрах, которых, как правило, нет. В качестве первого приближения можно использовать способ оценки, описанный в [1]. Далее эти данные корректируются с использованием имеющейся экспериментальной информации о составе продукта синтеза и о динамике изменения температуры. К сожалению, такие данные разрознены, а известные публикации не содержат всей необходимой информации. Тем не менее, подход имеет право на существование [2] и приводит к вполне разумным результатам.

Второй подход относится к так называемому многоуровневому моделированию, когда в рамках одной модели учитываются разные физические и химические процессы, характеризующиеся разными пространственными и временными масштабами [3]. Эти процессы взаимосвязаны, хотя и для их

описания применяются разные подмодели макро-, мезо- и микроуровня. Например, в двухуровневых моделях вводится представление о реакционных ячейках, в пределах которых учитывается диффузионный механизм фазообразования [4,5]. Однако в известных публикациях, использующих такой подход, механизмы диффузии не обсуждаются. Проблема остается той же и сводится к формальному определению коэффициентов диффузии, что представляет собой отдельную серьезную задачу.

В данной работе осуществляется качественное сравнение двух подходов к моделированию синтеза покрытий из смесей Ti+Al, Ti+Al+Fe₂O₃, Al+TiO₂. В результате синтеза на подложке из смесей формируются композиты сложного состава. В зависимости от режима сканирования и соотношения компонентов в исходных смесях состав оказывается различным. Все частные варианты моделей реализованы численно. Алгоритмы учитывают наличие разных масштабов и взаимодействие масштабных уровней в первом и втором подходе соответственно.

Список литературы

- [1] Knyazeva A.G., Kryukova O.N. Modeling of multiphase composite synthesis on substrate taking into account the staging of chemical reactions // *Applied Solid State Chemistry*, 2019, vol. 4., № 1, pp.9-24.
- [2] Bakinovskii AA, Knyazeva AG, Krinitcyn MG, Kryukova ON, Pobol IL, Fedorov VV, Rajczyk J. Electron Beam Assisted Deposition of Ni–Al Coating on to Steel Substrate // *Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2019;28, p. 245-255.
- [3] Knyazeva A.G., Kryukova O.N. The synthesis of composites with reinforcing particles on a thin substrate // *Materials Physics and Mechanics* 47 (2021) 254-265.
- [4] Knyazeva A.G. Modeling of multiphase composite synthesis on substrate taking into account the staging of chemical reactions // *Rev. Adv. Mater. Technol.*, 2022, vol. 4, no. 3, pp. 7–16.
- [5] Kryukova O. N., Knyazeva A. G. Two-level model controlled synthesis of a composite on a substrate // *Multiscale Science and Engineering* (2023). <https://doi.org/10.1007/s42493-023-00091-6>.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-11-00100), <https://rscf.ru/project/22-11-00100/>.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО
НА Pt/CeO₂ И Pt/МУНТ**

Лашина Е.А., Славинская Е.М., Боронин А.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия,
lashina@catalysis.ru*

Каталитическое окисление СО привлекает внимание из-за его востребованности в промышленных процессах, таких как: снижение загрязнения окружающей среды в автомобильной промышленности, сокращение газообразных отходов в нефтехимической промышленности, а также производство чистого водорода для топливных элементов. Высокая рабочая температура (>570 К) широко используемых трехмаршрутных автомобильных нейтрализаторов препятствует превращению СО и других загрязняющих веществ в период холодного пуска. Поэтому необходима разработка новых экономически эффективных низкотемпературных катализаторов. Благодаря эффекту структурных и электронных взаимодействий металл-носитель металлоксидные катализаторы могут демонстрировать набор активных центров, которые работают в разном температурном интервале.

Платиново-цериевые катализаторы проявляют высокую активность в реакции окисления СО при температурах ниже 0 °С [1]. Данные XPS и ТЕМ демонстрируют образование двух типов активных центров в виде изолированных ионов Pt²⁺ и кластеров PtO_x. В рамках модели реактора идеального смешения нами описаны данные кинетических экспериментов в широком диапазоне температур реакции от -50 °С до 450 °С. Проведен анализ различных возможных механизмов реакции: Лэнгмюра-Хиншельвуда (ЛХ), Марса-ван Кревелена (МвК), а также механизмов на основе ассоциативных стадий. Показано, что полное описание кинетических данных возможно только путем комбинации всех стадий, обеспечивающих реализацию как механизма МвК на изолированных центрах Pt²⁺, так и ассоциативного низкотемпературного механизма на центрах PtO_x.

Использование в качестве носителя многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) позволяет синтезировать катализатор с высокодисперсными частицами активного компонента [2]. Характерной особенностью катализаторов Pt/МУНТ

УД-I-15

является отсутствие мобильного кислорода носителя и наличие кластеров платины с повышенными редокс свойствами. Математическое моделирование экспериментальных кинетических данных, выполненных в изотермических условиях с варьированием отношения O_2/CO в широких пределах, позволило объяснить существование долговременных квазистационарных состояний реакции с высокой конверсией CO. Было установлено, что этот кинетический эффект связан с существованием облегченных редокс переходов для мелких частиц платины. Проведенное детальное моделирование позволило установить, что временной интервал, в котором наблюдалась высокая конверсия CO, обратно пропорционален концентрации CO в газовой фазе, в то время как резкое снижение активности катализатора связано с восстановлением активного окисленного состояния кластеров платины и переходом к окислению CO на металлических кластерах.

Список литературы

- [1] [Lashina E.A., Slavinskaya E.M., Stonkus O.A., Stadnichenko A.I., Romanenko A.V., Boronin A.I. The role of ionic and cluster active centers of Pt/CeO₂ catalysts in CO oxidation. Experimental study and mathematical modeling.// Chem. Eng. Sci., 2023, 267, 118328:1-14.](#)
- [2] [Lashina E., Slavinskaya E., Kibis L., Stadnichenko A., Stonkus O., Zhuravlev D., Zadesenets A., Korenev S., Podyacheva O., Boronin A. CO Oxidation Reaction by Platinum Clusters on the Surface of Multiwalled Carbon Nanotubes: Experimental and Theoretical Study of Kinetics in a Wide Range of O₂/CO Ratios.// Catalysts, 2023, 13, 568:1-24.](#)

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00094).

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗНОМАСШТАБНЫХ ВЗАИМОСВЯЗАННЫХ ПРОЦЕССОВ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

Верниковская Н.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
Новосибирский Государственный Технический Университет,
vernik@catalysis.ru*

Математическое моделирование играет важную роль в теоретическом исследовании совмещенных химических, тепловых и массообменных процессов как при разработке новых химических процессов и реакторов, так и при модернизации существующих. Каталитические системы имеют сложную многоуровневую структуру, начиная с квантового уровня и заканчивая уровнем химического агрегата. Соответствующие этим уровням пространственные и временные масштабы различаются более чем на 10 порядков. В 1960-1970 годах в ИК СО РАН в работах Г.К. Борескова и М.Г. Слинько [1,2] был разработан иерархический подход к построению математических моделей процессов, в котором построение и изучение моделей проводится последовательно на каждом уровне. При этом, суммарные зависимости с нижнего уровня входят как составная часть в модель следующего уровня и не зависят от масштаба этого уровня. Процессы, протекающие на нижнем уровне, оказывают влияние на процессы следующего уровня, но не наоборот. Включение в модель процессов с нескольких масштабных уровней одновременно было ограничено низкой производительностью вычислительной техники.

В последние десятилетия, благодаря быстрому развитию вычислительной техники, стало возможным осуществлять параллельный учет и взаимное влияние разномасштабных физико-химических процессов, протекающих на разных пространственно-временных уровнях (ПВУ), в математической модели. И все же, математическое описание, как правило, включает большое число составляющих и приводит к громоздким моделям, что чрезвычайно осложняет их аппаратно-программную реализацию.

Необходимость проводить серийные расчеты для таких задач на персональных компьютерах (ПК) за приемлемое время увеличивает требования к построению модели на каждом рассматриваемом уровне, чтобы избежать избыточной сложности. Одновременно, увеличиваются также требования к эффективности используемых алгоритмов.

УД-I-16

В работе предложен комплексный подход к разработке математических моделей, рассматривающих процессы на разных ПВУ, который принимает в расчет возможность дальнейшей аппаратно-программной реализации моделей на ПК. При этом выполняется принцип необходимой, но не чрезмерной (достаточной) степени детализации модели на каждом ПВУ. Показано, что для этого можно ограничиться размерностью модели не больше 2-х, с производной только 1-го порядка по одной из координат или по времени на каждом масштабном уровне. Для реализации таких моделей разработаны эффективные, быстродействующие и устойчивые к ошибкам алгоритмы (алгоритмическое ядро), способные справляться с большой размерностью и сильной нелинейностью связанных алгебраических и дифференциальных уравнений в частных производных, а также с различием в характерных временах процессов. Это позволяет проводить серийные расчеты с использованием ПК и получать практический результат за короткое время.

На примере конкретных каталитических процессов, в частности в трубчатых и структурированных реакторах, реакторах с кипящим слоем, а также нестационарных процессов в адиабатических реакторах, в том числе в искусственно создаваемых нестационарных условиях и процессов в каталитических фильтрах, рассмотрено применение предлагаемого комплексного подхода к разработке моделей разномасштабных процессов, и их реализации в разработанном численном и программном обеспечении. Показано, что результаты численного исследования обладают высокой достоверностью и предсказательной силой. Предложена качественно новая организация процессов, конструкции реакторов, параметры катализатора, и новые технологические режимы, обеспечивающие существенное улучшение значимых показателей и характеристик процессов. Новые знания о состоянии процесса и динамики каталитических процессов было бы невозможно получить на основе общеизвестных и широко используемых моделей с последовательным иерархическим подходом, в котором не предусмотрен учет взаимообусловленности и взаимозависимости процессов на соседних масштабных уровнях исследуемой каталитической системы.

Список литературы

- [1] Слинько М. Г. Моделирование химических реакторов. — Новосибирск: Наука, 1968. — 96 с.;
- [2] Боресков Г. К., Слинько М. Г., ТОХТ — 1967. — Т. 1. — № 1. — С. 5-16.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390010-7).

БЫСТРАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕКОНСТРУКЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Глазов Н.А., Загоруйко А.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

glazov@catalysis.ru

На сегодняшний день методы молекулярной реконструкции и детальные кинетические модели набирают всё большую популярность при моделировании процессов в тяжёлых нефтяных фракциях.

Одним из широко используемых методов является метод стохастической реконструкции, совмещённый с методом реконструкции максимизацией энтропии (следует отметить, что энтропия в данном контексте не имеет ничего общего с энтропией химических соединений, это информационная энтропия) [1]. Одним из недостатков данного метода является сложность подбора параметров. Как видно из названия метода, в его основе лежит стохастический процесс, что заметно ограничивает набор возможных методов оптимизации.

В данной работе предлагается набор эвристик, позволяющих довольно быстро находить адекватное начальное приближение для параметров модели, а также находить параметры без использования генетических алгоритмов.

Одной из ключевых идей, позволяющих ускорить реконструкцию, является агрегирование компонентов, не различимых с точки зрения используемых методов оценки физических свойств молекул. При этом количество уникальных молекул, производимое схемой распределений, сокращается до сравнительно небольших значений. Например, рассматриваемая в данной работе схема распределений для вакуумного газойля производит всего лишь ~42600 различных уникальных структур. При таком подходе теряется смысл в стохастичности процесса генерации смеси, из-за чего открывается доступ к методам оптимизации, использующим производную, что заметно ускоряет нахождение адекватного набора параметров модели.

Другим ключевым элементом метода является следующая эвристика: свойства состава после подбора концентраций методом максимизации энтропии намного ближе к экспериментальным. Таким образом, после проведения реконструкции максимизацией энтропии, полученный детальный состав можно использовать для оценки параметров для «стохастического» этапа.

УД-I-17

Для демонстрации работы предлагаемого метода был реконструирован образец вакуумного газойля (см. Рис. 1.).

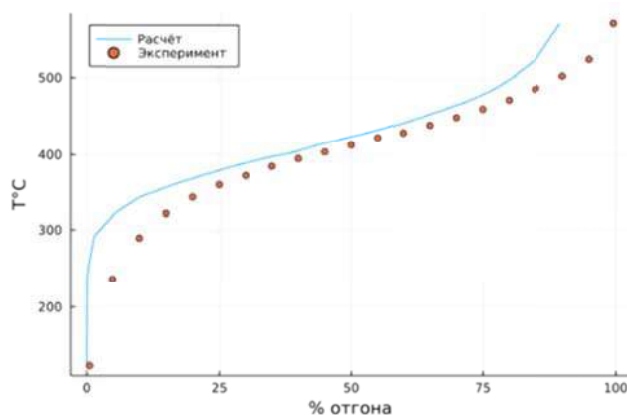


Рис. 1. Данные об имитированной дистилляции образца вакуумного газойля и расчётная кривая для реконструированного состава после двух итераций метода Ньютона начиная от случайных параметров

После нескольких итераций расчётная кривая стала отдалённо напоминать экспериментальные данные. После пяти итераций вышеописанной эвристики, результаты расчёта стали заметно ближе к экспериментальным данным (см. Рис. 2).

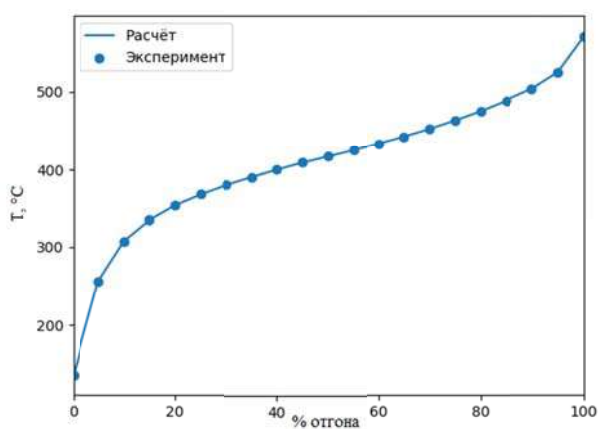


Рис. 2. Расчётная кривая имитированной дистилляции после 5 итераций предлагаемой эвристики

Используя описанный метод, удалось провести реконструкцию образца за ~10 секунд.

Список литературы

- [1] Yu Ren, Zuwei Liao, Jingyuan Sun. Molecular reconstruction: Recent progress toward composition modeling of petroleum fractions. Chemical Engineering Journal, N 357, 2019. С. 761-775.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 21-79-30051.

ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ В РЕАКТОРАХ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Герасев А.П.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

a.gerasev@ngs.ru

Теория диссипативных структур И.Р. Пригожина коренным образом изменила основы научного взгляда на мир. В этой теории важная роль отводится необратимым процессам, которые в открытых системах в нелинейных условиях играют конструктивную роль [1, 2].

Каталитический цикл является одним из важнейших принципов в катализе [3, 4]. Вариации состава реакционной среды, как правило, приводят к изменению термодинамических свойств и кинетических характеристик катализаторов. Во многих случаях это приводит к изменению энергии связи хемосорбированных частиц и энергии активации стадий каталитических реакций. В условиях воздействия реакционной среды на катализатор проведен анализ термодинамики каталитического цикла [5]. Изменение энергии активации реакции в зависимости от изменения теплоты стадии реакции описывали корреляцией Бренстеда-Эванса-Поляни. Для двухстадийной схемы каталитической реакции (нелинейный механизм Или-Ридила) показана взаимосвязь коэффициентов Бренстеда стадий каталитической реакции. Для трехстадийной схемы каталитической реакции (нелинейный механизм Ленгмюра-Хиншельвуда) получено уравнение баланса, содержащее коэффициенты Бренстеда и приращения теплот стадий каталитической реакции, на основе которого были проанализированы некоторые частные случаи.

Математическая модель процессов в грануле катализатора является первым ключевым уровнем математической модели химического реактора. Методами неравновесной термодинамики в рамках принятых предположений строились уравнения баланса массы, энергии и энтропии в грануле катализатора и в слое катализатора, перекрестные эффекты, ввиду их малости, не учитывались. В общем случае локальное производство энтропии представляло собой сумму вкладов процессов диффузии, теплопроводности и стадии химической реакции, Полное производство энтропии в системе (в

грануле катализатора; в слое катализатора) является функционалом решения задачи, минимум которого соответствует стационарному протеканию процессов при заданных внешних условиях, препятствующих достижению равновесия. При нестационарных условиях протекания процессов в системе с фиксированными граничными условиями скорость изменения производства энтропии, обусловленная изменением термодинамических сил, уменьшается со временем, выполняется критерий эволюции Гленсдорфа–Пригожина [6].

Определенное внимание уделяется автоволновым процессам (пространственно-временным диссипативным структурам) в неподвижном слое катализатора. Представлены результаты качественного и численного анализа уравнения баланса энтропии в приближении базовой (квазигомогенной) модели неподвижного слоя катализатора [7]. Для медленных тепловых волн установлен функционал автоволнового решения, обладающий экстремальными свойствами - полное производство энтропии в системе – и дана вариационная формулировка задачи. На основе исследования свойства быстрых тепловых волн (автомодельных решений первого рода) представлен критический анализ основных положений теории диссипативных структур: условий возникновения структур (как вдали, так и вблизи от состояния термодинамического равновесия) и роли флуктуаций, которые не усиливаются, а наоборот, подавляются обратимой химической реакцией [8].

Список литературы

- [1] Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002, 460 с.
- [2] Пармон В.Н. Термодинамика неравновесных процессов для химиков. С приложением к химической кинетике, катализу, материаловедению и биологии. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2015, 472 с.
- [3] Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986, 304 с.
- [4] Boudart M. in Handbook of Heterogeneous Catalysis (G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1997. P. 1-13.
- [5] Герасев А.П. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. С. 727-735.
- [6] Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Едиториал УРСС, 2003. 280 с.
- [7] Герасев А.П. // УФН 2004. Т. 174. № 10. С. 1061-1087.
- [8] Gerasev A.P. // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. 2018. V. 43. № 3. P. 221-235.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390010-7).

О ПРЕДЕЛЬНОМ ПЕРЕХОДЕ В ТРЕХМЕРНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ С МАЛЫМ ПАРАМЕТРОМ

Чумаков Г.А.^{1,3}, Чумакова Н.А.^{2,3}

¹Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск 630090, Россия

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

chumakov@math.nsc.ru, chum@catalysis.ru

Работа посвящена изучению динамики одной кинетической модели, состоящей из нелинейной системы трёх обыкновенных дифференциальных уравнений с двумя *быстрыми* переменными x и y и одной *медленной* переменной z . Уравнение для z содержит малый параметр μ , и при $\mu = 0$ получается *вырожденная* система, которая входит в однопараметрическое семейство двумерных динамических подсистем с параметром z . Предполагается, что известна глобальная динамика каждой из этих двумерных подсистем и у каждой из них существует грубое периодическое решение $l(z)$.

Цель работы – обосновать предельный переход в полной модели при стремлении μ к нулю, т. е. сформулировать условия, при которых можно упростить кинетическую модель и вместо трехмерной рассматривать двумерную, считая медленную переменную постоянной $z = z_0$ для некоторого z_0 . В этом случае в трехмерной системе будет существовать грубое периодическое решение L , которое при стремлении μ к нулю будет стремиться к двумерному периодическому решению $l(z_0)$.

Кроме того, на трансверсальной площадке к L в плоскости (y, z) построено двумерное отображение Пуанкаре. Для стационарной точки, соответствующей периодическому решению L , доказана теорема о существовании инвариантного многообразия вида $z = \varphi(y)$, где $\varphi(y)$ определена на гарантированном интервале $y \in [a, b]$ в некоторой окрестности $z = z_0$, при этом a и b не зависят от μ .

Также в работе даны достаточные условия, при которых медленная переменная играет существенную роль в развитии сложной динамики. При этих условиях, например, трехмерная кинетическая система генерирует сложные многопиковые автоколебания, которые могут переходить в хаотическую динамику.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственных заданий Института математики им. С.Л. Соболева СО РАН (проект FWNF–2022–0005) и Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (проект АААА–А21–121011390010–7).

О ЛОКАЛИЗАЦИИ ТРЕХМЕРНЫХ РЕШЕНИЙ-УТОК ОДНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ С МАЛЫМ ПАРАМЕТРОМ

Чумакова Н.А.^{1,3}, Чумаков Г.А.^{2,3}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

chum@catalysis.ru, chumakov@math.nsc.ru

Работа посвящена изучению кинетической модели, состоящей из трех нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений с малым параметром μ таких, что две переменные (x, y) являются *быстрыми* и одна (z) *медленной*. *Вырожденная* система при $\mu = 0$ входит в однопараметрическое семейство двумерных подсистем быстрых движений с параметром z .

Цель работы – найти достаточные условия возникновения в трехмерной системе особых *траекторий-уток*, порождающих пучки траекторий типа “тоннеля” при стремлении параметра μ к нулю. Тоннель – это пучок траекторий, образующий сначала воронку, а потом душ. Траектории-утки описывают, например, пограничный процесс, при котором происходит автоколебательное горение, стабильность которого можно контролировать, зная природу высокой параметрической чувствительности решений-уток.

Предполагается, что существует монотонная функция $\rho(z)$, которая в фазовом пространстве полной динамической системы задает параметризацию дуги L *медленной кривой*, состоящей из неподвижных точек семейства вырожденных подсистем. Кроме того, пусть на L имеются две точки бифуркации Андронова–Хопфа, в которых при изменении z зарождаются и исчезают устойчивые предельные циклы двумерных подсистем. Эти точки бифуркации делят L на три дуги: две *устойчивых* (состоят из устойчивых по Ляпунову неподвижных точек вырожденных подсистем) и одна *неустойчивая* между ними (состоит из неустойчивых неподвижных точек).

В работе доказано существование траектории-утки кинетической системы, которая при изменении медленной переменной z на заданном интервале расположена сколь угодно близко как к устойчивой, так и неустойчивой ветвям кривой L при стремлении параметра μ к нулю, т. е. доказано существование тоннеля и выполнена его локализация.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственных заданий Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (проект АААА–А21–121011390010–7) и Института математики им. С.Л. Соболева СО РАН (проект FWNF–2022–0005).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ II.

РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ РЕАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

**ПРОЦЕСС ХЕМОСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА НА ВОДОРОД И СЕРУ С
СУПЕРАДИАБАТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ
ХЕМОСОРБЕНТА**

Андрей Загоруйко¹, Павел Микенин¹, Мария Чудакова²

¹*Институт катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*ООО «Газпромнефть – Промышленные Инновации»,*

Санкт-Петербург, Россия

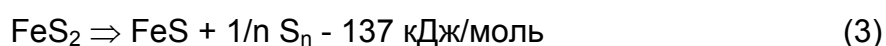
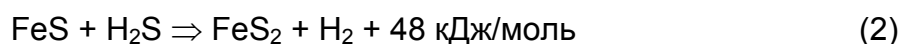
zagor@catalysis.ru

Разложение сероводорода на элементы по реакции



является перспективным вариантом получения водорода для экологически чистой энергетики и иных применений с одновременным решением проблемы утилизации высокотоксичного H_2S . Однако, эта реакция имеет существенные равновесные ограничения, которые требуют для ее реализации сверхвысоких температур (более 1000 °С).

Работа посвящена разработке хемосорбционно-каталитической технологии разложения сероводорода на элементы, которая включает в себя стадии хемосорбции H_2S на сульфидах переходных металлов (Fe, Co, Ni) с образованием полисульфидов и водорода с периодической регенерацией хемосорбента при повышенной температуре с образованием серы:

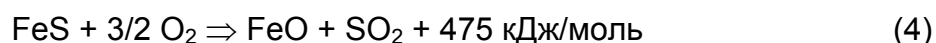


Ранее в работе [[1]] было показано, что реакция (2) хорошо обусловлена в области низких температур, а реакция (3) при высоких температурах. Эксперименты [[2]] показали, что разделение этих стадий общей реакции в пространстве и времени дает возможность получать выход водорода и серы заметно выше формального равновесного предела для реакции (1). Моделирование процесса [[3]] показало возможность достижения практического полного разложения H_2S на водород и серу при умеренных температурах (не более 600-650 °С) в двухреакторной схеме с реверсом потока. Существенным недостатком технологии является необходимость нагрева регенерирующего газа на стадии регенерации до высокой температуры (~600 °С), что приводило к

УД-II-1

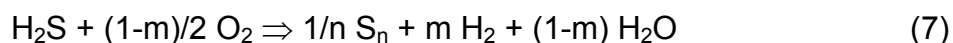
высокой энергоемкости процесса, а также к потенциальным техническим сложностям при работе переключающих клапанов и других элементов схемы.

Для решения этой проблемы был предложен вариант описанного процесса, в котором регенерация хемосорбента производится с использованием кислорода. Для этого в слой хемосорбента на стадии регенерации подают в слой воздуха, причем направление подачи воздуха противоположно направлению подачи кислого газа на стадии хемосорбции. При этом в слое протекает реакция окисления сульфида железа кислородом:



Как и в предыдущем случае, в слое происходит движение суперадиабатической тепловой волны, однако, на этот раз она движется в обратном направлении, спутно направлению подачи воздуха в слой. За счет высокого теплового эффекта реакции (4) максимальная температура в такой волне может достигать 600-700 °С, что достаточно для эффективного разложения FeS_2 по реакции (3).

Суммарное превращение в процессе описывается схемой:



Общий тепловой эффект процесса по уравнению (7) зависит от величины m . Суммарный нулевой тепловой эффект достигается при $m \approx 0.85$, то есть энергонеутральность процесса обеспечивается при выходе водорода на превращённый сероводород 85 %. При $m < 0.85$ выход водорода становится ниже, но при этом обеспечивается энергоизбыточность процесса. Наоборот, при $m > 0.85$ теоретически можно достигать выхода водорода выше 85 % за счет дополнительных энергозатрат.

Проведенные экспериментальные исследования подтвердили работоспособность предложенной технологической концепции. Предложенный процесс отличается низкой энергоемкостью, он не нуждается в постоянном использовании топливного газа и других внешних энергоресурсов (энергия требуется только на стартовый нагрев), а также использования иных ценных технологических ресурсов (технического азота) для регенерации хемосорбента.

Список литературы

- [1] A.Zagoruiko, Catalysis Today, V.329, 2019, pp.171-176.
- [2] Zagoruiko A., Mikenin P. Catalysis Today, 378, 2021, pp.176-188.
- [3] Zagoruiko A. , Mikenin P. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2022. V.181. 109169:1-15.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В МИКРОКАПИЛЛЯРНОМ РЕАКТОРЕ

Охлопкова Л.Б.¹, Просвирин И.П.¹, Керженцев М.А.¹, Исмагилов З.Р.^{†1,2}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия,

bic@catalysis.ru

²Институт углехимии и материаловедения ФИЦ угля и углехимии СО РАН,

Кемерово, Россия, iccms@iccms.sbras.ru

mila65@catalysis.ru

Отходы – одна из основных современных экологических проблем, которая несет в себе потенциальную опасность для здоровья человека, а также опасность для окружающей среды. Для тонкого органического синтеза и фармацевтического производства введение катализаторов устраняет недостатки стехиометрического синтеза, т. е. большое количество отходов (неорганических солей), использование токсичных и экологически небезопасных агрессивных реагентов. Микрокапиллярная технология позволяет интенсифицировать процессы химического синтеза, так как увеличивает выход продуктов, реакции проводятся в кинетическом режиме и с сохранением выхода при более мягких условиях синтеза, минимизируют количество побочных продуктов [1]. Эффективность микрокапиллярной технологии производства витаминов будет повышена за счет создания высокоактивных, селективных и стабильных каталитических покрытий, что снизит E-фактор Шелдона и позволит получить большой экономический эффект. Было доказано, что использование интерметаллического соединения является эффективной стратегией для управления геометрией активных центров и энергией адсорбции реагентов и промежуточных продуктов, тем самым подавляя побочные реакции.

В настоящем исследовании были проанализированы возможности жидкофазного селективного гидрирования ацетиленовых спиртов в микрокапиллярном реакторе на покрытиях PdX/Ti_yM_{1-y}O_{2±z} (X= Zn, Ag; M = Ce, Zr, Zn). Достигнута более высокая производительность по ненасыщенному спирту при гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола в микрокапиллярном реакторе по сравнению с реактором периодического действия. Выявлены оптимальные составы носителя и активного компонента, обеспечивающие стабильную

УД-II-2

работу при длительных испытаниях и высокий выход 2-метил-3-бутен-2-ола при 99 % конверсии в разбавленных растворах и без растворителя.

Покрытие, допированное цинком, оказалось наиболее селективным и стабильным в реакции селективного гидрирования ацетиленовых спиртов в микрокапиллярном реакторе (Рисунок). Это покрытие сохранило высокую селективность 98.2 % при длительных испытаниях до 168 часов. Модификация морфологии и электронной структуры активного компонента при допировании диоксида титана церием и цирконием сопровождается снижением стабильности.

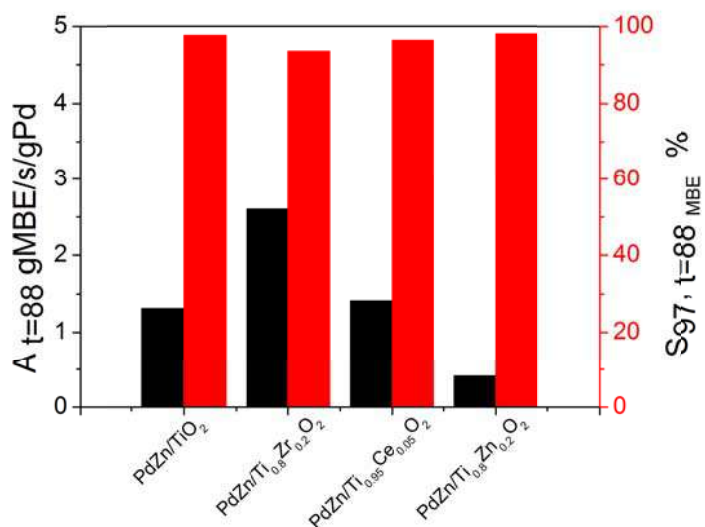


Рисунок. Активность и селективность по 2-метил-3-бутен-2-олу $\text{PdZn/Ti}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($M = \text{Zr}, \text{Ce}, \text{Zn}$) при 88 ч непрерывной работы

Список литературы

- [1] Renken, A.; Kiwi-Minsker, L. Microstructured Catalytic Reactors. *Adv. Catal.* **2010**, 53, 47–122, doi:10.1016/S0360-0564(10)53002-5.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания для Института катализа им. Борескова (номер гранта проекта AAAA-A21-121011490008-3).

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОРЕАКТОРОВ КАНАЛЬНОГО И ЩЕЛЕВОГО ТИПОВ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ВЫСОКОЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Чумаченко В.А., Верниковская Н.В., Овчинникова Е.В., Шеболтасов А.Г.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия,
vachum@catalysis.ru*

В традиционных каталитических реакторах из-за недостаточно эффективного теплоотвода и необходимости обеспечения условий безопасности многие высокоэкзотермические процессы проводятся при низких концентрациях сырья, что ограничивает производительность катализатора и установки в целом. В качестве альтернативы традиционным системам могут выступать микроструктурированные реакторы (МСР). Применение мелкозернистого катализатора с малым внутривдиффузионным сопротивлением повышает активность реакционного объема, а особенности структуры каналов МСР, обеспечивающие более интенсивный тепло- и массоперенос, создают в МСР условия близкие к изотермическим даже при повышенных нагрузках по сырью. Это открывает перспективы увеличения производительности по целевым продуктам при безопасной эксплуатации реакторов.

В работе представлены результаты исследования МСР двух типов: канального – латунный диск с цилиндрическими каналами, заполненными микрочастицами катализатора [1]; щелевого – набор пластин из пористого никеля с равномерно распределенным в них измельченным катализатором [2].

На примерах селективного окисления метанола в формальдегид на Fe-Mo катализаторе [1,2] и аммиака в закись азота на Mn-Vi катализаторе [3] показана возможность осуществления высокоэкзотермических процессов в МСР различной конфигурации. Экспериментальные исследования при вариации типа МСР и условий процесса показали, что удельная производительность катализатора по целевым продуктам в МСР примерно в 10 раз выше, чем в традиционных реакторах, это открывает перспективы использования систем МСР для получения ряда малотоннажных продуктов.

Впервые разработан математический аппарат на основе 3D моделей МСР для прогнозирования показателей каталитических процессов с учетом текстурных и теплофизических параметров материала реактора, а также геометрии каналов МСР. Моделирование МСР проводилось при вариации

УД-II-3

условий процесса, а также конструкции и теплопроводности материала реакторов [1]. Распределение температур при протекании реакции окисления метанола в формальдегид на Fe-Mo катализаторе в МСР канального типа показано на Рис. 1, а щелевого типа – на Рис. 2. Разница температур в "горячей точке" и на кромке реактора не превышает 14 и 7 градусов, соответственно.

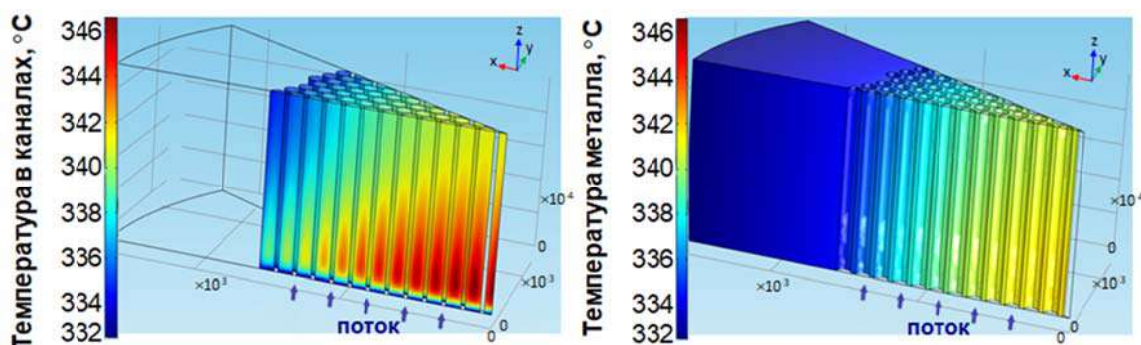


Рис. 1. Распределение температур в МСР канального типа.
 $u = 0.14$ м/с; $\lambda_{\text{диска}} = 142$ Вт·м⁻¹·К⁻¹; $C_{\text{СНЗОН}} = 6.5$ об. %; $T_{\text{кромки}} = 332.7$ °С.

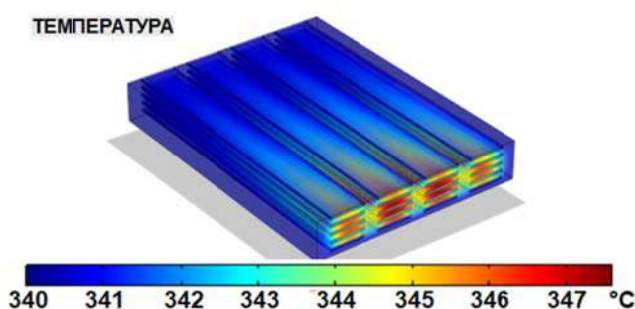


Рис. 2. Распределение температур в МСР щелевого типа.

$u = 0.17$ м/с; $\lambda_{\text{пластин}} = 9$ Вт·м⁻¹·К⁻¹;
 $C_{\text{СНЗОН}} = 6.5$ об. %; $T_{\text{кромки}} = 340$ °С.

Расчеты по математическим моделям хорошо согласуются с экспериментальными данными. Найдены величины нагрузки по сырью и теплопроводности материала, позволяющие получать высокий выход продукта без превышения температуры термической стабильности катализатора. Этому способствует сочетание уникальных свойств МСР: интенсивный тепломассоперенос, высокий фактор эффективности катализатора, отсутствие пустых объемов.

Список литературы

- [1] E.V. Ovchinnikova, N.V. Vernikovskaya, A.G. Gribovskii, V.A. Chumachenko, *Chem. Eng. J.* 409 (2021) 128046, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128046>.
- [2] N.V. Vernikovskaya, A.G. Sheboltsov, E.V. Ovchinnikova, A.G. Gribovskii, V.A. Chumachenko, *Chem. Eng. J.* 451 (2023) 138368, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138368>.
- [3] А.С. Игнатов, Н.В. Верниковская, В.А. Чумаченко, А.С. Носков, *Катализ в промышленности*, т. 21, № 1-2, 2021, [DOI 10.18412/1816-0387-2021-1-2-74-85](https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-1-2-74-85).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390010-7).

РЕЖИМ КОНТАКТОРА В РЕАКТОРЕ С МЕМБРАННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Скудин В.В., Губин С.А.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, skudin.v.v@muctr.ru*

Сочетание катализатора и мембраны в одном устройстве, - мембранном катализаторе (МК), - обеспечивает возможность влияния на массообменную функцию каталитического акта. Интенсификация каталитических газофазных реакций в реакторах с МК, установленная экспериментально [1], до последнего времени не имела удовлетворительного физического обоснования и объяснения. Для газовых гетерогенных реакций с участием мембранного катализатора, такое обоснование часто ограничивалось констатацией факта диффузии Кнудсена. При этом внимание акцентировалось на изменении селективности массопереноса такого механизма, но не учитывался тот факт, что в изотермических условиях такой массоперенос количественно уступает диффузии Фика. Это не позволяло объяснить интенсификацию газовых реакций в реакторах с мембранными катализаторами. К этому следует добавить, что большинство исследуемых в мембранном реакторе реакций имеют заметный тепловой эффект, которым большинство исследователей пренебрегают.

Одним из первых устройств, основанных на неизотермической диффузии Кнудсена, является компрессор, в котором отсутствуют движущиеся элементы, перемещающие массу газа. Нами было показано, что мембранный реактор имеет сходство с компрессором Кнудсена (КК), а МК и пористая диафрагма в этих устройствах обеспечивают интенсивный (активированный) массоперенос [2].

Современная трактовка транспорта газов в КК сложилась относительно недавно, примерно, 20-25 лет назад. Применение этой теории в гетерогенном катализе мы пока не встречали. Основой этой теории являются представления о явлениях массопереноса, происходящих в поровых каналах диафрагм в условиях существования в них тангенциального градиента температур. Это явление, имеющее разные названия (тепловая транспирация, тепловой крип, тепловое скольжение, неизотермическая диффузия Кнудсена), может инициироваться как искусственно, так и самопроизвольно в поровых каналах, обеспечивающих разреженное состояние газов.[3] В исследуемой нами углекислотной конверсии метана (УКМ) это явление позволило нам объяснить необычные результаты, полученные в реакторе с МК и обосновать

УД-II-4

кинетическую схему промежуточных стадий этой сложной реакции. К этим результатам относятся интенсификация УКМ в мембранном реакторе по сравнению с реактором с традиционным катализатором (ТК) и совпадение результатов в проточных режимах мембранного реактора с принудительной и «диффузионной» подачей смеси реагентов на МК. На основе экспериментальных данных [4], с учетом термодинамических расчетов [5] и особенностей активированного массопереноса, индуцированного тангенциальным градиентом температуры в поровых каналах, была обоснована кинетическая схема промежуточных стадий УКМ в реакторе с МК. Составленное в соответствии с кинетической схемой реакций математическое описание использовали для определения констант прямых и обратных реакций процесса УКМ. Поскольку составы активного вещества обоих катализаторов также как и условия экспериментов для МК и ТК были одинаковы, то выявленные отличия взаимодействия на них метана и диоксида углерода были объяснены различием массопереноса в поровых каналах обоих катализаторов. На ТК и МК, имеющих идентичный химический и фазовый состав, в одном и том же температурном интервале (от 820 °С до 900 °С) и соотношении реагентов ($CH_4 : CO_2 = 1 : 1$) в процессе УКМ получают разные продукты – водяной газ и синтез-газ, соответственно. Причины такого различия обусловлены возникновением циркуляции реакционной смеси в поровой структуре МК, ее разреженным состоянием в пристеночном слое открытых поровых каналов, перераспределением компонентов по скоростям диффузии в соответствии с их молярными массами, а также, разной локализацией в реакционном пространстве мембранного реактора гомогенных и гетерогенных реакций, протекающих на промежуточных стадиях углекислотной конверсии метана.

Список литературы

- [1] Gavrilova, N.N.; Sapunov, V.N.; Skudin, V.V. Intensification of dry reforming of methane on membrane catalyst. *Chem. Eng.* **2019**, *374*, 983-991.
- [2] Gavrilova, N.N.; Gubin, S.A.; Myachina, M.A.; Skudin, V.V. Transport reagents through the pore structure of a membrane catalyst under isothermal and non-isothermal conditions. *Membranes* **2021**, *11*, 497.
- [3] Karniadakis, G.; Beskok, A.; Aluru, N. *Microflows and Nanoflows: Fundamentals and Simulation*; Springer Science & Business Media: Berlin, Germany, **2005**, 817. ISBN 978-0-387-22197-7
- [4] Gavrilova, N.; Gubin, S.; Myachina, M.; Sapunov, V.; Skudin, V. Intensification of Dry Reforming of Methane on Membrane Catalyst: Confirmation and Development of the Hypothesis. *Membranes* **2022**, *12*, 136.
- [5] Khoshtinat Nikoo, M., Amin, N.A.S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. *Fuel Processing Technology*, **2011**, *92*, 678–691.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

SUPPRESSING DEAD-ZONE FORMATION BY OPTIMAL CONVECTION IN CATALYTIC FLOW-THROUGH MEMBRANE REACTOR

Skrzypacz P.¹, Golman B.², Andreev V.³, Kabduali B.¹, Amirali A.¹

¹*School of Sciences and Humanities, Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan, piotr.skrzypacz@nuedu.kz*

²*School of Engineering and Digital Sciences, Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan*

³*Department of Heat Power Setups, Faculty of Energy and Electrical Engineering, Chuvash State University, Cheboksary, Russia*

The growing interest in the use of catalyst pellets or catalytic membranes requires novel numerical schemes to study the formation of dead zones where the catalyst material remains inactive. [1,2] The two-point boundary value problem for the nonlinear convection-diffusion-reaction equation that describes the concentration distribution of a reactant during a single reaction in a catalytic membrane is solved numerically using an appropriate time-marching scheme. [3] The developed numerical algorithm is employed to suppress the formation of dead zones in a catalytic flow-through membrane reactor. The key idea of this work is to construct an appropriate bisection algorithm to compute the relevant membrane flow velocity to suppress the formation of undesired dead zones. Furthermore, the effects of the Thiele modulus and reaction exponent on the length of the dead zone and its suppressing are investigated.

References

- [1] P. Skrzypacz, V.V. Andreev, B. Golman:
Dead-core and non-dead-core solutions to diffusion-reaction problems for catalyst pellets with external mass transfer. Chemical Engineering Journal, 385 (2020) 123927
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123927>.
- [2] P. Skrzypacz, A. Kadyrbek, B. Golman, V. Andreev:
Dead-core solutions to fast diffusion-reaction equation for catalyst slabs with power-law reaction kinetics and external mass transfer resistance. Chemical Engineering Journal, 446 (2022) 136722
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136722>.
- [3] P. Skrzypacz, N. Chalkarova, B. Golman, V. Andreev, F. Schieweck:
Numerical simulations of dead-zone formation in the catalytic flow-through membrane reactor. Computers and Chemical Engineering, 107368, 2021
<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021>.

Acknowledgments

This research was supported in part by the research Grants 021220FD0351 and 021220FD4851 from Nazarbayev University and the ULAM NAWA Programme of Polish National Agency for Academic Exchange BPN/ULM/2022/1/00164/U/00001.

**ГАЗОГИДРАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕСНЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДЫ,
ОСНОВАННЫЙ НА КИПЕНИИ СЖИЖЕННОГО
ГИДРАТООБРАЗУЮЩЕГО ГАЗА В ОБЪЕМЕ ВОДЫ**

Мелешкин А.В., Марасанов Н.В.

Институт теплофизики им С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия
mav@itp.nsc.ru

За последние несколько десятилетий морская вода стала важным источником пресной воды, поскольку она является одним из самых богатых ресурсов на Земле. Обратный осмос является наиболее широко используемой технологией опреснения воды в мире, он требует больших затрат энергии (30% от общей стоимости опреснения воды). Следовательно, в мире существует необходимость в разработке инновационных энергоэффективных технологий для опреснения и очистки воды. Опреснение на основе газовых гидратов является многообещающей технологией для этих целей, так как в процессе гидратообразования участвует только чистая вода, что приводит к образованию твердого гидрата и концентрированного соляного рассола. Газовые гидраты – это супрамолекулярное соединение воды и газа, где молекулы воды формируют трехмерную полость, в объеме которой запирается молекула гидратообразующего газа и удерживается там силой Ван-дер-Ваальса., образовывать гидрат можно при положительных температурах воды.

Коллектив авторов данной работы разработал метод получения газовых гидратов, основанный на самоорганизующемся циклическом процессе кипения и конденсации гидратообразующего газа в объеме воды. Данный метод выгодно отличается от остальных высокой скоростью образования газогидрата, которая связана с набором критериев, которые приводят к интенсификации процесса образования газового гидрата: сжиженное состояние газа позволяет ввести в реакционную среду сразу значительный объем газа; при кипении сжиженный газ создает развитую обновляемая поверхность контакта газа и воды на всплывающих пузырьках; переохлаждение реакционной среды относительно термобарических условий образования гидрата позволяет уменьшить время индукции. Одновременное наложение этих факторов значительно сокращает время образования гидрата. Особенностью метода, применительно к опреснению и очистке воды, является возможность быстро

УД-II-6

образовывать гидрат без использования химических или кинетических промоутеров (часто используемых при синтезе гидрата).

В работе было проведено влияние гидродинамических и тепловых процессов, возникающих при одновременном охлаждении и нагреве экспериментальной установки. Для этого была проведена серия, состоящая из 12 экспериментальных исследований. Шесть было проведено на растворе с концентрацией NaCl 1 % и шесть с концентрацией 3,5 %. При этом стенки лабораторной установки охлаждались от криостата температурой 258, 263 и 268 К. Ко дну подводилось тепло с интенсивность 600 и 2200 Вт/м². В качестве гидратообразующего газа использовался фреон 134а. Из Рис. 1. видно, что содержание NaCl ингибирует процесс гидратообразования, но значительного влияния на процесс не оказывает. Тогда как сильный нагрев дна установки оказывает существенное влияние на процесс. В результате чего всплывающий пузырёк меньше находится в области гидратообразовнаия, что мы и видим по полученным результатам. При этом наилучший результат получался при большем охлаждении стенок лабораторной установки. Это связано с тем, что в присутствии в системе сжиженного газа, температуру стенки определяет давление в системе (так как в случае превышения давления насыщения, избыточный газ конденсируется на стенках). А уменьшение давления увеличивает переохлаждение системы относительно линии равновесия газогидрата, что существенно ускоряет рост гидрата.

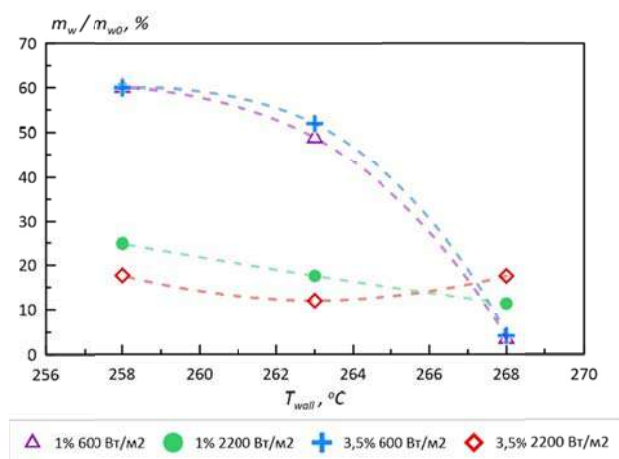


Рис. 1. Влияние перешедшей воды различной концентрации от разницы охлаждения стенок и нагрева дна лабораторной установки

Благодарность

Работа поддержана РФФ (грант № 22-79-10330).

ЦИФРОВОЙ РЕАКТОР ЛАЗЕРНОГО СИНТЕЗА ВОДОРОДА И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Снытников В.Н., Лашина Е.А., Маркелова Т.В., Пескова Е.Е.,
Стояновская О.П.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия,
snyt@catalysis.ru*

В химической индустрии существует потребность в квалифицированной малотоннажной переработке природного газа в этилен, ацетилен, водород. Для решения этой задачи необходимы химические реактора на новых принципах. Один из возможных подходов – создание реактора, в котором лазерное излучение воздействует на реакционную двухфазную среду газ – твердые каталитические частицы, витающие в объеме. Они нагреваются излучением, становясь объемным источником радикалов. Сверхравновесная концентрация радикалов в газе обеспечивает синтез непредельных углеводородов и водорода из метана при относительно невысоких температурах реакционного газа. Использование оксидных частиц с размерами в первом десятке нанометров, с каталитически активными центрами в виде одиночных атомов переходных металлов и с возможностью быстрого сброса ими температуры вне лазерного излучения обеспечивает торможение вторичных реакций и закалку получаемых продуктов. Сложность всех этих процессов требует создания цифровой модели лабораторного реактора с перспективой масштабного перехода к реакторам большей производительности. Для цифровой модели лазерного реактора нами разработаны собственные CFD коды. В этих кодах в комплексе рассматриваются дозвуковая многокомпонентная газодинамика с изменением объема из-за химических реакций, динамика многокомпонентной пыли, гетерогенно-гомогенная кинетика радикальных цепных реакций для углеводородов, перенос и поглощение излучения [1]. Отдельные вопросы, включая тепло-массоперенос в сложной 3D геометрии, решаются с использованием широко распространенного пакета программ ANSYS FLUENT из универсальных газодинамических CFD кодов.

Нами создана цифровая модель лазерного реактора с расчетом дозвуковых течений двухфазной среды газа и твердых ультрадисперсных частиц. Каталитически активные наночастицы нагреваются лазерным излучением.

УД-II-7

Между реакционным многокомпонентным газом и наночастицами происходит интенсивный теплообмен и изменение компонентного состава в химических процессах. Цифровая модель лазерного реактора с течением газа и твердых наночастиц создана в двух приближениях – в одномерной постановке вдоль потока и лазерного излучения. Другое приближение – в двумерной осесимметричной геометрии со стенками, через которые осуществляется нагрев среды помимо лазерного излучения. Ввиду больших вычислительных затрат, большая часть которых идет на расчеты жестких уравнений радикальных цепных реакций с диффузией радикалов по объему, первые оценочные расчеты ведутся в одномерной постановке. Далее полученные перспективные варианты детализируются в двумерной геометрии.

Цифровой реактор лазерного синтеза непредельных углеводородов из природного газа (метан с небольшой примесью этана) изучен для различных параметров. Прежде всего, нами варьировалась энергия активации метана на каталитических активных центрах, в частности, задавалось оценочное значение для Fe@SiO_2 в диапазоне от 125 до 150 кДж/моль для выяснения параметрической чувствительности реактора к выбору катализатора. Выяснилось, что на реакционной длине до 40 см при числе частиц 10^{18} м^{-3} изменение этого параметра ведет изменению выходов продуктов в десятки раз при прочих одинаковых значениях интенсивности излучения, температуры смеси и стенок реактора и пр. Поиск активного катализатора и экспериментальное измерение для него энергии активации метана стало одной из ключевых задач проектирования лабораторного реактора. В целом, изучение цифрового реактора показало возможность получить высокие, более 60 % конверсии сырья в водород и другие целевые продукты в ламинарных потоках без дополнительной закалки продуктов при использовании технологических лазеров умеренной мощности.

Список литературы

- [1] Снытников В.Н., Пескова Е.Е., Стояновская О.П. Модель двухтемпературной среды газ – твердые наночастицы с лазерным пиролизом метана // Матем. Моделирование. – 2023. – Т. 35, № 4. – С. 24-50.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант No 21-19-00429).

ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ ЛАЗЕРНОГО РЕАКТОРА ПИРОЛИЗА ЛЕГКИХ АЛКАНОВ С ГЕТЕРОГЕННО – ГОМОГЕННОЙ КИНЕТИКОЙ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Пескова Е.Е., Снытников В.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
e.e.peskova@mail.ru

При разработке новых реакторов малотоннажного синтеза непредельных углеводородов из легких алканов широко востребовано численное моделирование. Для этого обычно используются широко распространенные пакеты программ CFD. Однако расчеты воздействия лазерного излучения на реакционную двухфазную среду газ - твердые каталитические частицы лежат, как правило, вне области применения универсальных CFD кодов как по газодинамике, так и по химической кинетике радикальных цепных реакций для углеводородов. Это приводит к необходимости разработки собственных CFD кодов для создания численных моделей реакторов нового типа.

Нами создана численная модель химического реактора с расчетом дозвуковых течений двухфазной среды газа и твердых ультрадисперсных частиц. Каталитически активные наночастицы нагреваются лазерным излучением. Между реакционным многокомпонентным газом и наночастицами происходит интенсивный теплообмен. Разработка подобных численных моделей сопряжена с преодолением ряда проблем. Во-первых, дозвуковые течения происходят с малыми числами Маха с изменениями в разы скорости потока, но небольшими изменениями давления на длине реактора. Во-вторых, эти изменения определяются процессами, каждый из которых в отдельности весьма значителен. Это химические реакции с изменением объема, теплопроводность, лазерное излучение, теплообмен с твердыми наночастицами и другие эффекты. В-третьих, в изучаемых течениях двухфазной среды возможны резкие локальные изменения температуры и, соответственно, изменение числа компонент смеси с преобладанием диффузионных процессов над конвективным переносом. Для учета указанных разномасштабных и нелинейных процессов потребовалось разработать численную схему высокого порядка аппроксимации.

УД-II-8

Математическая модель лазерного реактора с течением газа и твердых наночастиц создана в осесимметричной постановке. Она включает в себя уравнения переноса компонент газовой смеси с диффузией и химическими реакциями в газе и на поверхности частиц; уравнения переноса твердых частиц; уравнение сохранения импульса газа и частиц; уравнение сохранения энтальпии газа и частиц с учетом диссипативных членов, лазерного излучения и обменом энергией между газом и частицами; уравнение для температуры частиц; уравнение для интенсивности излучения; условие на дивергенцию вектора скорости [1]. Для решения полученной системы уравнений мы используем схему расщепления по физическим процессам, поскольку химические реакции, конвективный перенос и диссипативные процессы протекают с существенно разными характерными скоростями. Для расчета небольших изменений давления на длине реактора нами использована схема предиктор-корректор: на шаге предиктора производится расчет уравнений без учета давления, затем давление корректируется с найденными значениями газодинамических параметров [2]. Созданная численная осесимметричная модель верифицирована на относительно простых аналитических решениях течения однофазной среды и путем сравнения с экспериментальными данными по пиролизу этана с кинетикой радикальных цепных реакций.

Используя эту численную модель, нами проведены расчеты лазерного реактора синтеза непредельных углеводородов из легких алканов (метана, этана) для различных параметров: интенсивности излучения, температуры смеси и стенок реактора и пр. Эти расчеты показали возможность получить высокие конверсии сырья в водород и другие целевые продукты в ламинарных потоках без дополнительной закалки продуктов при использовании CO_2 лазеров умеренной мощности около 100 Вт.

Список литературы

- [1] Снытников В.Н., Пескова Е.Е., Стояновская О.П. Модель двухтемпературной среды газ – твердые наночастицы с лазерным пиролизом метана // Матем. Моделирование. – 2023. – Т. 35, № 4. – С. 24-50.
- [2] Day M.S., Bell J.B. Numerical simulation of laminar reacting flows with complex chemistry // Combustion Theory and Modelling. – 2000. – Vol. 4, No. 4. – P. 535-556.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант No 21-19-00429).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ СЛОЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА

Язовцева О.С.¹, Губайдуллин И.М.², Загоруйко А.Н.³, Пескова Е.Е.¹

¹Национальный исследовательский Мордовский государственный университет, Саранск, Республика Мордовия, Российская Федерация

²Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
kurinaos@gmail.com

Актуальным вопросом ресурсосбережения является возможность повторного использования сырья, в частности, регенерированного катализатора. Современные тенденции развития химической промышленности неуклонно ведут к созданию цифровых аналогов большинства технологических процессов. Это обусловлено безопасностью и доступностью компьютерного моделирования [1].

Моделирование химико-технологических процессов проводится в несколько этапов -- кинетическая модель, модель зерна катализатора, модель слоя катализатора. Известной проблемой численного моделирования конвективно-диффузионных потоков с химическими реакциями является вычислительная сложность алгоритмов. Неявные методы, демонстрирующие хорошую устойчивость при решении сложных задач, зачастую проигрывают в быстродействии в силу существенной нелинейности задач, обусловленной сложным течением реакций. В настоящее время преимущество отдается явным схемам в силу их легкой адаптации для распределенных и параллельных вычислений [2].

Исследование посвящено моделированию окислительной регенерации слоя цилиндрического катализатора. Модель является двухфазной, что обеспечивает учет диффузионных процессов газовой и твердой фаз, и включает в себя уравнения в частных производных различных типов [3]. В качестве кинетической модели принята модель из работы [4].

Уравнение массопереноса и теплопереноса для реакционной смеси в слое зерна вне катализатора служит для учета расхода реакционной смеси, проходящей сквозь реактор, и ее теплообмена со слоем катализатора.

УД-И-9

Уравнения материального баланса для зерна катализатора являются параболическими. Они включают в себя учёт диффузионного переноса и химических превращений для веществ газовой фазы реакции и изменение массовой доли для кокса (твёрдой фазы). Тепловой баланс зерна катализатора описан неоднородным уравнением теплопроводности с двумя источниковыми членами, соответствующими теплообмену со слоем газа и нагреву зерна вследствие экзотермических реакций. Зерно принято равномерным и изотермичным, что является стандартным допущением для сферической формы [3, 5] и показано авторами для цилиндрической формы [6]. Для системы построена явно-неявная разностная схема, программная реализация которой выполнена на языке C++ [7]. Результатом работы программного обеспечения являются картины распределения веществ по зерну катализатора, концентрации веществ и температурных профилей по длине реактора.

Список литературы

- [1] Буянов Р. А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 207 с.
- [2] Yazovtseva O., Grishaeva O., Gubaydullin I., Peskova E. Construction of a Parallel Algorithm for the Numerical Modeling of Coke Sediments Burning from the Spherical Catalyst Grain // Communications in Computer and Information Science. 2022. V. 1618. DOI: 10.1007/978-3-031-11623-0\17.
- [3] Малиновская О.А., Бесков В.С., Слинько М.Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, СО РАН, 1975. 268 с.
- [4] Reshetnikov S.I., Petrov R., Zazhigalov S., Zagoruiko A.N. Mathematical modeling of regeneration of coked Cr-Mg catalyst in fixed bed reactors. Chem. Eng. J. 2020.
- [5] Gubaydullin I.M., Peskova E.E., Yazovtseva O.S. et al. Numerical Simulation of Oxidative Regeneration of a Spherical Catalyst Grain. Math Models Comput Simul 15, 485–495 (2023). DOI: 10.1134/S2070048223030079.
- [6] Yazovtseva O. S., Gubaydullin I. M., Peskova E. E., Sukharev L.A., Zagoruiko A.N. Computer Simulation of Coke Sediments Burning from the Whole Cylindrical Catalyst Grain // Mathematics.2023. V.11 (669). DOI: 10.3390/math11030669.
- [7] Самарский А. А. Введение в теорию разностных схем. М.: Наука, 1971. 552 с.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема No FMRS-2022-0078).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕКЦИОНИРОВАННОЙ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ВНУТРЕННИМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ИНИЦИАТОРА НАГРЕВА

Зажигалов С.В.^{1,2}, Елышев А.В.², Загоруйко А.Н.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия*

zazhigal@catalysis.ru

Очистка промышленных отходящих газов от примесей паров летучих органических соединений (ЛОС) требует различных подходов в зависимости от диапазона их концентраций. Для газов с невысокими концентрациями примесей целесообразно применение процессов термического и каталитического окисления ЛОС кислородом до углекислого газа и паров воды. Переработка концентраций ЛОС ниже 0.1 г/м^3 в этом случае требует больших энергозатрат. Одним из эффективных решений является применение адсорбционно-каталитических процессов (АКП), основанных на периодически сменяющихся друг друга стадиях адсорбции ЛОС на поверхности катализатора при естественной температуре и регенерации катализатора за счет окисления сорбированных примесей за счет нагрева слоя [1]. Кроме достоинств процесса, также известны и определенные недостатки, а именно паразитный нагрев подводящих газопроводов при нагреве подающегося газового потока и выброс в отходящий газопровод горячего (до $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$) высококонцентрированного потока во время регенерации. Было показано, что применение нагревательного элемента, расположенного непосредственно во входной части слоя, позволяет снизить удельные энергозатраты на 2-3 порядка [2]. Одновременно с этим разделение системы на несколько несообщающихся секций позволяет снизить как температуру, так и пиковую концентрацию примесей в выходящих газах. Секционирование системы подразумевает последовательное проведение регенерации в каждой из секций и может быть реализовано, как в отдельных реакторных корпусах, так и в одном реакторе путём разделения секций изолирующей стенкой. Очевидно, во втором случае эффективность и показатели процесса будут зависеть от теплофизических свойств перегородки.

В данной работе представлена математическая модель секционированного АКП в коммерческом ПО Comsol Multiphysics с использованием трехмерной геометрии и дополнительной размерности по радиусу зерна адсорбента-

УД-II-10

катализатора. В качестве модельного ЛОС был выбран толуол и использована ранее описанная схема его превращений [3]. Проведен расчет в одном реакторном корпусе, разделенном на 1, 2 или 5 секций, каждая из которых имеет собственный независимый нагревательный элемент. Важно заметить, что в регенерируемой секции более высокое гидравлическое сопротивление за счет более высокой температуры и, соответственно, ниже скорость газового потока. Этим объясняется то, что с ростом числа секций концентрация толуола и температура общего выходящего потока снижается более, чем пропорционально количеству секций (рис. 1), и растет среднеинтегральная степень очистки АКП. В работе также представлены расчеты для изоляционных перегородок из различного материала и оценено их влияние на показатели процесса.

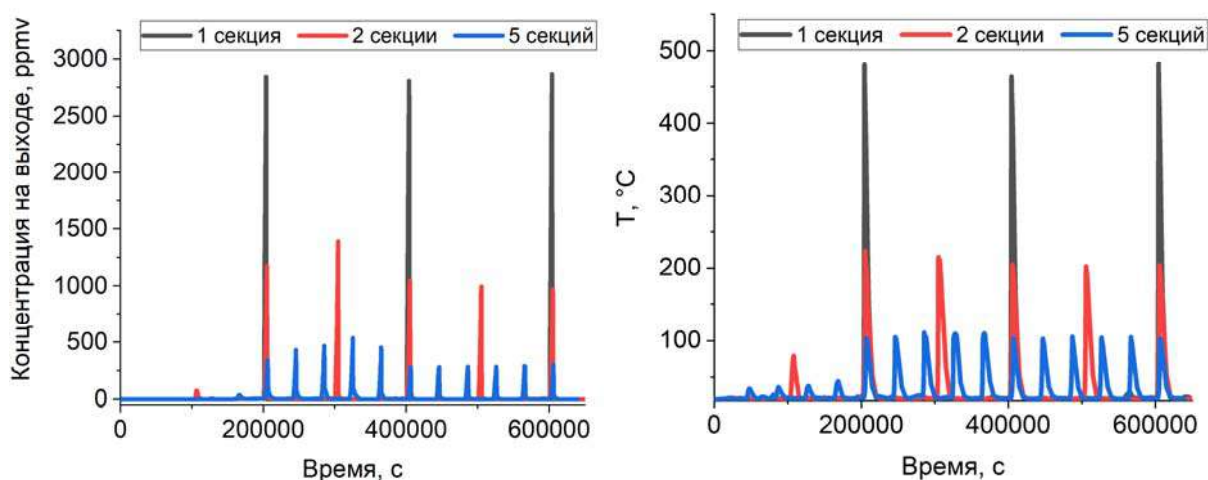


Рис. 1. Концентрация толуола и температура выходного потока для различного количества секций в зависимости от длительности АКП

Список литературы

- [1] Zagoruiko A.N., Kostenko O.V., Noskov A.S. Development of the Adsorption-Catalytic Reverse-Process for Incineration of Volatile Organic Compounds in Diluted Waste Gases. *Chem. Eng. Sci.* 51 (11), 2989 (1996).
- [2] Зажигалов С.В., Микенин П.Е., Лопатин С.А., Баранов Д.В., Писарев Д.А., Чумакова Н.А., Загоруйко А.Н. Усовершенствованный адсорбционно-каталитический процесс для очистки отходящих газов от примесей летучих органических соединений. *Катализ в промышленности.* 2016. №3. С.38-48.
- [3] Vernikovskaya N.V., Zagoruiko A.N., Chumakova N.A., Noskov A.S. Mathematical modeling of unsteady-state operation taking into account adsorption and chemisorption processes on the catalyst pellet. *Chem. Eng. Sci.* 1999. V. 54(20). pp.4639-4643.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № AAAA-A21-121011390010-7) и Тюменского государственного университета (№ FEWZ-2023-0006).

ДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Губайдуллин И.М.

*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация,
irekmars@mail.ru*

В работе [1] разработан комплекс прикладных программ для расчета процесса окислительной регенерации в аппаратах с неподвижным слоем катализатора на основе двухфазной диффузионной математической модели. Численными экспериментами показано, что для процесса регенерации характерно формирование и перемещение по длине слоя в течение длительного времени стационарного (движущегося без изменения температурных градиентов) фронта горения коксовых отложений. Проведенные исследования позволили наметить два перспективных нестационарных подходов для выбора режима окислительной регенерации катализаторов.

Первый путь связан с вариацией входных условий. Если начать регенерацию катализатора при низких объемных скоростях подачи газового потока ($\tau_k > 40c$), то стационарный фронт горения сформируется около входа в регенератор, что приведет к практически полному выжигу кокса в лобовом участке слоя. Если после этого резко увеличить скорость подачи ($\tau_k < 10c$), то волна горения с ускорением пройдет по слою катализатора.

Второй путь связан с изменением направления фильтрации газового потока через слой катализатора. Можно начать регенерацию при высоких скоростях подачи, что приведет к полной регенерации хвостовой части катализатора. Наконец, после полного удаления кокса на выходе переключить направление подачи газового потока через слой катализатора на противоположное. Это приведет к достаточно быстрому выжигу всего оставшегося кокса.

На основе анализа режимов регенерации при стационарном управлении выжига коксовых отложений четырехслойного аппарата с закоксованным катализатором гидрокрекинга предложено нестационарное управление процессом регенерации в аппарате с одним слоем. Переход от стационарного управления процессом к динамическому позволило сократить время выжига в 1,5 раза.

УД-II-11

Перспективным является возможность динамического управления выжигом кокса регенератора с несколькими слоями катализатора. Появляется возможность выжига кокса в нескольких слоях одновременно или изменения последовательности регенерируемых слоев.

Первый вариант динамического управления связан с первоначальной подачей кислорода на все слои катализатора одновременно.

Второй вариант динамического управления связан с изменением последовательности регенерируемых слоев катализатора. Если бы удалось достаточно полно регенерировать все слои катализатора, начиная со второго, то выжиг кокса в первом слое можно было бы провести ускоренно.

Приведенные в работы динамические режимы регенерации не являются оптимальными с математической точки зрения. В принципе, минимизируя суммарное время выжига и учитывая ограничения на максимальную температуру, можно решить и оптимизационную задачу. Однако, определенный чисто математическим путем оптимальный режим вряд ли будет технологичным. По-видимому, такой режим потребует значительного количества переключений подачи воздуха, что создаст серьезные неудобства в работе для обслуживающего персонала. Предлагаемые же режимы лишены этого недостатка, хотя и предусматривают примерно 10% избыток продолжительности процесса в сравнении с оптимальными.

При детальной разработке предлагаемых подходов возникает, разумеется, необходимость решения дополнительных задач. Так, потребуются достаточно сложный расчет суммарного теплового баланса всей системы, поскольку возникает необходимость учета нестационарной работы теплообменной аппаратуры. Однако существенное сокращение длительности процесса позволяет надеяться, что динамические режимы, техническая реализация которых достаточно проста - это будущее окислительной регенерации закоксованных катализаторов.

Список литературы

- [1] Балаев А.В., Дробышев В.И., Губайдуллин И.М., Масагутов Р.М. Исследование волновых процессов в регенераторах с неподвижным слоем катализатора // В кн.: Распространение тепловых волн в гетерогенных средах.- Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1988.- С. 233-246.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0078).

ПРИМЕНЕНИЕ СЕТЧАТЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ

Тушканов И.М., Гунич С.В.

Общество с ограниченной ответственностью «Экострим», Москва, Россия
ec0stream@mail.ru

Летучие органические соединения (ЛОС) представляют собой легколетучие высокотоксичные вещества, загрязняющие атмосферу и пагубно влияющие на здоровье человека. В настоящее время ЛОС входят в перечень основных загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды [4]. Наиболее перспективными методами борьбы с ЛОС являются термическое и термокаталитическое окисление до углекислого газа CO_2 и воды. Основное преимущество процесса термокаталитического окисления ЛОС - более низкая температура каталитического окисления в сравнении с температурами процессов в термических и регенеративных установках окисления, и, следовательно, более низкие энергетические затраты.

Наиболее активными в глубоком окислении ЛОС являются катализаторы на основе благородных металлов, в первую очередь палладия и платины [2]. Глубокое и полное окисление ЛОС в присутствии кислорода (воздуха) происходит по принципу гетерогенного катализа на развитой поверхности каталитического носителя [3]. Нами разработаны оригинальные сетчатые каталитические структуры нанесенного типа, в которых в качестве каталитических носителей используются кремнеземные ткани и сетки типа КТ-11, КС-11 (однослойные) либо многослойные кремнеземные ткани типа МКТО [1]. Для процессов термокаталитического окисления ЛОС, окиси углерода и прочих загрязняющих веществ – продуктов неполного сгорания топлива, нами предложена сетчатая каталитическая система, представляющая собой модульную сборную конструкцию из каркаса и каталитического материала – носителя, представляющего собой кремнеземную многослойную ткань, на которую специальным способом нанесен активный компонент. Кремнеземные носители представляют собой изделия, имеющие структуру ткани полотняного или сетчатого плетения, в которых силикатные, аморфные по фазовому

УД-II-12

состоянию волокна (содержание SiO_2 55-98 % масс.) диаметром от 6 до 20 мкм спрядены в нити диаметром от 0,5 до 1,0 мм, активированные каталитическими компонентами из металлов (Pt, Pd, Cr, Ni, Fe, Co, Cu, Mn и др.), композиция и содержание которых определяются требованиями каждого конкретного каталитического процесса.

Сравнительные исследования активности, анализ степени очистки ЛОС сетчатых каталитических систем с нанесенными активными компонентами – платина, палладий, рутений с содержанием 0,1-0,3 % масс. проводились на стендовой газоочистной установке. Для исследования массообмена в сетчатых катализаторах на кремнеземных носителях была выбрана тестовая реакция глубокого окисления толуола кислородом в среде воздуха [3]. Во всех экспериментах наблюдалось хорошее соответствие между конверсиями толуола при одинаковых температурах в сериях с подъемом и снижением температуры, что говорит о хорошем качестве достижения стационарной конверсии и об отсутствии быстрой дезактивации всех испытанных образцов в условиях эксперимента. Для всех катализаторов с ростом температуры наблюдается быстрый рост активности в области конверсий толуола от нуля до 60-80 %, после чего рост активности с дальнейшим ростом температуры замедляется, что связано с увеличением влияния диффузионных торможений. Наиболее высокую активность показывают образцы сетчатого катализатора на основе платины, для которых температура достижения 30%-ной конверсии толуола находится в диапазоне 140-160 °С. Менее активны образцы на основе палладия, для которых эта температура составляет 200-220 °С, самую низкую активность показывают катализаторы на основе рутения с соответствующей температурой около 275 °С.

Список литературы

- [1] Борщ В.Н., Формирование каталитически активных слоёв на поверхности полиметаллических сплавов / В.Н. Борщ, С.Я. Жук, Н.В. Сачкова, М.И. Алымов // Доклады АН. - 2017, т. 474. - № 4. - с. 439–443.
- [2] Допшак В.Н. Каталитические процессы для нейтрализации газовых выбросов // Вестник Кузбасского государственного технического университета – 2009. - №2 (72). – с. 194-196.
- [3] Загоруйко А.Н. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов / А.Н.Загоруйко, С.А.Лопатин. – Новосибирск: Издательство НГТУ, 2018. - 204 с.
- [4] Усольцев В.В. Каталитическое окисление ЛОС и СО в газовых выбросах // Экология производства – 2021. № 9 – с. 40 – 45.

СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОБЪЕКТОВ ЭНЕРГЕТИКИ

Голяшова К.Е., Глазов Н.А., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

g.k.e.95@mail.ru

Основными загрязняющими веществами, которые производятся объектами энергетики, являются оксиды азота, диоксид серы и частицы летучей золы. Все эти вещества оказывают негативное воздействие на окружающую среду, здоровье населения, а также корродирующее действие на газоходы и оборудование предприятий. Для очистки газовых выбросов от частиц летучей золы и оксидов серы и азота могут применяться стекловолокнистые катализаторы. Геометрические особенности и низкое гидравлическое сопротивление структурированных стекловолокнистых картриджей позволяют использовать их непосредственно в газоходах, а высокая проницаемость блоков обеспечивает работоспособность в запыленных потоках [1]. Ранее была рассмотрена технология кондиционирования дымовых газов с использованием стекловолокнистых катализаторов триоксидом серы, полученным путём окисления SO_2 непосредственно в газовом потоке, для повышения эффективности улавливания золы в электростатических фильтрах. Это позволяет одновременно снизить выбросы диоксида серы и золы [2]. Цель данной работы – исследовать активность стекловолокнистых катализаторов в реакции восстановления оксида азота в условиях кислородной и бескислородной смеси и на основе полученных данных построить кинетическую модель.

В работе в роли восстановителей рассматриваются монооксид углерода и углеводороды (на примере пропана), которые присутствуют в выхлопных газах. Преимущество такой технологии заключается в одновременной очистке как от оксидов азота, так и от монооксида углерода и углеводородов, а также в независимости от дополнительных реагентов, например аммиака или его соединений.

Исследования активности в реакции восстановления NO_x проводилось на стекловолокнистом катализаторе на основе платины, структурированном в картридж. Образец был приготовлен методом поверхностного термосинтеза,

УД-II-13

когда активный компонент наносился пропиткой, содержание платины 0,085 масс. %. В состав газовой смеси входили CO, NO, C₃H₈ и газ-разбавитель (в условиях бескислородной смеси разбавитель – азот, а в кислородсодержащей (содержание O₂ 20 %) – воздух). В процессе эксперимента проводился нагрев газовой смеси от 20 °С до 500 °С, расход газовой смеси составлял 2 л/мин на блок катализатора.

На рисунке 1 представлена зависимость конверсии от температуры в присутствии и отсутствии кислорода.

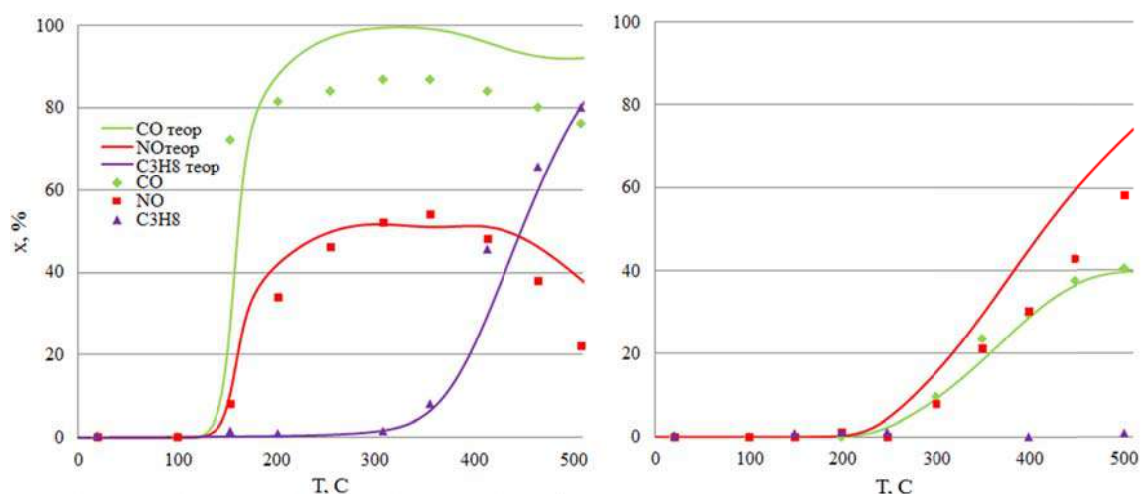


Рисунок 1. Зависимость степени превращения или концентрации CO, NO и C₃H₈ от температуры в кислородсодержащей (слева) и бескислородной смеси (справа): точки – экспериментальные данные, линии – расчётные

На основе полученных данных построена кинетическая модель, которая обеспечивает согласование экспериментальных и расчётных данных. Результаты будут использованы для моделирования процесса восстановления NO_x в реальных условиях, что позволит разработать технологию очистки газовых выбросов объектов энергетики от оксидов азота, оксидов серы и летучей золы.

Список литературы

- [1] А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.
- [2] Golyashova K., Mikenin P., Elyshev A., Bobylev A., Matigorov A., Paukshtis E., Lopatin S., Zagoruiiko A. Structured Catalytic Cartridges for SO₂ Oxidation in Flue Gases of Coal-Fired Powerplants. Chemical Engineering Journal, 2019, V.378, 122194.

Благодарность

Работа выполнена за счет гранта РФФИ проект №23-19-00214.

ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО КАРТРИДЖА

Баранов Д.В., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
dmitriy.bdv@gmail.com

Каталитическая нейтрализация паров органических растворителей для снижения загрязняющего воздействия на экологию – немаловажная задача в современном мире [1]. Одним из направлений для её решения является исследование реакций окисления на стекловолокнистых катализаторах (СВК).

Целью данного исследования является изучение влияния различного расположения слоев стекловолокнистого катализатора в структурированном картридже относительно потока реакционной смеси, а также геометрии структурирующих элементов и тканей различного плетения на наблюдаемую активность СВК. Исследования проводились на лабораторном реакторе проточного типа. В качестве модельной была выбрана реакция глубокого окисления толуола на платиновом СВК ИК-12-С111. Ткань для катализатора использовалась 2-х типов плетения: «сатин» и «ажур». Слои стеклоткани в картриджах располагались продольно и поперечно потоку реакционной смеси. В качестве структурирующих элементов использовалась объемная нержавеющая сетка или слои плоской и гофрированной сетки между слоями СВК. Картридж с поперечной ориентацией слоев СВК относительно потока изготавливался с использованием структурирующих элементов и без таковых. Примеры картриджей и типы стеклотканей представлены на рис. 1.

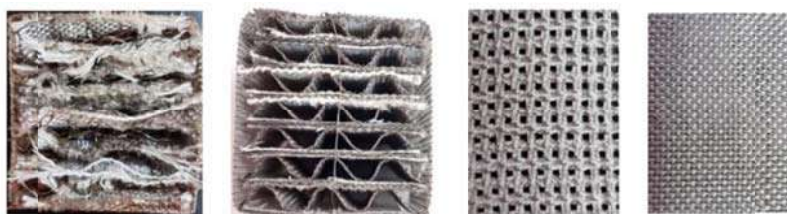


Рис. 1. Слева направо: поперечный картридж с объемной сеткой (3D), продольная упаковка с гофрированным структурирующим элементом, стеклоткани плетения «ажур» и «сатин»

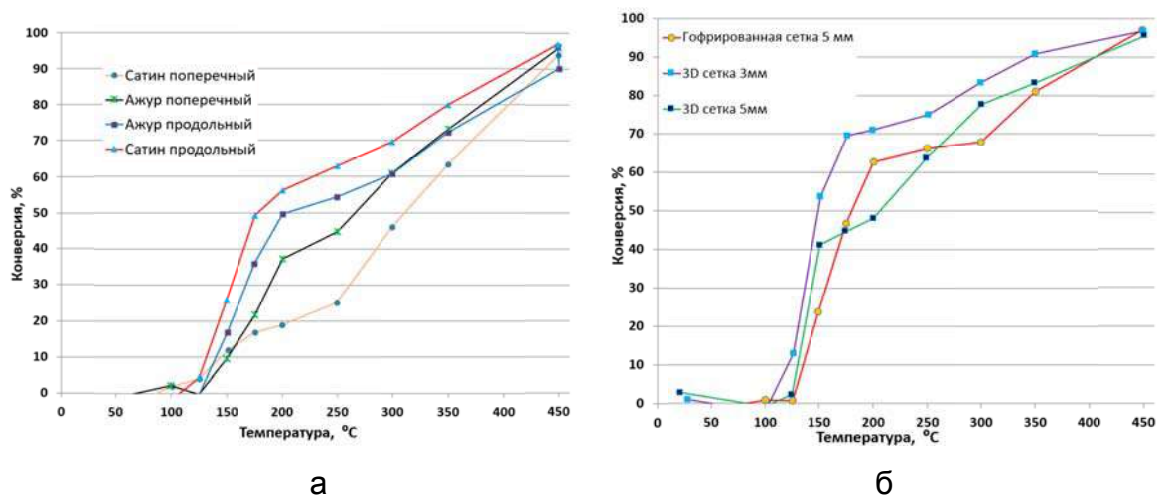


Рис. 2. Зависимость конверсии толуола от температуры при различных упаковках и типах плетения стеклоткани

На рисунке 2 представлены графики зависимостей конверсии толуола от температуры. На графике 2а видно, что при продольной упаковке катализатора ткань с типом плетения «ажур» уступает по активности ткани «сатин». Наблюдаемая активность СВК в послойной упаковке с поперечным течением газов значительно снижается по сравнению с продольным течением, поскольку слои катализатора взаимно перекрывают друг друга, что затрудняет доступ реакционной смеси к активному компоненту. В таком поперечном варианте упаковки более высокая активность наблюдается на ткани ажурной структуры, которая более проницаема для поперечного потока.

На графике 2б сравниваются варианты поперечной послойной укладки с различной структурой канала. Видно, что добавление структурирующих элементов между слоями СВК положительно сказывается на наблюдаемой активности. Наблюдаемая активность ожидаемо растет с уменьшением высоты элемента, при этом разница при использовании разных типов структурирующих элементов с одинаковой высотой минимальна.

Список литературы

- [1] A.N. Zagoruiko, S.A. Lopatin. Structured Glass-Fiber Catalysts. Francis & Taylor group, CRC Press, 2019, 158 p., <https://doi.org/10.1201/9780429317569>

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОБРАБОТКА НИТРИДНОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Потапов А.М.^{1,2}, Мазанников М.В.¹, Самсонов А.А.³, Лещенко А.Ю.³,
Смирнов В.П.³, Зайков Ю.П.¹, Мочалов Ю.С.⁴

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, A.Potapov_50@mail.ru

²Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

³АО НПФ «Сосны», Димитровград, Ульяновская область, Россия

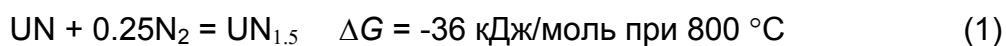
⁴АО «ПРОРЫВ», Москва, Россия

Нитридное ядерное топливо (UN + PuN) по совокупности свойств обладает рядом преимуществ над широко используемым сейчас оксидным топливом. Сравнительный анализ достоинств и недостатков разных видов ядерного топлива приведён, например, в [1-3]. Нитридное топливо является перспективным и поэтому уже сейчас в России и в ряде других стран разрабатывают не только способы его получения, но и способы его переработки [4-5].

На первой стадии переработки необходимо освободить топливо от оболочки и перевести его в оксидную форму для изготовления таблеток UO₂, которые пойдут на следующую операцию металлизации. Ещё одной целью этих операций является максимальное удаление летучих компонентов из топлива.

Целью настоящей работы является теоретическое обоснование и экспериментальная проверка способа отделения оболочек методом азотирования – деазотирования с последующим окислением топлива до UO₂.

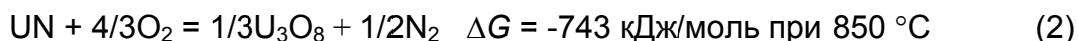
Предлагается первой стадией процесса сделать процесс азотирования. ТВЭЛы (тепловыделяющие элементы) рубят на фрагменты длиной 1-2 см и далее выдерживают в атмосфере азота при температуре 800-850 °С. При этом протекает реакция (1):



Мольный объём UN_{1.5} примерно на 30 % больше мольного объёма UN. Топливо давит на оболочку, что может привести к увеличению её диаметра. Далее, заменяем азот на аргон и повышаем температуру до 1200 °С. Высшие нитриды урана (UN_{1.5}, UN₂) выше 800 °С в инертной атмосфере начинают разлагаться на UN и N₂. Топливо сжимается, а диаметр оболочки не уменьшается. Создаются благоприятные условия для отделения топлива для оболочки.

УД-II-15

Топливо уже без оболочки обрабатываем смесью ($\text{Ar} + 10\%\text{O}_2$). Протекает реакция (2):



Для снижения скорости реакции и мощности энерговыделения в реакционной зоне установки используют разбавленные по кислороду газовые смеси.

Последний шаг — это восстановление U_3O_8 до UO_2 . Можно использовать нагрев до $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ в токе аргона или использовать газовую смесь ($\text{Ar} + 4\text{-}8\%\text{H}_2$), тогда достаточно $500\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Все операции можно выполнить, последовательно меняя температуру и газовые смеси, в трубчатой печи, схема которой показана на рисунке 1.

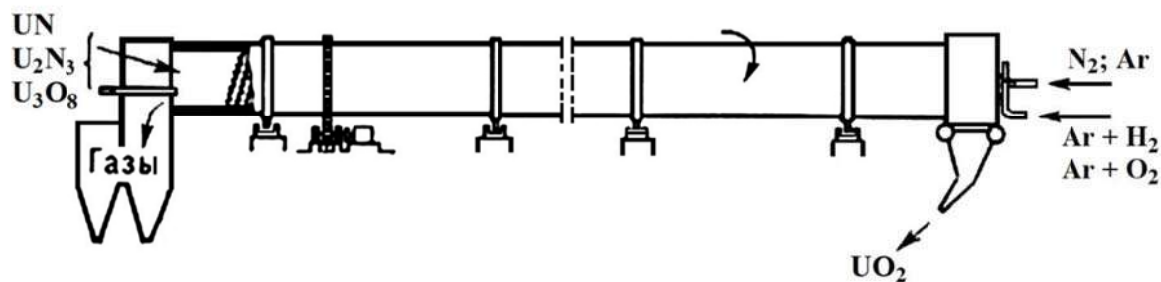


Рисунок 1. Схема печи для выполнения операций азотирования – деазотирования, окисления ($\text{UN} \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$) и восстановления ($\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$)

В докладе будет изложено термодинамическое обоснование процесса, а также результаты экспериментов, включая кинетические измерения, выполненные с использованием модельного ядерного топлива.

Список литературы

- [1] Шимкевич А., Прошкин А., Седов А. Путём инноваций. Перспективное плотное топливо для энергетических реакторов. РЭА (Журнал Росэнергоатом) (2021) № 10, с.36-41.
- [2] Адамов Е.О., Забудько Л.М., Матвеев В.И., Рачков В.И., Троянов В.М., Хомяков Ю.С., Леонов В.Н. Сравнительный анализ преимуществ и недостатков использования металлического и нитридного смешанного уран-плутониевого топлива в быстрых реакторах. Изв. Академии наук. Энергетика (2015) № 2, с.3-15.
- [3] Жиганов А.Н., Гузеев В.В., Андреев Г.Г. Технология диоксида урана для керамического ядерного топлива. Томск: STT, 2002. - 328 с.
- [4] Потапов А.М., Каримов К.Р., Мазанников М.В., Шишкин В.Ю., Зайков Ю.П. Вскрытие нитридного отработавшего ядерного топлива // Техноген - 2019. Екатеринбург, 18-21 июня 2019 г. / РАН, УрО, Институт металлургии [и др.]. - Екатеринбург, 2019. - С. 593-598.
- [5] Hayashi H., Satoh T., Shibata H., Iwai T., Nishihara K., Arai Y. Development of the pyrochemical process of spent nitride fuels for ADS; Its elemental technologies and process flow diagram. Proceedings of GLOBAL 2011. Makuhari, Japan, Dec. 11-16, 2011. Paper No. 392090.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЕКТНОГО ОБЛИКА РЕАКТОРА МОДУЛЬНОЙ МАЛОГАБАРИТНОЙ УТИЛИЗАЦИОННОЙ УСТАНОВКИ ПРИ НАЛИЧИИ ПРОТОТИПА

Трушляков В.И.¹, Федюхин А.В.^{1,2}, Давыдович Д.Ю.¹

¹Омский государственный технический университет, Омск, Россия

²Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия
vatrushlyakov@yandex.ru

Серийно производимые пиролизные утилизационные установки (ПУ), как в РФ, так и за рубежом, как правило, обладают относительно простой конструкцией, реализуемые пиролиз отходов в стационарном слое при отсутствии катализаторов. Подобные ПУ зачастую ориентированы на работу со смешанными отходами или нефтяным шламом. При их разработке не учитывался фактор их доставки в отдалённые районы Арктики, где одним их критических ограничений на доставляемые грузы являются ограничения на массогабаритные характеристики грузов. Это ограничение приводит к тому, что ПУ должна иметь модульный состав, при этом каждый её модуль должен характеризоваться возможностью многократной перегрузки в процессе доставки в конечную точку эксплуатации с использованием традиционных унифицированных погрузочно-разгрузочных средств [1].

1. Постановка задачи

При выборе проектно-конструкторских характеристик модульной пиролизной установки (МПУ), при наличии ограничений на её массогабаритные параметры, предлагается рассмотреть подход, основанные на использовании реально существующего и действующего прототипа ПУ, например, ПУ «Фортан» ООО «ТТ Групп», и критериев подобия процессов, происходящих в ПУ и МПУ.

Для определения главных и второстепенных критериев подобия, необходим сравнительный анализ физических процессов и основных параметров, происходящих в ПУ и МПУ. В качестве примера рассмотрены два критерия: геометрический и тепловой (число Нуссельта).

2. Геометрическое подобие. Размеры и формы ПУ и МПУ должны быть пропорциональны.

Масштабирование по геометрическому подобию, с учетом ограничения габаритных параметров [1], для МПУ типа МУ «Фортан» приводит к условию:

УД-II-16

$$\frac{R_{\text{ПУ}}}{R_{\text{МПУ}}} = \frac{h_{\text{ПУ}}}{h_{\text{МПУ}}} \quad (1),$$

где: $R_{\text{ПУ}}$, $R_{\text{МПУ}}$, $h_{\text{ПУ}}$, $h_{\text{МПУ}}$ – радиусы и высоты печей ПУ и МПУ, соответственно.

3. Подобие тепловых процессов в реторте. Градиенты температуры и тепловые потоки должны быть подобны, например, по числу Нуссельта (Nu)

$$\frac{Nu_{\text{ПУ}}}{Nu_{\text{МПУ}}} \sim 1, \quad (2), \quad Nu = \frac{\alpha l}{\lambda} = \frac{q_c}{q_\lambda} \quad (3),$$

где: q_c , q_λ , α , λ , l — тепловые потоки за счёт конвекции и теплопроводности, коэффициенты теплоотдачи и теплопроводности, характерный размер, соответственно, для ПУ и МПУ.

4. Оценка теплофизических процессов пиролиза в ПУ и МПУ

В соответствии с существующими методиками оценки параметров процессов пиролиза [2] показана близость процессов пиролиза, проходящих в ПУ и МПУ.

Выводы:

1. Существующие критерии оценки эффективности ПУ, как правило, ограничиваются укрупненными энергетическими характеристиками и не учитывают конструктивные особенности ПУ.

2. Сформулирована постановка задачи проектирования МПУ при наличии прототипа с обеспечением параметров выбранных критериев подобия и требований дополнительных критериев для комплексной оценки энергетических, экологических и конструктивных характеристик.

3. Проведённые численные оценки параметров процесса пиролиза на основе существующих методик показали близость процессов, проходящих в ПУ и МПУ.

Литература

- [1] ГОСТ 33757-2016. Поддоны плоские деревянные. – Введ. 01.05.2017. – М.: Стандартинформ, 2019. – 22 с.
- [2] Dhaundiyal A. et al. Analysis of pyrolysis reactor for hardwood (Acacia) chips //Renewable Energy. – 2020. – Т. 147. – С. 1979-1989.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЗНАЧИМЫХ ВЕЩЕСТВ

Кривошапкин П.В., Дмитриева А.П., Шабалкин И.Д., Кривошапкина Е.Ф.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

krivoshapkin@itmo.ru

Дизайн электрохимического реактора, адаптация и масштабирование электрохимической ячейки, выбор условий проведения (состав электродов и электролитов) – это факторы, обеспечивающие эффективную и селективную конверсию прекурсоров в значимые и целевые вещества. В данной работе рассматриваются вопросы выбора условий электрохимических реакций для уменьшения углеродного следа. Первый класс реакций основан на использовании диоксида углерода в процессах карбоксилирования для получения ценных молекул. α -аминокислоты (α -АК) имеют важное значение в биологических системах и промышленном фармацевтическом синтезе. Несмотря на то, что в литературе описаны несколько стратегий синтеза α -АК, они обычно сопровождаются использованием высокотоксичных реагентов. В то время как фотокаталитические методы требуют дорогостоящих катализаторов, электрохимический способ синтеза может быть более доступным и зеленым методом. Однако существует недостаток систематических исследований влияния материалов и металлических наночастиц на процесс электрокарбоксилирования (ЭК) иминов. На сегодняшний день мало изучено влияние побочных реакций процесса на эффективность целевой реакции ЭК.

В проведенной работе было изучено влияние природы катализатора, морфологии его поверхности и рабочих параметров на эффективность и селективность ЭК N-бензилиденанилина в апротонной среде на 11 различных металлических поверхностях в электрохимическом трехэлектродном реакторе разделенного типа. Для каждого из материалов определен вклад конкурирующей реакции прямого восстановления диоксида углерода до монооксида углерода. В результате были определены материалы с наилучшей каталитической активностью по отношению к ЭК – Ag, Zn, Fe, Ti и Cu. Самые высокие плотности тока наблюдались на Ag, Pt и Pd. Каталитическую активность исследуемых материалов определяли с помощью ЯМР-анализа реакционной смеси после потенциостатического электролиза при потенциалах

УД-II-17

начала реакции, определенных методом циклической вольтамперометрии. Все материалы демонстрируют структурную стабильность при электролизе. Предложен подробный механизм образования α -АК на поверхности металлических электродов в ходе реакции ЭК иминов.

Второе направление работ направлено на процессы получения водорода, который считается лучшим выбором для массовой декарбонизации. Однако низкая кинетика реакции выделения кислорода (OER) для расщепления воды по-прежнему сдерживает широкое применение этой технологии. Оксиды на основе Ru и Ir являются высокоактивными катализаторами OER, однако, высокая стоимость не позволяет говорить о повсеместном внедрении.

Альтернативной таким катализаторам могут выступать наночастицы на основе переходных металлов (Fe, Ni, Co, Zn). Высокая площадь поверхности, химический состав и наноразмерность делают такие материалы привлекательным для электрокаталитического приложения. Среди прочих FeCo обладает одной из наиболее высоких намагниченностей насыщения в ряду оксидов и сплавов переходных металлов. Это позволяет расценивать магнитные наночастицы FeCo как эффективный агент для спиновой поляризации промежуточных радикалов для увеличения плотности тока и селективности электрохимических реакций. С другой стороны, предложен подход по формированию оболочки из CoFe_2O_4 , в этом случае можно добиться значительного увеличения коэрцитивной силы, тем самым получив магнитный катализатор, поляризующий радикалы без прикладывания внешнего магнитного поля.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке программы «Приоритет 2030».

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ III. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЦЕЛЕВЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МАЛОТОННАЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Пай З.П., Хлебникова Т.Б., Жижина Е.Г., Тертишников И.В., Адонин Н.Ю.,
Пармон В.Н., Бухтияров В.И.

ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»,
Новосибирск, Россия
zpai@catalysis.ru

Малотоннажная химия, производящая наукоёмкие продукты в небольших объёмах, часто с чрезвычайно высокой добавленной стоимостью, является основой современной высокотехнологичной цивилизации. От неё в значительной степени зависит современный научно-технический прогресс.

В связи с этим в настоящее время наблюдается смена тактики российских химических предприятий: от погони за объемами выпуска традиционных, сырьевых продуктов они постепенно переходят к наукоёмким технологиям, позволяющим создавать малотоннажные, но «высокомаржинальные» производства. Такие производства потенциально более выгодны и дают большую автономию в условиях экономической нестабильности [1-3].

Одним из современных направлений при создании новых подходов к синтезу сложных органических соединений является разработка экологически сбалансированных химических процессов с достижением минимальных количеств отходов на единицу получаемой продукции

В частности, для получения небольших количеств органических соединений высокой чистоты проблема уменьшения отходов и энергетических затрат решается применением микроканальных систем, преимущества которых перед традиционным технологическим оборудованием в процессах органической химии широко освещается в научной литературе [4]. При организации производств малотоннажных продуктов необходимо создание многоассортиментных химико-технологических схем (ХТС), которые являются принципиально новыми объектами современной технологии. Методология их организации полностью не разработана, так как малотоннажные химические производства функционируют в условиях частого изменения информации и цели. В связи с этим создание гибких ХТС возможно только при активном взаимодействии с фундаментальной химической наукой, поставляющей новые идеи и методы.

УД-III-1

В ИК СО РАН накоплен опыт разработки и создания технологий получения микро- и малотоннажных продуктов двойного назначения, включая органические и неорганические вещества [5-7]. К их числу относятся различные пластификаторы, катализаторы, ингибиторы, синтетические смолы, реактивы и специальные добавки, применяемые для получения: герметиков, каучуков, клеев и компаундов на их основе, эластомеров и резинотехнических изделий, спецдобавок для смазочных материалов, технических масел, коррозионностойких покрытий для микроэлектроники и других материалов с заданными свойствами.

При организации производства малотоннажных продуктов на производственных площадях Волгоградского филиала ИК СО РАН применяется комплексный подход с использованием эффективных гибких ХТС и микрореакторных технологий.

Список литературы

- [1] Egorov V.P., Maksimov A.L., Muzafarov A.M., Nifant'ev N.E., and Tsivadze A.Yu. // *Vestn. Ross. Akad. Nauk*, 2022, V. 92, No 2, P. 103.
- [2] Beletskaya I.P. and Ananikov V.P. // *Russ. J. Org. Chem.*, 2015, V. 51, No 2, P. 145.
- [3] Parmon V.N. and Adonin N.Yu. // *Russ. J. Org. Chem.*, 2015, V. 51, No 5, P. 753.
- [4] Makarshin L.L., Pai Z.P. and Parmon V.N. // *RUSS. CHEM. REV.*, 2016, V. 85, No 2, P. 139.
- [5] [Pai Z.P.](#), [Chesalov Yu.A.](#), [Berdnikova P.V.](#), [Uslamin E.A.](#), [Yushchenko D.Yu.](#), [Uchenova Yu.V.](#), [Khlebnikova T.B.](#), [Baltakhinov V.P.](#), [Kochubey D.I.](#) and [Bukhtiyarov V.I.](#) // *Appl. Catal. A: Gen.*, 2020, V. 604, P. 117786.
- [6] Zhizhina E.G., Gogin L.L., Rodikova Y.A. and Bukhtiyarov V.I. // *Kinet. Catal.*, 2021, V. 62, No 2, P. 197.
- [7] [Pai Z.P.](#), Parmon V.N. and Bukhtiyarov V.I. // *Kinet. Catal.*, 2023, V. 64, No 4, P. 329.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦ ИК СО РАН, проект АААА-А21-12101011390007-7.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ, ВОСТРЕБОВАННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сульман М.Г.¹, Делицын Л.М.², Попель О.С.², Кулумбегов Р.В.²,
Петропавловская В.Б.¹, Чалов К.В.¹

¹Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

²Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия
sulmanmikhail@yandex.ru

В результате работы теплоэлектростанций на твердом углеводородном топливе образуются золошлаковые отходы (ЗШО). ЗШО представляют собой минеральный материал, в состав которого входят значительные количества углерода (недожог), железа, алюминия, кремния и других химических элементов. Данные отходы могут быть использованы как вторичные ресурсы и применяться в различных областях народного хозяйства России [1-3]. Во всем мире ЗШО активно используются в качестве вторичного сырья. Доля вовлечения данных видов отходов в хозяйственный оборот в Евросоюзе составляет порядка 98 %, в Китае около 80 %, а в России этот показатель не превышает 10 %. Таким образом, ЗШО являются наиболее распространенными и в меньшей степени перерабатываемыми отходами промышленности в России. Суммарный объем накопленных в стране ЗШО составляет более 1,5 млрд. тонн. Их вовлечение в промышленный цикл позволит повысить глубину использования природных ресурсов и сократить потребность в первичных ресурсах.

Эффективная утилизация золошлаковых отходов ТЭС основана, прежде всего, на разработке научных основ и формировании передовых научных представлений в области разделения сред с целью получения целого ряда ценнейших вторичных продуктов для отдельных отраслей промышленности. Понимание свойств, характеристик, и рисков при утилизации всех значимых веществ, входящих в состав золошлаковых отходов крайне важны для наиболее выгодного ее использования при максимальном сохранении природной среды и обеспечения Целей устойчивого развития.

Утилизация золы в производстве минеральных вяжущих является важнейшей задачей с точки зрения сокращения выбросов углекислого газа,

УД-III-2

поскольку только цементная промышленность выделяет более 7 % от всего мирового объема техногенных выбросов CO₂. Частичная замена цементного клинкера на компоненты ЗШО позволит значительно улучшить экологическую составляющую среды.

С применением лазерного анализатора частиц и методов микроскопии были проведены исследования гранулометрических параметров алюмосиликатного продукта, полученного в лабораторных условиях после флотации и магнитной сепарации золошлаковых отходов, получены дифференциальные и интегральные кривые распределения частиц исходных дисперсных систем (алюмосиликатного модификатора, исходного цементного вяжущего, а также исходных гипсовых вяжущих и порошков двухводного гипса различной дисперсности по размерам). Установлено, что дисперсность полученного алюмосиликатного продукта варьируется от 0 мкм до 100 мкм, что позволяет получать на его основе системы с плотной упаковкой частиц и высокими техническими показателями.

Получены результаты исследования физических (истинной и насыпной плотности зольного модификатора, среднего размера частиц в его составе, интегрального и дифференциального распределения частиц в составе исходных порошков) и химических (химического и вещественного составов, основных примесей) характеристик продуктов, полученных путем разделения компонентов ЗШО. Были выполнены исследования минеральных строительных композиций. В результате исследований, направленных на изучение закономерностей получения глинозема и белитового шлама, установлены оптимальные параметры обескремнивания золы. По результатам исследований проведено обоснование возможности получения многокомпонентного вяжущего с пониженной средней плотностью и повышенной прочностью.

Список литературы

- [1] Blisset R.S., Rowson N.A. Fuel. 2012. V. 97. P. 1 – 23.
- [2] Yao Z.T., Jt K.S., Sarker P.K. Earth-Science Reviews. 2015. V. 14. P. 105 – 121.
- [3] Самыгин В.Д., Филиппов Л.О., Шехирев Д.В. Основы обогащения руд. Москва, 2003.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-79-30004).

ПЛАЗМЕННЫЙ РЕАКТОР ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ

Егорова В.В.¹, Поваляев П.В.², Жаркова М.А.¹,
Францина Е.В.², Гринько А.А.¹, Петрова Ю.Ю.¹

¹Сургутский государственный университет, Сургут, Россия

²Томский политехнический университет, Томск, Россия

arkachenkova_vv@surgu.ru

Одним из перспективных способов переработки отходов нефтяной промышленности является плазменная обработка под действием дугового разряда [1]. Нефтяные отходы в таких условиях перерабатываются в полезные материалы (технический углерод, наноразмерные материалы, фуллерены и др.).

Целью настоящей работы явилось исследование переработки асфальта в плазме дугового разряда постоянного тока. Преимуществом плазменного метода переработки являются низкие энергетические и временные затраты. Также процесс горения дугового разряда сопровождается выделением высоких температур, свыше 10 000 К в месте инициирования дугового разряда.

Объектом исследования в работе служил асфальт процесса сольвентной деасфальтизации. Переработку асфальта проводили на безвакуумном электродуговом реакторе постоянного тока. Режимы работы реактора определены ранее (сила тока 100 А время воздействия 30 с) [1]. При выборе оптимального режима работы учитывали характеристики полученного углеродного материала, концентрацию формирующихся газов водорода и метана и минимальную энергию, необходимую для полной переработки исходной смеси (мощность около 2.9 кВт, выделяемая энергия около 123 кДж).

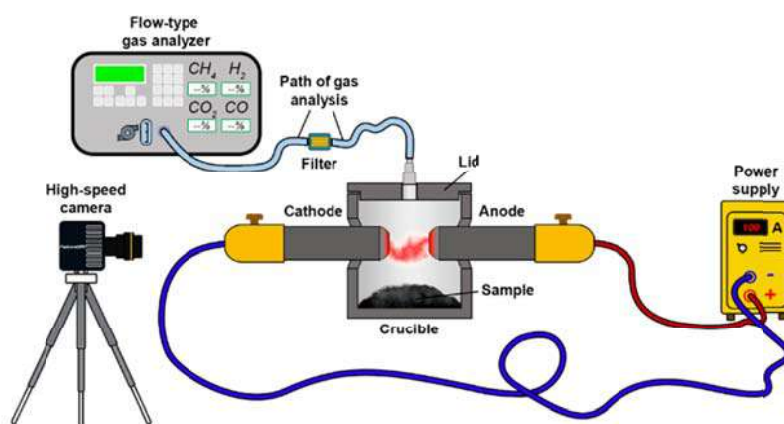


Рис. 1. Реактор плазменной переработки асфальта

УД-III-3

Электродуговой реактор имеет горизонтальное расположение электродов. Такая конфигурация разрядного контура обеспечивает формирование дугового разряда непосредственно над исходной смесью, что позволяет проводить плазменную обработку как жидких, так и твердых диэлектрических материалов. Процесс инициирования дугового разряда происходит между двумя графитовыми стержнями, установленными в токоведущих держателях, которые подключены к выходам источника постоянного тока. Обрабатываемый материал помещают на дно графитового тигля со сквозными отверстиями для электродов. Кроме того, графитовый тигель закрывался сверху графитовой крышкой со сквозным отверстием для газоанализатора.

В момент плазменной переработки асфальта было зафиксировано выделение таких газов как H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , NO , SO_2 , H_2S . Полученный углеродный материал имеет графитоподобную кристаллическую решетку, частицы размером 50-150 нм сферической формы и содержит фазы полиэдрического графита, нанолуковиц и нанотрубок.

Заключение:

1. Показана возможность переработки нефтяных отходов на примере технологического асфальта в плазме дугового разряда в полезные углеродные материалы.
2. При плазменной переработке асфальта образуется углеродный материал и смесь газов.
3. Полученный углеродный материал имеет графитоподобную кристаллическую решетку, частицы размером 50-150 нм сферической формы и содержит фазы полиэдрического графита, нанолуковиц и нанотрубок.

Список литературы

- [1] Petrova Yu.Yu., Frantsina E.V. [et. al.] Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltenes // *Materials Today Communication*. – 2022. V. 33. P. 25.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-20016) в Сургутском государственном университете и Томском политехническом университете.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕАКТОРА С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ ДЛЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ИЛОВЫХ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

Кленов О.П., Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Яковлев В.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
klen@catalysis.ru

Утилизация осадков сточных вод, являющихся отходами очистных сооружений и коммунального хозяйства, является одной из важных проблем, стоящих перед человечеством, т.к. ежегодно в мире образуется около 50 млн т осадка [1]. Образующийся после биотехнологических очистных сооружений ил представляет собой смесь жидких и твердых отходов, в состав которых входит широкий спектр органических и неорганических веществ, в том числе токсичных и патогенных.

В Институте катализа имени Борескова разработана технология переработки иловых осадков сточных вод, заключающаяся в сжигании ила в псевдооживленном слое смеси частиц катализатора и инерта. Реализация этой технологии позволяет избежать большинства недостатков, характерных для традиционных способов сжигания (слоистого, факельного и в кипящем слое инертного материала) [2].

В настоящем сообщении рассматриваются гидродинамические аспекты реакторного блока установки термокаталитического окисления иловых осадков сточных вод производительностью до 50 000 т/год, созданной с использованием технологии ИК СО РАН на территории очистных сооружений АО «ОмскВодоканал» (г. Омск, Россия). Целью представленной работы является определение влияния конструкции реактора на свойства псевдооживленного слоя смеси частиц катализатора и инерта, а также установление возможных корреляций между параметрами оживающего потока воздуха и псевдооживленного слоя.

Исследования выполнены с использованием численного гидродинамического моделирования с применением кода CFD Fluent6.1.22. Модель Эйлера была применена для изучения турбулентного течения многофазных потоков в реакторе. Данные видеорегистрации работы слоя и данные мониторинга технологических параметров в промышленной установке были использованы для сравнения полученных результатов.

Равномерное распределение по сечению реактора оживающего потока воздуха является необходимым условием успешной эксплуатации установки с

УД-III-4

псевдооживленным слоем. Исследована работа распределителя потока воздуха, выполненного в виде трубчатого коллектора с 6 горизонтально расположенными перфорированными трубами. Показано, что несмотря на то, что неравномерность распределения скорости в отверстиях по длине отдельной перфорированной трубы коллектора может достигать ~15 %, взаимное расположение труб обеспечивает компенсацию этого эффекта за счет подключения соседних труб коллектора к разным внешним ресиверам.

Конструкция распределителя воздуха также оказывает влияние на структуру псевдооживленного слоя, обуславливая формирование под трубами распределителя воздушных полостей, периодически выбрасывающих в рабочую зону слоя воздушные пузыри. Установленная в верхней части псевдооживленного слоя 4-х слойная распределительная решетка с размерами ячейки 98x98 мм позволяет частично раздробить сформировавшиеся воздушные пузыри и гомогенизировать псевдооживленный слой.

Моделирование реактора было выполнено с учетом нестационарности псевдооживленного слоя во времени. Расчетное время «жизни» слоя варьировалось в диапазоне от 15 до 30 с для разных режимов работы при шаге по времени $\Delta\tau=0.001$ с. Это позволило провести мониторинг статического давления в разных местах реактора: на входе в центральный ресивер, в отверстиях трубчатого коллектора и на разной высоте внутри слоя. Спектральный анализ флуктуаций давления, выполненный с помощью быстрого преобразования Фурье, показал, что на входе в ресивер доминирующие частоты расположены в области 0.8-1.0 гц, что совпадает с результатами проведенного анализа для данных с промышленного реактора.

Анализ флуктуаций давления и пространственного распределения частиц катализатора и инерта в псевдооживленном слое показал, что локальные экстремумы распределения давления как на входе в реактор, так и в слое соответствуют «выходу» и «схлопыванию» пузырей на верхней поверхности слоя.

Список литературы

- [1] Содействие полезной утилизации осадка сточных вод в Китайской Народной Республике. Город Мандалуйонг, Филиппины: Азиатский банк развития, 2012.
- [2] Симонов А.Д., Языков Н.А., Трачук А.В., Яковлев В.А. Сжигание осадка коммунальных сточных вод в псевдооживленном слое катализатора // Международный журнал водородной энергетики; Солнечная энергия. 2010. № 6. С. 61-66.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант №17-73-30032.

РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ В ПРИСУТСТВИИ МОДЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Синев М.Ю., Тюленин Ю.П., Гордиенко Ю.А., Васютин П.Р.

*Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия,
mysinev@yandex.ru*

Термин "кипящий" (псевдооживленный) слой (КС) определяет такой режим протекания процесса с участием твердого зернистого материала (катализатора, реагента, теплоносителя, инертной насадки), при котором его частицы (гранулы) находятся во взвешенном состоянии. Оно достигается различными способами. В данном отчете речь идёт исключительно о случае, когда состояние псевдооживления достигается за счет такого повышения скорости движения сплошной подвижной среды (в данном случае – газа), при котором сумма сил выталкивания (архимедова сила) и динамического воздействия восходящего потока (вязкого трения) начинает превосходить вес частиц твердого материала:

$$1/6 \pi d^3 \rho_r + F_{в.т.}(W) \geq 1/6 \pi d^3 \rho_{тв} \quad (1)$$

где d – диаметр (для частиц не сферической формы – эффективный диаметр) частицы твердого материала, $\rho_{тв}$ – его кажущаяся плотность, ρ_r – плотность газовой среды, $F_{в.т.}(W)$ – сила "вязкого трения", как функция скорости потока W .

Значение величины скорости потока W_0 , при котором наступает равенство левой и правой частей уравнения (1) и возникает эффект псевдооживления, называют критической скоростью взвешивания.

В данной работе рассмотрена возможность проведения в режиме КС процесса окислительной конденсации метана (ОКМ) – окислительного превращения метана в углеводороды C_{2+} (в т.ч. этилен) – в присутствии трёх модельных катализаторов: нанесённого на SiO_2 смешанного NaWMn-оксида (Кт1), $BaCeO_3$ (Кт2), 1% La, нанесённого на плавленный MgO (Кт3). Они существенно различаются как закономерностями протекания процесса ОКМ в их присутствии, так и параметрами, определяющими переход в режим КС.

С т.зр. эффективности реализации процесса ОКМ в режиме КС, следует иметь в виду основные особенности процесса ОКМ:

- (1) гетерогенно-гомогенный характер;
- (2) высокую экзотермичность и высокую температуру протекания (> 700 °С).

УД-III-5

Проведение процесса в КС может способствовать повышению эффективности процесса за счёт роста интенсивности тепло- и массообмена. При этом увеличение свободного объёма в слое катализатора может вести к снижению селективности за счёт увеличения вклада гомогенной составляющей.

Примеры результатов, полученных при проведении процесса ОКМ стационарном и кипящем слоях катализаторов (1)-(3) приведены на Рис. 1.

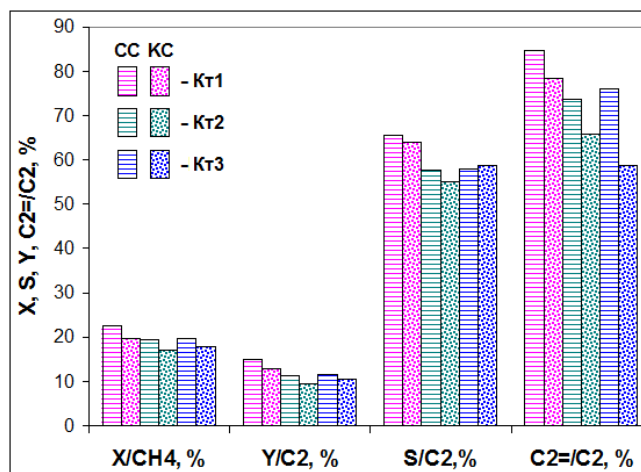


Рис. 1. Конверсия метана (X/CH_4), выход C_2 -углеводородов (Y/C_2), селективность по ним (S/C_2) и доля этилена в их сумме ($C_2=/C_2$) в режимах стационарного (CC) и кипящего (KC) слоя; катализаторы (1) и (2) – 875 °С, катализатор (3) – 850 °С

Полученные результаты позволили сделать следующие заключения относительно использования технологии КС в процессе ОКМ.

1. Существующие теоретические представления и методики расчета перехода зернистого слоя в псевдооживленное состояние применимы для прогнозирования поведения слоя типичных катализаторов процесса (ОКМ).

2. Высокая экзотермичность процесса ОКМ не позволяет добиться изотермичности по длине слоя для трех модельных катализаторов. При прочих равных условиях более равномерный профиль температуры получен в присутствии катализатора на основе плавного (непористого) оксида магния.

3. В режиме КС наблюдается некоторое снижение выхода целевых продуктов по сравнению со стационарным слоем при близких величинах удельного расхода смеси, главным образом – за счет увеличения проскока (снижения эффективности контакта реакционной смеси с катализатором).

4. Увеличение эффективности расходования реагентов и образования целевых продуктов можно добиться как при улучшении однородности КС (за счет снижения вклада образования газовых пузырей и перехода в режим фонтанирования), так и при оптимизации режима тепло- и массообмена в слое.

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ НЕФТЯНОГО КОКСА

Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Носков А.С.

*Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,
Новосибирск, Россия, dbn@catalysis.ru; dobrynkin_nik@mail.ru*

В настоящее время широкомасштабное использование нефтяного кокса в энергетике и металлургии сопровождается значительными выбросами сернистых соединений в окружающую среду, что приводит к высоким и очень высоким уровням загрязнения атмосферного воздуха в городах Российской Федерации [1].

Содержание серы в исходном коксе (более 1,5 % для сернистых и более 4 % для высокосернистых коксов) обусловлено, главным образом, содержанием серы в исходном сырье, а также влиянием технологических параметров ведения процесса коксования. Сера присутствует в нефтяном коксе, в основном (до 98 %), в составе сераорганических соединений и представлена, главным образом, тиофеном, дибензотиофеном и их алкильными производными. Оставшиеся 2 % серы представлены неорганическими соединениями (в виде сульфатов и сульфидов металлов и элементной серы). Наличие в исходном нефтяном коксе конденсированных соединений типа тиофена и других сераорганических соединений, связанных с углеродным каркасом кокса, затрудняет удаление серы, и до настоящего времени не найдено ни одного экономичного способа достижения в промышленном масштабе эффективной и рентабельной десульфуризации высокосернистого нефтяного кокса [2].

Новый подход к созданию эффективного, экологичного и экономичного процесса основан на использовании гидротермального метода окислительной десульфуризации нефтяного кокса окислением кислородом (воздухом) в водных растворах при повышенных температурах (110-250 °С). Экспериментально определены зависимости степени десульфуризации от параметров осуществления процесса, при этом установлено, что наивысшая достигнутая величина десульфуризации при давлении кислорода 5.0 МПа и температуре 180 °С составляет 32,3 % – для частиц нефтяного кокса размером

УД-III-6

2 мм; и возможно достижение более высоких степеней десульфуризации- до 39,7 %, при остаточном содержании серы 2,6 – 2,7 % масс. – для частиц нефтяного кокса размером менее 0.5 мм;

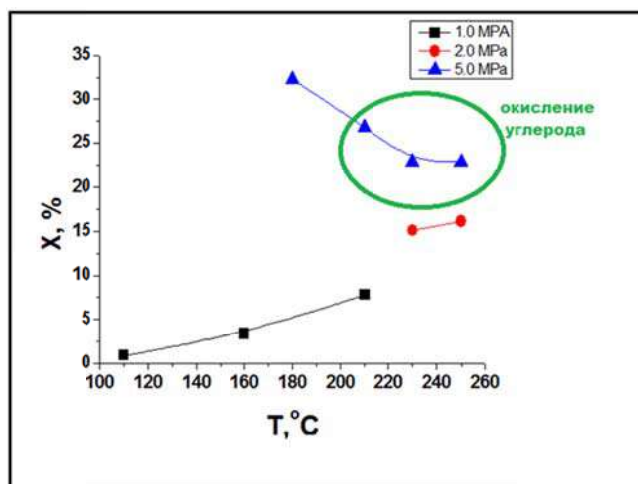


Рис. Зависимость величины десульфуризации от температуры и давления кислорода 1.0, 2.0 и 5.0 МПа (фракция образца кокса 1.0-2.0 мм).

Максимальная степень десульфуризации достигнута при

давлении кислорода 5.0 МПа и температуре 220 °С для частиц нефтяного кокса размером менее 0.5 мм составляет 51,61 %. Оптимальными параметрами проведения процесса окислительной десульфуризации являются: Т – 180 °С, Р – 5 МПа, размер частиц кокса – 1-2 мм, при этом достигается степень десульфуризации кокса – 32,3 % при содержании серы в десульфированном коксе – 2,95 % масс., воды – 10 %.

Получаемый низкосернистый продукт десульфуризации может быть использован в металлургии, в частности, на коксохимических предприятиях в составах шихты для получения металлургического кокса. Выполнена оценка показателей производства нефтяного десульфированного кокса способом жидкофазного окисления сернистых соединений в составе нефтяного кокса кислородом при повышенных давлениях и температурах. для предполагаемой производительности по коксу -100 000 т/г.

Список литературы

- [1] О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2021 году. Государственный доклад. — М.: Минприроды России; МГУ имени М.В.Ломоносова, 2022. — 684 с.
- [2] Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Капустин В.М. Журнал прикладной химии. 2022. Т.95. №9. С.1111-1117.

Благодарность

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Публичного акционерного общества «Новолипецкий металлургический комбинат» (ПАО «НЛМК») и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390010-7).

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЗАКИСИ АЗОТА В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0-1$) НА АКТИВНОСТЬ

Исупова Л.А., Иванова Ю.А., Просвирин И.П.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
isupova@catalysis.ru

За последние 20 лет количество выбросов парниковых газов увеличилось приблизительно в четыре раза. Среди парниковых газов закись азота обладает значительным коэффициентом глобального потепления, примерно в 320 раз превышающим указанный коэффициент для CO_2 , поэтому снижение выбросов N_2O является актуальной задачей. Одним из основных источников поступления закиси азота в атмосферу является производство азотной кислоты, общемировые выбросы в котором составляют около 300-400 кт/год. Закись азота образуется в процессе окисления аммиака на катализаторных платиноидных сетках как побочный продукт, а также при взаимодействии образовавшегося оксида азота с проскочившим аммиаком.

Рассматриваются несколько способов снижения выбросов закиси азота в существующих технологических схемах производства азотной кислоты – это оптимизация процесса окисления аммиака (оптимизация распределения входящего газового потока и катализаторного пакета для уменьшения селективности по N_2O и исключения проскока аммиака), высокотемпературное разложение закиси азота на вторичном катализаторе (который располагается после катализаторного пакета по ходу газа), однореакторные схемы очистки от оксидов азота в реакторах СКВ (различные варианты расположения в реакторе СКВ катализаторов СКВ и катализаторов удаления закиси азота) и низкотемпературная каталитическая очистка выхлопных газов. Наибольшее внимание уделяется способам высокотемпературного разложения закиси азота, в котором катализатор разложения закиси размещается после платиноидных сеток, и однореакторным схемам очистки от оксидов азота, в которых катализатор разложения закиси размещается после катализатора СКВ.

В ИК СО РАН ранее были разработаны блочные катализаторы массивного и нанесенного типа на основе перовскитоподобного оксида LaFeO_3 для высокотемпературного разложения закиси азота [1]. Выполненные

УД-III-7

исследования показали возможность удаления до 80% закиси азота в условиях, соответствующих реактору АК-72. В работе [2] было показано, что замещение железа на марганец в системе $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ позволяет заметно (на 10-15 %) увеличить активность катализатора и максимальную конверсию при 900 °С демонстрировали образцы с $x=0.2-0.6$.

Объектом исследования данной работы являются перовскиты $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0-1$), приготовленные методом Pechini с последующей термообработкой при 900 °С, которые были исследованы в реакции высокотемпературного разложения закиси азота. Физико-химические свойства оксидов охарактеризованы методами РФА, ВЕТ, ЭМ, РФЭС, H_2 -ТПВ.

Катализаторы $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ готовили методом Pechini из смеси азотнокислых солей, взятых в стехиометрическом соотношении, и при добавлении лимонной кислоты и этиленгликоля. После упаривания раствора, образовавшуюся полимерно-солевую композицию сжигали и затем прокаливали при 900 °С. Каталитическую активность в реакции разложения закиси азота определяли в проточном реакторе в интервале температур 750-900 °С для фракции катализаторов 0,25-0,5 мм при времени контакта 0,001 с используя реакцию смесь 0.15% N_2O +3% O_2 + 3% H_2O в гелии. Предварительно было установлено отсутствие протекания гомогенного процесса, а также внешнедиффузионных ограничений.

Показано, что все приготовленные образцы являются однофазными перовскитами с удельной поверхностью 5-10 $\text{м}^2/\text{г}$, при $x<0.6$ это орторомбические перовскиты, при $x>0.6$ – ромбоэдрические.

Установлено, что при введении никеля конверсия закиси азота увеличивается и более существенно, чем при введении марганца [2]. Максимальной конверсией (97 % при 900 °С и времени контакта 0.001 с) характеризовался образец $x=0.6$. Результаты обсуждаются с точки зрения наблюдаемых форм кислорода, состава поверхности и микроструктуры оксидов.

Список литературы

- [1] Л.А. Исупова. Катализ в промышленности. 2012. № 6. С. 52-59.
- [2] L.A. Isupova, V.A. Rogov, E.Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin. *Catalysts*. 2022, V.12. № 12 (Paper № 1563).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект АААА-А21-121011490008-3.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Матвеева В.Г., Манаенков О.В., Григорьев М.Е., Сальникова К.Е.,
Михайлов С.П., Никошвили Л.Ж.

Тверской государственной технической университет, Тверь, Россия,
matveeva@science.tver.ru

Одной из важных проблем, стоящих перед современной химической, фармацевтической и сельскохозяйственной промышленностью, является обеспечение, с одной стороны, роста объемов производства высококачественных продуктов, с другой стороны, сокращение воздействия на окружающую среду. Оптимальным решением является максимальное вовлечение в технологические процессы возобновляемых ресурсов, в первую очередь, растительной биомассы. Принимая во внимание как углеродно-нейтральную основу, так и концепцию безотходной экономики, в настоящее время является общепризнанным, что каталитическая валоризация возобновляемого и доступного сырья, к которому относится растительная биомасса, в устойчивую энергию, химикаты и материалы является многообещающим подходом. Этанол, глицерин, янтарная, молочная и левоулиновая кислоты (ЛК), относящиеся к так называемым «соединениям-платформам», обладают огромным потенциалом для синтеза полимеров и компонентов жидких топлив. Особое место занимают фурановые соединения, такие, как фурфурол (ФФ) и 5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ), которые могут быть получены в одну стадию из растительных полисахаридов. Также, ценным соединением, получаемым на основе ЛК, является гамма-валеролактон (ГВЛ) – основа создания так называемых «валериановых» топлив.

Процессы трансформации растительных полисахаридов, а также получения ГВЛ и фурановых соединений идут в присутствии гетерогенных катализаторов, которые для обеспечения высокой эффективности (активности и селективности) должны содержать активные центры различной природы. В рамках данной работы было показано, что бифункциональные системы (катализаторы на основе металлосодержащих частиц, иммобилизованных в порах оксидных носителей; катализаторы на основе моно- и биметаллических частиц металлов, а также магнитных частиц, иммобилизованных в порах

УД-III-8

сшитых полимеров) могут быть успешно использованы в процессах трансформации растительных полисахаридов, а также таких «соединений-платформ», как ЛК и ФФ. Так, в процессе гидрогенолиза целлюлозы в субкритической воде применение Ru-содержащих магнитоотделяемых катализаторов, как на основе органических (сверхсшитого полистирола), так и неорганических носителей, позволило обеспечить селективность по пропиленгликолю и этиленгликолю порядка 20 % при 100 % конверсии. При этом магнитоотделяемый полимерный катализатор характеризовался лучшей намагниченностью, а также более высокой активностью.

Биметаллические каталитические системы на основе наночастиц палладия и меди, стабилизированных в порах сверхсшитого полистирола, проявили улучшенные характеристики в реакции селективного гидрирования ФФ до фурфурилового спирта. Частицы Pd-Cu со структурой сплава наряду с высокой активностью обеспечили 100 % конверсию ФФ и селективность по целевому продукту 95.2 %.

В реакции гидрирования ЛК было установлено, что использование бифункциональных систем на основе наночастиц RuO_2 , нанесенных на алюмосиликатные носители различных типов, содержащих на поверхности кислотные центры Бренстеда и Льюиса (БКЦ и ЛКЦ), позволяют синтезировать ГВЛ с выходом 100 % в мягких условиях. Однако при этом важным является сила кислотных центров: слишком высокая концентрация ЛКЦ, хотя и позволяет заметно ускорить процесс, одновременно с этим приводит к карбонизации поверхности катализатора и постепенному снижению его активности при повторном использовании. Каталитические системы на основе полимерных носителей (таких, как сверхсшитые ароматические полимеры) лишены этого недостатка. В случае полимерных катализаторов повысить активность катализатора возможно путем внедрения второго металла. Так, было показано, что Со оказывает положительное влияние на распределение рутений содержащей активной фазы в порах сверхсшитого полистирола.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-79-00009).

**ГИДРОГЕНОЛИЗ ГЛИЦЕРИНА В ПРИСУТСТВИИ
НАНОГЕТЕРОГЕННЫХ Cu-ZnO КАТАЛИЗАТОРОВ,
ФОРМИРУЕМЫХ IN SITU**

**Порукова Ю.И., Самойлов В.О., Рамазанов Д.Н., Лаврентьев В.А.,
Максимов А.Л.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия, porukova@ips.ac.ru*

В настоящее время активно разрабатываются альтернативные «зеленые» пути получения важных крупнотоннажных продуктов, необходимые в том числе для снижения нагрузки на окружающую среду и перехода к низкоуглеродной экономике. Например, в 2012 году в Бельгии Oleon совместно с BASF открыли завод по производству био-пропиленгликоля (ПГ) (традиционно получаемого из ископаемого сырья) из био-глицерина (ГЛ) – побочного продукта производства биодизеля [1]. В России в настоящий момент такого производства не существует, а значит разработка технологии получения био-ПГ из био-ГЛ, а также синтез отечественных катализаторов процесса является перспективным направлением, заслуживающим пристального внимания.

Традиционные катализаторы гидрирования – благородные металлы платиновой группы, крайне активные в процессах гидрирования-дегидрирования и гидрогенолиза, однако дорогие и катализирующие протекание в том числе побочных реакций с разрывом C-C связей. В качестве альтернативных катализаторов процесса предлагается рассмотреть менее активные на основе меди, однако более дешевые и селективные в гидрирование C-O связей. Промотируя медные катализаторы другими соединениями, например, оксидом цинка, можно повысить активность, а также получить более дисперсные катализаторы с высокой удельной металлической поверхностью.

Авторы предлагают проводить гидрогенолиз ГЛ в модельном сларри-реакторе в присутствии полученных *in situ* дисперсных Cu-ZnO катализаторов, стабилизированных в полиольной среде, для селективного получения ПГ с выходом более 80%. Данный подход к проведению реакции гидрогенолиза ГЛ был успешно апробирован, было установлено оптимальное отношение исходных прекурсоров – ацетатов меди и цинка, субстрата/воды и добавки КОН.

УД-III-9

Было исследовано влияние изменения мольного состава исходных солей-прекурсоров – ацетата меди и цинка, а также влияние добавки КОН к исходной смеси прекурсоров на конверсию ГЛ и выход основного продукта – ПГ и побочных – этиленгликоля, молочной кислоты и моноацетата глицерина. Обнаружено, что КОН оказывает влияние также и на мольное отношение Cu:ZnO формирующейся каталитической фазы. При избытке КОН > 6 моль экв. и при недостатке ≤ 2 моль экв. только 80 % масс. прекурсора цинка переходит в гетерогенную фазу при одновременном 100 % превращении прекурсора меди.

Полученная каталитическая фаза была выделена из реакционной смеси и исследована физико-химическими методами анализа – СЭМ, ПЭМ-ВР, БЭТ, РФА, РФЭС и ИК-спектроскопии. Обнаружено, что синтезированные *in situ* катализаторы состоят из Cu(0) и ZnO. Согласно данным ПЭМ-ВР, медные сферические частицы размером 50–150 нм стабилизированы частицами ZnO продолговатой формы (рис. 1).

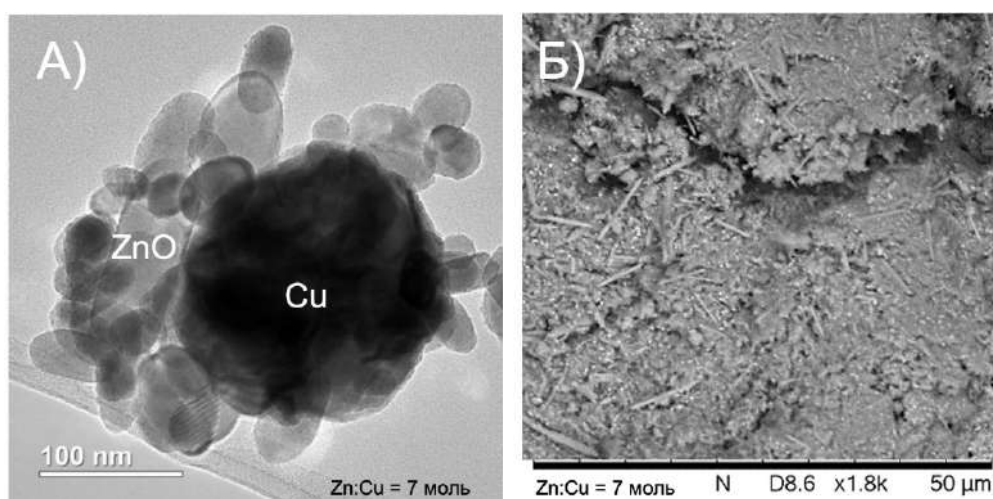


Рис. 1. Микрофотографии синтезированных *in situ* Cu-ZnO катализаторов методами: А) ПЭМ-ВР; Б) СЭМ

Список литературы

- [1] BASF and Oleon celebrate grand opening of propylene glycol production plant [Электронный ресурс]. URL: <https://www.chemeurope.com/en/news/138616/basf-and-oleon-celebrate-grand-opening-of-propylene-glycol-production-plant.html> (доступ 1 Февраля 2023).

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00252).

**КАТАЛИЗАТОРЫ α -Fe₂O₃ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ФОРМОЙ
НАНО-МИКРОРАЗМЕРА ДЛЯ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ПАРОВ
ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ**

Baimoldina A.¹, Конышева Е.Ю.², Papadikis K.³

¹*Department of Chemistry, Xi'an Jiaotong-Liverpool University,
Suzhou, China, 215123*

²*Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия, 620016,
e-konysheva@rambler.ru*

³*Department of Civil Engineering, Xi'an Jiaotong-Liverpool University,
Suzhou, China, 215123*

Биомасса является практически неисчерпаемым природным ресурсом и рассматривается как один из перспективных источников для получения химических веществ с добавленной стоимостью или биотоплива посредством технологии быстрого пиролиза. Применение неорганических катализаторов при конверсии биомассы методом пиролиза позволяет регулировать химический состав, а также улучшает качество и стабильность получаемого продукта. В настоящей работе изучена возможность применения α -Fe₂O₃ различного размера (от 47 нм до 2 мкм) и различной формы в качестве катализаторов для облагораживания паров пиролиза древесины сосны при 500 °С. Обнаружено, что применение порошковых катализаторов α -Fe₂O₃ различной формы (наноразмерные неидеальные сферы, нанотрубки, полые нано/микротрубки, октаэдракрические кристаллы) и размеров значительно влияет на химический состав паров пиролиза древесины сосны. Все катализаторы показали хорошую химическую стабильность, но для нанотрубок и сферических частиц с размером 221 нм наблюдается частичное преобразование α -Fe₂O₃ в γ -Fe₂O₃. Наноразмерные катализаторы сохранили свою первоначальную форму и размер после пиролиза при 500 °С, что указывает на перспективность их применения для получения целевых химических веществ или понижения доли нежелательных кислородсодержащих соединений при термической конверсии биомассы.

**КАСКАДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ
БИОМАССЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ С ВЫСОКОЙ
ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТЬЮ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Степачёва А.А., Манаенков О.В., Луговой Ю.В., Маркова М.Е., Сульман М.Г.

*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия,
a.a.stepacheva@mail.ru*

Производство биомассы оценивается примерно в 100 миллиардов тонн в год [1]. Лигноцеллюлозная биомасса - широко доступный, возобновляемый, биоразлагаемый и биосовместимый ресурс, который при правильном подходе может снизить зависимость современного общества от ископаемых ресурсов. Это потенциальное сырье для производства тепла, электроэнергии, топлива, химикатов и других биопродуктов [2, 3]. На сегодняшний день образуется большое количество лигноцеллюлозных отходов, которые практически не используются. Современные тенденции требуют вовлечения всех возможных ресурсов в производственный цикл [4].

Природные лигноцеллюлозные материалы обладают низкой растворимостью и технологичностью, что ограничивает их эффективное практическое применение. Первая стратегия, применяемая в промышленном масштабе в отношении лигноцеллюлозной биомассы, основана на измельчении и брикетировании с целью последующего сжигания. Как таковая, эта стратегия плохо согласуется с концепцией экономики замкнутого цикла. Переработка отходов лигноцеллюлозы в качестве побочного продукта или компоста, повышение энергетической ценности, гидролиз для получения глюкозы и других продуктов с высокой добавленной стоимостью, а также синтез биополимеров, биокompозитов, нановолокон и наночастиц являются заслуживающими внимания альтернативами. Производство биопродуктов и новых биоматериалов с использованием лигноцеллюлозных отходов в качестве сырья является перспективным направлением исследований. Разработка процессов преобразования лигноцеллюлозы в ценные химические вещества, полимеры и энергию является ключевым фактором в использовании возобновляемых источников энергии [5, 6].

В настоящее время считается, что каскадное использование лигноцеллюлозной биомассы обеспечивает ее максимальное использование,

что делает продукты переработки более конкурентоспособными [7]. Поэтому комплексное исследование процессов переработки лигноцеллюлозной биомассы в ценные химические вещества, а также углеродные материалы является актуальной задачей.

В данной работе было проведено комплексное исследование по каскадной переработке отходов лигноцеллюлозной биомассы (древесные опилки) с целью получения топлив, веществ с высокой добавленной стоимостью и углеродных материалов. Изучено влияние температуры и типа катализатора на гидролиз опилок лиственных и хвойных пород. Получены данные по выходу моносахаридов в зависимости от условий проведения процесса гидролиза. Проведены исследования по каталитическому превращению гидролизатов с образованием полиолов. Показано, что на последующее восстановительное превращение моносахаридов оказывает большое влияние природа носителя катализатора. Проведены исследования по восстановительной конверсии (гидрогенолизу) фракционных компонентов лигноцеллюлозной биомассы (целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз). Выбраны оптимальные условия проведения процессов деполимеризации компонентов, а также наиболее эффективный катализатор. На основании полученных данных проведено ожижение гидролизованных и негидролизованных опилок хвойных и лиственных пород. Проведено исследование влияния методов карбонизации гидролизованных и негидролизованных опилок лиственных и хвойных деревьев, твердого остатка ожижения на состав и структуру углеродных материалов.

Список литературы

- [1] Sheldon R.A. Green Chemistry. 2014. V. 16. P. 950–963.
- [2] Zhou C.-H., Xia X., Lin C.-X., Tong D.-S., Beltramini J. Chemical Society Reviews. 2011. V. 40. P. 5588–5617.
- [3] Taarning E., Osmundsen C.M., Yang X., Voss B., Andersen S.I., Christensen C.H. Energy and Environmental Science. 2011. V. 4. P. 793–804.
- [4] Gil A. Chemical Engineering Journal Advances. 2021. V. 8. P. 100186.
- [5] Costa F.F., Terra de Olivera D., Brito Y.P., da roda Filho G.N. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2020. V. 24. P. 21-25.
- [6] Mahmood H., Moniruzzaman M., Iqbal T., Khan M.J. Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2019. V. 20. P. 18-24.
- [7] Rasi S., Kilpelainen P., Rasa K., Korpinen R., Raitanen J.-E. Bioresource Technology. 2019. V. 292.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-79-10096).

ВЛИЯНИЕ СПОСОБ ОЧИСТКИ ПЕКТИНОВОГО ГИДРОЛИЗАТА НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПЕКТИНА ИЗ ЯБЛОК

Зумратов А.Х.¹, Насриддинов А.С.², Холов Ш.Е.¹, Мухидинов З.К.¹

¹*Институт химии им В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, Душанбе, Таджикистан, zainy@mail.ru*

²*Таджикский Технический Университет им М.С. Осими, Душанбе, Таджикистан*

Пектин представляет собой полисахарид клеточной стенки растений, который широко используется в пищевых и фармацевтических промышленности в качестве стабилизатора и эмульгатора для улучшения стабильности продукта, как композиционного материала-носителя лекарств и пищевых нутриентов, благодаря его биобезопасности гелеобразующую и эмульгирующую способности [1-3]. Многофункциональность пектиновых полисахаридов (ПП) связана со структурным разнообразием этих полимеров клеточной стенки, состоящие из различных субдоменов: гомогалактуронана (HG), рамногалактуронана I (RG I) и рамногалактуронана II (RG II) [1,3].

Основными источниками коммерческого пектина являются цитрусовые, яблоки. Альтернативы источники получения пектина включают шелуху какао, корзинки подсолнечника, сахарную свёклу, тыкву, арбуз и другие [5].

ПП обычно используется в пищевой промышленности в качестве добавки к пищевым продуктам, его применение расширяется до фармацевтической промышленности для приготовления препаратов, снижающих уровень холестерина и сахара в крови и для лечения желудочно-кишечные заболеваний, при заживлении ран и лечении рака [6]. Химические и структурные особенности этого полисахарида позволяют ему взаимодействовать с широким спектром молекул, что позволяет формировать новые композиционные матрицы для целевой - контролируемой доставки терапевтических молекул, генов или клеток [1-4, 6-8].

Функциональность полисахаридов во многом зависит от их молекулярной массы и гидродинамические характеристики в растворе. Поэтому в данной работе было исследовано влияние способа очистки раствора пектинового гидролизата после экстракции из яблочных выжимок на молекулярную массу и гидродинамические свойства ПП в растворе.

Экстракцию ПП проводили флэш методом гидролиза - экстракции в автоклаве под давлением за короткий промежуток времени [7]. Дальнейшее выделение фракций ПП проводили двум способами: спиртовым осаждением (СО) и диа-ультрафильтрационным методом (ДУФ) [8].

Молярную массу (M_w) и молекулярно-массовое распределение (ММР) образцов пектинов анализировали на ВЭЭЖХ с помощью насоса высокого давления (Waters, США), последовательно соединённого с дифференциальным

УД-III-12

вискозиметром модели ViscoStar (Wyatt Technology, США), дифференциальным рефрактометром (RI 2410, Waters, США) [9]. Данные значения M_w и M_w/M_n , характеристическая вязкость ($[\eta]$), гидродинамический радиус ($R_{h(w)}$), и степень агрегации ПП, полученные разными методами очистки, представлены в таблице.

Таблица. Молекулярная масса (M_w), показатель полидисперсности (M_w/M_n), содержание агрегированной фракции (АГ) и гидродинамические свойства ПП

ПП и способы очистки	M_w , e^{-3} Да	M_w/M_n	АГ, %	$[\eta]$, ml/g	$R_{h(w)}$, нм
ЯПФ-130-5 СО(1/1)	97,4	10,12	17,5	87,8	8,9
ЯПФ -130-5 СО(1/2)	108,6	15,7	15,4	91,6	9,4
ЯПФ -130-5 СО(1/3)	99,7	16,3	22,1	72,9	8,2
ЯПФ -130-5 ДУФ1	99,5	9,05	17,6	85,3	9,0
ЯПФ -130-5 ДУФ2	119,4	7,3	19,0	99,6	10,1

Анализ значения M_w и M_w/M_n , при СО методом очистки показывает, что с увеличением концентрации осадителя т.е. соотношение раствора пектинового гидролизата и осадителя от 1:1 к 1:2 значение M_w возрастёт от 97,4 до 108,6 КДа, а при соотношении 1:3 уменьшается до значения 99,7 КДа. При применении метода ДУФ в процессе очистки раствора гидролизата, полученные ПП имеют несколько лучшие результаты: M_w образцов ПП от первого этапа процесса диализа и ультрафильтрации (ДУФ1) к второму этапу (ДУФ2) возрастает: 119,3 КДа и 128,1 соответственно.

Кроме M_w и ММР, гидродинамические свойства ($[\eta]$ и $R_{h(w)}$), также являются важными параметрами, влияющими на поведение ПП в растворе. Как видно из данных таблицы 1 значения $[\eta]$, по мере увеличения концентрации осадителя, находятся в пределах 87,8; 91,6; 72,9 мл/г и соответствуют изменению размеров молекулы ($R_{h(w)}$) 8,9; 9,4 и 8,2 нм. ДУФ очистка способствует получению ПП с превосходными гидродинамическими данными.

Таким образом, анализ влияния этих параметров и условиями проведения процессов экстракции и очистки, может привести к получению пектинов с особыми желательными свойствами для конкретных применений.

Список литературы

- [1] Pectin: Technological and Physiological Properties. Edit by Vassilis Kontogiorgos. Springer Nature Switzerland AG, 2020. pp. 125-188. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-53421-9>
- [2] Пектин –основа для создания функциональной пищи. Мухидинов З.К., Бобокалонов Д.Т., Усманова С.Р. Душанбе, ООО «Сифат-Офсет» 2019. – 192с., 416 библиогр.
- [3] Voragen A.G.J., Coenen G.-J., Verhoef R.P., Schols H.A. Struct Chem (2009) 20:263–275. <https://doi.org/10.1007/s11224-009-9442-z>.
- [4] Herrera-Rodriguez S.E., Pacheco N., Ayora-Talavera T., Pech-Cohuo S. and Cuevas-Bernardino J.C. A review. Studies in Natural Products Chemistry, Chapter 7, 2022. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91097-2.00015-7>.
- [5] ТЖ Патент 563, Флеш способ экстракции пектина из растительного сырья опуб. 29.12. 2012 бюл. № 86 НПЦ Р. Таджикистан.
- [6] Muhidinov Z.K., Ikromi K.I., Jonmurodov A. S., Nasriddinova A. S., Usmanova S. R., Bobokalonov J. T., Strahan G. D., Liu L.S. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183, p. 2227-2337. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.094>.

АКТИВАЦИЯ И ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В РЕАКТОРАХ АЭРОЗОЛЬНОГО CVD

Хабушев Э.М., Новиков И.В., Красников Д.В., Насибулин А.Г.

Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия,
d.krasnikov@skoltech.ru

Благодаря уникальному набору структурных, механических, электронных и оптических свойств углеродные нанотрубки являются перспективным компонентом для применения в различных областях науки и техники: аэрокосмическая промышленность и медицина, функциональные материалы и новые средства связи. Углеродные нанотрубки активно используются для создания конструкционных и композиционных материалов, антистатиков и компонентов батарей, однако их применение в сферах оптоэлектроники, фотовольтаики и медицины требует повышенного уровня контроля. Одной из ключевых особенностей нанотрубок является невозможность их неразрушающего разделения после агломерации. Действительно, энергия латерального взаимодействия двух нанотрубок может достигать 1000 эВ/мкм.

Реакторы химического осаждения из газовой фазы в аэрозольной среде – крайний случай установок с движущимся слоем с предельным разбавлением катализатора – представляют перспективное и актуальное решение проблемы агломерации нанотрубок и открывают путь к созданию новых устройств. В настоящий момент именно на подобном классе установок получают лидирующие по ключевым характеристикам устройства на основе нанотрубок: прозрачные электроды, компоненты солнечных элементов, ультразвуковые излучатели и т.д. Тем не менее, одним из ключевых барьеров для масштабирования и оптимизации данного процесса является невозможность «фиксации» нанодисперсной аэрозольной частицы для детального исследования механизма. В настоящей работе мы детально рассматриваем подходы по оптимизации введения катализатора в реактор и настройке времени контакта с целью изучения активации [1] и дезактивации катализатора [2].

Список литературы

- [1] E.M. Khabushev et al., Chemical Engineering Journal. 413 (2021) 127475.
- [2] I. V. Novikov et al. Chemical Engineering Journal. 420 (2021) 129869.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-73-10256.

ТЕХНОЛОГИЯ ТУМАННОЙ ЛОВУШКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Рагинов Н.И., Красников Д.В., Гольдт А.Е., Кондрашов В.А., Насибулин А.Г.

*Сколковский Институт Науки и Технологий,
Нобеля, 3, 121205, Москва, Россия*
Nikita.Raginov@skoltech.ru

Благодаря уникальному набору свойств, углеродные нанотрубки являются перспективным классом материалов для широкого спектра применений и являются объектом интенсивных исследований в течение последних 25 лет. Приготовление стабильных дисперсий на основе углеродных нанотрубок является ключевым шагом для многочисленных устройств микроэлектроники (конденсаторы или транзисторы на основе нанотрубок) и медицины (наносенсоры и доставка лекарств). Обычный метод получения дисперсий индивидуальных нанотрубок состоит в диспергировании порошка материала с поверхностноактивным веществом с использованием жесткой комбинации обработки ультразвуком и ультрацентрифугирования для частичного разрушения агломератов углеродных нанотрубок и осаждения непрореагировавшего остатка, соответственно. Это приводит не только к повреждению структуры нанотрубок (например, снижению длины, увеличению концентрации дефектов), но также к относительно низкой конверсии исходного материала (порошка) в желаемую дисперсию индивидуальных углеродных нанотрубок. Данная работа направлена на то, чтобы избежать вышеупомянутых недостатков с помощью оригинальной одностадийной методики получения стабильных дисперсий индивидуальных нанотрубок, называемой «Туманная ловушка» (Fog Trap).

Мы разработали установку «Туманная ловушка», которая представляет собой полностью автоматизированный метод получения стабильных дисперсий индивидуальных углеродных нанотрубок. Основная идея заключается в стабилизации индивидуальных углеродных нанотрубок до образования их агломератов: аэрозоль индивидуальных нанотрубок смешивается с туманом, состоящим из капель воды с поверхностно-активным веществом. Дальнейшее поглощение нанотрубок каплями микронного размера сопровождается осаждением тумана на циклонном фильтре. Затем полученную дисперсию

УД-III-14

углеродных нанотрубок, стабилизированных поверхностно- активным веществом, можно отбирать для дальнейшего применения или рециркулировать в камеру образования тумана, чтобы увеличить концентрацию нанотрубок в растворе. Используя теоретические расчеты и экспериментальную оптимизацию, мы показываем, что разработанная технология туманной ловушки обладает высокой стабильностью и эффективностью. Также в данной работе мы демонстрируем возможность использовать полученные дисперсии углеродных нанотрубок в широком спектре применений, в том числе с биологическими поверхностно- активными веществами за счет более мягких условий обработки в сравнении с существующими методами диспергирования.

Благодарность

Исследование было проведено при финансовой поддержке РФФ 22-13-00436.

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ И РАЗРАБОТКА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

Козлова Е.А.¹, Журенок А.В.¹, Васильченко Д.Б.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия
kozlova@catalysis.ru*

Тенденция к сокращению легкодоступных запасов высококачественного ископаемого углеродсодержащего сырья определяет острую необходимость освоения доступных альтернативных и, прежде всего, возобновляемых источников энергии. При этом одним из наиболее перспективных направлений развития энергетики будущего может стать развитие солнечной энергетики. Особо привлекательным в этой области считается процесс фотокаталитического получения водорода под действием видимого света, поскольку в данном случае осуществляется трансформация солнечной энергии в энергию химических связей. Уникальные свойства водорода позволяют считать его универсальным и наиболее экологически чистым химическим энергоносителем, пригодным для использования практически в любых типах тепловых двигателей и многих иных видах электрогенерирующих устройств. С этой точки зрения разработка новых эффективных технологий получения водорода является актуальным для решения, по крайней мере, локальных задач водородной энергетики [1].

Основным фактором, сдерживающим практическое использование фотокаталитических процессов, является отсутствие эффективных и одновременно стабильных гетерогенных фотокатализаторов, функционирующих под действием видимого света, составляющего около 43 % солнечного спектра. В последнее время больше внимание исследователей привлекает графитоподобный нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Данный материал обладает свойствами полупроводника с шириной запрещенной зоны 2.7 эВ, и положениями валентной зоны и зоны проводимости, подходящими для фотокаталитического разложения воды [2]. Разрабатывают различные подходы к увеличению активности фотокатализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Одним из распространенных методов повышения активности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ является нанесение металлических сокатализаторов на поверхность

полупроводников, что приводит к пространственному разделению электрон-дырочных пар. Традиционно в качестве сокатализаторов используются благородные металлы и их соединения, особенно металлы платиновой группы. Соответственно, возникает задача создания активных фотокатализаторов с низким содержанием благородных металлов.

Авторами был предложен метод получения высокоактивных фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода со сверхмалым содержанием платины. С помощью предварительной обработки исходных реагентов был получен носитель фотокатализатора – графитоподобный нитрид углерода с высокой удельной поверхностью, при этом платину осаждали из нитратокомплексов. Это прецизионный метод осаждения, который позволяет получить высокоактивные материалы с очень малой массовой долей платины. В ходе работы была создана модель установки, объединяющая реактор, генерирующий водород (общий объем 1000 мл) с водородным топливным элементом с протонообменной мембраной. Скорость генерации водорода составила до 2 мл H_2 в мин, образующийся газ подавался в топливный элемент, который вырабатывал около 0.3 Вт электроэнергии [3].

Такую простую конструкцию можно рассматривать как модель масштабирования процесса производства водорода путем фотолиза органических субстратов в водных растворах. Для максимизации квантовой эффективности в случае крупномасштабных установок можно предположить планарные реакторы, выполненные в виде окна с двойным остеклением. Для минимизации использования сложных перемешивающих устройств можно организовать протекание суспензии через такой реактор с двойными стенками. Предполагается дальнейшая оптимизация для поиска оптимального состава суспензии (соотношение катализатора и раствора) и концентрации донора, но даже в представленных условиях видна перспективность процесса фотокаталитического получения водорода.

Список литературы

- [1] Kozlova E.A., Parmon V.N. *Russ. Chem. Rev.*, **2017**, 86, 870-906.
- [2] Ye S., Wang R., Wu M.-Z., Yuan Y.-P. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 358, 15-27.
- [3] Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Tkachev S., Plusnin P. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 445, 136721:1-14.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-13-00314.

ФОТОРЕАКТОРЫ НА ОСНОВЕ ЭКСИЛАМП: КОНСТРУКЦИИ И ПРИМЕНЕНИЕ

Соснин Э.А.^{1,2}, Панарин В.А.¹, Скакун В.С.¹, Сорокин Д.А.¹,
Померанцев М.А.³

¹ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения
Российской академии наук», Томск, Россия, badik@loi.hcei.tsc.ru

²ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский
Томский государственный университет», Томск, Россия

³АО «Гусевский стекольный завод им. Ф.Э. Дзержинского»,
Гусь-Хрустальный, Россия, markaron@rambler.ru

Институт сильноточной электроники СО РАН в сотрудничестве с российскими и иностранными организациями уже более 20 лет ведёт исследования по управлению химическими процессами излучением эксилламп.

Эксилламп – обобщающее название класса устройств, излучающих узкополосное спонтанное ультрафиолетовое (УФ) и/или вакуумное ультрафиолетовое (ВУФ) излучение эксимерных и эксиплексных молекул [1–3]. Узкополосный спектр излучения и сравнительное разнообразие в конструктивном исполнении облучателей на основе эксилламп позволяют широко использовать такие источники излучения для решения различных научных и практических задач (микроэлектроника, инактивация вирусов и бактерий, фотохимия, лечение кожных заболеваний) [1–6].

В докладе будут рассмотрены конструкции фотохимических реакторов на эксилламп барьерного разряда, а также различные схемы применения таких реакторов в химических экспериментах. Обобщаются результаты по управлению физико-химическими процессами (прямой и ВУФ-фотолиз, конверсия природного газа, изучение фотофизических свойств органических веществ, очистка вод, в т.ч. в комбинации с другими действующими факторами) с помощью таких реакторов. Обсуждаются достоинства и недостатки таких фотореакторов. Определено место полученных результатов в объёме мировых исследований. Работа частично была выполнена в рамках договора с Министерством науки и высшего образования РФ (Соглашение No. 075-15-2022-1238 от 13 октября 2022)., а также некоммерческого партнерства с производителями кварцевого стекла г. Гусь-Хрустальный Владимирской обл.

Список литературы

- [1] Ломаев М.И., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. Оптические свойства плазмы барьерного и ёмкостного разрядов в смесях инертных газов с галоидами и в инертных газах, эксилампы // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. – М.: Янус-К, 2008. – Серия Б. – Том III-2. – Глава 2. – С. 526–556. – ISBN 978-5-8037-0429-4.
- [2] Бойченко А.М., Ломаев М.И., Панченко А.Н., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения. – Томск: STT, 2011. – 512 с. – ISBN 978-5-93629-433-4.
- [3] Oppenländer T., Sosnin E. Mercury-free Vacuum-(VUV) and UV Excilamps: Lamps of the Future? // IUVN News. – 2005. – V.7. – №4. – P. 14–18.
- [4] Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. Эксилампы – перспективный инструмент фотоники // Фотоника. – 2015. – №1. – С. 60–69.
- [5] Авдеев С.М., Орловский В.М., Панарин В.А., Печеницин Д.С., Скакун В.С., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. Эффективные источники УФ- и ВУФ-излучения – эксилампы и фотореакторы на их основе // Известия вузов. Физика. – 2017. – Т. 60. – №8. – С. 31–35. (Avdeev S.M., Orlovskii V.M., Panarin V.A., Pechenitsin D.S., Skakun V.S., Sosnin E.A., Tarasenko V.F. Efficient UV and VUV Radiation Sources - Excilamps and Photoreactors on Their Basis // Russian Physics Journal. 2017. Vol. 60. Issue 8. P. 1298-1302.
- [6] Sosnin E.A., Sokolova I.V., Tarasenko V.F. Development and Applications of Novel UV and VUV Excimer and Exciplex Lamps for the Experiments in Photochemistry // In Book: Photochemistry Research Progress (Eds. by A. Sanchez, S. J. Gutierrez). – Nova Science Publishers, 2008. – P. 225–269. – ISBN: 978-1-60456-568-3.

Благодарность

Авторы благодарят своих коллег за помощь в организации описанных в докладе исследований: В.М. Орловского, В.Ф. Тарасенко и М.В. Ерофеева (Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия), Т.Н. Копылову и И.В. Соколову (Сибирский физикотехнический институт, Россия), В.Б. Батоева, Г.Г. Матафонову (Байкальский институт природопользования СО РАН, Россия) и Т. Оппенлэндера (Институт прикладных наук Виллинген-Швенинген, Германия), А.В. Климашин (Гусевский стекольный завод им. Ф. Э. Дзержинского) изготовление изделий из кварца.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ ФЕНОЛА В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ НА ОСНОВЕ ИМПУЛЬСНОЙ КСЕНОНОВОЙ ЛАМПЫ

Кулебякина А.И.¹, Дубровина В.Н.², Киреев С.Г.¹, Чиликина П.А.³,
Новиков Д.О.³, Иванцова Н.А.², Шашковский С.Г.¹

¹ООО "Научно-Производственное Предприятие "Мелитта", Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

³Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана, Москва, Россия

annkulebiakina@gmail.com

Передовыми технологиями удаления фенольных соединений из стоков предприятий, являются методы, использующие свободные радикалы в качестве окислителей [1]. Эти процессы обеспечивают высокие скорости и полноту окисления широкого спектра органических веществ. Ключевым звеном технологии является фотохимический реактор с погруженным источником излучения, обеспечивающими необходимый ультрафиолетовый поток для активации процессов деструкции целевых загрязнителей. Как правило, в таких реакторах используются ртутные лампы низкого [2] или среднего [3] давления. Мировое сообщество обеспокоено экологической опасностью ртути и ее соединений, поэтому вопрос замены ртутных ламп источниками УФ-излучения, не содержащими токсичных элементов, остается актуальным. Импульсная ксеноновая лампа представляется перспективной заменой ртутным источникам излучения.

Эти лампы работают в импульсно-периодическом режиме с заданной частотой, варьируя которую можно моментально изменять мощность фотохимического реактора и гибко подстраивать режим его работы под входные параметры.

Настоящая работа направлена на моделирование процесса фотохимической деструкции растворенного в воде фенола в проточном реакторе на основе импульсной ксеноновой лампы и позволила установить зависимость между скоростью деградации фенола и управляющими параметрами процесса (частота импульсов излучения лампы, концентрация окислителя, расход воды через реактор).

Работа по данной задаче была разбита на этапы (рисунок 1):

УД-III-17

- разработка кинетической модели снижения концентрации фенола с использованием процесса УФ/ H_2O_2 и ее подтверждение экспериментальными данными, полученными в лабораторной установке параллельного пучка;
- построение трехмерной модели течения для пилотного реактора с использованием вычислительной гидродинамики, с проверкой полученных результатов методом импульсного возмущения;
- расчет поля облученности в камере пилотного реактора и определение распределения дозы в фотохимическом реакторе.

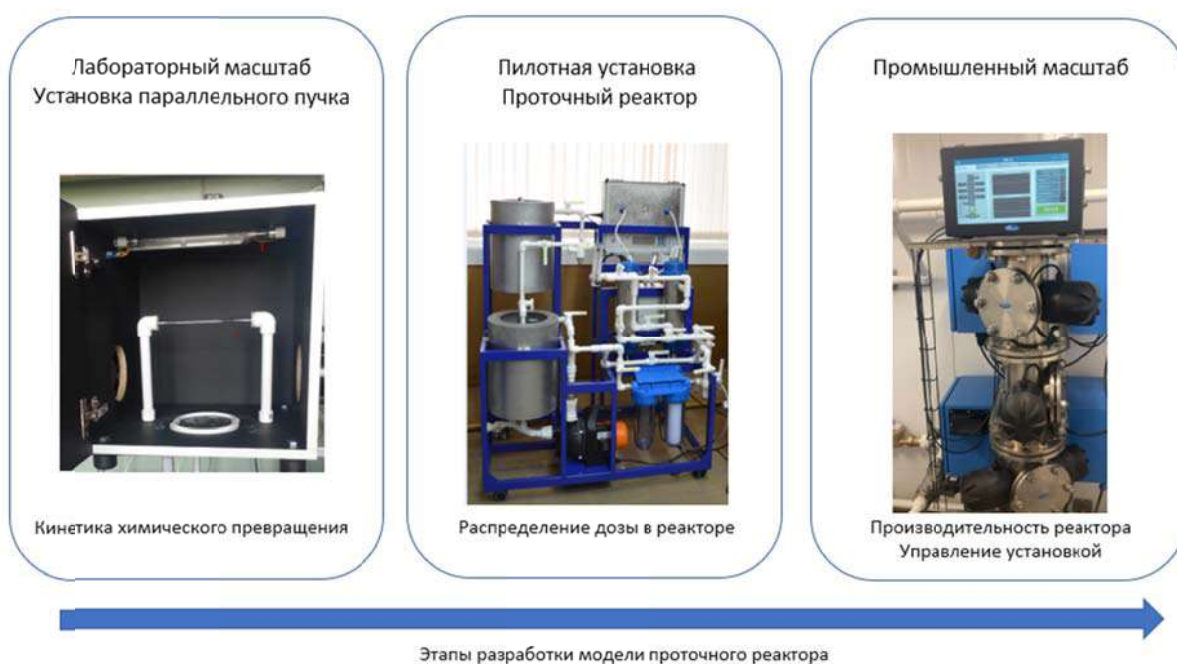


Рисунок 1 – Этапы разработки модели проточного фотохимического реактора

Разработанная модель позволяет с достаточной степенью точности предсказывать поведение установки при варьировании управляющих параметров, определять оптимальное значение окислителя и требуемую частоту работы ламп для достижения требуемой степени деструкции фенола.

Список литературы

- [1] Masroor Mohajerani, Mehrab Mehrvar, Farhad Ein-Mozaffari. An Overview of the Integration of Advanced Oxidation Technologies and Other Processes for Water and Wastewater Treatment // International Journal of Engineering. 2009. Vol. 3.
- [2] S. R. Sarathy, M. Mohseni. An Overview of UV-based Advanced Oxidation Processes for Drinking Water Treatment // IUVA News. 2006. Vol. 7.
- [3] S. Goldstein, D. Aschengrau, Y. Diamant, J. Rabant. Photolysis of Aqueous H_2O_2 : Quantum Yield and Applications for Polychromatic UV Actinometry in Photoreactors // ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY. 2007. Vol. 41.

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ИНЖИНИРИНГА ЛАЗЕРНОСВАРНЫХ ТРУБ ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Баринов И.В., Савин В.В., Савина Л.А., Перевалов А.А., Попов А.Д.

Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

VVSavin@kantiana.ru

Настоящая работа актуальна и перспективна, поскольку производители качественных прямошовных и U-образных лазерносварных труб специального назначения в химическом машиностроении и атомной промышленности сегодня находятся преимущественно за рубежом. Основными производителями высокотехнологичных лазерносварных нержавеющей и жаропрочных труб в мире являются компании из Германии, Италии и США. А данный факт приводит к серьезным проблемам в области энергетической безопасности, а также экономическим потерям, что существенно подрывает российскую трубную промышленность, которая исторически была сориентирована на производство бесшовных труб и электросварных труб большого диаметра (для нефтегазовой отрасли). Сейчас эту проблему необходимо решать не простым воспроизводством импортных технологий на Российской территории, а созданием опережающих отечественных инновационных технологий в области сварных, прежде всего лазерносварных труб и трубных изделий общего и специального назначения из нержавеющей и жаропрочных сплавов.

Применение лазерной или гибридной плазменно-лазерной технологий для локальной поверхностной термической (химико-термической) обработки сварного шва и околошовной зоны позволяет получить следующие принципиальные преимущества. Во-первых, обеспечить более качественный сортамент, расширенную номенклатуру и высокий выход годного (по сортаменту) сварных труб по сравнению с бесшовными. Во-вторых, сохранить в теле сварной трубы все имеющиеся высокие качества (однородность химического состава, структурно-фазовое состояние, физико-химические и механические свойства) материала нержавеющей и жаропрочных сплавов, которые формируются при производстве листового проката (по сравнению с материалом, формирующемся при производстве бесшовной трубы такой же толщины). В-третьих, сохранить в объеме сварной трубы (трубной заготовки) напряженно-деформированное состояние материала, которое возникает при ее формовании (на сварочном стане) и во многих случаях способно обеспечить

УД-III-18

повышенные эксплуатационные свойства трубного изделия. В-четвертых, замена объемного отжига всей трубной заготовки на скоростной локальный поверхностный лазерный отжиг сварного шва и околошовной зоны существенно уменьшает производственные затраты, обеспечивает энергоэффективность, снижение себестоимости и повышает производительность труда, в том числе за счет автоматизации и роботизации данной технологической операции в сварочном производстве.

Применение прямошовных и U-образных лазерносварных труб из коррозионно- и жаростойких сталей в химическом и атомном машиностроении переносит на сварные трубы стандартные требования высокотемпературного отжига, который определяется отраслевыми стандартами для бесшовных труб аналогичного состава в таких изделиях. При этом недооценивается тот факт, что в бесшовной трубе при ее производстве (методом пластической деформации) формируется напряженно-деформированное состояние, существенно отличающееся от аналогичного состояния в лазерносварной трубе. Более того, доминирует устоявшаяся точка зрения, что наличие сварного шва формирует в материале изделия область (шов и околошовная зона) структурно-фазовое состояние в которой сильно отличается от структуры материала в теле трубы и это негативно влияет на функциональные свойства изделия в целом [1].

Поэтому в настоящем исследовании сделана попытка теоретически обосновать и экспериментально подтвердить, что скоростная лазерная локальная, в том числе циклическая, поверхностная термическая (и/или химико-термическая) обработка (скоростной лазерный отжиг) материала сварного шва и околошовной зоны позволяет сформировать в материале сварных трубных изделиях из коррозионностойких и жаростойких сталей и сплавов напряженно-деформированное и структурно-фазовое состояния, которые обеспечивают повышенный уровень эксплуатационных свойств готового изделия применительно к прямошовным и U-образным лазерносварным трубам для специального назначения, в том числе и для атомной энергетики.

Список литературы

- [1] [V. V. Savin; L. A. Savina; K. N. Lebedeva; A. V. Osadchy; A. V. Lykhoshva; A. S. Martyushev; V. V. Gerilovich; I. A. Zhuravlev . Lamination influence on quality of the laser-welded pipes. AIP Conference Proceedings 2486, 010001 \(2022\) doi: <https://doi.org/10.1063/1.20012405>. 15.](#)

МИКРОВОЛНОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИФЛУОРЕНОВ

Березин И.А., Жукова Е.В., Якиманский А.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
imc@hq.macro.ru; yakimansky@yahoo.com

При использовании ряда палладиевых катализаторов в специально сконструированной установке для реактора СЕМ Discover осуществлен микроволновый синтез полифлуоренов по методу Судзуки.

Для исследования процесса поликонденсации в микроволновом реакторе без избыточного давления была проведена серия синтезов (I–VII) полифлуорена, в которых варьировали тип катализатора и его количество, температуру, растворитель, мощность облучения (Рисунок 1). В ходе синтеза отбирали пробы, которые обрабатывали и анализировали методом ЭЖХ.

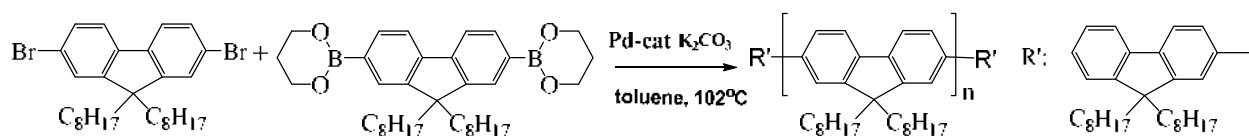


Рисунок 1. Схема синтеза полифлуорена

В реакции в качестве агента межфазного переноса использовали триоктилметиламмоний хлорид (Aliquat® 336). Реакцию проводили в присутствии катализаторов Pd(PPh₃)₄, (серии I – III, V), PdCl₂(dppf) (серия VI), и полимер-связанного Pd(PPh₃)₄ (серия IV), а также гетерогенного катализатора SillaCatDPP- Pd(PPh₃)₄, (серия VII).

В синтезах варьировали температуру (80 или 100 °С), растворитель (толуол, ТГФ), мощность излучения (80 – 100 W) и концентрацию катализатора (2 или 6 моль%) Pd(PPh₃)₄. В ходе синтезов отбирали пробы (каждые 15 мин в первый час реакции и в моменты перед добавлением агентов, обеспечивающих образование концевых групп). После обработки выделенные продукты реакции анализировали методом ЭЖХ. На Рисунке 2 представлены хроматограммы промежуточных продуктов синтеза в различных сериях экспериментов.

Из данных Рисунка 2 видно, что синтез полимера на начальной стадии в толуоле протекает через характерный для поликонденсации этап образования димера (А-В) и тримера (В-А-В), пики которых хорошо проявлены в случае синтеза при 80 °С (Рисунок 2с, 80 °С, сер. II), при 100 °С в случае

УД-III-19

использования полимер-связанного катализатора (Рисунок 2b, 100 °С, сер. IV) и в более полярном растворителе ТГФ при 80 °С (Рисунок 2d, сер.V).

При проведении реакции в толуоле при 100 °С ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (Рисунок 2a, сер. I) уже через 15 мин на хроматограмме можно выделить четыре олигомерных пика ($M_w = 840, 1300, 1900$ и 2400), но затем, в силу уменьшения подвижности и реакционной способности олигомеров, молекулярная масса полимера в толуоле увеличивается значительно быстрее, чем в ТГФ. При этом температурный фактор, а именно, повышение температуры до 100 °С, играет решающую роль.

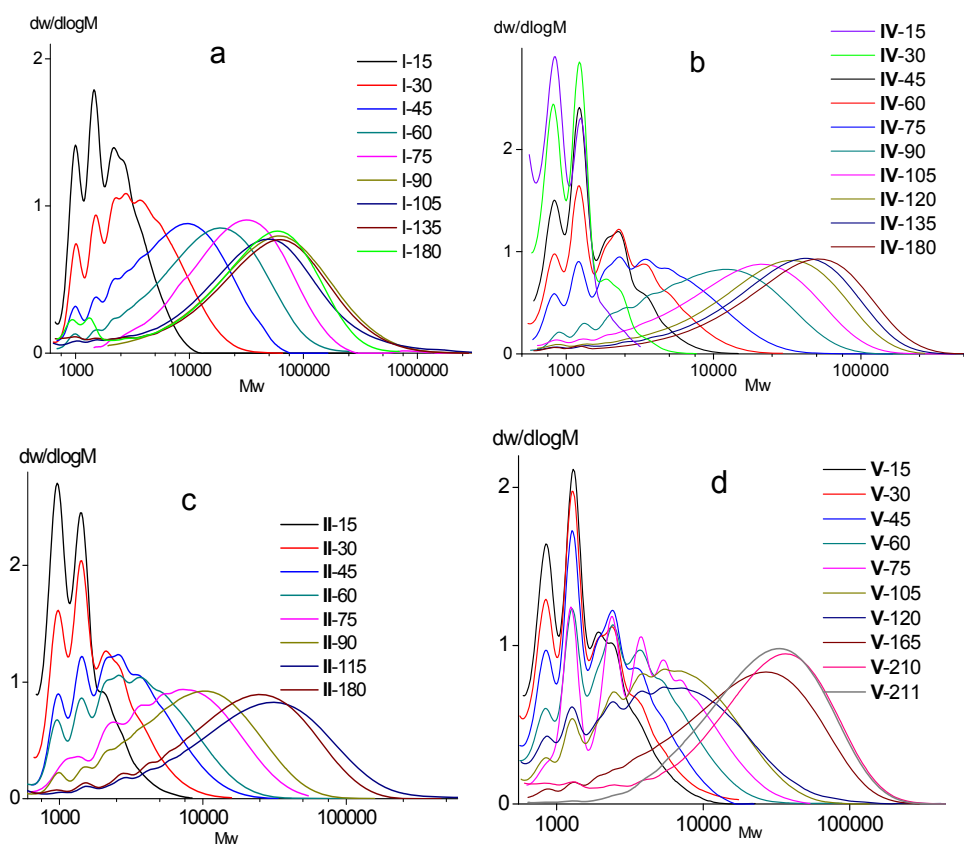


Рисунок 2. ЭЖХ хроматограммы продуктов реакции для проб из серий синтезов I(a) – $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 %), 100 °С, толуол, IV(b) – полимер-связанный $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 %), 100 °С, толуол, II (c) – $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 %), 80 °С, толуол и V(d) – $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 %), 100 °С, ТГФ. Цифры в надписях к хроматограммам соответствуют времени отбора проб (мин) из реакционной смеси в процессе синтеза полифлуорена

Показано, что микроволновый синтез сополифлуоренов по оптимизированной методике, обеспечивает не только существенное сокращение продолжительности реакции, но и позволяет получать полимеры с целевыми молекулярно-массовыми характеристиками и фотооптическими свойствами.

РАЗРАБОТКА И АНАЛИЗ СТАТИСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ РЕАКТОРА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО СИНТЕЗА МТБЭ

Плотников А.А., Торгашов А.Ю.

*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия,
plotnikov.aal@students.dvfu.ru*

При построении статистических (регрессионных) моделей важно определение вклада отдельных предикторов (независимых переменных) с точки зрения точности модели для прогнозирования выходной переменной. Наиболее распространенными методами отбора предикторов являются корреляционный анализ и метод шаговой регрессии [1]. Однако, при построении моделей помимо статистической зависимости переменных стоит учитывать физико-химические особенности процесса, что позволяет выделить базовые предикторы, влияние которых обосновано термодинамическими и кинетическими особенностями процесса.

В данной работе рассматривается зависимость точности модели от набора входов, подобранных в ходе корреляционного анализа, методом шаговой регрессии и предлагаемым подходом (экспертная оценка), который основан на знаниях о протекающем в реакторе предварительного синтеза (рис. 1) процессе. Метил трет-бутиловый эфир (МТБЭ) образуется в результате взаимодействия изобутилена ($i\text{-C}_4\text{H}_8$) и метанола (CH_3OH) [2]: $i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-O-C}(\text{CH}_3)_3$

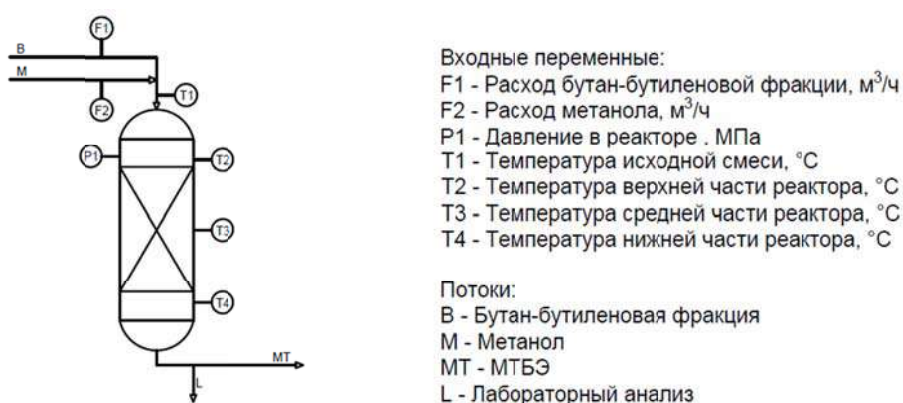


Рисунок 1. Схема реактора предварительного синтеза МТБЭ

Требуется оценка концентрации $i\text{-C}_4\text{H}_8$ в выходящем из реактора потоке. Исследуемая матрица предикторов имеет размерность $U \in R^{28 \times 342}$. Для построения моделей использовался метод робастной регрессии как наиболее

УД-III-20

устойчивый к выбросам [3]. Обучающая и тестовая выборки формировались бутстрэп методом в соотношении 80/20, число итерационных повторений – 2000. Требуемое количество предикторов не превышало 11.

Отобрано 5 базовых входных переменных: время отбора пробы, давление в реакторе, расходы бутан-бутиленовой фракции (ББФ) и метанола и температура исходной смеси; и 6 дополнительных – 2 температуры из каждой части реактора. В результате корреляционного анализа и методом шаговой регрессии отобрано 11 наиболее информативных предикторов.

Для оценки качества продукта на выходе реактора использовались: коэффициент детерминации (R^2), чем выше качество модели, тем выше его значение, и среднеквадратическая ошибка (MSE). Результаты расчетов представлены в таблице 1:

Таблица 1

Метод отбора предикторов	$R^2_{\text{обуч}}$	$MSE_{\text{обуч}}$	$R^2_{\text{тест}}$	$MSE_{\text{тест}}$
ЭО	0.8088	0.5569	0.8154	0.5423
КА	0.8064	0.5629	0.8080	0.5639
ШР	0.7980	0.5878	0.8029	0.5729

ЭО – экспертная оценка, КА – корреляционный анализ, ШР – метод шаговой регрессии.

Из полученных результатов видно, что на тестовой выборке экспертная оценка – добавление предикторов исходя из термодинамических и кинетических особенностей процесса, обеспечивает улучшение модели в сравнении с моделями, для которых предикторы отбирались с помощью корреляционного анализа и методом шаговой регрессии.

Список литературы

- [1] Радченко С. Г. Методология регрессионного анализа. — К.: «Корнийчук», 2011. — 376 с. — ISBN 978-966-7599-72-0.
- [2] Sudibyo, M.N. Murat Simulation Studies of Methyl Tert-butyl Ether Production in Reactive Distillation / M.N. Murat Sudibyo, N. Aziz // 2011 IEEE International Conference on Control System, Computing and Engineering. – 2011. – С. 369-374.
- [3] Holland, P.W. Robust regression using iteratively reweighted least-squares / P.W. Holland, R.E. Welsch // Communications in Statistics – Theory and Methods. – 1977. – С. 813-827.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ IV.

НОВЫЕ РЕАКТОРЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПРИЛОЖЕНИЙ В ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СФЕРЕ

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПЛАСТИКОВ В КОМПОНЕНТЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И СЫРЬЁ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ

Климов О.В.¹, Надеина К.А.¹, Сайко А.В.¹, Крестьянинова В.С.¹,
Ватутина Ю.В.¹, Богомолова Т.С.¹, Саломатина А.А.¹, Мухачёва П.П.¹,
Потапенко О.В.², Ковеза В.А.², Юртаева А.С.²

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Центр новых химических технологий ИК СО РАН,
Институт катализа СО РАН, Омск, Россия*

klm@catalysis.ru

Утилизация пластиковых отходов (ПО) является одной из наиболее важных экологических проблем современности [1]. В России ежегодно образуется до 5 млн. тонн ПО, из которых перерабатывается, по разным оценкам, не более 7-20 % [2]. При этом, в наименьшей степени перерабатываются отходы поливинилхлорида (ПВХ), которые составляют до 10 % от всех ПО [2]. Наиболее рациональным способом переработки смесей ПО, без их трудоёмкого разделения на отдельные пластики, является разложение при повышенных температурах при недостатке кислорода (термический крекинг, пиролиз или термолиз) с преимущественным получением жидкого продукта, обычно называемого термолизным маслом (ТМ). Хотя основным продуктом термолиза ПВХ является HCl (около 58 %), утилизация которого технически не сложна, взаимодействие HCl с компонентами ТМ, получаемыми из смесевых ПО, приводит к получению продуктов, содержащих около 2 % хлора в форме хлорорганических соединений, что чрезвычайно усложняет их дальнейшее использование [3].

В настоящей работе проведена экспериментальная проработка процесса переработки хлорсодержащих ПО, основанного на последовательном сочетании трёх стадий – термолиза с преимущественным получением ТМ; гидрочистки (ГО) смеси ТМ с нефтяным вакуумным газойлем (ВГО) с получением гидрогенизата с пониженным содержанием хлора и других гетероатомных соединений, удовлетворяющего требованиям к сырью каталитического крекинга (КК); и наконец, КК гидроочищенного сырья, с получением с повышенными выходами компонента высокооктанового бензина и олефинов C₂-C₄, пригодных для использования как в качестве мономеров, так и других областей нефтехимии.

УД-IV-1

Блок-схема предложенного способа, условия проведения отдельных процессов, наиболее типичные выходы получаемых продуктов и их основные характеристики приведены на рисунке 1.

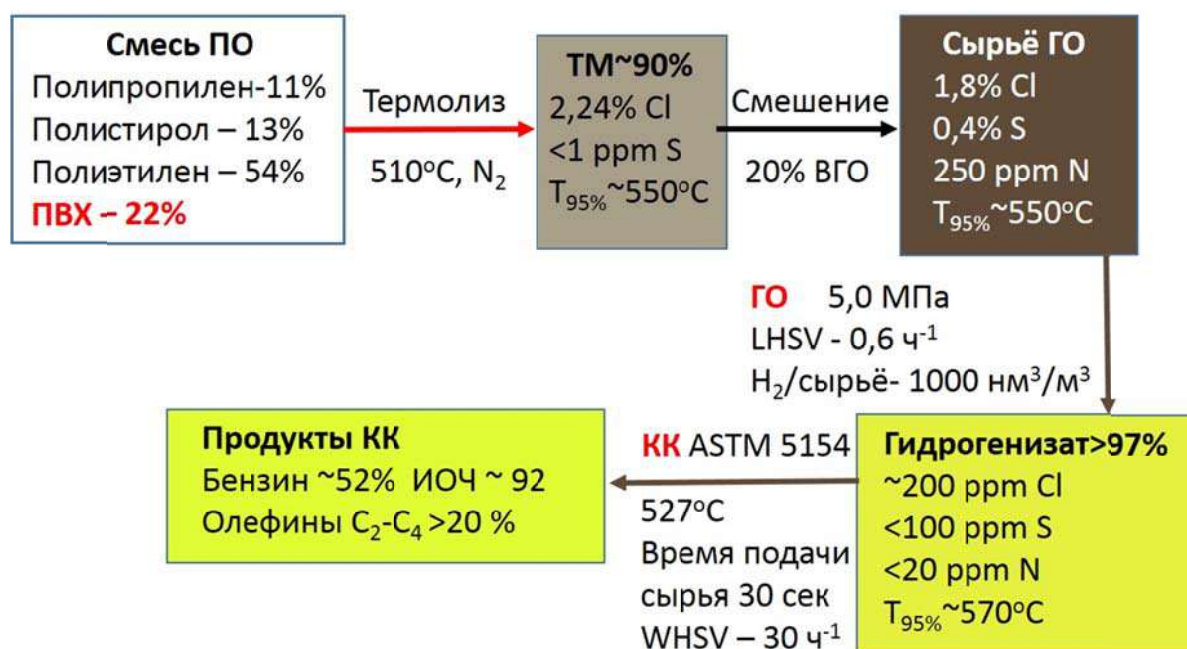


Рисунок 1. Параметры отдельных стадий переработки смесевых ПО, типичные выходы получаемых продуктов и их основные характеристики

Поскольку общее количество ПО в России значительно меньше, чем объёмы переработки нефти, а сами ПО распределены по территории страны пропорционально плотности населения, представляется целесообразным проводить стадию термолиза непосредственно в местах накопления ПО, а полученные ТМ транспортировать на ближайшие НПЗ, где перерабатывать по вышеприведённой схеме.

Список литературы

- [1] Panda A.K., Singh R.K., Mishra D.K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products – A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 233–248.
- [2] Сперанская, О., Понизова, О., Цитцер, О., Гурский, Я. Пластик и пластиковые отходы в России: ситуация, проблемы и рекомендации. Международная Сеть по Ликвидации Загрязнителей (International Pollutants Elimination Network), 2021.
- [3] Klimov O.V., Nadeina K.A., Potapenko O.V., Vatutina Y.V., Saiko A.V., Koveza V.A., Mukhacheva P.P., Krestyaninova V.S., **Yurtaeva A.S.**, Bogomolova T.S., Salomatina A.A., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Noskov A.S. Refining of Chlorine-Containing Plastic Wastes by Traditional Hydrotreating and Catalytic Cracking Processes. *Fuel*. 2023. V.349. 128651:1-11. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.128.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-20013 и бюджета Новосибирской области по соглашению № р-5 от 06.04.2022.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ РЕАКТОРОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ НА ПРИМЕРЕ ТЕХНОЛОГИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И ГИДРОКРЕКИНГА

Ивашкина Е.Н.¹, Назарова Г.Ю.¹, Дементьев А.Ю.², Чузлов В.А.¹,
Сладков Д.Ю.¹, Самойлов Е.Р.¹, Григораш М.С.¹

¹*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия*

²*ООО «КИНЕФ», Кириши, Ленинградская область, Россия*

Процессы глубокой переработки нефти сегодня активно внедряются на НПЗ России, обеспечивая увеличение выхода светлых нефтепродуктов при переработке вакуумных газойлей и нефтяных остатков. В этой связи роль технологий каталитического крекинга и гидрокрекинга чрезвычайно велика, как базовых технологий получения компонентов моторных топлив из высококипящего нефтяного сырья. В то время как процесс каталитического крекинга предназначен, в основном, для получения компонентов высокооктановых бензинов и легких олефинов, технология гидрокрекинга позволяет получать широкий ассортимент ценных продуктов – компоненты зимнего и летнего дизельных топлив, авиационных топлив, высококачественное сырье для процессов каталитического риформинга и изомеризации, сжиженные углеводородные газы, сырье для процессов производства базовых масел II и III групп. В качестве сырья процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга, как правило, используются вакуумные газойли (прямогонные либо вторичного происхождения), которые в своем составе содержат тяжелые углеводороды, гетероатомные соединения и смолы. Кроме того, в качестве сырья установок глубокой переработки нефти могут быть использованы низкомаржинальные компоненты, такие как экстракты масляного производства, гачи дистиллятные и др.

В этой связи актуальным становятся исследования, направленные на разработку рекомендаций по расширению ресурсов сырья на установках каталитического крекинга и гидрокрекинга, а также прогнозирование процесса дезактивации катализаторов в условиях переработки фракций с высоким содержанием ароматических, гетероциклических, смолисто-асфальтеновых компонентов. В качестве инструмента таких исследований результативно может быть использован метод математического моделирования в комплексе с экспериментальными методами определения состава и физико-химических характеристик сырья и продуктов процессов глубокой переработки нефти. В Томском политехническом университете разработана математическая модель [1] процесса каталитического крекинга, чувствительная к изменению группового углеводородного состава сырья. Выполненные численные исследования модели позволили разработать практические рекомендации по расширению ресурсов сырья на установке каталитического крекинга в условиях дефицита прямогонного сырья, который может достигать 50 %. Прогнозные расчеты показали, что при вовлечении в переработку вакуумного газойля 10 %

УД-IV-2

высокоароматизированного компонента – экстракта, выход бензина снижается на 1,8 % мас. с увеличением его октанового числа на 0,8 п., выход и содержание кокса возрастает на 0,56 и 0,11 % мас. соответственно. Снижение октанового числа бензина, вызванное вовлечением высокопарафинового компонента в переработку вакуумного газойля, составило 1,5 п при увеличении выхода бензина на 2,44 % мас. При этом выход легких олефинов возрастает на 3 % (153 т/сут.), что экономически оправдано при работе установки по нефтехимическому варианту. Исследования показали, что вовлечение в переработку смесового сырья, содержащего 15 % гача дистиллятного и 15 % экстракта, позволяет дозагрузить установку каталитического крекинга и обеспечивает благоприятный топливный режим ее работы. При этом достигается увеличение выхода бензина и легких олефинов на 656,1 т/сут. и 138,53 т/сут. Определены оптимальные режимы работы лифт-реактора, обеспечивающие максимальный выход бензиновой фракции при работе на смесовом сырье.

При моделировании технологии гидрокрекинга применен аналогичный подход к описанию формализованного механизма превращений групп углеводородов вакуумного газойля. Исходными данными для моделирования стали результаты экспериментальных исследований образцов сырья и продуктов технология двухлинейного двухступенчатого гидрокрекинга с определением их состава и физико-химических свойств. Определено, что в сырье гидрокрекинга преобладают высокомолекулярные насыщенные углеводороды (52-56 % мас.), содержание аренов различного строения находится на уровне 35-40 % мас., бензольных и спиртобензольных смол – около 7-8 % мас. Исследования показали, что содержание тяжелых аренов в процессе гидрокрекинга уменьшается на 86-97 %, содержание смол – на 50-80 %. Вместе с тем, данные вещества являются причиной образования конденсированных коксоподобных соединений, которые дезактивируют катализатор и осложняют эксплуатацию промышленного реактора.

На основе полученных результатов лабораторных испытаний, а также анализа литературы, составлена формализованная схема превращений, которая учитывает основные реакции гидрокрекинга с участием парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, а также побочную реакцию коксообразования.

Разработка и использование математической модели реактора гидрокрекинга, учитывающей образование тяжелых полиароматических соединений в циркулирующем сырье, позволит максимизировать общую глубину конверсии сырья, увеличить выход светлых нефтепродуктов и снизить объем выводимого с установки остатка гидрокрекинга.

Список литературы

- [1] Nazarova, G., Ivashkina, E., Ivanchina, E., Oreshina, A., Vymyatnin, E. A predictive model of catalytic cracking: Feedstock-induced changes in gasoline and gas composition // Fuel Processing Technology, 2021, 217, 106720.

Благодарность

Исследования выполнены по поддержке Российского научного фонда, проект № 19-71-10015-П.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН СНИЖЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Решетников С.И.¹, Дик П.П.¹, Клейменов А.В.², Носков А.С.¹

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург, Россия*

reshet@catalysis.ru

Процесс гидроочистки в течение многих лет используется на нефтеперерабатывающих заводах для производства дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы (< 10 ppm). В настоящее время, в связи с истощением нефтяных ресурсов вовлекаются в переработку тяжелые, высокосернистые нефти [1]. Как следствие, наряду с распространенными примесями (Ca, Fe, и др.), содержащимися в нефтяных фракциях, появляются соединения кремния (Si) и щелочные металлы, которые являются для катализаторов ядами и вызывают их необратимую дезактивацию. Для защиты катализаторов гидроочистки используются сорбционно-каталитических материалы – защитные слои, которые загружаются сверху основного катализатора. Наряду с отравлением катализаторов каталитическими ядами, другими причинами их дезактивации является изменение состояния активного компонента [2] и отложение на поверхности катализатора углеродсодержащих структур – кокса [3].

В работе проведен анализ причин и исследован механизм дезактивации Co-Mo/Al₂O₃ катализатора гидроочистки дизельного топлива, дезактивированного в промышленных условиях. С использованием метода математического моделирования была выявлена корреляция между активностью катализатора и количеством содержащегося в нем кокса.

Свежие и отработанные образцы были исследованы по величине удельной поверхности, пористой структуре (распределение размеров пор), содержанию примесей (ядов) и основных элементов катализатора (Al, Mo, Co, P), углеродсодержащих структур с использованием методов БЭТ, CNHS и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. На основе кинетического эксперимента на пилотной установке определена активность исследуемых образцов катализатора.

УД-IV-3

Из данных ртутной порометрии следует, что при дезактивации катализатора объем пор и их диаметр уменьшаются (см. Рис.). Однако, согласно теоретической оценке получено, что углерод не блокирует устья пор, а откладывается на поверхности.

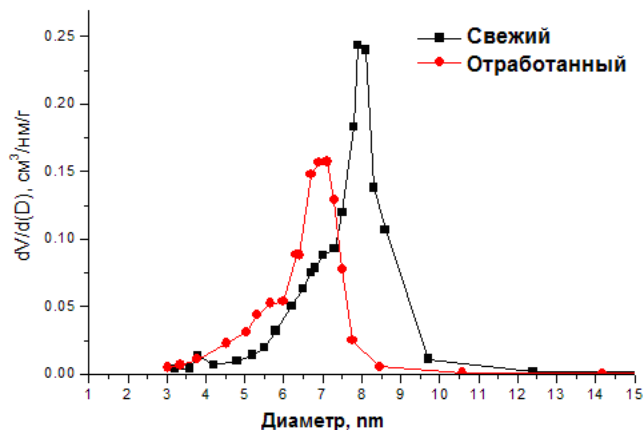


Рисунок. Распределение пор по диаметру свежего и отработанных образцов катализатора гидроочистки дизельной фракции

В работе получены данные по отложению металлов и содержанию примесных элементов (Ca, Fe, Na, Si) в отработанных катализаторах, что позволяет сделать вывод об эффективности работы защитного слоя.

Список литературы

- [1] Stanislaus A., Marafi A., Rana M. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production, *Catalysis Today*, 153 (2010) 1-68.
- [2] Guichard B., Roy-Auberger M., Devers E. et. al., Aging of Co(Ni)MoP/Al₂O₃ catalysts in working state, *Catal. Today*. 130 (2008) 97–108.
- [3] Yokoyama Y., Ishikawa N., Nakanishi K., et. al. Deactivation of Co-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts during a one-year commercial run, *Catal. Today*. 29 (1996) 261–266.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта No 23-19-00214).

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА
АЛКИЛБЕНЗОСУЛЬФОКИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ**

Долганова И.О.

*Томский политехнический университет, Томск, Россия,
dolganovaio@tpu.ru*

Основным свойством каталитических и некаталитических реакционных сред является активность, которая уменьшается при наличии вредных примесей. Эти примеси могут как присутствовать в исходном сырье, так и образовываться в ходе протекания побочных реакций, обуславливая дезактивацию. Они изменяют физико-химические свойства реакционных сред, нарушая равномерность распределения компонентов и затрудняя взаимную диффузию, что особенно ярко выражено при образовании компонентов с вязкостью более высокой, чем у остальных компонентов сырьевой и продуктовой смеси [1, 2]. В случае катализа могут образовываться вещества, связывающие катализатор в каталитически неактивный комплекс и уменьшая количество катализатора, доступного для активирования реакции.

Основной научно-технической проблемой является отсутствие инновационных способов комплексной оптимизации химико-технологических процессов в условиях загрязнения жидких реакционных сред.

Характерным образцом технологии, сочетающей каталитические и некаталитические жидкофазные реакционные процессы, является производство алкилбензосульфокислот (АБСК) как полуфабрикатов синтетических моющих средств с хорошими моющими характеристиками и высокой биологической разлагаемостью [3]. Процесс производства АБСК является многостадийным, включает протекающие в жидкой фазе каталитический процесс HF-алкилирования бензола олефинами C₉-C₁₄ и некаталитический процесс сульфирования алкилбензолов (АБ) в пленочном реакторе.

В связи с этим были разработаны математические модели для расчета, оптимизации и прогнозирования энерго- и ресурсоэффективных режимов эксплуатации промышленной установки производства АБСК.

УД-IV-4

На рис. 1, 2 представлены активные окна модулей расчета блоков дегидрирования парафинов, а также алкилирования бензола, регенерации HF и сульфирования АБ.

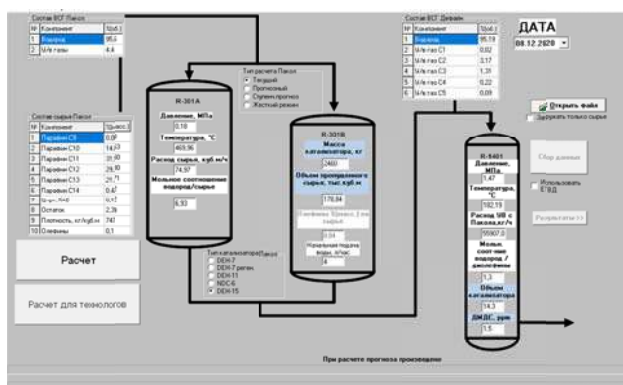


Рис. 1. Активное окно модуля расчета блока дегидрирования парафинов

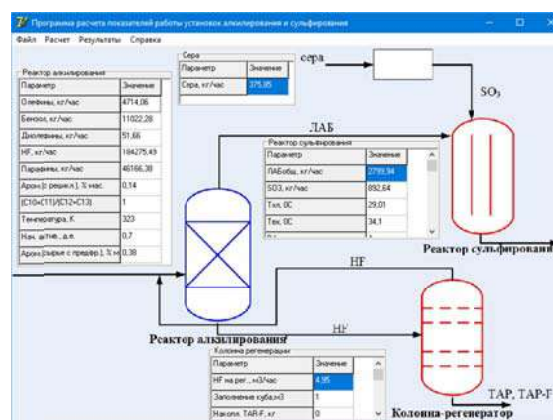


Рис. 2. Активное окно модуля расчета блоков алкилирования и сульфирования

Применение компьютерных моделирующих систем позволило получить следующие технические результаты:

1. Возможность определять поддержания оптимальной активности HF за счет регулирования расхода HF в регенератор;
2. Возможность определения дату необходимой промывки колонны регенерации HF-катализатора алкилирования с точностью до 7 суток;
3. Повышение выработки ЛАБ на тыс. 3 т/сутки за счет поддержания оптимального расхода HF в регенератор;
4. Повышение доли АБСК в продуктивном потоке с 97 до 98 % мас. за счет поддержания оптимального расхода серы на сжигания при заданном содержании нежелательных компонентов в исходном сырье;
5. Увеличение длительности межпромывочного цикла реактора сульфирования ЛАБ на 3-5 суток за счет поддержания оптимальной кислотности реакционной среды.

Список литературы

- [1] Попов П.В. Диффузия: учебно-методическое пособие по курсу "Общая физика". М.: МФТИ, 2016. 94 с.
- [2] Кафаров В.В. Основы массопередачи. Системы газ-жидкость, пар-жидкость. Учебник для студентов ВУЗов. М.: Высшая школа, 1979. 439 с.
- [3] Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. 625 с.

Благодарность

Работа поддержана Государственным Задаанием РФ "Наука", проект FSWWW-2023-0008.

**ОПТИМАЛЬНОЕ СООТНОШЕНИЕ В ПОСЛОЙНОЙ ЗАГРУЗКЕ
НАНЕСЁННОГО И МАССИВНОГО NiMoW КАТАЛИЗАТОРА
ГИДРООЧИСТКИ ДЛЯ МАКСИМАЛЬНОГО СНИЖЕНИЯ
СОДЕРЖАНИЯ S И N В ВАКУУМНОМ ГАЗОЙЛЕ**

**Мухачева П.П., Ватутина Ю.В., Будуква С.В., Надеина К.А., Климов О.В.,
Носков А.С.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Пр-т Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия,
mukhacheva.polina@mail.ru*

Для процесса гидроочистки нефтяных фракций есть необходимость в разработке и внедрении катализаторов, обладающих высокой активностью в гидрообессеривании (ГДС) тяжелых нефтяных фракций. Для сохранения энергоэффективности процесса и улучшения качества продукта на некоторых нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) совместно с традиционными Co(Ni)Mo-нанесёнными катализаторами используют NiMoW-массивные катализаторы. Очевидными преимуществами такого типа катализаторов является более высокая активность в гидрировании и ГДС труднопревращаемых молекул в сравнении с нанесёнными за счёт увеличения доли активных металлов. В данной работе было выполнено исследование по подбору предпочтительного соотношения нанесённого/массивного катализаторов в послойной загрузке в реакторе неподвижного слоя с целью получить наиболее качественный продукт после гидроочистки вакуумного газойля.

В работе использовали NiMoW-массивный катализатор, приготовленный по методике, описанной в работе [1]. В качестве нанесённого катализатора использовали образец промышленного катализатора гидроочистки (ПК).

Общий объём загрузки гранул катализаторов в реактор составлял 30 см³. В работе исследовали два варианта загрузки — двухслойную и трёхслойную. В первом случае в низ реактора грузили массивный катализатор, в верх – ПК с соотношениями 85/15 и 70/30. Во втором случае, ПК грузили в середину, массивный катализатор – в верх и низ реактора с соотношениями 50/30/20 и 35/30/35. Для сравнения также проводили отдельное тестирование нанесённого и массивного катализатора. Сульфидирование катализаторов проводили в реакторе с использованием смеси прямогонного дизельного топлива

УД-IV-5

(S = 2111 ppm, N = 73 ppm) и диметилдисульфида (20 г/л) при следующих условиях: $T_1 = 240\text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 340\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 3,8\text{ МПа}$, $H_2/\text{сырьё} = 300\text{ Нл/л}$, $ОСПС = 1,4\text{ ч}^{-1}$.

Тестирование проводили в проточном реакторе неподвижного слоя при следующих условиях: $T = 340\text{--}370\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 8,0\text{ МПа}$, $H_2/\text{сырьё} = 625\text{ Нл/л}$, $ОСПС = 1,5\text{ ч}^{-1}$. В качестве сырья использовали фракцию вакуумного газойля (S = 7357 ppm, N = 1030 ppm). В продуктах реакции определяли остаточное содержание серы и азота.

Таблица 1. Остаточное содержание серы и азота в продуктах реакции гидроочистки вакуумного газойля

Т, °С	Остаточное содержание S, ppm				Остаточное содержание N, ppm			
	340	350	360	370	340	350	360	370
ПК	654	447	218	124	417	330	214	101
NiMoW	771	475	265	123	558	439	319	184
Двухслойная загрузка ПК/NiMoW								
85/15/-	761	466	282	145	479	390	275	176
70/30/-	705	432	231	112	468	374	258	142
Трёхслойная загрузка NiMoW/ПК/NiMoW								
50/30/20	642	579	192	92	464	331	221	127
35/30/35	614	447	181	92	448	324	217	126

По результатам тестирования установлено, что во всех случаях послынная загрузка более предпочтительная в сравнении с одиночной загрузкой массивного катализатора (Таблица 1). В сравнении с одиночной загрузкой нанесённого катализатора двухслойная загрузка в рассмотренных соотношениях ухудшает качество продукта реакции. В этом случае наиболее предпочтительной комбинацией катализаторов в реакторе является трёхслойная загрузка NiMoW/ПК/NiMoW — 35/30/35. При этой загрузке получено наименьшее остаточное содержание S и N в продукте реакции при всех температурах процесса.

Список литературы

[1] К.А. Nadeina, S.V. Budukva, Yu.V. Vatutina and etc.// Catalysts 2022, 12(12), 1671.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-10144 , <https://rscf.ru/project/22-73-10144/>.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРОВ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

Чузлов В.А., Ивашкина Е.Н., Самойлов Е.Р., Сладков Д.Ю., Григораш М.С.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия, chuva@tpu.ru*

Дизельное топливо является одним из наиболее востребованных нефтепродуктов, что подтверждается ростом объемов его производства на отечественном рынке [1]. От эффективности работы промышленных установок гидроочистки определяющим образом зависит качество производимого товарного дизельного топлива, в связи с чем создание цифровых инструментов, построенных на базе детальных математических моделей, для управления промышленными процессами гидрооблагораживания среднедистиллятных фракций является актуальной научно-практической задачей.

По данному направлению опубликовано большое количество работ, вместе с тем нерешенной остается научно-практическая задача моделирования физико-химических закономерностей превращений, протекающих в процессах гидрооблагораживания среднедистиллятных фракций, с детальным рассмотрением компонентов, входящих в состав данных фракций. Цель данной работы заключалась в создании математического описания реакторов гидрооблагораживания среднедистиллятных фракций, основанного на динамически расширяемой схеме превращений компонентов исходного сырья, рассчитанных по его фракционному составу.

Динамическая схема превращений конфигурируется в зависимости от показателей качества перерабатываемой фракции. В модели также реализован расчет фазового равновесия реакционной смеси по уравнению Пенга-Робинсона. Пример расчетного распределения фракционного состава сырья, поступающего на переработку представлен на рисунке 1. Для расчета распределения групповых компонентов помимо фракционного состава требуется также информация по содержанию серы, азота и олефиновых углеводородов (бромное число) с тем, чтобы определить также распределение по олефиновым, серо- и азотсодержащим углеводородам. При этом расчет парафиновых, олефиновых и ароматических углеводородов ведется на основе определения функции плотности вероятности по β -распределению, а серо- и

УД-IV-6

азотсодержащие компоненты определяются на основании данных и базы компонентов, содержащей более чем 1800 наименований.

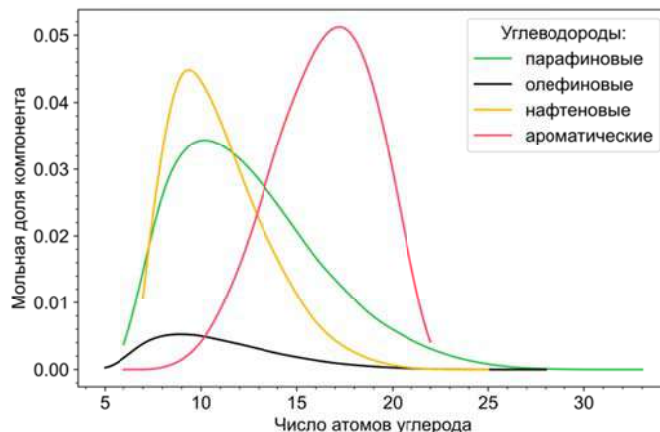


Рисунок 1. Распределение фракционного состава на групповые компоненты

Формализованная схема превращений содержит основные типы реакций, протекающих в процессе гидрооблагораживания исходного сырья (рисунке 2).

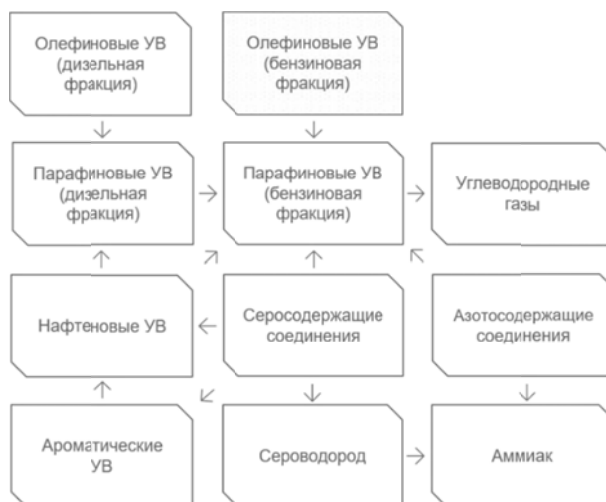


Рисунок 2. Формализованная схема превращений компонентов сырья в процессе гидрооблагораживания

Для 29 выбранных типов реакций и распределения фракционного состава на 170 компонентов автоматически будет создана кинетическая схема из 431 реакции.

По результатам верификации модели, проведенной по данным пробега промышленной установки, средняя абсолютная ошибка по содержанию серы 1,36 ppm, по отбору дизельного топлива 4,37 т/ч, по температуре на выходе из реактора 2,26 °С.

Список литературы

[1] https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/18_08-02-2023.html.

УЛУЧШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ Н-БУТАНА НА $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ватутина Ю.В., Мухачёва П.П., Надеина К.А, Дик П.П., Голубев И.С.,
Пахарукова В.П., Климов О.В., Носков А.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
y.vatutina@catalysis.ru

Дивинил (бутадиен-1,3) является востребованным мономером олефинового ряда для получения синтетических каучуков. Одним из способов получения дивинила является дегидрирование лёгких алканов в присутствии нанесённых хромовых катализаторов на оксиде алюминия (процесс CATOFIN и CATADIENE). Для достижения требуемых показателей процесса используют катализаторы с высокой активностью по отношению к целевому продукту и высокой стабильностью.

В данной работе были подобраны $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы (Таблица 1) дегидрирования н-бутана, позволяющие снизить температуру достижения выхода 12 мас.% дивинила (ДВ). Катализаторы были приготовлены по методике, приведённой в работе [1]. Тестирование проводили в реакторе со стационарным слоем катализатора при давлении 0.2 атм циклически — восстановление в токе H_2 /реакция дегидрирования/окислительная регенерация. Время проведения дегидрирования составляло 7 мин. В качестве сырья использовали смесь $\text{C}_1\text{-C}_5$ с долей н-бутана 67 мас.%. Скорость подачи сырья составляла 7.2 л/ч. Окислительную регенерацию проводили в токе воздуха в течение 7 минут. Общая длительность процесса составляла 1200 циклов, из которых ~1000 циклов приходилось на вывод реактора на рабочую температуру для достижения выхода ДВ 12 мас.%. Вывод катализатора на стационарный режим осуществляли с температуры (Т) 490 °С. Анализ продуктов после каждого цикла проводили методом газовой хроматографии на приборе «ХРОМОС ГХ-1000» с пламенно-ионизационным детектором. Результаты анализа газа были использованы для расчёта конверсии н-бутана, выхода ДВ и кокса (Рисунок 1).

УД-IV-7

Таблица 1. Общие характеристики Al_2O_3 -носителей и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов

Образец	Исходные компоненты носителя		Катализатор		
	$\text{Al}(\text{OH})_3$ /доля байерита, %	ПБ	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Содержание Cr_2O_3 , %	Насыпной вес, $\text{г}/\text{см}^3$
К-1-1	Б-1/60	ПБ-1	86	20.2	0.99
К-2-1	Б-2/60	ПБ-1	75	20.5	0.99
К-3-1	Б-3/70	ПБ-1	87	20.3	1.0
К-3-2	Б-3/70	ПБ-2	86	20.6	1.0

По результатам тестирования на катализаторе К-3-2 требуемый выход ДВ был получен при 580 °С, что на 5-7 °С выше в сравнении с остальными образцами. В промышленности процесс дегидрирования проводят в диапазоне $T = 570\text{-}650$ °С. Такое снижение T выхода целевого продукта позволит увеличить срок службы катализатора, что в целом повысит количество получаемого ДВ.

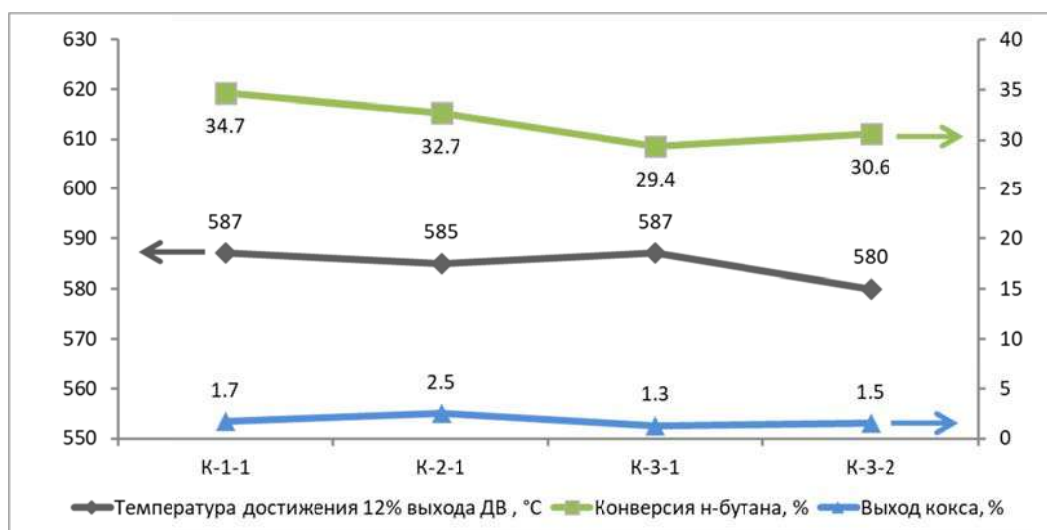


Рисунок 1. Параметры процесса дегидрирования: температура достижения выхода 12 мас.% ДВ, конверсия н-бутана и выход кокса, для катализаторов К-1-1, К-2-1, К-3-1 и К-3-2

Для поддержания теплового баланса в процессе дегидрирования выход кокса должен быть в диапазоне 1.0-2.5 мас.%. Все исследуемые образцы катализаторов укладываются в данный диапазон, что говорит об их возможном использовании в промышленности.

Список литературы

[1] D.A. Nazimov, O.V. Klimov, I.G. Danilova and etc. //Journal of Catalysis 391 (2020) 35–47.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проекта № ББФ АААА-А21-121011890074-4.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ И КИСЛОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРОВ

Назарова Г.Ю., Ивашкина Е.Н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия, silko@tpu.ru

Разработана математическая модель процесса каталитического крекинга на основе механизма гетерогенной каталитической реакции на основе капиллярной модели пористой структуры, программная реализация которой выполнена на языке Python. Модель расширена компонентами смесового сырья каталитического крекинга, и учитывает диффузию реагентов и характеристики катализатора крекинга (удельная поверхность, объем и размер пор, число кислотных центров) [1]. Модель может быть использована с целью прогнозирования изменения характеристик катализатора и показателей процесса при их взаимном влиянии.

На рисунке 1 показано изменение концентраций компонентов по длине поры (в отн. ед.). Образование компонентов бензинового ряда с увеличением длины поры снижается при этом выход газов и кокса растет. На начальном этапе (до 0,2 длины поры) кокс образуется более интенсивно, конверсия сырья по длине поры замедляется, что может быть связано с дезактивацией катализатора и затруднением доступа реагентов в пору катализатора.

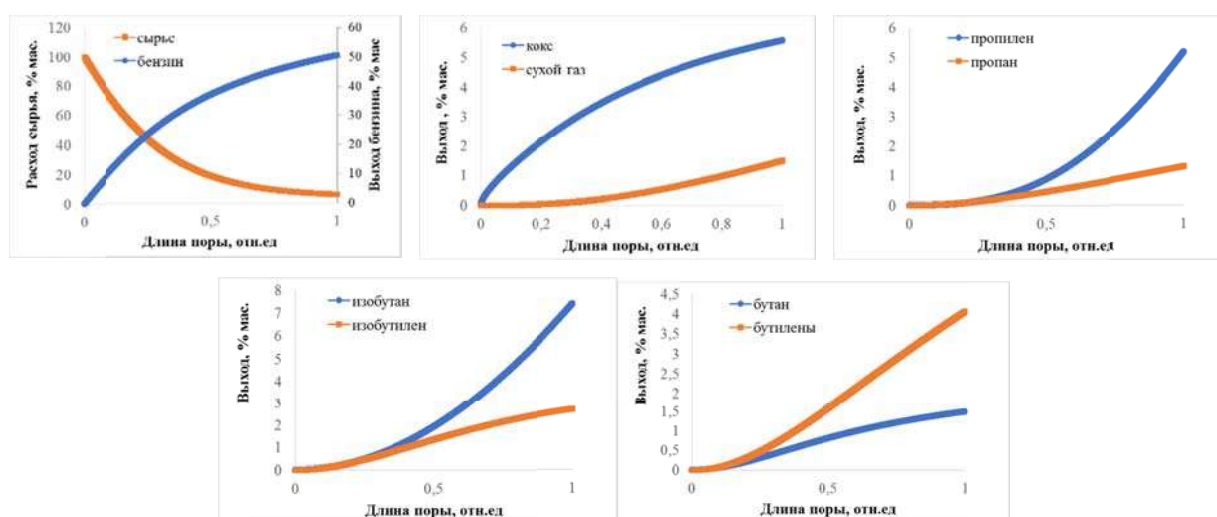


Рисунок 1. Изменение выхода компонентов по длине поры катализатора

На рисунке 2 показаны результаты прогнозных расчетов изменения размера поры в зависимости от содержания на катализаторе кокса для двух образцов

УД-IV-8

(таблица 1). Согласно принятой модели, кокс распределяется по внутренней поверхности поры катализатора. Расчеты показали, что снижение размера пор для катализатора КК-2 связано с более интенсивным коксообразованием на его поверхности вследствие большего числа кислотных центров, закупорка микропор возможна в случае переработки утяжеленного сырья при накоплении кокса более 1 % мас, размер молекул, которых будет превышать 0,98 нм.

Таблица 1. Структурные и кислотные характеристик катализаторов крекинга

Характеристика катализатора	КК-1	КК-2
Удельная поверхность, м ² /г	168	136,65
Средний размер пор, нм	13,6	11,8
Объем пор, см ³ /г	0,335	0,17
Общее число кислотных центров, мкмоль/г	164,5	224

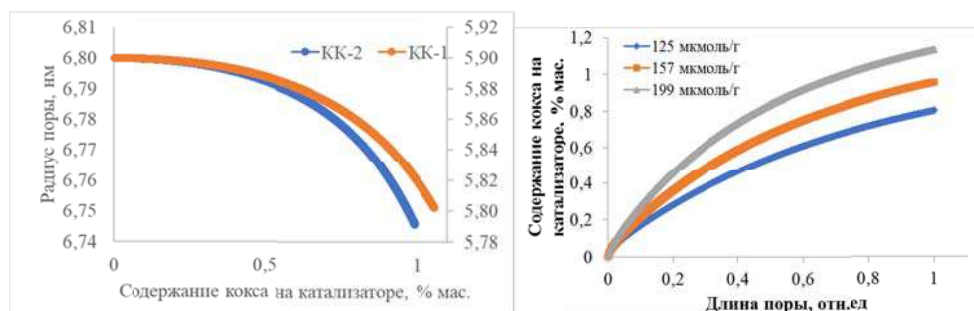


Рисунок 2. Изменение содержания кокса на катализаторе от его общей кислотности и радиуса поры в зависимости от коксонакопления

Установлено, что при увеличении кислотности катализатора с 125 до 199 мкмоль/г содержание кокса на катализаторе возрастает с 0,81 до 1,14 % мас, радиус поры снижается (на 0,043–0,064 нм) без ограничения доступа реагентов в пору катализатора. Разработанный алгоритм будет использован в качестве подмодели при моделировании промышленного аппарата.

Список литературы

- [1] Назарова Г.Ю., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Воробьев А. Разработка математической модели гетерогенного каталитического процесса каталитического крекинга // РОСКАТАЛИЗ. IV Российский конгресс по катализу : Сборник тезисов докладов (20-25 сентября 2021 г., Казань, Россия) [Электронный ресурс] / под редакцией акад. В.И. Бухтиярова, акад. В.Н. Пармона, д.х.н. Д.В. Козлова, к.х.н. Д.А. Шляпина – Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2021. – С.284.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-79-00238.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГКИХ АЛКЕНОВ C₂-C₄ И КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Карпова Т.Р., Лавренов А.В., Моисеенко М.А., Булучевский Е.А.

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН,
Институт катализа СО РАН, Омск, Россия, ktr@ihcp.ru*

Легкие алкены относятся к числу основных промежуточных продуктов нефтехимии, объем потребления которых неуклонно растет. Они служат сырьем для процессов полимеризации, окисления, галогенирования и алкилирования. Важны и процессы олигомеризации непредельных углеводородов, позволяющие получать компоненты современных экологически чистых моторных топлив, не содержащих в своем составе ни гетероатомных (S и O), ни ароматических соединений.

Промышленное производство легких алкенов обеспечивается за счет процессов пиролиза и крекинга углеводородных фракций нефтяного и газового происхождения, дегидрирования соответствующих алканов. Постепенно совершенствуются такие способы получения алкенов как синтез Фишера-Тропша, окислительная конденсация метана, превращение метанола и метатезис [1, 2].

Нанесенный оксид молибдена представляет собой один из важнейших классов гетерогенных катализаторов и находит широкое применение в промышленных процессах нефтепереработки и нефтехимии, таких как гидроочистка, гидрокрекинг, метатезис [3]. Среди них особое значение имеют алюмомолибденовые катализаторы, характеризующиеся высокой активностью и развитой пористой структурой. Боратсодержащий оксид алюминия активен в кислотно-контролируемых реакциях превращения углеводородов, в том числе и в олигомеризации алкенов [4, 5]. К преимуществам систем MoO₃/Al₂O₃ и V₂O₅/Al₂O₃ относятся простота получения, низкая стоимость, а также высокая термическая стабильность и механическая прочность, что принципиально важно для их регенерации и длительного использования.

В рамках данной работы показаны возможности использования алюмомолибденового и алюмообратного катализаторов в процессе переработки пропана с целью получения широкого спектра легких алкенов. На

УД-IV-9

первой стадии процесса осуществляется дегидрирование пропана в пропилен с применением хорошо зарекомендовавшего себя в промышленности алюмоплатинового катализатора. Для получения этилена и бутенов пропилен направляется на метатезис в реактор с алюмомолибденовым катализатором $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Компоненты бензиновых и реактивных топлив могут быть получены олигомеризацией пропилена или бутенов на катализаторе $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ с последующим гидрированием на никелевом контакте $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Изучение влияния среды термообработки (воздух, аргон, водород) на формирование активных центров $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ показало, что алюмомолибденовый катализатор может быть использован для осуществления как кислотно-контролируемых реакций (олигомеризации), так и специфических реакций метатезиса углеводородов [6]. Максимальные значения степени превращения пропилена и выхода продуктов метатезиса демонстрирует катализатор, активированный в токе инертного газа, что обусловлено формированием на его поверхности изолированных мономолибдатных соединений, как предшественников активных центров метатезиса.

Модифицирование оксида алюминия оксидом бора приводит к повышению кислотных свойств поверхности системы и обеспечивает ее высокую каталитическую активность в процессе олигомеризации бутенов с получением компонентов бензиновых и реактивных топлив. Варьируя химический состав катализатора и условия олигомеризации, можно в широких пределах регулировать химический и фракционный состав образующихся продуктов.

Список литературы

- [1] A. Molnar, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, Hydrocarbon Chemistry, Two Volume Set, Wiley, New York, 2017. P. 1.
- [2] C. Mol, J. Mol // Catal. A Chem. 2004. V. 213. P. 39-45.
- [3] G. Busca // Heterog. Catal. Mater. 2014. P. 345-374.
- [4] L. Osiglio, G. Romanelli, M. Blanco // J. Mol. Catal. A. 2010. V. 316. P. 52-58.
- [5] А.В. Лавренов, В.К. Дуплякин // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. С. 249-255.
- [6] Karpova T.R., Stepanova L.N., Moiseenko M.A., Lavrenov A.V., Arbuzov A.B., Buluchevskiy E.A., Bukhtiyarov A.V., Glazneva T.S., Gerasimov E.Y. // Appl. Catal. A. 2023. V.650. 119012.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

**ПИЛОТНАЯ УСТАНОВКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ТРЕХФАЗНОГО СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША ДЛЯ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ: РЕАКТОР, СХЕМА**

Куликова М.В.¹, Иванцов М.И.¹, Максимов А.Л.^{1,2}

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва*
ivantsov@ips.ac.ru

²*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», Москва, Россия*

Практически всю линейку современных топливных продуктов можно получить из любого углеродсодержащего сырья в две стадии. Первая стадия – окисление сырья в синтез-газ. Вторая стадия – синтез Фишера-Тропша, то есть превращение полученного синтез-газа в углеводородные продукты. Синтез Фишера-Тропша (ФТ) представляет собой процесс поликонденсации, позволяющий превратить смесь оксида углерода и водорода в углеводороды («синтетическое масло»). Существенным преимуществом синтетической нефти, полученной синтезом ФТ, по сравнению с природной нефтью является отсутствие в синтезированном продукте серо-, азотистых, а в ряде случаев и ароматических соединений, что значительно повышает его экологическую ценность. Независимо от используемого катализатора задачей всех типов реакторов является отвод тепла экзотермической реакции Фишера-Тропша и поддержание постоянной температуры реакции. В связи с этим трехфазный сларри-реактор считается наиболее перспективным. Гидродинамика этих установок очень сложна, так как катализатор должен поддерживаться во взвешенном состоянии в дисперсионной среде потоком вводимого синтез-газа. Перевод такой системы на катализ в дисперсных средах (использование подходов наногетерогенного катализа) позволит исключить седиментацию катализатора и, как следствие, облегчить управление гидродинамическими режимами всего процесса. Выбор конструкции сларри-реактора зависит как от используемого катализатора, так и от организации ввода исходного синтез-газа, а также от объема получаемой смеси.

Первым этапом моделирования сларри-реактора синтеза ФТ является исследование влияния таких параметров, как нагрузка на катализатор, потоки

УД-IV-10

на входе/выходе реактора, на основные показатели процесса. Исследовано влияние нагрузки на каталитическую дисперсию и представлен расчет основных размеров реактора колонного типа для реализации трехфазного синтеза ФТ в присутствии железосодержащей каталитической дисперсии.

В результате проведенной работы оптимальная нагрузка на железосодержащую каталитическую дисперсию трехфазного синтеза ФТ – 25 нл/ч - при использовании автоклавного реактора. Линейная скорость синтез-газа соответствует 0,003 см/с. На основании полученных данных при моделировании колонного реактора трехфазного синтеза ФТ были рассчитаны следующие габариты установки: высота 1,6 м, внутренний диаметр 0,045 м. Разработана технологическая схема опытно-промышленной установки трехфазного синтеза ФТ с ультрадисперсным катализатором. Производительность опытной установки: конверсия СО не менее 80 % за проход, при селективности образования целевых продуктов не ниже 85 % по углероду и производительности по жидким углеводородам до 400 г/кгМе·час.

Полученные данные стали основой технологии производства синтетических углеводородов методом высокотемпературного ФТ-синтеза в сларри-реакторе. Технология реализована в пилотном масштабе. Общая продолжительность безостановочных опытно-промышленных испытаний составила 720 часов. Ультрадисперсные катализаторы, представляющие собой каталитические дисперсии железосодержащих частиц, готовили термолизом соответствующих солей-предшественников в парафине. Размер частиц прекурсора в дисперсии не превышал 300 нм. Стабильность параметров синтеза достигается через 12 часов работы катализатора, тогда изменение исследуемых показателей не превышает 0,3-1 %. Показано, что достижение заданного выхода жидких углеводородов (120 г/м^3) при селективности их образования не менее 70 % обеспечивается в течение 30 сут. В результате длительной эксплуатации установки была продемонстрирована принципиальная возможность реализации высокотемпературного трехфазного синтеза ФТ в присутствии ультрадисперсного катализатора.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

МАСШТАБИРОВАНИЕ ТРУБЧАТОГО РЕАКТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Савостьянов А.П.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Ростовская область, Россия
bogenkoekaterina@mail.ru*

В настоящее время ресурсы попутного нефтяного газа, шахтного метана, газа малодебитных месторождений практически не востребованы, что обусловлено низкой рентабельностью большинства существующих технологий их переработки. Россия, обладающая большими запасами углеводородов, должна иметь инновационные технологии их переработки. Одной из таких технологий, активно развивающихся во всем мире, является технология Gas-to-liquids (GTL), которая позволяет из природных газов получать широкий спектр продуктов: бензиновое, авиационное и дизельное топливо, базовые моторные масла, парафины, церезины, спирты и др. Синтетические топлива и масла не содержат соединений серы, азота, полициклических ароматических углеводородов, поэтому по экологическим свойствам намного превосходят нефтяные аналоги.

Так, крупные нефтяные и нефтегазовые компании (Shell, Sasol, Shevron) уже разработали технологии и построили заводы по переработке природного газа в синтетические топлива и масла. Компании Shell и Sasol построили в Катаре заводы мощностью 6 и 2 млн. тонн синтетических углеводородов в год соответственно. В Китае компания Synfuels China построила три завода по переработки угля в синтетические углеводороды общей мощностью 750 тыс. тонн в год.

Технология GTL состоит из трёх основных стадий: получение синтез-газа из углеводородных газов, получение синтетических углеводородов из CO и H₂ (синтез Фишера-Тропша), облагораживание углеводородных продуктов (гидрирование, гидроизомеризация, гидрокрекинг). Синтез углеводородов осуществляется в основном в трубчатых или сларии реакторах.

В ЮРГПУ(НПИ) ведутся исследования по разработке технологии GTL. Для масштабирования трубчатого реактора синтеза углеводородов созданы

УД-IV-11

лабораторные реакторы (высота слоя катализатора 15 см), пилотный реактор (1,5 м) и опытный (6 м).



Рисунок 1. Трубчатые реакторы синтеза углеводородов из CO и H₂

В настоящем докладе будут представлены результаты испытаний лабораторного, пилотного и опытного реактора синтеза углеводородов из CO и H₂.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания FENN-2020-0021 (№ заявки 2019-0990) с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗО-РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Маркова М.Е., Емельянова С.Д., Лакина Н.В., Степачёва А.А.,
Сульман М.Г.

Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия,
mashulikmarkova@gmail.com

Ограниченность запасов минерального топлива, сложности его добычи в некоторых регионах, а также ухудшение качества приводят к тому, что внимание ученых в последнее время направлено на развитие технологий получения альтернативных источников энергии. Интерес исследователей направлен на ряд процессов под общим названием синтез Фишера-Тропша (СФТ), который заключается в производстве углеводородов из синтез-газа (смеси CO и H₂). Одной из проблем исследований в области СФТ является его математическое описание. Как правило, известные кинетические модели включают в себя множество допущений и не учитывают большое количество протекающих параллельно реакций. Разработанные в настоящее время математические модели кинетики с разной степенью аппроксимации описывают только начальный этап процесса. Кроме того, практически отсутствуют математические модели СФТ, проводимого в жидкофазном или сларри-режимах.

В данной работе предложена формальная математическая модель кинетики жидкофазного СФТ в присутствии катализаторов на основе сверхсшитого полистирола, синтезированных методами пропитки и осаждения в субкритической воде. Скорость процесса СФТ в присутствии используемых катализаторов описывается уравнениями (1). С использованием полученного математического выражения построены расчетные кривые расходования реагентов СФТ от времени для исследуемых катализаторов и проведено сравнение экспериментальных и расчетных данных (Рисунок). Высокая сходимость экспериментальных и расчетных данных указывает на «универсальность» предложенной модели, в независимости от метода синтеза катализатора.

УД-IV-12

$$\begin{aligned}
 -\frac{dP_{CO}}{dt} &= \frac{k_1 \cdot (1 - \exp(k_a \cdot t)) \cdot K_1 \cdot P_{CO} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_1 P_{CO} + K_3 P_{H_2O} + K_4 P_{H_2O}^2} \\
 -\frac{dP_{H_2}}{n \cdot dt} &= \frac{k_1 \cdot (1 - \exp(k_a \cdot t)) \cdot K_1 \cdot P_{CO} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_1 P_{CO} + K_3 P_{H_2O} + K_4 P_{H_2O}^2} + \frac{k_2 \cdot K_5 \cdot P_{P_{ox}} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_5 \cdot P_{P_{ox}} + K_6 P_{P_{ol}}} + \frac{k_3 \cdot K_6 \cdot P_{P_{ol}} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_5 \cdot P_{P_{ox}} + K_6 P_{P_{ol}}} \\
 \frac{dP_P}{dt} &= \frac{k_1 \cdot (1 - \exp(k_a \cdot t)) \cdot K_1 \cdot P_{CO} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_1 P_{CO} + K_3 P_{H_2O} + K_4 P_{H_2O}^2} + \frac{k_2 \cdot K_5 \cdot P_{P_{ox}} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_5 \cdot P_{P_{ox}} + K_6 P_{P_{ol}}} + \frac{k_3 \cdot K_6 \cdot P_{P_{ol}} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_5 \cdot P_{P_{ox}} + K_6 P_{P_{ol}}} \\
 \frac{dP_{H_2O}}{(n-1) \cdot dt} &= \frac{k_1 \cdot (1 - \exp(k_a \cdot t)) \cdot K_1 \cdot P_{CO} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_1 P_{CO} + K_3 P_{H_2O} + K_4 P_{H_2O}^2} + \frac{k_2 \cdot K_5 \cdot P_{P_{ox}} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_5 \cdot P_{P_{ox}} + K_6 P_{P_{ol}}} \\
 \frac{dP_{P_{ox}}}{dt} &= \frac{k_1 \cdot (1 - \exp(k_a \cdot t)) \cdot K_1 \cdot P_{CO} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_1 P_{CO} + K_3 P_{H_2O} + K_4 P_{H_2O}^2} - \frac{k_2 \cdot K_5 \cdot P_{P_{ox}} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_5 \cdot P_{P_{ox}} + K_6 P_{P_{ol}}} \\
 \frac{dP_{P_{ol}}}{dt} &= \frac{k_1 \cdot (1 - \exp(k_a \cdot t)) \cdot K_1 \cdot P_{CO} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_1 P_{CO} + K_3 P_{H_2O} + K_4 P_{H_2O}^2} - \frac{k_3 \cdot K_6 \cdot P_{P_{ol}} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_5 \cdot P_{P_{ox}} + K_6 P_{P_{ol}}}
 \end{aligned} \tag{1}$$

где P_{CO} – парциальное давление CO [кПа]; P_{H_2} – парциальное давление водорода [кПа]; P_P – парциальное давление алканов [кПа]; P_{H_2O} – парциальное давление воды [кПа]; $P_{P_{ox}}$ – парциальное давление кислородсодержащих продуктов [кПа]; $P_{P_{ol}}$ – парциальное давление олефинов [кПа]; n – соотношение количеств превращенных моль H_2 и CO , определенные экспериментально (Рисунок 3.2); k_{1ox} – кажущаяся константа скорости образования оксигенатов [кПа·ч⁻¹]; k_{1ol} – кажущаяся константа скорости образования олефинов [кПа·ч⁻¹].

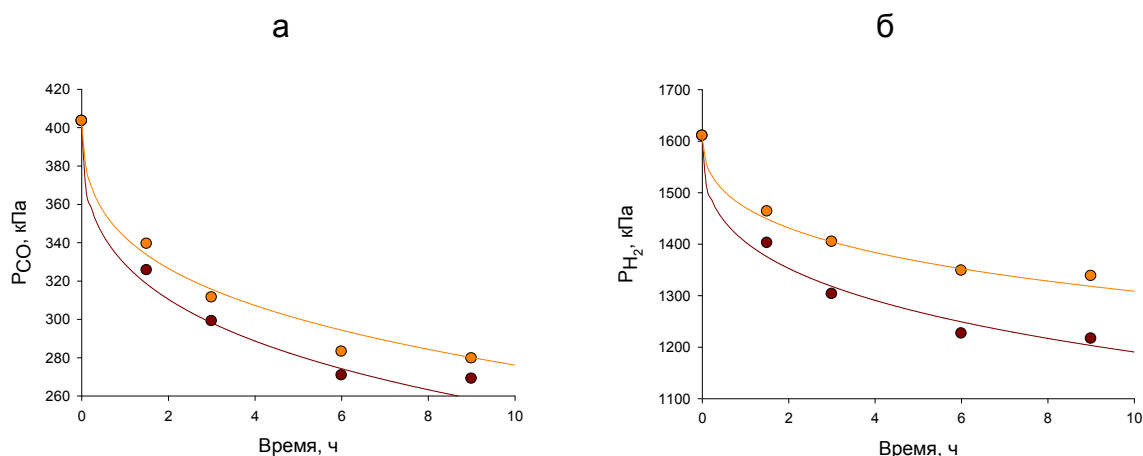


Рисунок - Экспериментальные точки и расчетные кривые расщедования CO (а) и водорода (б) в присутствии катализаторов, синтезированных методом пропитки 2%Fe-1%Ru-СПС (●) и методом осаждение в субкритической воде 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ (●)

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23-23-00653).

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ РЕАКТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Боженко Е.А., Зубков И.Н., Лавренов С.А., Яковенко Р.Е.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Ростовская область, Россия
bogenkoekaterina@mail.ru*

В настоящее время, известный миру уже более ста лет синтез Фишера-Тропша (СФТ), позволяет получать широкий спектр синтетических углеводородов бензинового, дизельного и керосинового ряда, масел, парафинов и церезинов. Процесс является экзотермическим и основная его проблема – эффективный отвод тепла из реакционной зоны. Одним из вариантов решения этой проблемы может быть использование микроканальных реакторов (МКР), имеющих большую поверхность теплообмена. Изготовление микроканальных реакторов традиционными методами весьма проблематично, в связи с чем в последнее время активно ведутся работы по изготовлению таких реакторов с помощью аддитивных технологий. Главная задача при изготовлении реакторов методом 3D печати – обеспечение его герметичности в среде синтез-газа при высоком давлении (4-5 МПа) и температуре (230-260 °С). Нами были разработаны несколько моделей МКР, которые в последствии были изготовлены посредством 3D печати по технологии SLM (Selective Laser Melting) из стального порошка марки 316L (фракция 20-63 мкм). Реактор представляет собой кожухотрубчатый аппарат с пятью трубками диаметром 1,5 мм. для загрузки катализатора. Межтрубное пространство реактора предназначено для отвода тепла реакции за счёт фазового перехода воды в пар.

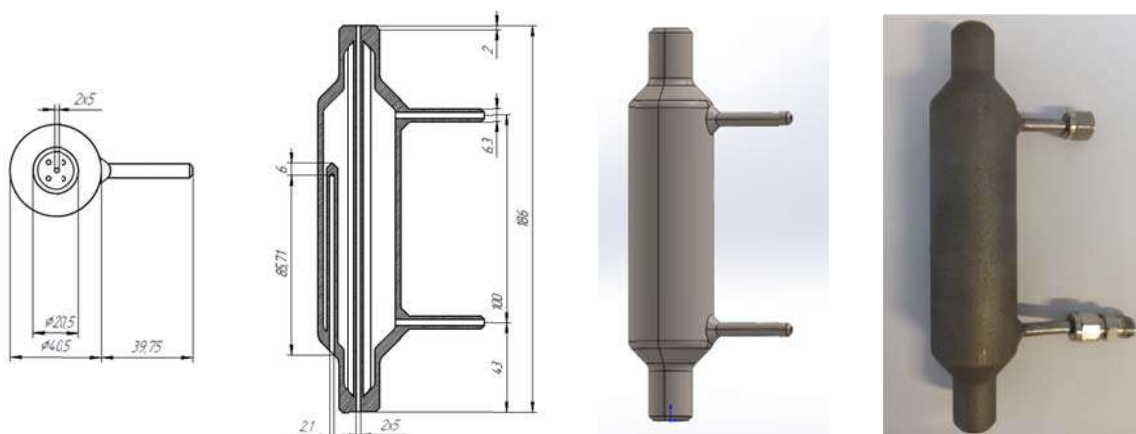


Рисунок 1. Модель 2 типа микроканального реактора

УД-IV-13

Перед основными испытаниями модели проверялись на герметичность путем поочередной подачи в трубное и межтрубное пространство реактора азота под давлением 6,0 МПа. Несколько моделей такого типа оказались негерметичны, вследствие неоптимальных условий печати и особенностей конструкции. Была оптимизирована конструкция реактора под параметры 3D печати и изменён режим печати (порошок сталь 316L фракцией 20-45 мкм.), который позволил получить герметичный реактор (рис. 1). После проведения тестов на герметичность в инертной среде, среде водорода при повышенной температуре реактор был допущен к проведению испытаний в СФТ.

В реакционные каналы была загружена фракция 0,315-0,160 мм. катализатора Co-/SiO₂/ZSM-5/Al₂O₃ [1], масса загрузки составляет 0.59 г. Восстановление катализатора вели в токе водорода при атмосферном давлении, температуре 400 °С, расходе H₂ 7,5 ндм³/ч в течение двух часов. Синтез осуществляли при давлении 2,0 МПа, нагрузке по газу 8,5 дм³/г_{кат} ч и температуре 240-260 °С, результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний МКР в синтезе Фишера-Тропша

Температура синтеза, °С	Степень превращения СО, %	Селективность, %				Производительность по С ₅₊ , г/г _{кат} *ч
		СН ₄	С ₂ -С ₄	С ₅₊	СО ₂	
240	22,0	18,1	10,8	71,2	0,0	440
250	36,7	15,5	8,8	75,7	0,0	900
260	49,3	18,4	8,6	72,8	0,2	1150
250*	85,9	13,8	8,2	72,8	3,3	325

*испытания в стандартном трубчатом реакторе (P = 2.0 МПа, ОСГ = 2,5 дм³/г_{кат} ч)

Проведенные испытания показали принципиальную возможность использования 3D печати для создания лабораторных реакторов синтеза углеводородов. Реактор может устойчиво работать при высоких нагрузках по газу и обеспечивать существенно большую производительность по углеводородам С₅₊ в сравнении с традиционным реактором. В настоящее время продолжают испытания данного реактора при больших нагрузках по газу и длительных режимах его работы.

Список литературы

[1] Yakovenko R.E., et all. Catal. Sci. Technol., 2020,10, 7613-7629.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания FENN-2020-0021 (№ заявки 2019-0990) с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова.

**ПЛАТФОРМЕННЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ТОПЛИВНЫХ
ПРОЦЕССОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**Снытников П.В., Рогожников В.Н., Шилов В.А., Потемкин Д.И.,
Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Собянин В.А.**

Институт катализа им. Г.К Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
pvsnyt@catalysis.ru

В докладе суммированы результаты проведенных в Институте катализа СО РАН работ, направленных на разработку структурированных катализаторов, их методов синтеза, рассматриваются примеры конструкций реакторов на их основе для получения синтез газа из различного углеводородного сырья: природного газа, сжиженного углеводородного газа (пропан-бутановых смесей), спиртов и эфиров (в первую очередь – метанола, диметоксиметана, диметилового эфира), жидких углеводородов (бензина, дизельного топлива) для питания топливных элементов. Обсуждаются подходы по применению платформенных решений, направленных на унификацию базовых стадий процесса изготовления катализаторов для улучшения технологичности процесса и снижения его себестоимости.

Обобщены данные по функционированию катализаторов разнообразного состава: на основе благородных металлов (Rh, Ru, Pd, Pt), переходных элементов (в основном Ni, Co, Cu), биметаллических композиций в комбинации с варьированием носителя из индивидуальных или смешанных оксидов Zr, Ce, Gd, La, Y, Pr, Al, а также допированных щелочными и щелочно-земельными металлами.

Для уменьшения температурных неоднородностей при проведении паровой, автотермической конверсии или парциального окисления топлива, возникающих из-за высокого экзотермического или эндотермического эффекта реакций, рассмотрены преимущества применения металлической основы, обладающей высокой теплопроводностью – сеток, пенометаллов, фольги. На примере выращивания на поверхности металла кристаллов гидроксида алюминия, который во время прокаливания при температуре выше 600 °С вначале переходит в η -Al₂O₃, а выше 900 °С претерпевает превращение в θ -Al₂O₃, предложены варианты нанесения стабильных и прочных каталитических покрытий, позволяющих добиваться высокой адгезии с подложками, высокой

УД-IV-14

механической прочности в жестких реакционных условиях. Особенность получаемого покрытия заключается в столбчатой (игольчатой) структуре кристаллов оксида алюминия, имеющих длину 30-60 мкм, каждый из которых химически прочно связан с металлической подложкой. Структура является «дышащей», при термическом расширении металлической основы кристаллы оксида алюминия пространственно перемещаются друг относительно друга без нарушения взаимодействия с металлом. Сформированный на поверхности металла слой оксида алюминия может быть использован как темплат для нанесения дополнительного слоя активного носителя, например, твердого раствора $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ (допированного переходными металлами в зависимости от реакционных условий) положительно зарекомендовавшего себя в процессах окислительной конверсии углеводородов в синтез газ.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного Фонда Проект № 19-19-00257/

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА

Яковлев В.А., Степаненко С.А., Коскин А.П.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
yakovlev@catalysis.ru

Развитие водородной энергетики подразумевает разработку методов его эффективного хранения и транспортировки. Особый интерес представляет хранение и транспортировка H_2 в составе жидких органических носителей водорода (ЖОНВ), которые характеризуются высоким удельным содержанием водорода и могут использоваться многократно с использованием процессов гидрирования/дегидрирования. При этом, ключевым этапом во внедрении ЖОНВ-технологий является оптимизация условий извлечения водорода из ЖОНВ-субстрата (процесс дегидрирования циклоалканов) и разработка высокоселективных катализаторов дегидрирования. К технологиям ЖОНВ предъявляются определенные требования: высокие стабильность и селективность катализаторов, пониженная температура менее $350\text{ }^\circ\text{C}$ процесса, емкость по водороду не менее 5.5% (масс.), содержание углеводов в извлекаемом водороде менее 100 ppm , низкая токсичность субстрата и др.

Основной задачей направления являлась разработка состава каталитической системы, характеризующейся высокой селективностью в процессе дегидрирования циклоалканов. В качестве катализаторов исследовались высокопроцентные никелевые катализаторы (до 60% масс. % Ni), состоящие из ультрадисперсных (5 nm) частиц Ni, стабилизированных матрицей аморфного диоксида кремния и модифицированных Cu-, Zn- и Sn. Процесс дегидрирования исследовался в проточной реакционной установке (атмосферное давление, температура $250\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$) с произвольностью по водороду до 100 N.мл/мин . Было показано, что применение олова в качестве модификатора позволяет достичь наиболее высокой селективности по толуолу (близкой к 100%) при сохранении высокой конверсии исходного МЦГ (свыше 80%). Также, в продолжительном (120 ч) каталитическом испытании была показана высокая стабильность характеристик катализатора (активность и селективность). При изучении строения исходных и восстановленных Me/Ni-

УД-IV-15

SiO₂ (Me=Cu, Zn и Sn) каталитических систем обнаружено, что высокая селективность процесса дегидрирования МЦГ достигается в результате образования твердых растворов Ni-Sn, для которых характерно снижение адсорбционных свойств катализатора по отношению к продукту реакции – толуолу.

**СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ
ЭТАНОЛА В СИНТЕЗ-ГАЗ ДЛЯ ПИТАНИЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Рогожников В.Н., Снытников П.В., Потемкин Д.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Проспект академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия,
rvn@catalysis.ru*

Современное развитие электроэнергетики связано с повышением КПД энергоустановок, что стало причиной появления электрогенераторов на основе топливных элементов, которые, в зависимости от вида элемента, используют в качестве топлива водород или синтез-газ. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) [1-3] представляют особый интерес, поскольку обладают высоким КПД и позволяют использовать в качестве топлива как водород, так и синтез-газ (или по-другому водородсодержащий газ), который можно получать из различных органических источников, таких как углеводороды или кислородсодержащие органические соединения (например, спирты) путем паровой, автотермической или воздушной конверсии (парциальное окисление). Использование возобновляемых топливных ресурсов, таких как биоэтанол или биобутанол, в состав которого входят этанола, изопропанол, бутанол и ацетон, в последнее время привлекает все большее внимание как перспективный источник водорода, в частности, для питания топливных элементов.

Процесс получения водородсодержащего газа проводят в специальных устройствах – риформерах, в которых протекают соответствующие процессы в присутствии катализаторов. От состава и вида катализатора зависит ряд параметров процесса конверсии исходного топлива, такие как степень превращения, срок работы устройства. Способы конверсии исходного топлива можно разделить на три типа: эндотермический (паровая и углекислотная конверсии), термонеutralный (автотермическая конверсия) и экзотермический (парциальное окисление). Все эти способы конверсии объединяет одно – необходимость обеспечить тепло и массоперенос по слою катализатора. Для этого хорошо подходят структурированные катализаторы на основе теплопроводящих подложек с нанесенным носителем активного компонента и активным компонентом в роли которого выступают металлы платиновой группы [4].

УД-IV-16

В данной работе проведено исследование структурированных катализаторов Rh, Ru, Pt, Pd, Ni, Co – содержащих, нанесенных на структурированную подложку из фехралевой сетки с $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-x}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ в процессе парового и автотермического риформинга этанола, как одного из компонентов возобновляемого растительного сырья.

Проведены сравнительные испытания катализаторов, выбраны наиболее активные составы катализаторов и проведены ресурсные испытания структурированных катализаторов в процессах парового и автотермического риформинга этанола в синтез-газ.

Литература

- [1] Erilin, I.S., Agarkov, D.A., Burmistrov, I.N., Pukha, V.E., Yalovenko, D.V., Lyskov, N.V., Levin, M.N., Bredikhin, S.I. «Aerosol deposition of thin-film solid electrolyte membranes for anode-supported solid oxide fuel cells», *Materials Letters*, vol. 266, 127439, (2020).
- [2] Agarkova E.A., Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Zadorozhnaya O. Yu., Shipilova A.V., Solovyev A.A., Nepochatov Yu.K., Bredikhin S.I. «Bilayered anode supports for planar solid oxide fuel cells: Fabrication and electrochemical performance», *Materials Letters*, vol. 283, 128752, (2020).
- [3] Young J. K., Woo N. J., Ji H. Y., Hyeon J. K., Kyong S. Y., Dong G. K., Min C. L., «Design and analysis of SOFC stack with different types of external manifolds», *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, I. 53, 29143-29154, (2020).
- [4] Haneda M., Suzuki K., Sasaki M., Hamada H., Ozawa M. «Catalytic performance of bimetallic PtPd/ Al_2O_3 for diesel hydrocarbon oxidation and its implementation by acidic additives», *Applied Catalysis A: General*, vol. 475, 109-115, (2014).

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 22-79-00208.

СТРУКТУРИРОВАННЫЙ КАТАЛИЗАТОР И РИФОРМЕР ДЛЯ КОНВЕРСИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В СИНТЕЗ-ГАЗ

Шилов В.А.^{1,2,3}, Рогожников В.Н.¹, Потемкин Д.И.^{1,2}, Снытников П.В.¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

Новосибирск, Россия

sva@catalysis.ru

Перспективными устройствами для получения электроэнергии являются электрохимические генераторы на основе топливных элементов, которые по своим техническим и эксплуатационным характеристикам превосходят коммерчески доступные энергоустановки на основе двигателей внутреннего сгорания. Одной из основных проблем, сдерживающих внедрение энергоустановок на основе топливных элементов в повседневную жизнь, пока остается их стоимость и доступность водорода из-за слаборазвитой инфраструктуры. Для решения этой проблемы предлагается на начальном, «переходном» этапе задействовать привычное для потребителей углеводородное топливо, например, дизельное, инфраструктура которого широко развита и отлажена логистика, в том числе и в труднодоступных районах Российской Федерации. В этом случае энергоустановку необходимо оснастить дополнительным устройством – топливным процессором, позволяющим конвертировать дизельное топливо в пригодный для питания топливных элементов водородсодержащий газ (рис. 1).

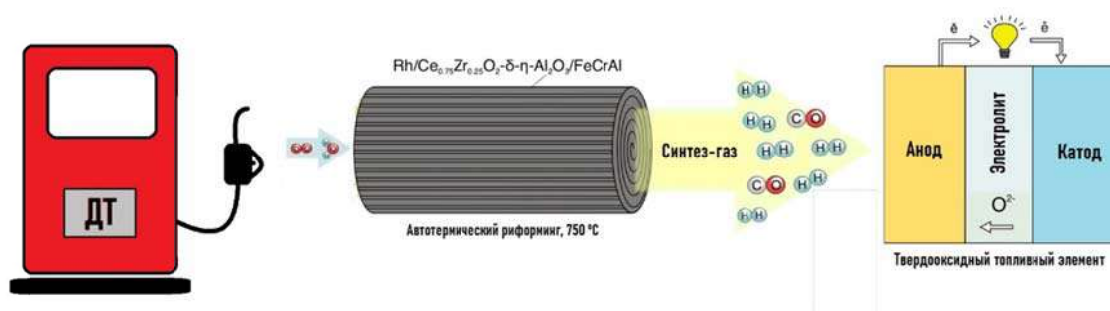


Рисунок 1. Концепт получения электроэнергии из дизельного топлива

До сих пор не разработан коммерческий катализатор конверсии дизельного топлива и, соответственно, топливный процессор, который бы позволял получать водородсодержащий газ для питания топливных элементов. Трудности в разработке связаны с многокомпонентностью моторного топлива, а

УД-IV-17

также наличием в нем каталитического яда – серы. Коммерческий дизель содержит в своем составе ди- и поли-ароматические соединения, конверсия которых вызывает наибольшие затруднения. Неполная конверсия топлива сопровождается зауглероживанием катализатора, что приводит к его дезактивации. Деградационные процессы также возникают из-за спекания активного компонента в условиях довольно высоких температур (700-1000 °С). Все эти факторы приводят к затруднениям в создании эффективного катализатора и, соответственно, топливного процессора.

В данной работе был разработан и исследован структурированный Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}/θ-Al₂O₃/FeCrAl катализатор конверсии дизельного топлива в синтез-газ. В начальных исследованиях с использованием модельных blends дизельного топлива была выявлена зависимость образования побочных продуктов от условий реакции и размера катализатора. Была изучена активность основных групп органических соединений, входящих в состав дизельного топлива, в реакциях паровой и паровоздушной конверсии. Катализатор показал высокую активность и устойчивость к зауглероживанию в ходе ресурсных испытаний на коммерческом дизельном топливе, проведено исследование его регенерации водяным паром и кислородом. На основании полученных результатов была построена двумерная осесимметричная математическая модель процесса автотермического риформинга дизельного топлива. Разработана пилотная модель риформера для питания энергоустановки мощностью до 1 кВт.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 19-19-00257, <https://rscf.ru/project/19-19-00257>

ПАРОКИСЛОРОДНАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Потемкин Д.И., Шигаров А.Б., Рубан Н.В.,
Рогожников В.Н., Снытников П.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия,
bic@catalysis.ru
potema@catalysis.ru

В работе представлены высокоактивные композиционные структурированных катализаторов для процессов получения синтез-газа и водорода. Эти катализаторы представляют собой системы “наночастицы металлов/наночастицы активного оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка”. Структурированная металлическая подложка обеспечивает эффективный отвод/подвод тепла для экзо-/эндотермических реакций, обладает хорошими гидродинамическими характеристиками и облегчает масштабный переход. Структурный оксидный компонент (оксид алюминия) обеспечивает термическую и коррозионную устойчивость и высокую удельную поверхность каталитического покрытия, выполняя защитную функцию для металлической подложки. Активный оксидный компонент (преимущественно оксиды церия-циркония) повышает устойчивость к зауглероживанию за счет кислородной подвижности и поддерживает высокую дисперсность активного компонента за счет сильного взаимодействия металл–носитель. Наночастицы металлов размером 1–2 нм участвуют в активации молекул-субстратов.

В качестве теплопроводящей подложки использованы фехралевые (FeCrAl) сетки, сформованные в цилиндрические блоки заданных размеров, на которые отжигом формировали слой α -Al₂O₃ и затем по методу Байера наносили покрытие η -Al₂O₃ с “дышащей” игольчатой морфологией. Далее методами пропитки и/или осаждения наносили смешанный оксид церия-циркония. Наночастицы Pt, Rh и других металлов были нанесены методом сорбционно-гидролитического осаждения.

Экспериментально показана высокая эффективность Pt- и Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2- δ} - η -Al₂O₃/FeCrAl катализаторов в парциальном окислении и парокислородной конверсии природного газа в синтез-газ. Производительность катализаторов по синтез-газу достигает 65 Нм³/(л_{кат}·ч).

УД-IV-18

Предложена математическая модель процесса с учетом процессов тепло- и массопереноса. Результаты расчета указывают на существование «горячего пятна» вблизи входа в блок $\sim 950-1008$ °С и перепада температуры $\sim 400-450$ °С между катализатором и потоком в этой зоне (Рис. 1а). Это связано с протеканием экзотермической стадии окисления метана практически под полным контролем процессом межфазного массопереноса. По мере расходования кислорода преобладающей становится эндотермическая стадия парового риформинга метана, и температура катализатора по длине снижается. Убывание кислорода практически полностью лимитируется межфазным массопереносом газ–катализатор, что подтверждается малой концентрацией кислорода на поверхности катализатора (Рис. 1b).

Таким образом, основной проблемой с которой необходимо «бороться» является температура горячей точки в начальной части каталитического блока, которая может быть снижена путем выбора оптимальной геометрии блока, увеличения теплопроводности катализатора и увеличением активности в паровой конверсии метана. Наиболее эффективно применять блоки «блинообразной» формы малой длины и большой ширины, которые наиболее эффективны в адиабатических условиях.

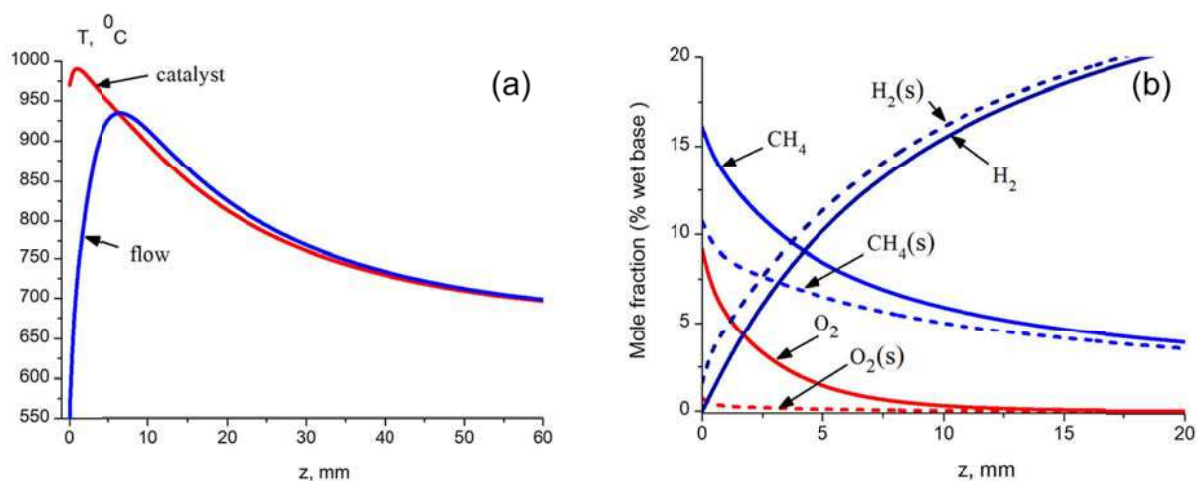


Рисунок 1. (а) Профили температуры катализатора и газового потока. (b) – Профили концентраций CH_4 , O_2 и H_2 в токе газа и у поверхности катализатора (s)

Благодарность

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФ в рамках проекта 21-79-10377.

КОМБИНИРОВАННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И МЕТАНОЛА БЕЗ ЭМИССИИ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

Никитин А.В.^{1,2}, Озерский А.В.^{1,2}, Седов И.В.^{1,2}, Стрекова Л.Н.^{1,2},
Арутюнов В.С.^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, icp@chph.ras.ru

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка,
Московская обл., Россия
ni_kit_in@rambler.ru

Для снижения потребления топочного газа при производстве водорода из природного газа предлагается использовать комбинированный конвертор, совмещающий процессы некаталитической матричной конверсии в присутствии водяного пара и последующей каталитической паровой конверсии образующегося на первой стадии СО в смеси со свежим метаном [1]. Комбинация экзотермической матричной конверсии и эндотермической паровой конверсии позволяет проводить процесс в автотермическом режиме без использования дополнительной энергии и регулировать состав основных компонентов получаемого синтез-газа. Матричная конверсия протекает с выделением тепловой энергии, которой при определенных условиях более чем достаточно для последующей паровой конверсии СО и добавленного метана (рисунок).

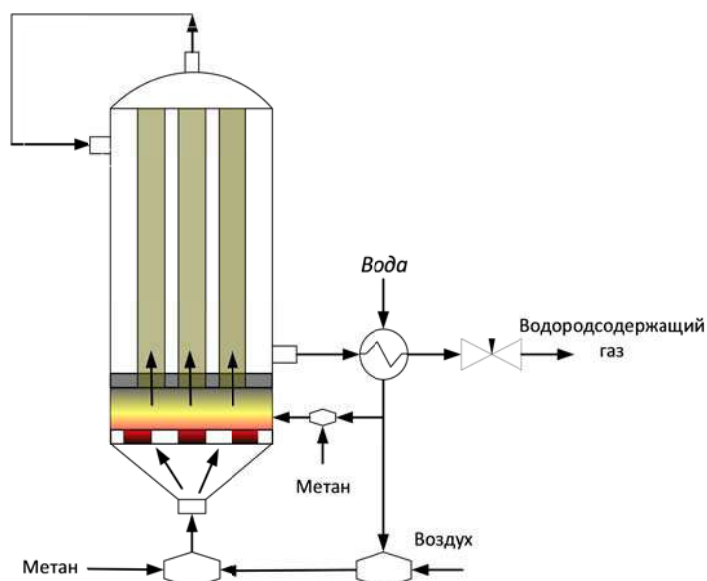


Рисунок. Автотермический реактор совмещенной матричной и паровой конверсии метана в водород

Таким образом, предлагается в одном автотермическом реакторе, оснащенном матричным горелочным устройством, проводить сначала

УД-IV-19

парциальное окисление метана в присутствии водяного пара, а затем полученный синтез-газ с температурой 900-1000 °С смешивать с дополнительным потоком природного газа и направлять на катализатор паровой конверсии метана и СО. Данным способом в автотермическом режиме можно получать синтез-газ с содержанием водорода до 75 % об. Однако помимо водорода получаемый синтез-газ содержит до 30 % об. оксидов углерода, которые затем предлагается конвертировать в метанол и тем самым значительно снизить их эмиссию.

При расчете предлагаемой схемы получения водорода и метанола расход природного газа, подаваемого на стадии матричной и паровой конверсии, подбирали таким образом, чтобы обеспечить автотермический режим процесса и необходимое для эффективного синтеза метанола и максимальной конверсии СОх оптимальное значение функционала синтез-газа 2,0-2,2 [2]. В качестве окислителя на стадии матричной конверсии использовали воздух. Результаты расчетов представлены в таблице.

Таблица. Материальный баланс предложенной схемы комбинированного получения метанола и водородсодержащего газа

Компонент	Матричная конверсия метана	Паровая конверсия метана	Синтез-газ		Метанол	Водородсодержащий газ	
	V, нм ³ /ч	V, нм ³ /ч	%об	V, нм ³ /ч	V, кг/ч	%об	V, кг/ч
CH ₄	1311	3025	0,6	115,1		1,6	82,2
N ₂			18,4	3668,0		68,4	4585,0
H ₂			59,5	11885,4		29,5	141,4
CO			13,3	2648,6		0	11,0
CO ₂			8,3	1668,3		0,1	15,9
H ₂ O					1340,6		
CH ₃ OH					6167,1		

Таким образом, предлагаемым способом в автотермическом режиме можно получать водород с очень низким выходом оксидов углерода. А основным углеродсодержащим продуктом процесса становится жидкий метанол.

Список литературы

- [1] Реактор автотермического риформинга природного газа. Патент RU 217582 U1.
- [2] Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Г., Обысов А.В., Дульнев А.В. Промышленный катализ в газохимии. Монография. Под ред. д.т.н. С.В. Афанасьева / Самара: Изд. СНЦ РАН. 2018. 160 с.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-13-00324).

ПЕРСПЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Синицин С.А., Шуляка С.Е.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, sinitsin.s.a@muctr.ru*

В августе 2021 года распоряжением Правительства РФ утверждена Концепция развития водородной энергетики в РФ. В зависимости от темпов декарбонизации мировой экономики и роста спроса на водород на международном рынке потенциальные объемы экспорта водорода из России могут составить свыше 200 тыс. т в 2024 году, 2-12 млн. т в 2035 году и 15-50 млн. т в 2050 году.

Углубление переработки нефти и увеличение единичной мощности привели к тому, что количество водорода, получаемого на НПЗ, давно не удовлетворяет потребности. На сегодняшний день на НПЗ России вырабатывается около 1 млн. тонн в год водородсодержащего газа. Кроме того, на 7 НПЗ находятся в эксплуатации специализированные установки, на которых производят ~ 120 тыс. тонн водорода в год [1].

Значительная доля всей массы тяжелого нефтяного сырья (ТНС) приходится на так называемые тяжелые нефтяные остатки. Это, как правило, нефтепродукты, которые не находят квалифицированного применения и используются в качестве компонентов котельного топлива, либо сырья для его производства [2, 3].

Компания Linde, один из основных лицензиаров производства водорода конверсией природного газа, разработала технологию ПОХ (Partial oxidation) - процесс получения водорода из ТНС путем его частичного окисления. При этом исходное сырье нагревается до температуры 1400 °С и окисляется кислородом в субстехиометрическом соотношении. Преимуществом процесса является то, что промышленность получает дополнительное количество водорода из отходов НПЗ и природного ТНС.

На основе значительного объема знаний и опыта в сфере технологий переработки ТНС различного состава, предложена схема его глубокой переработки путем термолиза в присутствии активирующих добавок. Разработанный авторами и проверенный на пилотных установках процесс имеет преимущества перед российскими и зарубежными аналогами, такими как:

- отсутствие стадий деасфальтизации и деметаллизации тяжелого нефтяного сырья, поскольку содержащиеся в сырье асфальтены и металлы в процессе переработки осаждаются на углеродном наноматериале и концентрируются в остатке;

УД-IV-20

- осуществление процесса без специальных дорогостоящих катализаторов и водорода;
- обессеривание жидких продуктов и кокса на 50-60 %;
- возможность использования простого в техническом исполнении оборудования традиционного термического крекинга нефтяных остатков.

В основу схемы переработки положена концепция комплексной безотходной технологии переработки ТНС с получением продуктов, имеющих высокую добавленную стоимость. Исходя из этого, разработана технология переработки ТНС, делающая возможным производство водорода из газов термолиза и коксования.

Принципиально можно говорить о двух подходах в получении водорода на основе пиролиза углеводородов: реализации процесса, близкого к равновесному, в области повышенных температур (порядка 800 °С) или осуществлении неравновесного процесса при более низких температурах с использованием соответствующих катализаторов, обеспечивающих высокую селективность процесса по водороду за счет замедления стадии образования метана. Как показали экспериментальные исследования, выполненные в работе, второй подход является более предпочтительным при разработке нетрадиционной технологии получения водорода.

В качестве катализаторов получения водорода авторами в РХТУ им. Д.И. Менделеева разработаны оксидные системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ различного состава, приготовленные методом сжигания и пригодные для работы с широким кругом углеводородных паров и газов. Установлено, что, независимо от состава исходного газа, продуктами реакции в рассматриваемых условиях являются водород, метан и углерод. При этом степень превращения всех компонентов равна единице и количественный состав газовой фазы не зависит от состава исходного газа.

В рамках работы предложены и проработаны несколько технологических процессов получения водорода на базе процесса пиролиза парогазовых продуктов различного состава с получением в качестве основного продукта водорода.

Список литературы

- [1] Капустин В.Н., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть 2. Физико-химические процессы. М.: Химия, 2015. 400 с.
- [2] Степанов В.А., Арчegov В.Б. и др. Природные битумы и тяжелые нефти.-СПб.: Недра, 2006.- С. 376-391.
- [3] Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П., Юсупова Т.Н., Петров С.М. Перспективы тяжелых нефтей. ЭКО 2012. № 1, С. 35-40.

**МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ДЛЯ ПРОТОННО-КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
УСТРОЙСТВ, РАБОТАЮЩИХ НА АММИАКЕ**

Кузьмин А.В.^{*1,3}, Строева А.Ю.¹, Борисов В.А.², Ичетовкин З.Н.¹,
Шляпин Д.А.², Снытников П.В.³

¹Вятский государственный университет, Киров, Россия

²Центр новых химических технологий ИК СО РАН,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск, Россия

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

В рамках концепции водородной экономики аммиак рассматривается в качестве одного из перспективных носителей водорода ввиду высокой объемной плотности энергии, развитой системы производства, налаженной системы транспортировки и хранения. Одним из перспективных направлений развития альтернативной энергетики является разработка протонно-керамических топливных элементов (ПКТЭ) [1], эффективно работающих при относительно невысоких температурах, начиная с 500 °С. Преимуществом ПКТЭ является возможность использовать в качестве энергоносителя не только водород, но и, например, аммиак. Прямое разложение аммиака на электродах ПКТЭ требует использования Ru, Ni или Co в качестве катализаторов, наносимых непосредственно на поверхность электрода. Среди оксидных материалов наибольшей протонной проводимостью обладают цератоцирконаты бария [2] и скандаты лантана [3]. Последние обладают лучшей устойчивостью в агрессивных атмосферах. Поиск функциональных материалов для создания ПКТЭ с электролитом на основе скандата лантана активно продолжается.

Цель настоящей работы – синтез и исследование физико-химических свойств композитных материалов на основе $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSSC10) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), перспективных для создания электродов ПКТЭ, работающих на аммиачном топливе.

Индивидуальные материалы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ синтезированы методом цитрат-нитратного синтеза. Композиты на основе полученных индивидуальных материалов получали твердофазным смешением в разных процентных соотношениях отдельных фаз с последующим

УД-IV-21

прессованием и спеканием при температуре 1200 °С. Полученные индивидуальные и композитные материалы были исследованы методами РФА, СЭМ и дилатометрии. Методом РФА показано, что получены однофазные материалы со структурой типа перовскита. Микроструктура и элементный состав поверхности равномерные. Дилатометрические измерения показали, что композитные материалы совместимы с электролитами на основе скандата лантана по величинам коэффициентов термического расширения. Установлено, что повышение концентрации кобальтита лантана в составе композита вызывает увеличение проводимости материала. Проведены испытания устойчивости физико-химических свойств полученных материалов в условиях долговременных выдержек в атмосфере аммиака. Каталитические свойства синтезированных материалов на основе скандата и кобальтита лантана исследовали в реакции разложения аммиака при атмосферном давлении в интервале температур 500-700 °С и расходе аммиака – 60 000 мл $\text{NH}_3 \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Установлено, что композит LSSC10-LSC (50-50) демонстрирует высокую активность в разложении аммиака при температуре процесса 700 °С.

Список литературы

- [1] Fabbri, E., Pergolesi, D., and Traversa, E., Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, p. 4356.
- [2] Medvedev, D., Murashkina, A., Pikalova, E., Demin, A., Podias, A., and Tsiakaras, P., BaCeO₃: Materials development, properties and application, *Prog. Mater. Sci.*, 2014, vol. 60, p. 76.
- [3] Plekhanov, M., Kuzmin, A., Tropin, E., Korolev, D., and Ananyev, M., New mixed ionic and electronic conductors based on LaScO₃: Protonic ceramic fuel cells electrodes, *J. Power Sources*, 2020, vol. 44, p. 227476.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Высшего образования Российской Федерации в рамках государственного заказа Института катализа им. Г.К. Борескова (проект АААА-А21-121011390009-1). Авторы благодарят Ананченко Бориса Александровича за проведение РФА и исследования микроструктуры. При проведении исследований использовано оборудование НОЦ «Нанотехнологии» ВятГУ.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ

Горлова А.М., Пахарукова В.П., Стонкус О.А.,
Сараев А.А., Снытников П.В., Потемкин Д.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
bic@catalysis.ru, gorlova@catalysis.ru

Паровая конверсия СО нашла свое применение в качестве процесса очистки синтез-газа с целью получения из него чистого водорода. СО является каталитическим ядом для широкого ряда систем, поэтому требования к его содержанию в газе достаточно жесткие. В частности, в случае водорода, подаваемого в низкотемпературный (≤ 90 °С) топливный элемент с протонообменной мембраной, концентрация примеси СО не должна превышать 10 ppm [1]. Паровая конверсия СО является первой стадией очистки водородсодержащего газа, позволяя снизить содержание СО до ≈ 0.5 об. %. Далее производится доочистка посредством избирательного окисления или метанирования СО.

На данный момент в качестве перспективных катализаторов паровой конверсии СО, позволяющих проводить реакцию при относительно низких температурах, рассматриваются системы на основе оксида церия с нанесенными благородными металлами. От промышленных катализаторов их выгодно отличает толерантность к следам кислорода в активированном состоянии, отсутствие необходимости в длительном предварительном восстановлении в особых условиях и широкий рабочий диапазон температур.

В рамках данной работы было исследовано влияние состава и структуры нанесенных платиновых катализаторов на основе смешанных оксидов церия-циркония на их свойства в реакции паровой конверсии СО. Испытания проводили в диапазоне температур 200-350 °С в смесях, близких по составу получаемым в результате паровой конверсии метана, что позволяло сформировать представление об эффективности таких систем в реальных условиях. Катализаторы были приготовлены методом сорбционно-гидролитического осаждения, который позволяет воспроизводимо получать высокодисперсные (< 2 нм) частицы платины, равномерно распределенные по поверхности носителя. Нанесенные катализаторы $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ с

УД-IV-22

содержанием платины 1.9 и 5 вес. % демонстрировали высокую активность в паровой конверсии СО [2]. В ходе реакции частицы платины сохраняли высокую дисперсность, что было подтверждено методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенографическим методом распределения атомных пар [3].

Также исследована роль железа в биметаллических катализаторах $Pt_{0.5}Fe_{0.5}/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$. В частности, показано, что Pt-Fe системы, полученные методом последовательного осаждения металлов, обладали более высокой удельной каталитической активностью по сравнению с монометаллическими платиновыми катализаторами; кроме того, присутствие железа способствовало полному подавлению протекания побочной реакции метанирования оксидов углерода при температурах вплоть до 330 °С.

Также был получен и испытан в аналогичных условиях структурированный катализатор $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2/\theta-Al_2O_3/FeCrAl$, содержащий 1.9 вес. % в пересчете на церий-оксидный носитель. Такой каталитический блок демонстрировал эффективность, аналогичную нанесенному порошковому катализатору 1.9 вес. % $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$. Таким образом, для изучаемых катализаторов была показана принципиальная возможность перехода к структурированному формату, более подходящему для практического применения.

Список литературы

- [1] Park E.D., Lee D., Lee H.C. // Catal. Today. 2009. V. 139. № 4. P. 280-290.
- [2] Горлова А.М., Симонов П.А., Стонкус О.А., Пахарукова В.П., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 773-781.
- [3] Gorlova A.M., Panafidin M.A., Shilov V.A., Pakharukova V.P., Snytnikov P.V., Potemkin D.I. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 12015-12023.

Благодарность

Работа поддержана из средств гранта Российского научного фонда, проект 21-79-10377.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ТОТЭ НА ПРИРОДНОМ ГАЗЕ

Ерпалов М.В.^{1,2}, Зайков Ю.П.^{1,2}, Хрустов А.В.¹, Горшков М.Ю.¹

¹*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия*

²*Уральский федеральный университет имени первого президента России
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
m.v.erpalov@yandex.ru*

Твердоокисдные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой электрохимические устройства для прямого преобразования химической энергии топлива в электричество, при этом часть энергии рассеивается в виде тепла [1]. Электрический к.п.д. этих устройств может достигать 45-60 %, а общий к.п.д. с учетом утилизации высокопотенциального тепла – до 90 % [2].

Основным видом топлива для ТОТЭ выступает водород. Однако ввиду недостаточного развития водородной инфраструктуры в России наиболее перспективным топливом для ТОТЭ на ближайшие годы можно считать углеводороды, в частности природный газ [3].

В работе выполнена оценка эффективности применения природного газа (метана) в качестве топлива на примере стека ТОТЭ, включающего 30 единичных топливных элементов. В качестве электролита использовался оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия YSZ, в качестве несущего анода – никель-кермет Ni+YSZ, катода – кобальтито-феррит лантана стронция LSCF. Исследования проводились на испытательном стенде, включающем печь для поддержания заданной температуры стека, электронную нагрузку АКТАКОМ AEL-8430, реактор каталитического парциального окисления метана, газовую схему для подачи, смешения и подогрева газов, а также контрольно-измерительные приборы.

Предварительное восстановление анодов ТОТЭ осуществлялось в среде чистого водорода в течение 12 часов при температуре 750 °С. На рисунке 1 представлена вольтамперная характеристика стека ТОТЭ при работе на водородном топливе с объемным расходом 12 н.л/мин, а на рисунке 2 – на синтез-газе, получаемом путем парциального окисления метана, подаваемого в рифромер с объемным расходом 5,5 н.л/мин, кислородом воздуха, подаваемого в соотношении 3:1. По результатам анализа, выполненного с помощью хроматографа PerkinElmer Solaris 580GC, состав синтез-газа представлен следующей смесью, об. %: CH₄ – 0,28, H₂ – 38,2, CO – 16,0, CO₂ – 1,8, N₂ – 43,7.

УД-IV-23

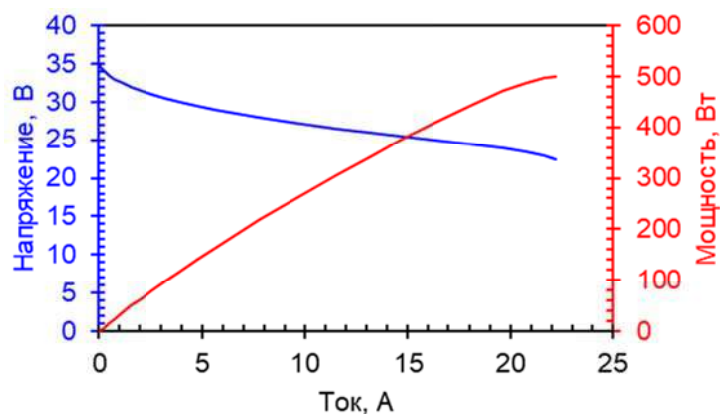


Рисунок 1. Вольтамперная характеристика стека ТОТЭ на водороде

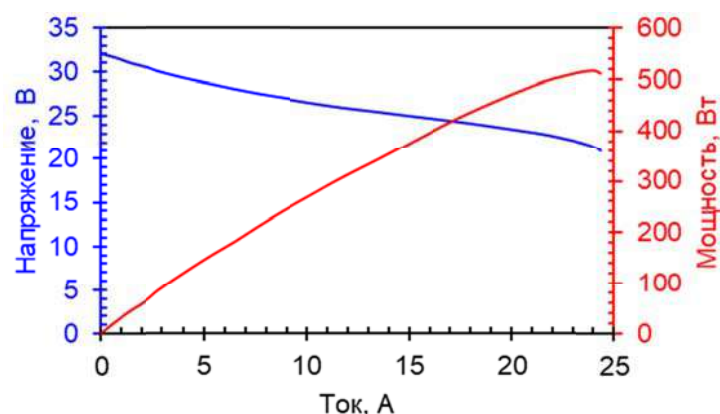


Рисунок 2. Вольтамперная характеристика стека ТОТЭ на метане

Указанные расходы водорода и метана позволили получить сопоставимые результаты по мощности, вырабатываемой стеком ТОТЭ, при одном значении напряжения 22,5 В при температуре 800 °С. При работе ТОТЭ на водороде электрическая мощность составила 499,3 Вт, а на метане – 507 Вт. Расчетные значения к.п.д. устройства составили 19,7 и 15,4 % соответственно.

По результатам исследования установлено, что эффективность ТОТЭ при работе на природном газе снижается приблизительно на 25 % от значения к.п.д. на водороде. Однако ввиду развитой газовой инфраструктуры указанное снижение эффективности можно считать оправданным.

Список литературы

- [1] A. Choudhury, H. Chandra, A. Arora. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation - A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013; 20; P. 430-442.
- [2] С.И. Бредихин. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки. Москва: НТФ "Энергопрогресс", Корпорация "ЕЭЭК". 2016; 392 с.
- [3] X. Qidong [et al]. A comprehensive review of solid oxide fuel cells operating on various promising alternative fuels // *Energy Conversion and Management*. 2022; 253; 115175.

Презентационный доклад

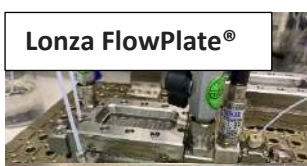
ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОРЕАКТОРНОЙ ТЕХНИКИ “EHRFELD” В СИНТЕЗЕ ИНТЕРМЕДИАТОВ В ТЕКУЩЕЙ РАБОТЕ ТЕХНОПАРКА СПБ

Елисеев О.В.¹, Лукина А.А.¹, Марченко Я.Ю.², Николаев Б.П.¹,
Новиков Р.В.¹, Покровский М.В.¹, Шкультецкая Я.Ю.¹

¹Региональный инжиниринговый центр активных фармсубстанций
Технопарка Санкт-Петербурга, b.nikolaev@spbtech.ru

²НИЦ «Курчатовский центр» ПИЯФ, Гатчина, Ленинградская обл., Россия

Проточный органический синтез веществ с использованием микрореакторных технологий одно из главных направлений деятельности РИЦ АФС. РИЦ АФС оснащен современной микрореакторной техникой компании Ehrfeld



Mikrotechnik на базе платформ Lonza FlowPlate®, Miprowa®, ART® platform. Проточный химический синтез на основе коммерческих микрореакторов Ehrfeld позволяет получить широкий ассортимент полупродуктов

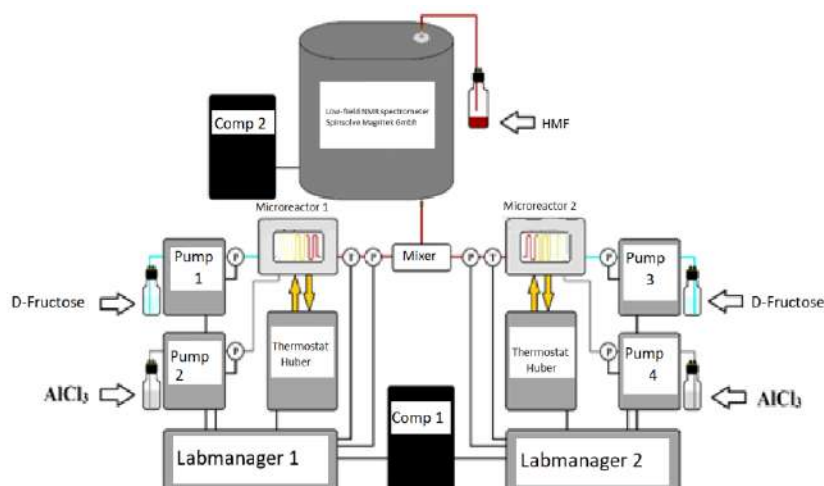
фармацевтического назначения. В задачи инжинирингового центра входили выбор целесообразных реакции синтеза целевых продуктов по микрореакторной технологии. Особое внимание было обращено на список

реакций, перспективных для использования достоинств проточного микрореакторного синтеза: высокая скорость тепло и массообмена, большая производительность при малых размерах, гибкое управление residence time реагентов, реализация проточных реакций в малых объемах, безопасность и снижение рисков детонации в малом реакционном объеме, сокращение сроков масштабирования. Рассмотрены реакции: гидрирование и дегидрирование, трансэтерификация, галогенирование, озонлиз, блочная конъюгация гетероциклов. Преимущества и ограничения проточного микрореакторного синтеза изучены на примере реакций дегидратации гликозидов при получении 5-дигидроксиметилфурфурала (5-ГМФ), синтеза 2,6-диизопропилфенола и субстанции препарата Тадалофил.

Микрореакторный синтез 5-ГМФ в ДМСО при повышенных температурах и давлении на микрореакторной платформе Lonza отслеживался в ходе

Презентационный доклад

мониторинга реакции в проточном режиме на спектрометре ЯМР Spinsolve (Magritek) [1]. Для синтеза 5-ГМФ выбрано решение модульного сочленения микрореактора Lonza FlowPlate с двумя входами реактантов, соединенных с двумя шприц-насосами, теплоноситель закачивается в рубашку микрореактора от термостата Huber, мониторинг температуры и давления осуществляется



сенсорами на входе и выходе микрореактора. Для непрерывного контроля проточной реакции образования 5-ГМФ в микрореакторной установке собрана

система сбора спектральной информации методом ЯМР с непрерывной подачей конечного реактанта в капиллярную ячейку спектрометра ЯМР. Результат синтеза 5-ГМФ в растворителе ДМСО удостоверялся наблюдением маркерных линий резонанса 5-ГМФ в спектре ^1H -ЯМР. Дополнительно проведен синтез 5-ГМФ из водного раствора фруктозы в проточном бифазном режиме на установке Lonza с введением этилацетата в качестве гидрофобной фазы при $150\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 8 Бар. При скорости потока водного раствора фруктозы 0.2 мл/мин наблюдалась сегментация потока. Факт наработки конечного продукта удостоверен съемкой спектра ^1H ЯМР. Положительное качество сегментированного процесса состояло в уменьшении загрязнения каналов микрореактора гуминатами.

Синтез 2,6-диизопропилфенола субстанции препарата Пропофол осуществлен на микрореакторной установке проточного типа Mirrowa компании Ehrfled Mikrotechnik с параметрами $+150\text{ }^\circ\text{C}$ и давлением 10 Бар, который подтвердил возможность проточного синтеза этого реагента с высокой селективностью и выходом реакции до 80 %.

Список литературы

- [1] Boris P. Nikolaev, Yaroslav Yu. Marchenko. Low-field Bench-top NMR analysis of pharmaceutical, food products in chemical laboratory. Proceedings 20th Int.School-Conference, p.218-220.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ РЕАКТОРОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ НА ПРИМЕРЕ ТЕХНОЛОГИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И ГИДРОКРЕКИНГА

Ивашкина Е.Н.¹, Назарова Г.Ю.¹, Дементьев А.Ю.², Чузлов В.А.¹,
Сладков Д.Ю.¹, Самойлов Е.Р.¹, Григораш М.С.¹

¹*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия*

²*ООО «КИНЕФ», Кириши, Ленинградская область, Россия*

Процессы глубокой переработки нефти сегодня активно внедряются на НПЗ России, обеспечивая увеличение выхода светлых нефтепродуктов при переработке вакуумных газойлей и нефтяных остатков. В этой связи роль технологий каталитического крекинга и гидрокрекинга чрезвычайно велика, как базовых технологий получения компонентов моторных топлив из высококипящего нефтяного сырья. В то время как процесс каталитического крекинга предназначен, в основном, для получения компонентов высокооктановых бензинов и легких олефинов, технология гидрокрекинга позволяет получать широкий ассортимент ценных продуктов – компоненты зимнего и летнего дизельных топлив, авиационных топлив, высококачественное сырье для процессов каталитического риформинга и изомеризации, сжиженные углеводородные газы, сырье для процессов производства базовых масел II и III групп. В качестве сырья процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга, как правило, используются вакуумные газойли (прямогонные либо вторичного происхождения), которые в своем составе содержат тяжелые углеводороды, гетероатомные соединения и смолы. Кроме того, в качестве сырья установок глубокой переработки нефти могут быть использованы низкомаржинальные компоненты, такие как экстракты масляного производства, гачи дистиллятные и др.

В этой связи актуальным становятся исследования, направленные на разработку рекомендаций по расширению ресурсов сырья на установках каталитического крекинга и гидрокрекинга, а также прогнозирование процесса дезактивации катализаторов в условиях переработки фракций с высоким содержанием ароматических, гетероциклических, смолисто-асфальтеновых компонентов. В качестве инструмента таких исследований результативно может быть использован метод математического моделирования в комплексе с экспериментальными методами определения состава и физико-химических характеристик сырья и продуктов процессов глубокой переработки нефти. В Томском политехническом университете разработана математическая модель [1] процесса каталитического крекинга, чувствительная к изменению группового углеводородного состава сырья. Выполненные численные исследования модели позволили разработать практические рекомендации по расширению ресурсов сырья на установке каталитического крекинга в условиях дефицита прямогонного сырья, который может достигать 50 %. Прогнозные расчеты показали, что при вовлечении в переработку вакуумного газойля 10 %

СД-1

высокоароматизированного компонента – экстракта, выход бензина снижается на 1,8 % мас. с увеличением его октанового числа на 0,8 п., выход и содержание кокса возрастает на 0,56 и 0,11 % мас. соответственно. Снижение октанового числа бензина, вызванное вовлечением высокопарафинового компонента в переработку вакуумного газойля, составило 1,5 п при увеличении выхода бензина на 2,44 % мас. При этом выход легких олефинов возрастает на 3 % (153 т/сут.), что экономически оправдано при работе установки по нефтехимическому варианту. Исследования показали, что вовлечение в переработку смесового сырья, содержащего 15 % гача дистиллятного и 15 % экстракта, позволяет дозагрузить установку каталитического крекинга и обеспечивает благоприятный топливный режим ее работы. При этом достигается увеличение выхода бензина и легких олефинов на 656,1 т/сут. и 138,53 т/сут. Определены оптимальные режимы работы лифт-реактора, обеспечивающие максимальный выход бензиновой фракции при работе на смесовом сырье.

При моделировании технологии гидрокрекинга применен аналогичный подход к описанию формализованного механизма превращений групп углеводородов вакуумного газойля. Исходными данными для моделирования стали результаты экспериментальных исследований образцов сырья и продуктов технология двухлинейного двухступенчатого гидрокрекинга с определением их состава и физико-химических свойств. Определено, что в сырье гидрокрекинга преобладают высокомолекулярные насыщенные углеводороды (52-56 % мас.), содержание аренов различного строения находится на уровне 35-40 % мас., бензольных и спиртобензольных смол – около 7-8 % мас. Исследования показали, что содержание тяжелых аренов в процессе гидрокрекинга уменьшается на 86-97 %, содержание смол – на 50-80 %. Вместе с тем, данные вещества являются причиной образования конденсированных коксоподобных соединений, которые дезактивируют катализатор и осложняют эксплуатацию промышленного реактора.

На основе полученных результатов лабораторных испытаний, а также анализа литературы, составлена формализованная схема превращений, которая учитывает основные реакции гидрокрекинга с участием парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, а также побочную реакцию коксообразования.

Разработка и использование математической модели реактора гидрокрекинга, учитывающей образование тяжелых полиароматических соединений в циркулирующем сырье, позволит максимизировать общую глубину конверсии сырья, увеличить выход светлых нефтепродуктов и снизить объем выводимого с установки остатка гидрокрекинга.

Список литературы

- [1] Nazarova, G., Ivashkina, E., Ivanchina, E., Oreshina, A., Vymyatnin, E. A predictive model of catalytic cracking: Feedstock-induced changes in gasoline and gas composition // Fuel Processing Technology, 2021, 217, 106720.

Благодарность

Исследования выполнены по поддержке Российского научного фонда, проект № 19-71-10015-П.

РАЗРАБОТКА НЕСТАЦИОНАРНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ С УЧЕТОМ КОКСОБРАЗОВАНИЯ

Бунаев А.А., Долганов И.М., Долганова И.О.

ФГАОУ ВО «Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет», Отделение химической инженерии, Томск, Россия
aiurbunaev@gmail.com

На сегодняшний день основным источником сырья полимерной промышленности является процесс пиролиза. Пиролизу подвергаются различные виды углеводородного сырья, однако в России наиболее распространенным является пиролиз бензиновых фракций. Проведение пиролиза на производстве осложнено образованием кокса, что приводит к снижению выходов целевых продуктов, а также требует периодической регенерации змеевика печи для предотвращения аварийных ситуаций.

Таким образом, целью настоящей работы является поиск оптимальных параметров режима работы печи пиролиза бензиновой фракции для максимизации выработки этилена и пропилена. Для достижения данной цели была разработана математическая модель.

В основе предлагаемой модели лежит схема превращений компонентов бензиновой фракции, включающая 1057 реакций, протекающих по радикально-цепному механизму. В схеме превращений задействованы 101 молекула и 79 радикалов.

Кинетическая модель процесса представлена системой однопараметрических дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентрации компонента по длине змеевика:

$$\frac{dC_i}{dl} \cdot u = \sum W_{i,l,t}$$

где u – линейная скорость реакционного потока, м/с, $W_{i,l,t}$ – скорость реакции по компоненту i , моль/(л · с), C_i – концентрация компонента i , моль/л, l – координата по длине змеевика, м, t – координата по астрономическому времени, с.

Сумма скоростей реакции по компоненту рассчитывается по методу Рунге-Кутты четвертого порядка. При этом, первое слагаемое метода в данном случае рассчитывается как:

$$rk1_{i,l,t} = f(C_n) = \sum a_{i,j} \cdot K_{j,l,t} \cdot \prod C_n^{\beta_{n,j}}$$

СД-2

где α_{ij} – стехиометрический коэффициент компонента i в реакции j , β_{nj} – стехиометрический коэффициент компонента n в реакции j , $K_{j,l,t}$ – константа скорости реакции j в точке $[l; t]$.

Константа скорости рассчитывается как:

$$K_{j,l,t} = K_{0j} \cdot \frac{P_{l,t}}{T_{l,t}^2} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,j}}{RT_{l,t}}\right)$$

где $P_{l,t}$ – давление реакционного потока, МПа, $T_{l,t}$ – температура потока, К.

Таким образом, константа скорости изменяется по длине змеевика и с течением времени, поскольку гидравлическое сопротивление снижает давление потока при прохождении им змеевика, а также потери давления увеличиваются для данного участка змеевика при увеличении толщины слоя кокса при его накоплении. Температура меняется вследствие тепловых эффектов реакций, а также теплопередачи через стенку змеевика и слой кокса к потоку.

Уравнение концентрации коксогенов имеет следующий вид:

$$\frac{dC}{dl} \cdot u = \sum W - R_s$$

Здесь R_s является скоростью осаждения коксогенных веществ к пристеночной области змеевика пиролиза из реакционного потока:

$$R_s = \frac{0.023}{(0.25 \cdot \pi)^{0.8}} \cdot \left(\frac{G^{0.8} \cdot \mu^{0.2} \cdot \omega}{D^{1.8} \cdot Sc^{\frac{2}{3}} \cdot M_{cm}} \right)$$

где G – массовый расход, кг/ч, μ – вязкость потока, Па · с, ω – массовая доля коксогена в потоке, D – диаметр участка змеевика, м, Sc – число Шмидта, M_{cm} – средняя молярная масса потока, г/моль.

Данная величина принимается как количество осажденных за единицу времени в единичном объеме реактора коксогенов, которые преобразуются в кокс по стехиометрии реакции коксообразования. Из количества моль кокса рассчитывается его масса и, соответственно, значение, на которое увеличивается толщина слоя.

Список литературы

- [1] Fernandez-Baujtin J.M., Solomon S.M. New reactor design offers benefits // Oil and Gas Journal. – 1976. – Vol. 74. – pp. 94-59.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТПУ.

ПИЛОТНЫЕ УСТАНОВКИ: ОТ ПРОБИРКИ ДО ЗАВОДА

Воловиков А.Ю.

*Общество с ограниченной ответственностью «АРСКА ТЕК»,
Санкт-Петербург, Россия
a.volovikov@arskatech.com*

Масштабирование – одна из важнейших стадий существования любой технологии. Причем остро этот вопрос встает как при создании нового процесса, так и при необходимости или желании оптимизировать уже действующие установки.

При масштабировании новой технологии необходимо последовательно пройти четыре основные стадии:

1. Лабораторные исследования
2. Пилотные испытания и исходные данные на проектирование
3. Проект
4. Строительство и эксплуатации установки

К сожалению, в последние 15-20 лет наши проектировщики стали забывать, как выглядят исходные данные на проектирование, разработанные нашими, российскими инжиниринговыми компаниями на основе наработок отечественной науки. Связано это с засильем технологического рынка мощными зарубежными лицензиарами, при наличии которых промышленности просто не было необходимости поддерживать прямую связь между наукой и своим производством. В нынешней геополитической ситуации, когда большинство крупнейших лицензиаров уже покинули или покидают российский рынок, перед промышленностью «неожиданно» встал вопрос не столько о создании новых производств, сколько о нормальной эксплуатации уже действующих установок. На поверку оказалось, что выстроенная годами модель взаимодействия с зарубежными лицензиарами и отрыва от собственной науки и инжиниринга привели промышленность фактически в тупик развития.

В этой ситуации на помощь приходят инжиниринговые компании и пилотные установки, позволяющие получить экспериментальные данные, которые либо лягут в основу математической модели, либо помогут верифицировать ее и в

СД-3

конечном счете получить исчерпывающую информацию для разработки исходных данных для проектирования.

Приведу несколько примеров из собственного опыта, когда качественная организация стадии пилотных испытаний уже помогли или помогут избежать больших финансовых потерь в будущем.

1. Разработка технологии переработки смешанных пластиковых отходов. Процесс проводится в несколько стадий и масштабируется также последовательно. На текущий момент, наша установка прошла все процессы и успешно эксплуатируется в США.
2. Запросы по замене компонента А на компонент Б и какие от этого могут быть последствия. Мы провели испытания на собственной пилотной установке и на примере реального сырья показали, что такая замена не рекомендована по ряду причин.
3. Необходимость производства заменить эксплуатируемый сейчас катализатор ушедшей с российского рынка компании на доступный альтернативный.

Подводя итоги, хотелось бы еще раз заострить внимание на важности совместного развития и плотного взаимодействия в цепочке наука-инжиниринг-проектирование-производство.

Наука является первоисточником, фундаментом и двигателем отрасли, без которой невозможна работа инженеров.

Инжиниринг подхватывает наработки, проверяет и масштабирует их, выдавая исходные данные на проектирование.

Проектировщики адаптируют и разрабатывают документацию для строительства установки.

Промышленность и производство растут и обеспечивают потребности страны в товарной продукции.

ПРЯМОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

Гонгола М.И.^{1,2}, Зажигалов С.В.³, Чижик С.А.¹, Попов М.П.¹, Немудрый А.П.¹

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет, Новосибирск, Россия

³ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
m.gongola@g.nsu.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) активно исследуются в течение последних 40 лет. Большой интерес к ним вызван высокой эффективностью прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую энергию и возможностью использования различного вида топлива.

Ключевой характеристикой катодного материала ТОТЭ, помимо электропроводности, является кислородная проводимость. Фундаментально кислородную проводимость можно описать двумя процессами в оксиде – реакцией поверхностного обмена кислорода с газовой фазой и диффузией кислорода в объеме оксида. Часто нельзя выделить один фактор, определяющий кинетику транспорта кислорода в материале. Соответственно, приходится либо несколькими методами описывать предельные случаи поведения системы (кинетический или диффузионный контроль), либо описывать систему, работающую в смешанном режиме.

Метод релаксации парциального давления кислорода (РПДК) позволяет определять кинетические характеристики кислородного обмена оксидов в смешанном режиме [1]. В рамках данной работы была разработана более строгая модель РПДК на базе программного пакета Comsol Multiphysics, позволяющая описывать комплексные режимы проведения эксперимента.

Список литературы

- [1] S.A. Chizhik, S.F. Bychkov, B.V. Voloshin, M.P. Popov, A.P. Nemudry Development of the Crank's diffusion model for the case of material-gas feedback regime in gas flow reactors. Advanced methodology of oxygen partial pressure relaxation for the kinetics of oxygen exchange in nonstoichiometric oxides // Chemical Engineering Journal, 2021. Vol. 420.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10200, <https://rscf.ru/project/22-73-10200/>

АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ В ЦЕЛЯХ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕЗ-ГАЗА И АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА

Гунич С.В.¹, Еремин А.Я.², Янчуковская Е.В.³

¹Общество с ограниченной ответственностью «Технопарк», Тамбов, Россия

²Акционерное общество «Восточный научно-исследовательский углехимический институт», Екатеринбург, Россия

³ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», Иркутск, Россия
technoplusproject@yandex.ru

В настоящей работе представлены результаты разработки технических и технологических решений для осуществления пиролизной переработки смешанных твердых коммунальных отходов (ТКО) в многокамерном реакторе полукоксования непрерывного действия с целью получения синтез-газа и искусственного твердого (альтернативного) топлива на основе метода термической деструкции органических фракций ТКО. На сегодняшний день существуют различные технологии и оборудование для процессов пиролиза отходов [4], главным образом основанные на использовании вертикальных шахтных реторт или горизонтальных цилиндрических (вращающихся или неподвижных) стальных емкостей. Производительность существующих технологических установок пиролиза отходов не превышает 1-2,5 тонн в час по исходному сырью [3], эти ограничения обусловлены конструктивными характеристиками оборудования, энергоэффективностью и продолжительностью цикла термической деструкции. Целью исследований при разработке нового аппаратного оформления процесса пиролиза ТКО являлись выбор оптимальных условий процесса, минимизация продолжительности цикла термической деструкции в реакторе, равномерность и энергоэффективность обогрева.

Оптимальные условия процесса термической деструкции определены по результатам сравнительных исследований на лабораторных установках пиролиза ретортного типа на пилотной установке термической деструкции ТКО, для модульного многокамерного реактора в инертной бескислородной среде температура слоя в реактора составляет 750-800 °С [1]. Многокамерный реактор полукоксования непрерывного действия состоит из вертикальной реакционной камеры прямоугольного сечения оптимальной ширины не более 400 мм, в которой осуществляется термообработка загружаемого сырья, и вертикальных обогревательных простенков, герметично отделенных от окружающей среды современным огнеупорным формованным материалом на металлокаркасе.

Создаваемая конструкция модульного многокамерного реактора обеспечивает оптимальные энергозатраты на термообработку сырья (отходов)

СД-5

в среднетемпературном диапазоне 750-800 °С [2], в котором выделяется максимум летучих жидких и газообразных продуктов реакции и образуется однородный угольный остаток. При этом конструкция реактора обеспечивает равномерность обогрева по высоте реакционной камеры, модульный принцип обеспечивает возможность масштабирования конструкции посредством объединения реакторов в едином крупнотоннажном технологическом комплексе переработки ТКО производительностью 100 000, 200 000, 300 000, 500 000 тонн ТКО в год и более, что актуально и весьма востребовано в сфере обращения с отходами преимущественно в крупных российских городах и агломерациях [6].

На лабораторных установках пиролиза в соответствии с ГОСТ 3168-93 были проведены экспериментальные исследования выходов продуктов пиролиза образцов смешанных ТКО в инертной среде в низко- и среднетемпературном диапазоне 20-750 °С. Массовые выходы продуктов термической деструкции составляют:

- 1) твердое топливо (угольный концентрат) 32,5 % масс.
- 2) жидкие углеводородные фракции (водно-смоляная эмульсия) 53,65 % масс.
- 3) горючий синтез-газ 13,85 % масс.

По результатам исследований по методике ГОСТ 18635-73 [5] выявлено, что смолистые летучие продукты пиролиза ТКО содержат от 2,2 % до 8,6 % легких алифатических и ароматических (бензолы) продуктов, причем их количество возрастает с повышением конечной температуры процесса. Состав синтез-газа также изменяется с ростом конечной температуры процесса – при температуре в середине слоя в реакторе 750 °С наблюдается увеличение содержания метана CH_4 до 40-41 % масс., водорода - до 8 % масс., окиси углерода CO - до 10 % масс. (в пересчете на сухую массу).

Список литературы

- [1] Гунич С.В. Анализ современных методов переработки твердых бытовых отходов / Гунич С.В., Янчуковская Е.В., Днепровская Н.И. // Известия Вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 2 (13). с. 38-42.
- [2] Гунич С.В. Разработка технологии термического обезвреживания твердых коммунальных отходов методом сухого среднетемпературного пиролиза в многокамерном реакторе непрерывного полукоксования / Гунич С. В, Еремин А. Я. // Труды V конгресса с международным участием и конференции молодых ученых «Техноген-2021» – Екатеринбург: УрО РАН, 2021. – с. 383 – 385.
- [3] Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 9-2020 «Утилизация и обезвреживание отходов термическими способами».
- [4] Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Технологии пиролиза органических материалов. – Тверь: ТГТУ, 2010. – 124 с.
- [5] Справочник коксохимика в 6-ти томах. Том 2. Производство кокса / Под общ. ред. В.И. Рудыки, Ю.Е. Зингермана. – Харьков: Изд. Дом «ИНЖЭК», 2014. – 728 с.
- [6] Шубов Л.Я., Ставровский М.Е., Шехирев Д.Е. Технологии отходов. – М.: ГОУВПО «МГУС», 2006. – 412 с.
- [7] ГОСТ 18635-73 «Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксования».
- [8] ГОСТ 3168-93 (ИСО 647-74) «Топливо твердое минеральное. Методы определения выходов продуктов полукоксования».

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ СИНТЕЗА
ПОЛИОЛЕФИНОВ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА И
СОЗДАНИЯ СИСТЕМ RTO/APC**

Гусев С.А.

ООО «НИОСТ», Томск, Россия, gusevsera@niost.sibur.ru

Разработка математических моделей процессов полимеризации – это тема, которая является актуальной для исследований уже давно [1]. Однако, несмотря на многолетний мировой опыт в моделировании процессов полимеризации, существующие подходы и допущения имеют ограничения для применения модели с целью оптимизации производства и создания систем RTO/APC. Таким образом, целью данного доклада является описание существующих ограничений на примере опыта моделирования процессов синтеза полиолефинов компанией СИБУР, преодоление которых может быть перспективной темой для дальнейших научных исследований.

Более чем за 6 лет активностей по моделированию полимеризации в компании СИБУР было завершено или находится в процессе реализации ряд проектов по моделированию промышленных реакторов различного типа для производства полиэтилена методом радикальной полимеризации и полипропилена методом ионно-координационной полимеризации. При реализации данных проектов, для создания моделей использовалось как ПО «Aspen Plus», так и специализированное ПО, созданное для моделирования конкретной технологии.

Имеются обширные литературные данные, описывающие кинетику полимеризации полиолефинов [1-3] и связь между структурой полимера и показателями качества [4-6], однако, общий подход, используемый при моделировании существующих производств полимеризации, заключается в подборе параметров на основе данных с производства, используя литературные данные только как начальное приближение. Такой подход может привести к значительным отклонениям при расчете режимов, которые не были использованы при подборе параметров в связи с очень ограниченным интервалом промышленных данных.

В ходе работ было отмечено, что существуют возможности для совершенствования подходов к описанию как механизма, так и значений

параметров кинетики радикальной и ионно-координационной полимеризации, а также к описанию связи между структурой полимера и показателями качества. Кроме того, существуют феномены, которые значительно влияют на технологический процесс и свойства полимера и, как результат, экономику процесса, однако никак не описываются и не учитываются в существующих моделях, и, таким образом, представляют значимый практический интерес для исследований. Одним из наиболее ярких примеров является отсутствие возможности предсказать с помощью модели изменения в отложениях на стенках реакторов полимеризации при изменении условий протекания полимеризации. Также, перспективным направлением может быть измерение значений кинетических параметров реакций распада инициаторов при высоких давлениях, т.к. литературные данные об объёмах активации данных реакций весьма ограничены.

Таким образом, существующие подходы к моделированию реакторов синтеза полиолефинов имеют ограничения для применения моделей с целью оптимизации производства и создания систем RTO/APC в связи с недостаточной точностью и отсутствием описания некоторых феноменов, влияющих на экономику процесса. В связи с этим перспективными для практического применения могут быть исследования по изучению механизмов полимеризации, создание более точных корреляций, описывающих влияния структуры на свойства полимеров, и разработка принципов моделирования процессов синтеза полиолефинов, которые бы описывали происходящие процессы максимально точно и имели минимальное количество параметров, которые необходимо подбирать на основе данных с производства.

Список литературы

- [1] Hungenberg, K.-D., & Wulkow, M. (2018). Modeling and simulation in polymer reaction engineering. Wiley-VCH.
- [2] Verros, G. D., Papadakis, M., & Kiparissides, C. (1993). Mathematical modeling of high pressure tubular LDPE copolymerization reactors. *Polymer Reaction Engineering*, 1(3), 427–460
- [3] Xie, T., McAuley, K. B., Hsu, J. C. C., & Bacon, D. W. (1994). Gas phase ethylene polymerization: production processes, polymer properties, and reactor modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33(3), 449–479.
- [4] Bernreitner, K., Neißl, W., & Gahleitner, M. (1992). Correlation between molecular structure and rheological behaviour of polypropylene. *Polymer Testing*, 11(2), 89–100.
- [5] Shenoy, A., & Saini, D. R. (1986). Melt flow index: More than just a quality control rheological parameter. Part I. *Advances in Polymer Technology*, 6(1), 1–58.
- [6] Sperati, C. A., Franta, W. A., & Starkweather, H. W. (1953). The Molecular Structure of Polyethylene. V. The Effect of Chain Branching and Molecular Weight on Physical Properties. *Journal of the American Chemical Society*, 75(24), 6127–6133.

**СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-
ДЕМОНСТРАЦИОННОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ОТРАБОТКИ ПОЛНОГО
ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ЦИКЛА ВОДОРОДА**

Джусь К.А., Михайлов А.М., Лугвищук Д.С., Григорьев П.Н., Пименов А.А.

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г.о. Ленинский, пос. Развилка, Московская обл.
K_Dzhus@vniigaz.gazprom.ru

Природный газ является ключевым элементом декарбонизации энергетики, промышленности и транспортного сектора и способен внести значимый вклад в низкоуглеродное будущее экономики Российской Федерации и стран-импортеров российского газа, будучи средством снижения выбросов парниковых газов без угроз экономической и экологической безопасности. Во многом благодаря использованию природного газа, энергобаланс России уже сейчас является одним из самых низкоуглеродных среди крупнейших мировых держав. Дополнительная декарбонизация национальной экономики может быть обеспечена развитием водородной энергетики на основе природного газа.

Учитывая возможности развития нового рынка низкоуглеродного водорода, имеющийся производственный, кадровый и научный потенциал, а также повышенное внимание мировой общественности, в том числе инвесторов и акционеров, к вопросам низкоуглеродного развития, компании Группы «Газпром» планируют участвовать в развитии водородной энергетики России.

Для развития технологий производства водорода из природного газа представляется возможным создание технологических экспериментально-демонстрационных комплексов. Создание технологического экспериментально-демонстрационного комплекса (ТЭДК) обусловлено задачами экспериментальной отработки полного производственного цикла водорода, включая его производство, переработку и применение, для перспективного масштабирования и тиражирования полученных результатов, с использованием современного технологического оборудования и технических решений по получению водорода или метано-водородной смеси контролируемого состава и модернизации технологий и технологических решений, разрабатываемых или планируемых к разработке в рамках выполнения смежных НИОКР, повышение уровня готовности технологий и демонстрации полученных результатов.

Основные направления исследований в рамках функционирования ТЭДК:

СД-7

- получение водорода из природного газа, в том числе в плазмохимических процессах;
- применение металлгидридных систем в процессе производства водорода;
- применение мембранных и сорбционных систем для выделения водорода из метановодородной смеси и газов конверсии;
- применение сепарационных систем для очистки водорода от «технического углерода»;
- исследование побочных продуктов производства водорода;
- получение водорода методами паровой конверсии метана;
- применение систем выделения диоксида углерода;
- исследований образцов высокотемпературных топливных элементов;
- исследование материалов, применяемых в водородных технологиях;
- получение водорода из сероводорода (с учётом требований промбезопасности и т.д.).

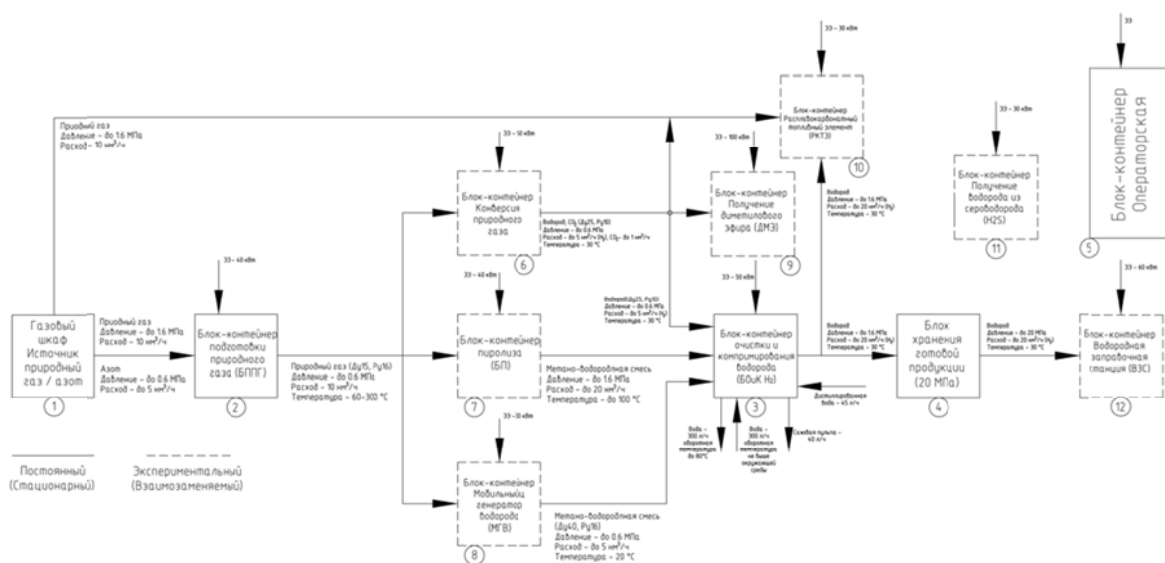


Рисунок. Структурная схема размещения ТЭДК

Технические решения, разработанные в рамках НИОКР, лягут в основу совершенствования и доведения технологий получения водорода из природного газа до готовности к промышленному внедрению на объектах группы ПАО «Газпром».

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ОСЛОЖНЁННЫХ ОБРАЗОВАНИЕМ КОКСА

Долганов И.М.

*Томский политехнический университет, Томск, Россия,
dolganovim@tpu.ru*

В последнее время особое внимание уделяется математическому моделированию химических процессов как со стороны российского научного сообщества, так и со стороны представителей промышленности. Данное направление науки является стратегически важным для развития страны.

Сложность математического моделирования химических процессов обусловлена возникающими нелинейными и жесткими задачами, на решение которых требуется большое количество временных и ресурсных затрат.

Кроме того, для достижения поставленной цели часто требуется создавать нестационарные математические модели, что в свою очередь увеличивает размерность задач и приводит к еще большим затратам. Тем не менее, требуемые ресурсы для математического моделирования несоизмеримо меньше по сравнению с ресурсами, затрачиваемые на создание физических моделей и проведение всех этапов физического моделирования.

Частой причиной нестационарности протекания химических процессов является снижение активности катализатора в течение астрономического времени или изменение гидродинамических условий за счет отложения кокса на внутренней поверхности реактора. Снижение активности катализатора может происходить по ряду причин, среди которых истирание, спекание катализатора и отложение кокса на его поверхности. В рамках данной работы выполнены экспериментальные и численные исследования трех важнейших процессов переработки углеводородного сырья, осложненных образованием кокса – дегидрирование высших парафинов; пиролиз бензиновой фракции и замедленное коксование гудрона.

Процесс дегидрирования протекает на платиновом катализаторе в среде водорода при температуре 460-480 °С и давлении порядка 2 атмосфер. Целевыми продуктами процесса является α -олефины – сырье для производства поверхностно-активных веществ. В ходе процесса происходит образование кокса и отложение его на поверхности катализатора, тем самым дезактивируются активные центры, а, следовательно, снижается общая

СД-8

активность катализатора. Для поддержания псевдостационарного режима работы реактора необходимо осуществлять повышение температуры процесса, компенсируя снижение активности. Разработанная математическая модель процесса дегидрирования, учитывающая побочные реакции коксообразования, обеспечивает расчет оптимального режима работы реактора, характеризующегося минимальной скоростью отложения кокса при поддержании качества и выхода целевых продуктов. Это позволяет продлить срок службы катализатора, что приводит в конечном итоге к повышению экономической эффективности производства в целом.

В качестве примера некаталитического процесса, в котором происходит образования кокса, может быть приведен процесс пиролиза бензиновой фракции. Пиролиз протекает при температуре около 800 °С и давлении несколько атмосфер. В данном процессе кокс в зависимости от механизма образования подразделяется на два типа: каталитический и пиролитический. Отложение кокса на внутренней поверхности змеевика приводит к снижению эффективности теплопередачи, повышению гидравлического сопротивления, увеличения теплонапряжения змеевика. Математическое моделирование процесса пиролиза также позволяет осуществить поиск оптимального режима работы печи, при котором увеличивается промежуток времени между стадиями выжигания кокса.

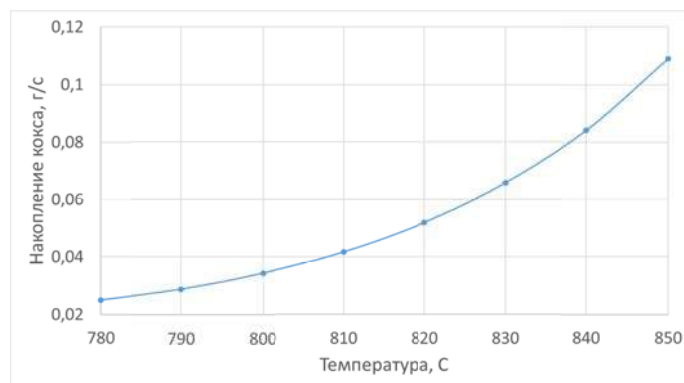


Рисунок 1. Зависимость скорости накопления кокса от температуры сырья

График зависимости скорости накопления кокса от температуры сырья (рис. 1) был построен с помощью разработанной математической модели процесса пиролиза.

Таким образом, математическое моделирование позволяет повысить эффективность проведения химических процессов, осложненных образованием кокса.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПИРОЛИЗОМ МЕТАНА В РЕАКТОРЕ СЖАТИЯ

Ездин Б.С.¹, Васильев С.А.¹, Каляда В.В.¹, Никифоров А.А.²,
Пахаруков Ю.В.³, Шабиев Ф.К.³

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²ООО "Ником", Новосибирск, Россия

³Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

s.vasilev3@nsu.ru

Переработка метана пиролизом с целью получения водорода рассматривается как перспективное направление, к тому же предотвращающее выбросы парниковых газов в атмосферу. Известны несколько вариантов пиролиза метана: с применением плазмотрона [1], разложение метана нагреванием пропусканием через расплавленный металл [2], нагрев метана в адиабатических условиях [3,4]. Рассматриваемый в настоящей работе метод, использует адиабатическое сжатие, для нагрева метана до необходимых температур для осуществления реакции пиролиза [5]. Циклический химический реактор сжатия (ЦХРС) представляет собой тепловую машину, в которой при сжатии газообразных прекурсоров происходят химические реакции преобразования веществ, а при расширении реакторного объема происходит замораживание (закалка) химических преобразований [6]. Процесс можно назвать проточным вследствие переработки метана и поступления в реакторный объем следующей порции реагентов в течение одного цикла сжатия-разрежения.

В данной работе исследуется влияние входных параметров (состав газообразной смеси, температура, давление) на процессы пиролиза в ЦХРС. Исследуется возможность переработки низших алканов (углеводородов С, С₂, С₃..) их степень переработки, влияние буферных газов на скорость и полноту переработки. Исследовательские работы проводились на малом реакторе сжатия с возможностью получения давлений в верхней мертвой точке (ВМТ) до 12 МПа и большом реакторе сжатия с давлением до 18 МПа в ВМТ. Были получены данные по степени переработки метана при сжатии метано-аргоновой смеси различного процентного состава.

Степень переработки метана непосредственно зависит от температуры проведения реакции, которая, в свою очередь может быть повышена за счет

СД-9

увеличения показателя адиабаты разбавлением инертным газом, также за счет предварительного нагрева подаваемой в реактор смеси газов и введения в смесь углеводородов с положительной энтальпией образования. В таблице приведены основные результаты по степени переработки метана в ЦХРС.

Давление в ВМТ, МПа	Температура газовой смеси, °С	Содержание газовой смеси, %			Степень переработки метана, %
		CH ₄	Ar	C ₂ H ₂	
11	120	2,5	97,5		97
11	120	5	95		75
11	120	12	88		23
6	110	5,3	93,7	1	68

Предварительные эксперименты на большой установке с высоким давлением в ВМТ, показали, что пиролиз метана возможен даже без использования аргона в качестве разбавителя, с целью повышения показателя адиабаты смеси. Однако требуется предварительный нагрев сырья от 500 до 800 °С.

Исследования позволили установить необходимые условия для полной переработки метана в твердый углерод и газообразный водород в ЦХРС.

Список литературы

- [1] Буянтуев В.В., Шиян В.П. Вестник науки Сибири. №3(9), С.23-27, (2013).
- [2] Upham D.Ch., Agarwal V., Khechfe A., et al. Science. V 358 (6365), P. 917–921, (2017).
- [3] Ишков А.Г., Аксютин О.Е., Романов К.В., и др. Газовая промышленность, спецвыпуск "Экология в газовой промышленности", 1 (750), С. 82-85, (2017).
- [4] И.А. Бедарев, В.Н. Пармон, А.В. Федоров, и др. Физика горения и взрыва, Т.40 (5), С. 91-101, (2004).
- [5] B.S. Ezdin, A.E. Zarvin, A.S. Yaskin, et al. Chemical and Petroleum Engineering, V 52 (1-2), P. 26-28, (2016).
- [6] Patent RU 2016124089, Nikiforov A.A., Ezdin B.S., Kuprikov M.Yu., Chemical compression reactor. (2017).

Благодарность

Эксперименты выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект №FSUS-2020-0039. В экспериментах использовано оборудование ЦКП «Прикладная физика» НГУ. Измерения проведены на оборудовании ЦКП «ВТАН» отдела АТИЦ НГУ.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕВЕРС-ПРОЦЕССА В РЕАКТОРАХ С ОСЕВОЙ, БОКОВОЙ И ТАНГЕНЦИАЛЬНОЙ ПОДАЧАМИ СМЕСИ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Зажигалов С.В.^{1,2}, Елышев А.В.², Загоруйко А.Н.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия*

zazhigal@catalysis.ru

Переработка отходящих газов различных промышленных предприятий, содержащих относительно низкие концентрации (ниже 10 г/м^3) примесей летучих органических соединений (ЛОС) является важной проблемой, т.к. требует больших энергетических затрат в традиционных каталитическом и термическом дожигах. С точки зрения экономики и экологии наилучшим образом в данном вопросе себя показывают адсорбционно-каталитические и каталитические реверс-процессы [1, 2], каждый в своем диапазоне содержания примесей. Каталитические реверс-процессы способны перерабатывать газовые смеси с содержанием ЛОС выше 1 г/м^3 в автотермичном режиме, т.е. не требуя дополнительных энергетических затрат.

Обычно реверс-процесс представлен одномерными математическими моделями, которые не учитывают радиальное распределение параметров и переменных, а также асимметрию геометрии. Асимметричные конструкции реакторов вызывают асимметрию и в циклических режимах работы, что может заметно изменять эффективность процесса.

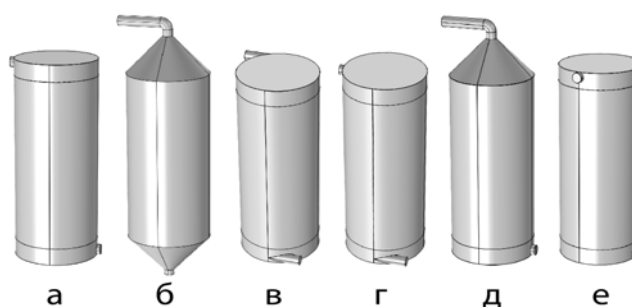
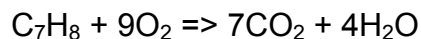


Рис. 1. Геометрия одной секции (половина реактора) для реверс-процесса с боковым (а), осевым (б), тангенциальным (в), тангенциально-боковым (г), боко-осевым (д) и боко-ортогональным (е) расположением патрубков

В данной работе методом математического моделирования (ПО Comsol Multiphysics) изучался каталитический реверс-процесс в двух соединяющихся цилиндрических секциях [3]. Рассмотрены различные комбинации

СД-10

расположения входных/выходных и соединяющих патрубков (рис. 1). В качестве модельной реакции была выбрана реакция окисления толуола:



На рис. 2 представлено распределение температуры для различных моментов времени в стабилизированном часовом цикле при боковой подаче смеси.

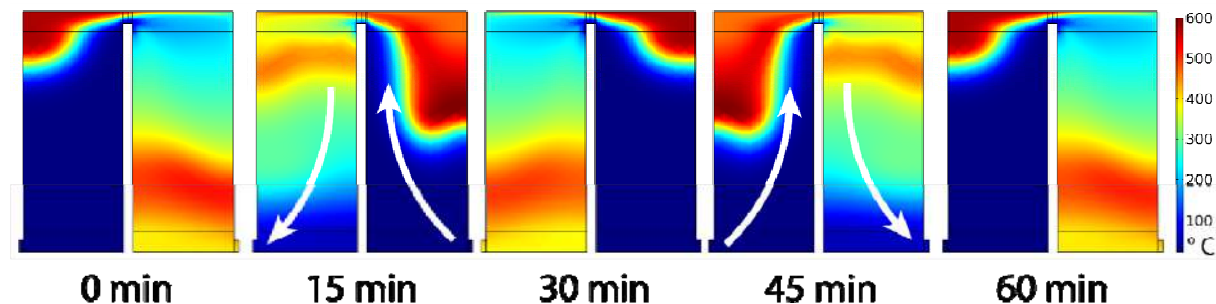
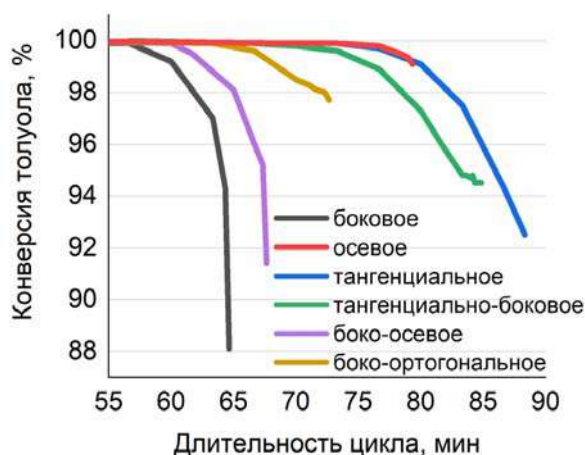


Рис. 2. Распределение температуры при боковой подаче смеси с указанием направления

Моделирование каталитического реверс-процесса показало существование значительных радиальных градиентов температуры, скорости и концентраций в реакторах асимметричных конструкций в то время, как классическая



одномерная модель идеального вытеснения предполагает их отсутствие. Изменение подачи смеси в реактор с осевого на боковое привело к снижению стабильности системы и длительности цикла с 80 до 65 мин. Применение тангенциального ввода позволило увеличить длительность до 88 мин (рис. 3).

Рис. 3. Зависимость конверсии толуола от длительности цикла процесса

Список литературы

- [1] Yu.Sh. Matros, G.A. Bunimovich. Reverse-Flow Operation in Fixed Bed Catalytic Reactors. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 1996, 38, pp.1-68.
- [2] A.N. Zagoruiko. The reverse-flow operation of catalytic reactors: history and prospects. *Current Topics in Catalysis*, 2012, vol.10, pp.113-129.
- [3] Zazhigalov S., Elyshev A., Zagoruiko A. Catalytic reverse-flow oxidation process in reactors of various designs: Axial, side and tangential gas inlet. *Chemical Eng Research and Design* 2023; 191: pp. 364-374.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № AAAA-A21-121011390010-7) и Тюменского государственного университета (№ FEWZ-2023-0006).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕДОКС СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗО-ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВИДЕ МОДЕЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ И РЕАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ

Исмагилов И.З.¹, Herman G.S.², Васильев С.Д.¹, Керженцев М.А.¹,
Kim Y.-J.², Chambers S.A.², Исмагилов З.Р.^{†1,3}, Peden C.H.F.²

¹ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²W.R. Wiley Environmental Molecular Sciences Laboratory, Richland, WA, USA

³ФИЦ Угля и углекислоты СО РАН, Кемерово, Россия

iismagil@catalysis.ru

Химическое циклирование (ХЦ, англ. “Chemical Looping”, CL) является относительно новым способом реализации редокс процессов. В его основе лежит разделение взаимодействий окислителя и окисляемого соединения с помощью материала-переносчика кислорода (МПК, англ. “Oxygen Carrier Material”, OCM). Так, например, при производстве водорода из органических соединений можно снизить затраты применяя воздух вместо кислорода, и селективно получая водород с минимальными примесями оксидов углерода. Среди МПК, которые окисляются и восстанавливаются, соответственно, при взаимодействии с окислителем и окисляемым соединением, можно выделить оксиды железа и материалы на их основе, свойства которых значительно влияют на параметры целевых процессов ХЦ [1]. В частности, показано, что при взаимодействии с водяным паром железо-оксидные МПК имеют тенденцию к дезактивации из-за аггломерации их частиц [2], и в качестве одного из решений было предложено стабилизировать МПК на подходящих носителях, таких как алюминат магния $MgAl_2O_4$ [3]. Для улучшения понимания этих эффектов, мы экспериментально сравниваем редокс свойства модельных поверхностей $Fe_3O_4/MgO(001)$ [4] и реальных катализаторов $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ (ИК-12-74) [5].

Список литературы

- [1] H. Fang, L. Haibin, Z. Zengli, Int. J. Chem. Eng. (2009) 710515 16 p.
- [2] M.F. Bleeker, H.J. Veringa, S.R.A. Kersten, Appl. Catal. A 357 (2009) 5-17.
- [3] N.L. Galinsky, A. Shafiefarhood, Y. Chen et al., Appl. Catal. B 164 (2015) 371-379.
- [4] C.H.F. Peden, G.S. Herman, I.Z. Ismagilov et al. Catal. Today 51 (1999) 513-519.
- [5] М.В. Бренчугина, А.С. Буйновский, З.Р. Исмагилов и др., Изв. ТПУ 311 (2007) 64-68.

Благодарность

Авторы благодарят научные фонды Associated Western Universities (AWU) и Международный научно-технический центр (МНТЦ), а также программу Базового бюджетного финансирования (ББФ) ИК СО РАН за финансовую поддержку данной работы.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ГИДРИРОВАНИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА Fe-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ

Коклин А.Е.¹, Ким О.А.¹, Богдан Т.В.^{1,2}, Мишанин И.И.¹, Богдан В.И.¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского

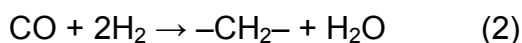
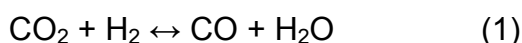
Российской академии наук, Москва, Россия, koklin@ioc.ac.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

Гидрирование диоксида углерода представляет значительный научный и практический интерес. Данный процесс рассматривается как потенциальный метод уменьшения выбросов углекислого газа в атмосферу, так и в качестве альтернативного подхода к получению углеводородов, являющихся компонентами моторных топлив. Получение углеводородов по реакции гидрирования диоксида углерода главным образом проводят на железосодержащих катализаторах. Целью данной работы было изучение влияния промотирующих добавок К и Сг к Fe/C-катализатору и условий проведения процесса гидрирования CO₂.

Серия катализаторов FeK/C и FeCr/C (содержание железа 5–20 %, К до 1 % и 0.25–5 % Сг) была приготовлена методом пропитки по влагоемкости. В качестве носителя выбран синтетический углеродный материал Сибунит, обладающий высокими эксплуатационными характеристиками. Полученные катализаторы охарактеризованы физико-химическими методами (низкотемпературная адсорбция азота, электронная микроскопия, магнитометрия). Эксперименты проводили при температуре 350 и 400 °С, давлении 1–85 атм., соотношении CO₂:H₂ = 1:1 и скорости подачи реагентов 4800 ч⁻¹ (при н.у.).

Гидрирование CO₂ до углеводородов C_xH_y следует рассматривать как двухстадийный процесс: первоначально протекает обратная реакция водяного газа с образованием монооксида углерода, и далее синтез-газ (смесь СО и H₂) превращается в набор углеводородов (синтез Фишера-Тропша).



В настоящее время наибольшее внимание привлекает получение углеводородов при взаимодействии диоксида углерода и водорода без

СД-12

промежуточного выделения монооксида углерода. В тоже время разделение стадий (1) и (2) может быть целесообразно с точки зрения подбора оптимальных условий и катализаторов для каждой из стадий с целью повышения выхода углеводородов.

В зависимости от используемого промотора железосодержащего катализатора меняется состав образующихся продуктов: на FeCr/C происходит образование только CO, на FeK/C – CO и C_xH_y. Различие в каталитической активности связано с фазовым составом. На поверхности FeK-катализаторов присутствует магнетит Fe₃O₄ и карбид Хэгга χ-Fe₅C₂. Последний является активной фазой синтеза углеводородов. На поверхности катализаторов FeCr/C обнаружены магнетит и хромит железа FeCr₂O₄. Наличие только оксидных фаз объясняет образование монооксида углерода на промотированных хромом катализаторах.

ГИДРИРОВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Кривцова Н.И.¹, Герасимова Н.Н.², Судаков Д.О.¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия, e-mail: krivtcova@tpu.ru

²Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

Одним из наиболее распространенных процессов облагораживания нефтяного сырья, в частности, вакуумных газойлей, является гидроочистка. Однако при каталитическом гидрообессеривании таких тяжелых дистиллятов в присутствии азотсодержащих соединений происходит ингибирование реакций гидрогенолиза сероорганических соединений [1]. При этом степень гидродеазотирования тяжелых нефтяных фракций сравнительно невысока. Определение состава азотсодержащих соединений в вакуумных газойлях и изучение их превращений в процессе гидроочистки является важной и актуальной задачей.

Целью данной работы является сравнительное исследование высоко- и низкомолекулярных азотистых оснований и неосновных азотсодержащих соединений вакуумного газойля до (ВГ) и после его гидроочистки (ГВГ).

Гидроочистку ВГ осуществляли при температуре 380 °С, давлении 5,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ и соотношении Н₂/сырье = 400 м³/м³. В результате гидрообработки ВГ степень удаления серы составила 82,80 % мас., азота - 6,56 % мас.

Для характеристики объектов анализа и выделенных концентратов азотистых оснований (АО) использованы методы элементного анализа, потенциометрического титрования, криоскопии в бензоле, ИК и ЯМР 1Н спектроскопии, структурно-группового анализа. Выделение АО из ВГ и ГВГ проводили двухстадийно. Вначале с помощью газообразного хлористого водорода осаждали высокомолекулярные (ВМ АО), а затем из полученных рафинатов уксуснокислым раствором серной кислоты (при массовом соотношении Н₂SO₄ : СН₃COOH : Н₂O = 25 : 60 : 15) экстрагировали низкомолекулярные основания (НМ АО) [2].

Сравнительные результаты выделения высоко- и низкомолекулярных АО из ВГ и ГВГ свидетельствуют об изменениях в их содержании и составе,

СД-13

связанных с превращениями в процессе гидрообработки (Табл. 1). Суммарный выход концентратов АО из исходного ВГ и ГВГ составил 1,17 и 0,87 % мас., соответственно. По сравнению с образцом ВГ из ГВГ снизился в 2,2 раза выход ВМ АО, осаждаемых газообразным хлористым водородом, и в 1,7 раза увеличился выход НМ АО, экстрагируемых уксуснокислотом раствором серной кислоты. Это может быть связано как с процессом гидрирования АО и потерей атома азота, так и с процессом гидрокрекинга крупных молекул с образованием более низкомолекулярных АО [1].

Таблица 1. Результаты выделения азотистых оснований из вакуумных газойлей

Образец	Выход, % мас.	Содержание N _{общ.} , %		Содержание N _{осн.} , %	
		мас.	отн.	мас.	отн.
Исходный вакуумный газойль					
ВМ АО	0,91	2,88	4,30	2,19	66,43
НМ АО	0,26	2,70	1,15	2,29	19,85
Рафинат ВГ	98,83	0,58	94,55	следы	13,72*
Гидроочищенный вакуумный газойль					
ВМ АО	0,42	3,25	2,39	2,22	46,62
НМ АО	0,45	3,32	2,62	2,27	51,08
Рафинат ГВГ	99,13	0,54	94,99	следы	*2,30

* – определено по разности между относительным содержанием Носн. в газойле, принятом за 100 % отн., и в концентратах

Различия в усредненной молекуле ВМ АО ГВГ и ВГ отличается меньшей общей цикличностью за счет уменьшения числа ароматических и нафтеновых колец при одновременном повышении числа углеродных атомов в алкильных фрагментах. Такие изменения могут быть связаны с протеканием реакций гидрирования ароматических и/или гетероароматических циклов и деструкции насыщенных циклов. В усредненной молекуле НМ АО ГВГ общие размеры нафтеноароматической структуры, выше, чем у НМ АО ВГ, но ниже, чем у ВМ АО ВГ. Это свидетельствует о том, что НМ АО ГВГ являются продуктами превращения ВМ АО ВГ. Одновременно НМ АО ВГ в условиях гидрообработки могут подвергаться деструкции с потерей атома азота.

Список литературы

- [1] Prado G.H.C., Rao Y., de Klerk A. Nitrogen Removal from Oil: A Review // Energy & Fuels. – 2017. – V. 31. – № 1. – P. 14–36.
- [2] Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S., Patrakov Y.F. Characteristics of products of thermal decomposition of heavy oil asphaltenes under supercritical conditions // Energy & Fuels. – 2020. – V. 34. – № 8. – P. 9563–9572.

**СОВРЕМЕННЫЙ МЕТОД ПРОИВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ БЕЗ СО_x**

Курмашов П.Б., Гудыма Т.С., Баннов А.Г.

*Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, Россия,
kurmaschov@gmail.com*

В настоящее время технология переработки попутного нефтяного газа (ПНГ) является основной экологической задачей, с которой сталкиваются нефтедобывающие компании. Так, рациональное использование технологии переработки ПНГ позволит снизить себестоимость добычи нефти, за счет образования вторичных продуктов реакции: водорода и наноструктурированного углерода. Кроме того, достоинством рассматриваемой технологии является ее простота, экологичность, отсутствие в продуктах реакции оксидов углерода (CO_x-free) [1,2].

Технологию переработки попутного нефтяного газа можно представить следующей реакцией



Процесс реализуется в присутствии металлических катализаторов в состав которого входят металлы подгруппы железа, протекает в широком диапазоне температур 500-1000 °С и характеризуется образованием углеродного наноматериала, который в свою очередь имеет широкую область применения, например в катализе, суперконденсаторах, полимерных композитов, газовых сенсоров и т.д. [3,4].

Для обеспечения эффективного масштабирования процесса получения водорода и углеродного наноматериала, необходимо чтобы используемый катализатор обеспечивал каталитическую активность на протяжении длительного времени и характеризовался низкой стоимостью производства.

Согласно многочисленным литературным данным [1,2] перспективным и современным способом приготовления катализатора является метод горения раствора (solution combustion).

Сущность рассматриваемой методики заключается в растворение кристаллогидратов активных металлов и восстановителя (например, уротропин, глицин, крахмал, лимонная кислота и т.д.) в дисстиллированной воде. С

последующей стадией обезвоживания комплексного раствора до гелеобразного состояния в муфельной печи, с последующим инициированием реакции горения раствора в диапазоне температур 200-600 °С, которая зависит от состава и количества восстановителя.

Исследуемый процесс легко масштабируется и является универсальным с точки зрения осуществления технологии приготовления катализатора, в частности технология может быть модифицирована, а процесс осуществлен путем инициирования реакции горения раствора раскаленной нитью или объемно (например, в муфельной печи) до поддержания самопроизвольной реакции горения.

В данной работе были получены и протестированы нанодисперсные катализаторы, которые были приготовлены в микроволновой печи по методу горения раствора. Экспериментально определена каталитическая активность катализаторов в технологии синтеза водорода и углеродного наноматериала.

Список литературы

- [1] CO_x-free catalytic decomposition of methane over solution combustion synthesis derived catalyst: Synthesis of hydrogen and carbon nanofibers / P. B. Kurmashov, A. G. Bannov, M. V. Popov, E. Brester, L. I. Tolstobrova [et al.]. – DOI 10.1002/er.7964. – Text : direct // International Journal of Energy Research. – 2022. – Vol. 46, iss. 9. – P. 11957–11971.
- [2] Synthesis of Ni-based catalysts by hexamethylenetetramine-nitrates solution combustion method for co-production of hydrogen and nanofibrous carbon from methane / D. G. Kuvshinov, P. B. Kurmashov, A. G. Bannov, M. V. Popov, G. G. Kuvshinov // International Journal of Hydrogen Energy. - 2019. - Vol. 44, ilss. 31. - P. 16271-16286. - DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.179.
- [3] Bannov A.G., Popov M.V., Brester A.E., Kurmashov P.B. Recent Advances in Ammonia Gas Sensors Based on Carbon Nanomaterials. *Micromachines* 2021;12;1-30.
- [4] NO₂ Sensing Behavior of Compacted Chemically Treated Multi-Walled Carbon Nanotubes / N. I. Lapekin, V. V. Golovakhin, E. Y. Kim, A. G. Bannov. - DOI 10.3390/mi13091495. - Text : electronic // *Micromachines*. - 2022. - Vol. 13, iss. 9. - Art. 1495 (15 p.).

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2023-0008).

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ МАССООБМЕНА В СТРУКТУРИРОВАННЫХ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Сергей Лопатин^{1,2}, Андрей Елышев², Андрей Загоруйко^{1,2}

¹Институт катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

lsa@catalysis.ru

Целью данного исследования являлось построение геометрических и математических моделей для гидродинамического моделирования картриджей на основе СВК с осевым потоком, моделирование таких систем и верификация модели на основе ранее полученных экспериментальных данных. Объектом моделирования стали структурированные каталитические картриджи. Были рассмотрены две основные конструкции таких картриджей: с простыми и гофрированными сетками (рис. 1а) и только с простыми сетками (рис. 1б).

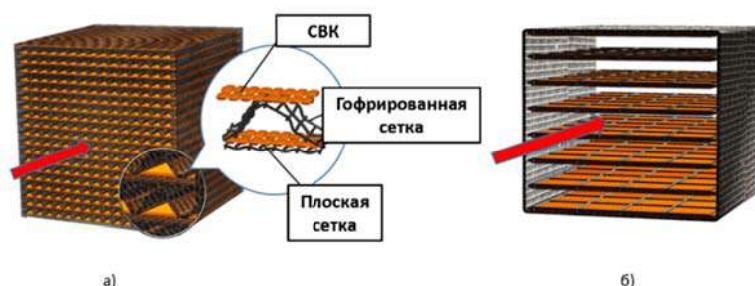


Рис. 1. Структурированные картриджи со стекловолоконным катализатором: а) с гофрированными и плоскими структурирующими сетками и б) только с плоскими сетками. Стрелки показывают направление движения потока газа

Картридж СВК состоит из подобных слоев. Для моделирования картриджа можно рассматривать не весь слой, а используя симметрию каналов, часть между верхним и нижним положениями гофрированной сетки (рис. 2).

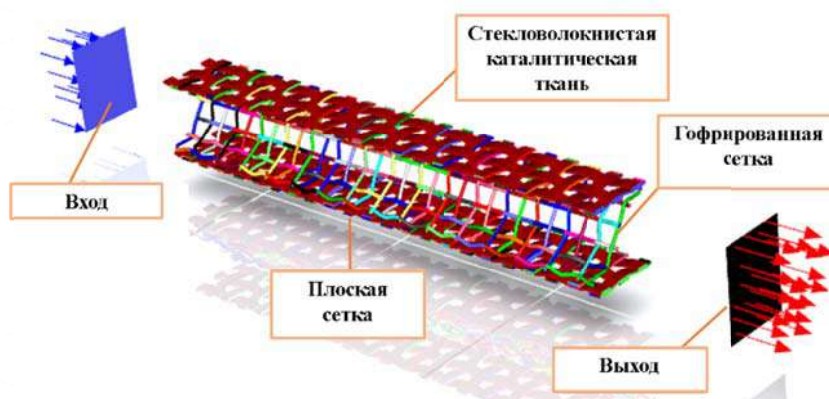


Рис. 2. Моделируемая часть канала

СД-15

Моделирование проводилось для потока с температурой на входе 350 °С и скоростью потока на входе в реактор 0,55 м/сек. В качестве модельной была выбрана реакция окисления толуола, содержание которого на входе было установлено на уровне 100 ppm.

Расчеты проводились на основе RANS подхода (Reynolds-Averaged Navier–Stokes - осредненные по Рейнольдсу уравнения Навье-Стокса), использовалась модель турбулентности transient SST.

Основные результаты CFD моделирования структурированных картриджей на основе GFC обобщены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики массообмена структурированных картриджей на основе СВК

Тип картриджа/GFC	Вычисляемое число Нуссельта	Коэффициент массопереноса, м/с	
		Вычисленный	Экспериментальный
Канал с гофрированной сеткой + сатиновый тип GFC	7.1	0.025	0.034
Канал с гофрированной сеткой + ажурный тип GFC	9.2	0.031	0.036-0.044
Канал без гофрированной сетки + сатиновый тип GFC	6.6	0.023	0.030-0.032
Канал без гофрированной сетки + ажурный тип GFC	7.8	0.026	0.035-0.038

Качественные и количественные результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными в наших более ранних работах [1,2], что позволяет считать предложенную модель верифицированной. Разработанная модель может быть далее использована для оптимизации конструктивных параметров существующих картриджей СВК, а также для разработки новых конструкций структурированных систем на основе СВК для различных практических применений.

Список литературы

- [1] Zagoruiko A., Lopatin S. Structured Glass-Fiber Catalysts Francis & Taylor group, CRC Press, 2019, 158 стр., <https://doi.org/10.1201/9780429317569/>
- [2] Zagoruiko A.N., Lopatin S.A., Mikenin P.E., Pisarev D.A., Zazhigalov S.V., Baranov D.V. Novel Structured Catalytic Systems—Cartridges on the Base of Fibrous Catalysts Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2017. V.122. P.460-472. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.05.018>.

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА НА АВТОМОБИЛЬНЫХ ЗАПРАВОЧНЫХ СТАНЦИЯХ

Михайлов А.М., Джусь К.А., Грицюта С.А., Голдобин Д.Д., Пименов А.А.

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г.о. Ленинский, пос. Развилка, Московская обл.

A.Mikhaylov@vniigaz.gazprom.ru

Проблема транспортировки водорода в силу его характеристик является одним из существенных ограничений применения водорода в качестве топлива (горючего) транспортных средств. В условиях где спрос на топливо недостаточно велик и не постоянен в настоящее время даже решение по производству водорода из воды электролизными методами может быть более эффективным по сравнению с другими способами. Проблемой является то, что традиционные способы производства водорода при масштабировании в меньшую сторону теряют свои эффективность, но остаются или даже становятся более сложно управляемыми. неоднородность циклов спроса на водородное топливо может компенсироваться значительными объемами хранения что сказывается на капитальных затратах и усложняет эксплуатацию. Кроме того, отдельно накладываются экологические ограничения, что также накладывает свой отпечаток на реализацию технологических процессов. В таких условиях появляются достаточно специфические требования по реализации процессов производства водорода. В докладе рассматриваются два варианта производства водорода на заправочной станции: пиролизом из природного газа и каталитическим разложением из аммиака, в сравнении с широко применяемыми методами крупнотоннажного производства и методами электролизного производства. Схема производства водорода из природного газа для автогазонаполнительной компрессорной станции представлена рисунке.

Комплекс по производству и отгрузке водорода и заправке им транспортных средств включает установку производства водорода на основе технологии пиролиза метана (1), соединенную с источником природного газа, с системой подготовки технического углерода (6) и блоком выделения водорода (2), подключенного к блоку распределения газовых потоков и компримирования (3). Блок распределения газовых потоков и компримирования соединен параллельно с системой заправки транспортных средств (4) и с системой

СД-16

хранения и отгрузки водорода (5). Система хранения и отгрузки водорода представляет собой набор емкостей, выполненных с возможностью транспортировки.

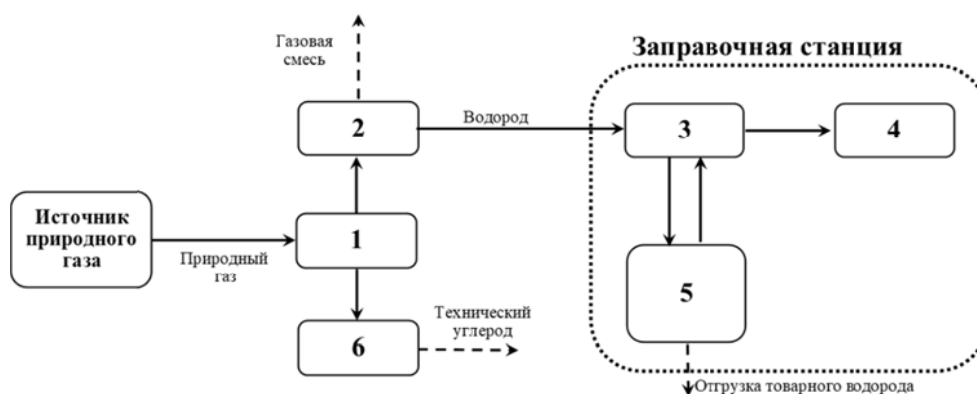


Рисунок. Комплекс по производству и отгрузке водорода и заправке им транспортных средств [1]

В условиях необходимости автоматического управления работой реактора без обслуживания и сильных ограничений на стоимость и, соответственно, сложность оборудования для реализации пиролиза может быть перспективным даже процесс сухого окислительного пиролиза с переработкой образующихся оксидов углерода в реакторах метанирования для которого удельный расход природного газа согласно проведенным оценкам составляет от 5,7 г метана на 1 г водорода. Аналогичные схема и расчеты представляются для производства водорода из аммиака.

Было проведено исследование протекания процессов разложения аммиака и природного газа (метана), с обобщением этих результатов на модели отгрузки топлива и проведен анализ эффективности применения процессов в технологии производства водорода на автомобильных заправочных станциях. В докладе представляются результаты анализа и приводится сравнение с другими применяемыми технологическими решениями.

Список литературы

- [1] Грицюта С.А. и др. Комплекс по производству и отгрузке водорода и заправке им транспортных средств. Патент на изобретение RU 2788925 С1. ПАО «Газпром» 2023.

**ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНА ИЗ ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ
ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ЭТАНА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Fe-Cr/C КАТАЛИЗАТОРА**

Мишанин И.И.¹, Смирнов А.В.¹, Богдан Т.В.², Богдан В.И.¹

¹*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия,
mishanin@ioc.ac.ru*

Одним из наиболее распространенных промышленных методов получения этилена на сегодняшний день остается высокотемпературный пиролиз жидких дистиллятов нефти или низших насыщенных углеводородов с рециклами этановой фракции. Использование окислительного варианта дегидрирования этан-этиленовой фракции в присутствии CO₂ позволяет значительно снизить температуру процесса до 700 °С со значительным выигрышем в энергозатратах. Стоит отметить, что при столь высоких температурах возможно протекание побочных радикальных процессов в газовой фазе и на внутренней поверхности реактора. В настоящей работе представлены каталитические данные по влиянию различных способов активации поверхности стального реактора марки 12X18H10T на конверсию этана и селективность по этилену в процессе дегидрирования этана. Также рассмотрены оксидные Fe-Cr катализаторы, нанесенные на углеродный носитель Сибунит [1], показавшие высокую селективность по этилену в процессе окислительного дегидрирования этана, а также возможность реактивации *in situ* в температурном диапазоне 650-750 °С.

Список литературы

[1] I. I. Mishanin, T. V. Bogdan, A. V. Smirnov, P. A. Chernavskii, N. N. Kuznetsova and V. I. Bogdan, *Mendeleev Commun.*, 2023, 33, 422–424.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00119, <https://rscf.ru/project/22-73-00119/>.

ПРИМЕНЕНИЕ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА ТРОПША

Мотаев К.А.¹, Молокеев М.С.¹, Султанов Б.Ф.³, Азарапин Н.О.²,
Елышев А.В.³

¹Лаборатория теории и оптимизации химических и технологических процессов. Тюменский государственный университет, 625003, Тюмень, Россия

²Институт химии. Тюменский государственный университет, 625003, Тюмень, Россия

³Лаборатория цифрового катализа. Центр природовдохновлённого инжиниринга, 625003, Тюмень, Россия,
k.a.motaev@utmn.ru

Одним из рациональных способов использования попутного газа, при нефте- и газодобыче, является производство жидких углеводородов от C₆ до C₂₀ используя процесс Фишера Тропша. На данный момент существует ряд проблем: высокие капитальные и эксплуатационные затраты [1], недостаточно высокой технологической эффективности [2], недостаточным уровнем безопасности [3].

Эффективным решением, вышесказанных проблем, является использование машинного обучения для поиска, разработки и оптимизации каталитических систем с максимальной эффективностью.

В нашей работе были использованы 169 экспериментов из 31 статьи с 16 входными параметрами: Co(%), dCo(нм), BET(м²/г), Pt,A,Ru(%); Ceol(%), C(%), SiO₂(%), Al₂O₃(%); TiO₂(%); SiC(%), другое(%) и 5 выходными параметрами COconv(%), CH₄(%), CO₂(%), C₂-C₄ (%), C₅₊(%). Цель этой работы состоит в том, чтобы узнать комбинацию входных параметров для получения максимального выхода CO (conv) и селективности C₅₊ одновременно т.е. мы выбрали Mult=CO conv*C₅₊ в качестве еще одного выходного параметра.

Для решения задачи применялся метод random forest и ансамблевый метод, основанный на регрессионных деревьях. Была выявлена основная корреляция между экспериментальными данными и свойствами. Рассчитанные множественные значения и их отличия от наблюдаемых составили менее 9 %.

Полученная модель позволяет оценить вклад каждого из входных параметров, оказалось BET, P и T могут быть выбраны в качестве наиболее важных параметров для прогнозирования всех свойств.

СД-18

Для упрочения глубина дерева решений была выбрана 3. Одним из основных правил полученных в ходе работы программы является $BET < 199,5$, которое отделяет 84 образца с большим значением $Mult=31,6\pm 16$ от 85 образцов с низким значением $Mult=19,5\pm 14$. Дополнительным правилом к этому является $P > 1,5$ МПа, которое исключает 6 плохих образцов. Второе правило, которое можно выделить, $BET > 529$, которая выделяет 20 выборки с $Mult=39\pm 14$ из относительно плохого набора данных из 85 выборок с $Mult=19\pm 14$. Следует отметить, что BET не должно быть больше 986, а P не должно быть больше 2,4 МПа, поскольку собранные образцы имеют такие ограничения.

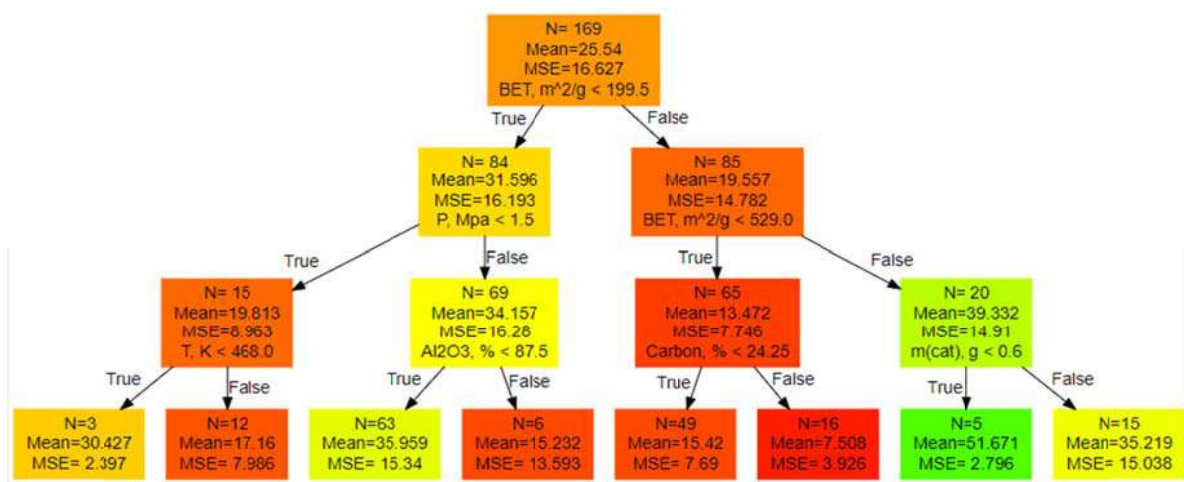


Рис. 1. Структура дерева решений полученная на основе выбранного набора данных из 169 экспериментов

Список литературы

- [1] Zang G. et al. Performance and cost analysis of liquid fuel production from H₂ and CO₂ based on the Fischer-Tropsch process //Journal of CO₂ Utilization. – 2021. – Т. 46. – С. 101459.
- [2] Jones M. P., Krexner T., Bismarck A. Repurposing Fischer-Tropsch and natural gas as bridging technologies for the energy revolution //Energy Conversion and Management. – 2022. – Т. 267. – С. 115882.
- [3] Hamad N. A. et al. Safety assessment of potential supercritical solvents for Fischer–Tropsch Synthesis //Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2013. – Т. 26. – №. 3. – С. 528-533.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

РАЗРАБОТКА ДВУХФАЗНОЙ ПУЗЫРЬКОВОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

Назарова Г.Ю., Ивашкина Е.Н., Антонов А.В.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия, ava77@tpu.ru*

Разработка и применение математической модели процесса окислительной регенерации катализатора каталитического крекинга, учитывающей закономерности протекания реакций, диффузии реактантов и гидродинамики процесса является актуальной с точки зрения повышения эффективности всей установки и моделирования полного цикла движения катализатора.

Учитывая, что в реакторах с кипящим слоем катализатора реализуются различные режимы псевдооживления и пневмотранспорта, включая пузырьковые, турбулентные и быстрые режимы псевдооживления, на первом этапе построения математической модели окислительной регенерации катализатора крекинга, программно-реализован алгоритм расчета гидродинамики процесса (на языке python) для определения режима движения реакционной смеси в регенераторе. Разработанный алгоритм позволяет прогнозировать характеристики кипящего слоя и установить режим псевдооживления за счет изменения рабочих параметров процесса (изменение подачи расхода воздуха) и характеристик катализатора (диаметр частиц и плотность катализатора) с учетом конструктивных особенностей регенератора.

Расчеты показали, при изменении диаметра частиц в широком диапазоне гранулометрического состава промышленных катализаторов крекинга от 40 до 210 мкм, скорость начала псевдооживления находится в интервале $6,4 \cdot 10^{-4}$ – $1,6 \cdot 10^{-2}$ м/с, в свою очередь скорость уноса частиц характеризуется интервалом $6,1 \cdot 10^{-2}$ – 1,26 м/с. Установлено, что при размере частиц от 40 до 50 мкм, скорость уноса мала по сравнению с рабочей скоростью (0,34 м/с при рабочих параметрах ведения процесса), что приводит к уносу частиц катализатора.

С использованием алгоритма расчета гидродинамики определены безразмерные скорости (u^*) и диаметры частиц катализатора (d^*) в диапазоне размера 40 – 210 мкм. Установлено, что при использовании частиц

СД-19

катализатора размером 60 – 210 мкм наблюдается пузырьковый режим псевдооживления при изменении расхода воздуха в диапазоне 80 тыс. – 100 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$. При использовании частиц катализатора менее 50 мкм процесс характеризуется переходной областью возникновения турбулентного псевдооживленного слоя [1, 2].

Было проведено исследование влияния расхода воздуха, подаваемого на регенерацию в интервале регламентных значений (не менее 80 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$). Увеличение расхода воздуха до 100 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ приводит к росту рабочей скорости до 0,386 м/с, в связи с чем, наблюдается разрушение кипящего слоя в регенераторе для частиц катализатора размером 40 – 160 мкм. Установлено, что для стабилизации кипящего слоя в регенераторе частиц размером 80 и 100 мкм, расход воздуха не должен превышать 60 и 90 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$.

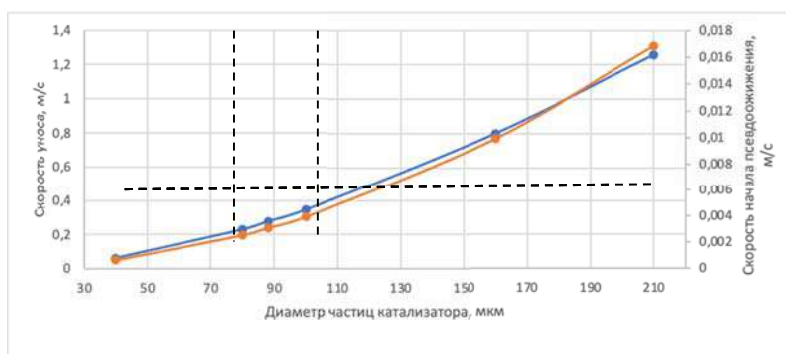


Рисунок 1. Изменение скоростей начала псевдооживления и уноса в зависимости от размера частиц катализатора

Разработанная пузырьковая модель позволяет прогнозировать важнейшие параметры работы реакторно-регенераторного блока, а именно содержание остаточного кокса на катализаторе и температуры регенерированного катализатора, что обеспечит оптимизацию теплового режима в цикле «реакция–регенерация». Разработанная модель чувствительна к основным параметрам процесса. С применением модели возможно оценить границы существования пузырькового режима, стабилизации кипящего слоя и оптимизации процесса.

Список литературы

- [1] Haider A., Levenspiel O., Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles. Powder Technology, 1989, № 58, P. 63-70.
- [2] Grace J. R., Contacting models and behaviour classification of gas-solid and other two-phase suspension. The canadian journal of chemical engineering, 1986, Vol. 64, P. 353-363.

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СВОЙСТВА СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТОТЭ

Никонорова В.А.^{1,2}, Ерпалов М.В.^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого президента России
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
v.a.nikonorova@mail.ru

В твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) планарной конструкции необходимо использование герметиков для разделения газовых пространств и предотвращения смешивания топлива и воздуха при высокой температуре эксплуатации [1]. Стекло является наиболее подходящим материалом в качестве герметика, поскольку обладает термической и механической стабильностью, газонепроницаемостью и хорошей устойчивостью в окислительной и восстановительной средах при рабочей температуре ТОТЭ [2-3].

В герметиках стекло состоит из трех компонентов: стеклообразователя (SiO_2 , B_2O_3), модификатора (MgO , CaO , SrO , BaO) и промежуточных оксидов (Al_2O_3 , ZnO). Промежуточные оксиды могут выступать в качестве модификаторов или стеклообразователей в зависимости от их количества в составе стекла. Модификаторы используются для оптимизации свойств стеклогерметиков, однако их применение для стекла ограничено, поскольку они влияют на термические, механические и герметизирующие свойства.

На основе обширного количества литературных данных произведен обзор влияния щелочных и щелочноземельных металлов, выступающих в качестве модификаторов, на свойства стекол (Таблица 1).

Таблица 1. Влияние модификаторов на свойства стекол

Модификатор	Оказываемый эффект на свойства стеклогерметика
Щелочные металлы	
Na_2O	Снижает температурный коэффициент линейного расширения; Снижает стойкость стекла за счет растворимости в воде; Снижает герметизирующие свойства.
K_2O	Повышает летучесть хрома в контакте с соединительными элементами ТОТЭ; Приводит к образованию нежелательных кристаллических фаз с низким

	ТКЛР.
Щелочноземельные металлы	
MgO	Образует большое количество кристаллических фаз, многие из которых являются метастабильным; При высоких температурах способствует снижению ТКЛР; Обеспечивает хорошую адгезию в соединении с другими компонентами стекол.
CaO	Повышает ТКЛР; Обеспечивает высокую энергию активации кристаллизации; Повышает герметизирующие свойства, незначительно снижая термомеханические.
SrO	Приводит к получению стабильных и прозрачных стекол в системе с высоким содержанием ZrO ₂ ; Увеличивает кристаллизационную способность; Повышает ТКЛР; Образование фаз Sr ₃ B ₂ SiO ₈ в стеклокерамике снижет летучесть бора; Снижает температуры стеклования и размягчения.
BaO	Повышает ТКЛР; Увеличивает интервал между температурой размягчения и стеклования; Увеличивает молярный и избыточный объемы.

Информации об использовании Be, Ra, Li, Rb, Cs, Fr в роли модификаторов стекла недостаточно для статистической оценки их влияния.

Анализ влияния щелочных и щелочноземельных металлов в качестве модификаторов позволяет утверждать, что стеклогерметики должны содержать боросиликатную основу с модификаторами-оксидами BaO, MgO или SrO в диапазоне от 20 до 30 мол. % наряду с оксидами ZrO₂, NiO, ZnO в количестве до 10 мол. %. Добавление последних может снизить быструю диффузию и химическое взаимодействие с другими компонентами ТОТЭ.

Список литературы

- [1] K. Singh, T. Walia. Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell // Int J Energy Res. 2021; 45; 20559-20582.
- [2] A. Weber, E. Ivers-Tiffée. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications // J Power Sources. 2004; 127; 273-283.
- [3] F. Smeacetto, M. Salvo, M. Ferraric, J. Chob, AR. Boccaccini. Glass-ceramic seal to join Crofer 22 APU alloy to YSZ ceramic in planar SOFCs // J Eur Ceram Soc. 2008; 28; 61-68.

**УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ, ОЧИСТКИ И
ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
РАСПЛАВОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Никитина Е.В., Кузнецова А.В., Карфидов Э.А., Селиверстов К.Е.,
Дедюхин А.Е.**

*Институт Высокотемпературной Электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия,
neekeetina@mail.ru*

Для современных электрохимических технологий необходим подбор материалов с высокой химической устойчивостью в агрессивных расплавленных галогенидах щелочных металлов, включая фториды щелочных металлов, чрезвычайно подверженные термическому гидролизу.

Для расширения экспериментальной базы для исследований физико-химических свойств галогенидных расплавов, используемых в электрохимических технологиях, разработано устройство для приготовления, очистки и исследований физико-химических свойств расплавов галогенидов щелочных металлов.

В нагреваемом тигле с компонентами для получения расплава, помещенного в нижнюю часть контейнера, закрытую верхней частью контейнера с жестко зафиксированным комплектом вертикальных труб, возможно приготовить солевую композицию, очистить ее электрохимическими методами и далее проводить последующие физико-химические или электрохимические исследования, в том числе по изучению коррозионного поведения металлических материалов в полученном очищенном расплаве. Через вертикальные трубы, с которыми жестко связан подвижный контейнер, все возгоны и газы, отходящие от электролита, изолируются от контейнера, в котором проводятся операции высокотемпературного физико-химического эксперимента, и могут быть в дальнейшем проанализированы для составления полного материального баланса процесса. Работа устройства не требует дополнительных операций разгрузки-загрузки и характеризуется отсутствием контакта с атмосферой.

СД-21

На рисунке 1 приведена схема устройства.

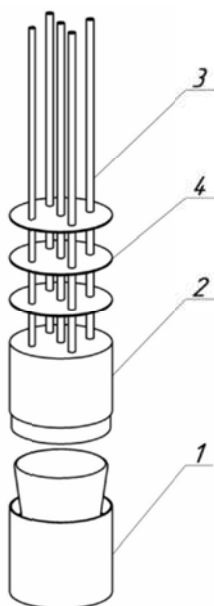


Рисунок 1. Схема устройства для приготовления, очистки и исследований физико-химических свойств расплавов галогенидов щелочных металлов

Устройство содержит цилиндрический контейнер, состоящий из нижней части 1 и верхней части 2, которая выполнена с возможностью пазового соединения с нижней частью и жестко связана с комплектом вертикальных труб 3, встроенным внутрь верхней части 2 контейнера и зафиксированным друг относительно друга по высоте параллельными поперечными дисками 4. Для приготовления расплава в нижнюю часть контейнера 1 помещают тигель с компонентами эвтектической солевой смеси для получения расплава. Часть контейнера 1 с тиглем через пазовое соединение закрывают верхней частью контейнера 2, помещают в охранный сосуд для вакуумирования и герметичной продувки газом. Далее готовят расплав солевой композиции, которую подвергают очистному электролизу, а затем осуществляют эксперименты по изучению коррозионно-электрохимического поведения металлических материалов в полученном очищенном расплаве.

Таким образом, устройство позволяет проводить все операции высокотемпературного физико-химического эксперимента в одном контейнере без нарушения его герметичности.

МЕТАНИРОВАНИЕ CO₂: ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА И СОСТАВА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ СВОЙСТВА И АКТИВНОСТЬ

Павлова С.Н., Иванова Ю.А., Жужгов А.В., Рогов В.А., Исупова Л.А.,
Данилова И.Г., Романенко А.В., Бухтиярова Г.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия,
pavlova@catalysis.ru

В настоящее время для решения глобальных экологических проблем, в том числе, связанных с выбросами в атмосферу парникового углекислого газа, актуальны не только технологии их снижения, но и развитие технологий, в которых CO₂ может использоваться как ценное химическое сырье [1]. Метанирование (гидрирование) CO₂ в присутствии гетерогенных катализаторов – экзотермический процесс, обеспечивающий образование CH₄ с высокой селективностью, представляется перспективным в связи с возможностью использования полученного в реакции метана непосредственно как топливо, а также имеющейся инфраструктуры для его хранения и транспортировки. Недорогие Ni/Al₂O₃ катализаторы, широко используемые в реакциях гидрирования CO₂, показывают достаточно высокую активность и селективность в CH₄ [2]. Однако взаимодействие никеля с подложкой с образованием NiAl₂O₄ препятствует его эффективному использованию в реакции [3]. В настоящей работе изучено влияние состава, метода синтеза, условий термообработки и восстановления на степень взаимодействия никеля с подложкой, определяющей свойства катализаторов Ni/⊖-Al₂O₃ и Ni-MgO-Al₂O₃ и их активность в реакции метанирования CO₂.

Катализаторы 20%Ni/⊖-Al₂O₃ готовили пропиткой носителя расплавом Ni(NO₃)₂*6H₂O и его водным раствором, а также наосаждением с использованием (NH₄)₂CO₃ и мочевины. Образцы сушили и прокаливали при 220-500 °С. 20%Ni-MgO-Al₂O₃ получали прокаливанием слоистого NiMgAl-гидроксида, синтезированного путем обычного соосаждения и гидротермальной обработки (ГО) исходных реагентов. Формирование и свойства образцов изучали методами БЭТ, термического анализа, РФА, ЭСДО, ИКС, H₂-ТПВ. Катализаторы восстанавливали в токе 10% H₂+Ar и тестировали в проточном

реакторе в реакционной смеси 4% CO₂+16% H₂, остальное – Ar, при 250-450 °С и времени контакта 0.18 сек.

Согласно данным РФА дисперсность NiO в образцах Ni/θ-Al₂O₃ зависит от способа нанесения и максимальна в случае наосаждения никеля с использованием мочевины. Кроме того, дисперсность NiO снижается с увеличением температуры прокаливания. При синтезе NiO-MgO-Al₂O₃ как при осаждении, так и в результате гидротермальной обработки исходного раствора, образуются слоистые гидроксиды, которые после прокаливания при 300-350 °С трансформируются в смешанный высокодисперсный оксид NiO-MgO и аморфный Al₂O₃. Согласно спектрам H₂-ТПВ, практически весь нанесенный никель восстанавливается при температуре ниже 700 °С для всех образцов, что указывает на отсутствие образования NiAl₂O₄. Количество никеля, восстанавливаемого в низкотемпературной области (ниже 400°С), максимально для образцов, полученных пропиткой из расплава Ni(NO₃)₂*6H₂O, что свидетельствует о слабом взаимодействии никеля с носителем. При нанесении никеля наосаждением и прокаливании при 500 °С никель преимущественно восстанавливается в области температур 400-700 °С, что свидетельствует о его более сильном взаимодействии с Al₂O₃. Однако, согласно спектрам ЭСДО во всех образцах отсутствуют ионы Ni²⁺ в тетраэдрической координации в шпинельной структуре алюмината никеля NiAl₂O₄.

Тестирование синтезированных катализаторов в реакции метанирования показало, что наиболее активны катализаторы, полученные пропиткой и наосаждением с использованием мочевины, обеспечивающие конверсию CO₂ 70-72 % при 350 °С. Высокая активность этих образцов обусловлена, вероятно, слабым взаимодействием никеля с носителем, что способствует его эффективному участию в реакции, и оптимальной дисперсностью NiO в исходных образцах (ОКР ~ 6-10 нм), которая обеспечивает оптимальный размер частиц металлического Ni в катализаторах.

Список литературы

- [1] Кузнецова Е.А., Череповицина А.А. Север и рынок, 2021, 4, 42-55.
- [2] Li L., Zeng W., Song M., Wu X., Li G. and Hu C. Catalysts, 2022, 12, 244.
- [3] Yu J., Feng B., Liu S., Mu X., Lester E., Wu T. Applied Energy, 2022, 315, 119036.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект № АААА-А21-121011490008-3.

ДИЗАЙН ИНДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КОНВЕРСИИ CO₂ В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

Печенкин А.А.¹, Захарова И.В.², Потемкин Д.И.¹, Бадмаев С.Д.¹,
Снытников П.В.¹

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*
pechenkin@catalysis.ru

В настоящее время большое внимание уделяется изучению различных способов утилизации углекислого газа в ценные химические соединения. Одним из возможных способов является каталитическое гидрирование диоксида углерода, в результате которых может образовываться широкий спектр соединений, включая углеводороды, легкие олефины, метанол, диметиловый эфир и другие [1]. Легкие олефины (этилен, пропилен, бутилен) используются в химической промышленности в качестве исходного сырья для синтеза широкого спектра соединений [2]. Другим интересным продуктом, получаемым по реакции гидрирования CO₂ считается диметиловый эфир (ДМЭ). ДМЭ считается перспективной заменой дизельному топливу, а во-вторых, ДМЭ рассматривается как источник водорода, в следствие возможности его легко хранить и транспортировать [3]. Для обеих продуктов схема синтеза выглядит следующим образом – на первой стадии образование метанола на металлическом катализаторе, а на второй стадии на кислотных центрах протекает образование диметилового эфира или легких олефинов в зависимости от второго компонента катализатора. Из-за различных температурных режимов конверсии CO₂ в метанол и конверсии метанола в олефины необходим эффективный высокотемпературный катализатор синтеза метанола из CO₂, чтобы сместить равновесие в сторону образования целевых продуктов. В последнее время в литературе в качестве высокотемпературного катализатора синтеза метанола рассматривается оксид индия. Это стало возможным благодаря кислородным вакансиям на поверхности катализатора, которые прочно связывают адсорбированные частицы и позволяют проводить гидрирование даже при высоких температурах. В качестве кислотных компонентов в данной работе рассматриваются различные цеолиты – H-ZSM-5,

H-Y, MFI, BEA, MOR, SAPO-34. Показано, что в зависимости от используемого цеолита меняется состав продуктов. Каталитическую активность измеряли в проточной каталитической установке со стальным реактором при 10-40 атмосферах, в температурном интервале 200–400 °С, при скорости подачи реакционной смеси 12,000 ч⁻¹ и её составе H₂:CO₂ = 3:1. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства катализаторов в отношении реакции гидрирования CO₂ в низшие олефины. P = 35 атмосфер, H₂:CO₂ = 3:1

Катализатор	Температура, °С	Конверсия CO ₂ , %	Селективность, %			
			CO	C _x H _y	CH ₃ OH	ДМЭ
In ₂ O ₃ /SAPO-34	380	14.5	71	29	-	-
In ₂ O ₃ /H-Y	250	3.1	10	-	15	75
In ₂ O ₃ /MFI	250	2.4	9	-	15	76
In ₂ O ₃ /BEA	250	1.5	8	-	14	78

Было показано, что при использовании в качестве кислотного компонента цеолитов Y, MFI и BEA в продуктах реакции наблюдались только метанол, диметилвый эфир и CO, в то время как на SAPO-34 при высоких температурах наблюдалось образование легких олефинов. Показано, что наиболее активным катализатором синтеза ДМЭ оказался 50 вес.% In₂O₃/H-Y, на котором достигалась производительность по диметилвому эфиру, равная 0.105 г_{ДМЭ}/(г_{кат}·ч). Также было показано, что катализаторы In₂O₃/H-Y, In₂O₃/MFI и In₂O₃/BEA не теряют стабильности своей работы на протяжении 15 часов эксперимента. Таким образом, можно заключить, что катализаторы на основе оксида индия позволяют проводить реакцию гидрирования CO₂ как при низких температурах, так и при высоких. Соответственно, при комбинировании оксида индия с различными цеолитами можно получать различные химические соединения.

Список литературы

- [1] Saeidi S. et al. Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products—Current challenges and future directions //Progress in Energy and Combustion Science. – 2021. – Т. 85. – С. 100905.
- [2] Li W.H., Wang H.Z., Jiang X., Zhu J., Liu Z.M., Guo X.W., Song C.S. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 7651–7669.
- [3] Dang, S., Yang, H., Gao, P., Wang, H., Li, X., Wei, W., Sun, Y. A review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation. // Catalysis Today. 2019. V. 330, P. 61-75.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-73-00245.

CFD МОДЕЛЬ ГИДРОГЕНОЛИЗА ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА**Созонов М.В.¹, Зажигалов С.В.^{1,2}, Загоруйко А.Н.^{1,2}, Елышев А.В.¹**¹*Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия*²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*m.v.sozonov@yandex.ru

По данным [1] в 2022 году добыча нефти и газового конденсата в России выросла на 2,1 % по сравнению с 2021 годом и составила 534 млн. т., из которых 41 млн. т. или 7,7 % приходится на газовый конденсат. По данным [2] к 2030 году эта доля вырастет до 11,3 %, а общий объем добычи газоконденсата вырастет на 60% по сравнению с 2020 годом с учётом негативных факторов, влияющих на спрос. Учитывая этот прогноз встает проблема реализации этого объема газоконденсата. По данным [2] на 2019 год большая часть (74 %) стабильного газоконденсата шла на переработку внутри страны, а оставшаяся часть уходила на экспорт в чистом виде (7 %), в смеси с сырой нефтью (13 %) или через нефтепроводы «Транснефти» (6 %). На текущий момент экспорт сталкивается с проблемами логистики и сбыта, поэтому поиск новых вариантов переработки газового конденсата будет актуален в ближайшее десятилетие.

Одним из вариантов переработки газоконденсата может быть гидрогенолиз – конверсия сложных и длинных цепочек углеводородов в более простые. Таким образом в процессе гидрогенолиза газового конденсата можно получить этан, который имеет небольшой объем производства в России, но имеет растущий спрос в химической промышленности [3], и метан, который затем можно транспортировать вместе с природным газом. При этом, получаемые продукты будут очищены от любых вредных примесей.

Для облегчения логистики производства актуальным будет являться создание мобильных перерабатывающих установок прямо на газовых месторождениях, что уже реализуется при переработке газового конденсата [2]. Определение оптимальных параметров процесса и установки гидрогенолиза возможно с применением методов вычислительной гидродинамики (Computational Fluid Dynamics – CFD). Данный метод позволяет получить комплексное представление о процессе, определить его параметры, недоступные для получения в экспериментальном исследовании, снизить капитальные затраты и сроки ввода в эксплуатацию разрабатываемой системы.

Разрабатываемая CFD-модель реактора со стационарным слоем катализатора учитывает тепломассоперенос, химические реакции, гидродинамику потока в реакторе. Кинетика реакций гидрогенолиза для основных компонентов газоконденсата – пропана и бутана известна и уже использовалась ранее для построения математической модели и компьютерной симуляции работы реактора со стационарным слоем катализатора [4]. Построенная модель предполагает возможность оптимизации в зависимости от конкретного состава газоконденсата, желаемых продуктов реакции и используемого катализатора.

Список литературы

- [1] Алифирова Е. Добыча нефти и газового конденсата в России в 2022 г. выросла на 2,1%, газа - упала на 13,4%. URL: <https://neftegaz.ru/news/dobycha/768736-dobycha-nefti-i-gazovogo-kondensata-v-rossii-v-2022-g-vyroslo-na-2-1-gaza-upala-na-13-4/> (Дата обращения: 17.05.2023).
- [2] М. Сэйгерс, А. Гальцова, К. Самарин. Рост добычи газоконденсата в России. Нефтегазовая вертикаль, 2021. № 3-4, с. 80-87.
- [3] А.И. Гриценко, С.В. Шурупов, Я.Б. Держко, Б.И. Колобков, Т.А. Кретова, Я.В. Жигайлова. Перспективы развития региональной газопереработки и газохимии в Российской Федерации на период до 2030 года. Газохимия, 2011. № 3-4, с. 17-25.
- [4] Jutan, A., Tremblay, J. P., MacGregor, J. F., & Wright, J. D. Multivariable computer control of a butane hydrogenolysis reactor: Part I. State space reactor modeling. AIChE Journal 1977, 23(5), 732–742. doi:10.1002/aic.690230516.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10015, <https://rscf.ru/project/22-73-10015/>.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛЕЙ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

Старожицкая А.В.¹, Магомедова М.В.^{1,2}, Лилякова Е.И.²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
av-star@ips.ac.ru

Разработка кинетической модели включает в себя два основных этапа. Первый – изучение механизма реакции для составления реакционных сетей и поиска уравнений для описания скоростей реакции. Второй – решение обратной задачи химической кинетики, для которой требуется набор экспериментальных данных, полученный в условиях отсутствия внутри- и внешне-диффузионных ограничений, и значительные вычислительные мощности. При этом для реакций, протекающих с применением микропористых материалов (цеолитов, силикоалюмофосфатов) детальное понимание механизма затруднено из-за «эволюционной» природы катализатора, а проведение эксперимента в условиях отсутствия внутридиффузионных ограничений зачастую невозможно. Поэтому сегодня активно изучают применимость искусственного интеллекта и моделей машинного обучения для предсказания наблюдаемых скоростей и показателей реакции.

В данной работе проведена оценка точности нескольких параметрических моделей машинного обучения (МО) для реакции получения ДМЭ из синтез-газа в одну стадию, и определен минимальный объем экспериментальных данных, необходимый для обучения этих моделей. Для исследования были выбраны 4 параметрические модели: модели градиентного бустинга «LightGBM» и «CatBoost», случайный лес и линейная регрессия [1].

На основе одной из наиболее часто используемой для описания реакции получения ДМЭ из синтез-газа кинетической модели N. Otalvaro последовательным решением обратной и прямой задач химической кинетики искусственно синтезирован набор данных из 2000 «экспериментальных» точек для катализатора CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 в диапазоне 250-350 °С; 5-50 атм; CO₂/CO = 0,2-2 мол./мол.; H₂/(CO₂+CO) = 2-4 мол./мол. и условного времени контакта 1-20 с. [2,3]. Обучение модели МО осуществляли на тренировочных

СД-25

выборках размером от 25 до 2000 «экспериментальных» точек. При этом на тестовой выборке оценивали значение средней абсолютной ошибки (MAE – Mean Absolute Error). В качестве целевых признаков выбраны выход ДМЭ (% мас.), общая конверсия углерода (%), а также конверсия CO_2 (%).

Модель градиентного бустинга «CatBoost» при обучении на массивах из более чем 1600 точек показала ошибку предсказания всех целевых признаков $\text{MAE} < 0,8$, что в 1,5-2 раза меньше значений ошибки MAE других рассмотренных моделей. При этом при размере тренировочной выборки более 600 точек ошибка описания моделью «CatBoost» синтезированных «экспериментальных» данных ниже ошибки описания кинетической моделью N. Otalvaro реальных экспериментальных данных: $\text{MAE} < 1,0$ для выхода ДМЭ, $\text{MAE} < 2,5$ и $< 1,2$ для конверсии CO_2 и общей конверсии углерода, соответственно (Рис. 1).

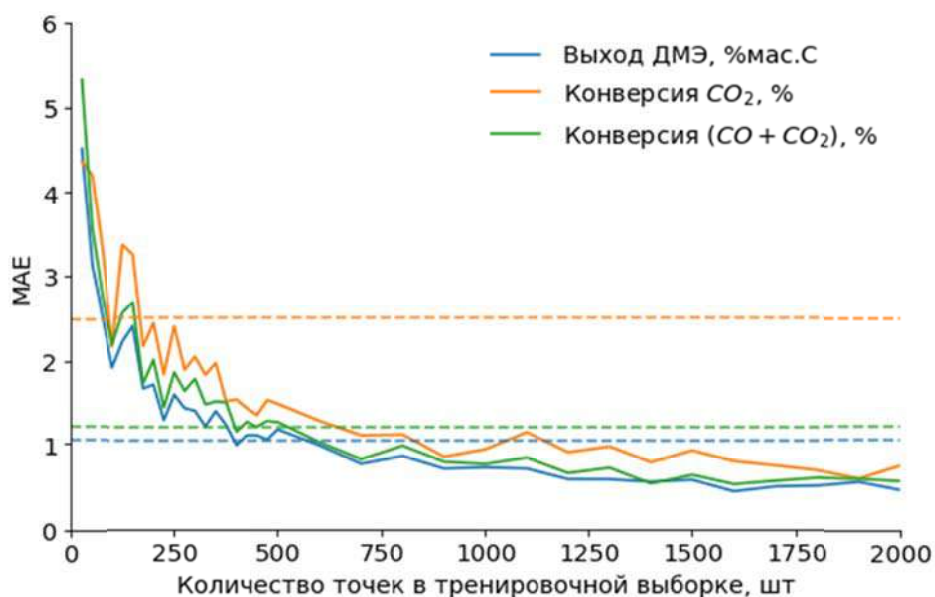


Рис. 1. Зависимость средней абсолютной ошибки описания целевых показателей модели «CatBoost» от размера тренировочной выборки (сплошная линия). Пунктирными линиями обозначена средняя абсолютная ошибка описания экспериментальных данных кинетической моделью

Список литературы

- [1] Information Fusion 81. 2022, 84–90;doi: 10.1016/j.inffus.2021.11.011.
- [2] React. Chem. Eng. 2020, 5, 949–960; doi: 10.1039/D0RE00041H.
- [3] Appl. Sci. 2018, 8, 677; doi:10.3390/app8050677.

Благодарность

Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 17-73-30046.

ГИДРИРОВАНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ОКСИДАХ *s*-, *d*-, *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

Русейкина А.В.¹, Султанов Б.Ф.¹, Данилова И.Н.¹, Ушаков В.А.¹,
Григорьев М.В.¹, Пальянов М.А.¹, Куликова М.В.², Иванцов М.И.²,
Елышев А.В.¹

¹Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия,
b.f.sultanov@utmn.ru

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия

Для процесса гидрирования монооксида углерода используется никелевый катализатор. Активность и стабильность которого могут быть дополнительно повышены за счет модификации и адаптации свойств поверхности путем введения подходящих промоторов и/или добавок, среди которых благородные, щелочные, щелочноземельные, переходные и редкоземельные металлы. В последние годы повышение каталитической активности путем введения лантаноидов стало чрезвычайно популярным в этой области исследований благодаря их возможному высокому включению в носитель катализатора, последующему увеличению дисперсии никеля в каркасе катализатора и значительному повышению каталитической активности [1]. В работе исследованы каталитические характеристики катализаторов на основе никеля и соединений *s*-, *d*-, *f*-элементов в реакции гидрирования монооксида углерода (табл. 1). Исходные вещества подвергались: медь - механической обработке, оксиды Ln₂O₃ (Ln = La, Eu) - отжигу при 800 °С для удаления адсорбированной воды, гидроксидов, гидрокарбонатов и оксикарбонатов. SrCO₃ выдерживали при 120 °С до постоянной массы. Стехиометрические соотношения Eu₂O₃/SrCO₃/Ba(NO₃)₂:La₂O₃:Cu растворяли в концентрированной азотной кислоте при 80 °С. Для растворения SrCO₃ и Ba(NO₃)₂ добавлена вода в соотношении 1HNO₃:3H₂O. В процессе пробоподготовки ионы Eu²⁺/Sr²⁺/Ba²⁺, La³⁺, Cu⁺ взятые в стехиометрическом соотношении 1:1:1 переходя в раствор, образуют гомогенную систему, в которой они равномерно распределены по объему. Поэтапное повышение температуры приводило к удалению азеотропа HNO₃:3H₂O при 80 °С, совместной кристаллизации кристаллогидратов, частичному их обезвоживанию при 90 °С, частичному/полному обезвоживанию при 400 °С, деструкции азотнокислых солей и оксонитратов (LnONO₃ (Ln = La, Eu) при 850 °С в течение 8 часов. Все образцы пропитывались раствором нитрата никеля (из расчета на 20 % Ni), с последующей сушкой до постоянной

массы при 110 °С и термолизом при 850 °С в течение 8 часов. Данные порошковой рентгеновской дифракции собирали при комнатной температуре с помощью порошкового дифрактометра Tongta TD-3700 (Cu-Kα излучение, Ni - фильтр) в области углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Образцы готовили путем растирания с добавлением октана в агатовой ступке. Фазовый состав образцов представлен в таблице 1. Образцы были протестированы в реакции метанирования (соотношение CO:H₂ = 1:3) при T = 270-390 °С, атм. давление (рис. 1).

Таблица 1. Фазовый состав катализаторов до и после процесса метанирования

Образец	№	До метанирования		После метанирования	
		Фазовый состав	масс. %	Фазовый состав	масс. %
1Sr:1La:1Cu + 20% Ni	1	SrLaNiO ₄	52.85	La(OH) ₃	36.92
		NiO	17.13	Ni	3.56
		La ₂ CuO ₄	3.08	SrCO ₃	23.17
		SrCuO ₂	9.73	Cu	36.35
		La _{6,4} Sr _{1,6} Cu ₈ O ₂₀	17.20		
1Ba:1La:1Cu + 20% Ni	2	La ₂ CuO ₄	55.13	La(OH) ₃	34.86
		BaCuO ₂	17.66	Ni	3.18
		Ba _{1,5} La _{1,5} Cu ₃ O ₇	12.92	BaCO ₃	30.21
		NiO	14.29	Cu	31.75
1Eu:1La:1Cu + 20% Ni	3	CuEu ₂ O ₄	52.49	La ₂ O ₃	31.61
		CuLaO ₃	17.76	Eu ₂ O ₃	27.88
		NiO	19.27	Cu	33.90
		CuO	2.4	Ni	6.61
		LaNiO ₃	8.08		

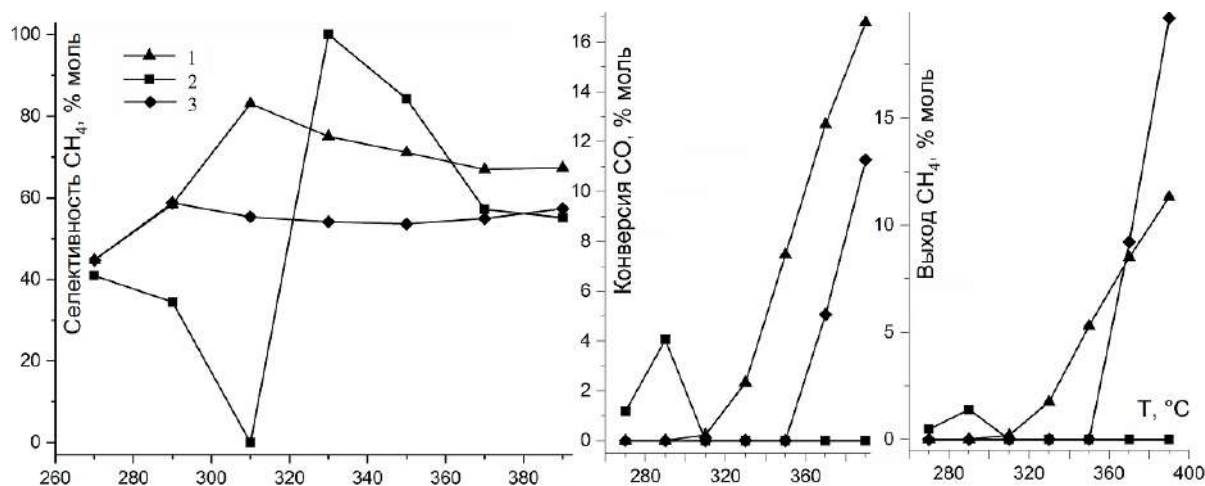


Рисунок 1. Результаты метанирования. Образец № 1 (1Sr:1La:1Cu + 20 % Ni), № 2 (1Ba:1La:1Cu + 20 % Ni), № 3 (1Eu:1La:1Cu + 20 % Ni)

Список литературы

- [1] Spennati E., Riani P., Garbarino G. A perspective of lanthanide promoted Ni-catalysts for CO₂ hydrogenation to methane: catalytic activity and open challenges. *Catalysis Today*. 2023. 114131.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тюменской области в рамках проекта Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ

Тимофеева А.Ю., Русейкина А.В., Султанов Б.Ф., Самойлова И.Н., Григорьев М.В., Елышев А.В.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
b.f.sultanov@utmn.ru

Определение кислотно-основных характеристик гидроксокомплексов РЗЭ позволяет определить интервал значений pH существования различных форм металла в растворе, что важно для понимания механизма гидрометаллургических процессов, прогнозирования оптимальных условий проведения сорбционных и каталитических процессов. Навеску кристаллогидрата $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 293.5 мг (марки хч) растворяли в деионизированной воде (электропроводность 0.5 мкСм/см), предварительно подкисленной HNO_3 для предотвращения гидролиза до $\text{pH} = 2$. По данным атомно-эмиссионного спектрометра (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant концентрация ионов Eu^{2+} составила 105.9 мг/л. Калибровку осуществляли по многоэлементному раствору МЭС-РЗМ (ООО НПП «Скат»). Сопутствующими Eu^{2+} в растворе являются ионы Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$) с концентрацией от 0.1383 до 0.0007 мг/л (табл.1). Sm^{3+} и Yb^{3+} в пробе были ниже предела обнаружения АЭС.

Таблица 1. Концентрации Ln^{3+} в растворе $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Ln^{3+}	С, мг/л	Ln^{3+}	С, мг/л	Ln^{3+}	С, мг/л	Ln^{3+}	С, мг/л
La^{3+}	0.0603	Nd^{3+}	0.0007	Tb^{3+}	0.0369	Er^{3+}	0.0108
Ce^{3+}	0.1413	Eu^{3+}	105.8577	Dy^{3+}	0.1292	Tm^{3+}	0.0096
Pr^{3+}	0.1383	Gd^{3+}	0.0239	Ho^{3+}	0.0131	Lu^{3+}	0.0012

Аликвоты по 10 мл раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ разбавляли в 14 раз и проводили потенциметрическое и кондуктометрическое титрование 0.001500 М раствором NaOH . Стандартизацию раствора NaOH также проводили потенциметрическим титрованием. Для кондуктометрического титрования использовали прибор «Анион 4100» с платиновым электродом, для потенциметрического – прибор «Анион 7000» с хлорсеребряным и стеклянным электродами. pH-метр перед каждым измерением калибровался по буферным растворам с pH 1.65; 4.01; 6.86; 9.18. Во время титрования подкисленный раствор $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ постоянно перемешивали и добавление каждого последующего 1.00 мл NaOH происходило после установления постоянного значения pH и удельной электропроводности. Потенциметрическое и кондуктометрическое титрование проводили в разных ячейках. Согласно

зависимости удельной электропроводности раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ от объема раствора NaOH в начале титрования электропроводность велика из-за высокой подвижности H^+ (270 мкСм/см) (рис. 1). По мере добавления 51 мл NaOH наблюдается уменьшение электропроводности до 74 мкСм/см ($\text{pH} = 4.96$) вследствие связывания H^+ в молекулы воды (процесс нейтрализации HNO_3) и замены их при титровании равным количеством менее подвижных ионов Na^+ . Низкое значение pH по сравнению с $\text{pH}_{\text{т.э.}}$ потенциометрического титрования холостой пробы HNO_3 свидетельствует о том, что наряду с процессом нейтрализации идет процесс гидролиза Eu^{3+} . В интервале 51-57 мл NaOH наблюдается увеличение, а в 57-67.5 мл уменьшение электропроводности. Расчет массы Eu в т.э. с различными факторами эквивалентности (табл. 2) свидетельствует об образовании EuOH^{2+} , $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Eu}(\text{OH})_4^-$ (менее подвижная форма) соответственно. Оптическая плотность растворов не изменялась. В дальнейшем наблюдается рост электропроводности вследствие увеличения концентрации OH^- . Данные потенциометрического титрования о формах Eu представлены в табл. 2.

Таблица 2. Расчет массы европия в точках эквивалентности

V_{NaOH} , мл	$m(\text{Eu})$, мг/л кондуктометри		$m(\text{Eu})$, мг/л потенциометрическое титрование						
	51-57	51-67.5	54-60	54-63	54-71	54-73	54-76	54-78	54-80
$f = 1$	136.8	376.1	136.8	205.1	387.5	433.1	501.5	547.1	592.6
$f = 1/2$	68.4	188.1	68.4	102.6	193.7	216.5	250.7	273.5	296.3
$f = 1/3$	-	125.4	-	-	129.2	144.4	167.2	182.4	197.5
$f = 1/4$	-	94.0	-	-	96.7	108.3	125.4	136.8	148.2
$f = 1/5$	-	-	-	-	-	-	100.3	109.4	118.5
$f = 1/6$	-	-	-	-	-	-	-	91.2	98.8

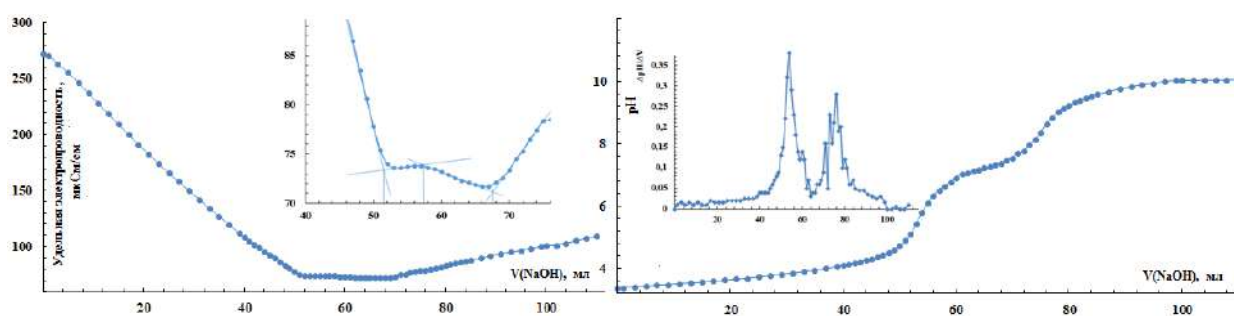


Рисунок 1. Зависимость удельной электропроводности $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и pH от V_{NaOH}

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тюменской области в рамках проекта Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЗАКИСИ АЗОТА В МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОМ РЕАКТОРЕ ЩЕЛЕВОГО ТИПА

Шеболтасов А.Г.^{1,2}, Верниковская Н.В.^{1,2}, Чумаченко В.А.¹

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, Россия*

asheb@catalysis.ru

Закись азота находит применение в медицине для ингаляционного наркоза, в пищевой промышленности как пропеллент и упаковочный газ; в качестве окислителя используется при прямом синтезе фенола из бензола по процессу AlphOx®, что обусловило повышенный интерес к разработке промышленных методов целевого получения закиси азота [1]. Одним из таких методов может быть каталитическое окисление аммиака на высокоселективном катализаторе, содержащем оксиды Mn/Bi/Al [2], которое протекает при температурах ниже 370 °С. На этом катализаторе достигается высокая конверсия аммиака преимущественно в закись азота, без образования токсичных NO_x. Для организации крупнотоннажных процессов хорошо зарекомендовали себя каталитические реакторы с турбулентным псевдооживленным слоем [3] и трубчатые реакторы с неподвижным слоем, в которых концентрация NH₃ ограничена 7–8 об. % ввиду высокого экзотермического эффекта процесса, при котором необходим эффективный отвод тепла из зоны реакции [4].

Перспективным вариантом организации малотоннажного процесса синтеза N₂O на Mn/Bi/Al-катализаторе являются микроструктурированные реакторы (МСР). В таких реакторных системах обеспечивается интенсивный тепло- и массообмен и может быть достигнута высокая конверсия сырья и высокая селективность по целевому продукту при повышенных нагрузках по аммиаку [5].

В работе приводятся результаты численного эксперимента по исследованию процесса получения N₂O путем селективного окисления NH₃ в МСР щелевого типа. Реактор представляет собой пакет из 5 пористых металлических пластин со щелевыми каналами шириной 5 мм, высотой 0.4 мм и длиной 40 мм. В пластинах равномерно размещены тонкодисперсные частицы Mn/Bi/Al-катализатора. Трехмерная математическая модель МСР описывает химические превращения и процессы тепло- и массопереноса в 2-х сопряженных пространственных областях: в пустых каналах и в газопроницаемых каталитических пластинах. Коэффициенты теплопереноса в пластинах считаются изотропными. Моделирование осуществлялось с использованием пакета COMSOL Multiphysics 5.4. Исследовалось влияние

технологических параметров процесса на целевые величины – конверсию аммиака (X), селективность по закиси азота (S) и максимальную температуру (T_{max}) в реакторе.

Пределы варьирования параметров модели были следующие: входная концентрация аммиака $C_{NH_3} = 4\text{--}20$ об. %, температура края реактора $T_{edge} = 340\text{--}370$ °С, линейная скорость в каналах $u = 0.01\text{--}0.1$ м/с. Было принято ограничение $T_{max} \leq 370\text{--}375$ °С, так как при более высоких температурах селективность по оксидам азота становится выше 0.95–1 % [4].

На Рис. 1 приведены трехмерные распределения конверсии аммиака и температуры по объему МСР, дающие представление о зависимостях целевых величин от расположения каналов.

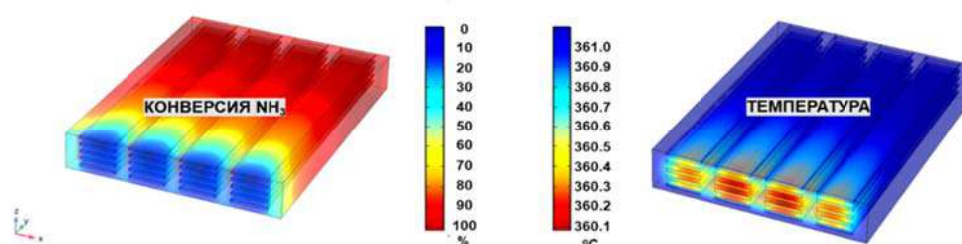


Рисунок 1. Распределение конверсии аммиака и температуры по объему МСР при условиях: $T_{edge} = 360$ °С, $u = 0.01$ м/с, $C_{NH_3} = 20$ об. %

Результаты моделирования показали, что при увеличении u наблюдается снижение конверсии NH_3 и селективности по N_2O . Уменьшение T_{edge} также приводит к снижению X_{NH_3} и S_{N_2O} . Высокая X_{NH_3} , более 90 % и S_{N_2O} 80–95 % были получены при $u = 0.01$ м/с, $T_{edge} = 350\text{--}360$ °С и $C_{NH_3} = 4\text{--}20$ об. %. При этом T_{max} не превышала 370 °С. Производительность катализатора при увеличении C_{NH_3} до 20 об. % составила $50\text{--}60$ г·м⁻³·с⁻¹, что сопоставимо с производительностью традиционного трубчатого реактора [4].

Таким образом, процесс получения закиси азота при высоких входных концентрациях аммиака возможно проводить в МСР щелевого типа, с применением Mn/Bi/Al-катализатора, практически в изотермических условиях.

Список литературы

- [1] V.I. Sobolev, A.S. Kharitonov, Ye.A. Paukshtis, et al., J. of Molec. Catalysis, 84 (1993) 117–124.
- [2] E.M. Slavinskaya, S.A. Veniaminov, P. Notte, et al., J. Catal. 222 (2004) 129–142.
- [3] A.S. Noskov, I.A. Zolotarskii, S.A. Pokrovskaya, et al., Chem. Eng. J. 107 (2005) 79–87.
- [4] A.S. Noskov, I.A. Zolotarskii, S.A. Pokrovskaya, et al., Chem. Eng. J. 91 (2003) 235–242.
- [5] A.S. Ignatov, N.V. Vernikovskaya, V.A. Chumachenko, Cat. in Industry, 13 (3) (2021) 269–279.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект AAAA-A21-121011390010-7).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНСТРУМЕНТА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ (CFD) ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ОПТИМИЗАЦИИ И МАСШТАБИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ НЕФТЕХИМИИ

Яхин А.А.

ООО НИОСТ, Томск, Россия
yakhinaa@niost.sibur.ru

Реакторы с перемешивающими устройствами для получения эмульсий и суспензий широко используются в различных отраслях промышленности, таких как пищевая, фармацевтическая, косметическая, химическая и нефтяная [1]. Распределение капель по размерам (DSD) является одним из наиболее важных параметров, поскольку определяет стабильность дисперсии, реологические свойства, скорость массо- и теплопереноса между фазами [2]. В настоящее время широко применяются инструменты вычислительной гидродинамики (CFD) для задач оптимизации и масштабирования реакторов с перемешивающими устройствами [1,4]. Для описания эволюции свойств потоков и прогнозирования распределения капель по размерам CFD часто сочетают с моделями равновесного распределения (метод баланса популяции) [2]. Основная проблема заключается в отсутствии универсальных уравнений слияния и распада [1-4], а также сравнительно малое количество работ, направленно на исследование эмульсий с помощью инструментов CFD в нефтехимической области. Таким образом, целью данной работы является оценка применимости инструментов CFD в связке с методом баланса популяции в задачах оптимизации и масштабирования эмульсионных реакторов с перемешивающими устройствами для нефтехимических технологий.

В качестве объектов исследования выбраны лабораторные и пилотные реактора с перемешивающими устройствами объемом 2 л, 5 л, 20 л, 100 л, 500 л и 1000 л. Задача оптимизации состояла в анализе влияния типов, размеров и расположения перемешивающих устройств на распределение капель по размерам. Масштабирование проводилось на основе принятых уравнений слияния и распада капель в верифицированной гидродинамической модели лабораторного реактора на 2 литра, включающая в себя оптимальную конструкцию перемешивающего устройства. Результаты верификации гидродинамической модели, оптимизации работы реактора в ходе изменения

типа перемешивающего устройства, а также масштабирования реакторов приведены на рис. 1 и рис. 2.

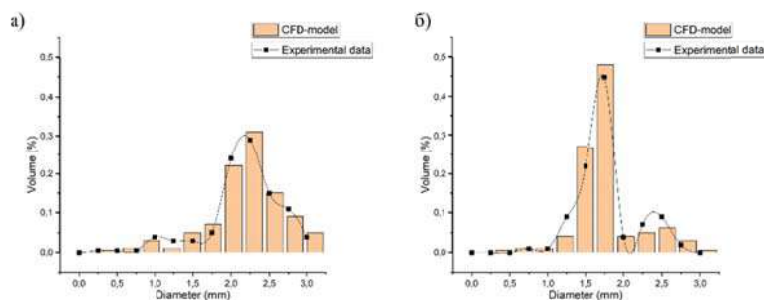


Рис. 1

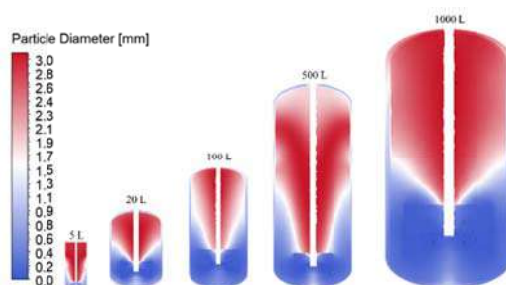


Рис. 2

Согласно рис. 1а и б распределение капель по размерам полученное CFD-методом незначительно отличается от экспериментальных данных. К тому же выбор оптимальной геометрии перемешивающего устройства обеспечил требуемый размер капель (рис. 1б). При помощи разработанной гидродинамической модели, а также путем варьирования геометрических и технологических параметров были получены оптимальные конфигурации эмульсионных реакторов различного объема в ходе масштабирования (рис.2).

Исходя из приведенных выше результатов, применение инструментов CFD-моделирования совместно с моделями баланса популяции позволяет эффективно решать задачи оптимизации и масштабирования эмульсионных реакторов для нефтехимических технологий.

Список литературы

- [1] Farzad R., Schneiderbauer S. CFD Simulation of the Droplet Size Distribution of Liquid-Liquid Emulsions in Stirred Tank Reactors / 12th Int. Conf. on CFD in Oil & Gas, Metall. and Process Industries [Conf.Paper] 2017. 1-6.
- [2] Li, D., Gao, Z., Buffo, A., Podgorska, W., & Marchisio, D. L. Droplet breakage and coalescence in liquid-liquid dispersions Comparison of different kernels with EQMOM and QMOM. *AIChE*, 2016, 63(6): 2293–2311.
- [3] Tavlarides L. Models for scale-up of dispersed phase liquid-liquid reactors. *Chem. eng. commun.*, 1981, 8(1-3): 133-164.
- [4] Gelves R., Niño L. CFD Prediction of Heterogeneities in the Scale up of Liquid-Liquid Dispersions. *Chem. eng. and applic.*, 2014, 5(2): 79-84.

**СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ
С УСТНОЙ ФЛЭШ-ПРЕЗЕНТАЦИЕЙ**

СДФ-1

МОДУЛЬНЫЙ ПРОТОЧНЫЙ МИКРОФЛЮИДНЫЙ РЕАКТОР ФОРМАТА А6

Большаков И.А., Шишанов М.В., Морозов Н.В., Яшунин Д.В., Кук Х.Г.,
Досов К.А.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», Москва, FlowL4b@yandex.ru

Настоящий доклад посвящен проектированию модульного проточного микрофлюидного реактора и технологической линии на его основе. Микрофлюидика является перспективным и многообещающим современным методом получения веществ малотоннажной и специальной химии.

Задача создания идеального реактора смешения при проектировании конструкции проточных реакторов является одной из трудных и востребованных задач проектирования оборудования для химических производств [1].

Микрофлюидные устройства благодаря малому объему реакционной зоны и, соответственно, малым объемам реагентов, обладают множеством преимуществ по сравнению с «емкостной» технологией, такие как: высокая безопасность проведения процессов в жестких условиях (при высоких давлениях и различных температурах); эффективный теплообмен и, соответственно, контроль температурного режима процесса; высокая производительность при малых габаритах оборудования. На рисунках 1-2 представлена разработанная в рамках программы ПИШ ХИМ 3D-модель модульного микрофлюидного проточного реактора формата А6 в собранном и разобранном виде.

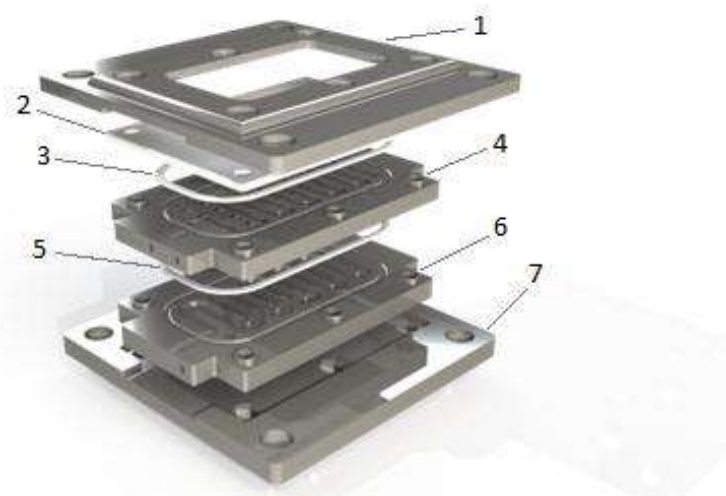


Рисунок 1. 3D-модель модульного микрофлюидного реактора формата А6, разработанного в рамках программы ПИШ ХИМ в разобранном виде: 1 – крышка реактора, 2 – защитная пластина, 3 – уплотнительное кольцо, 4 – реакционная пластина, 5 – уплотнительное кольцо, 6 – теплообменная пластина, 7 – днище реактора

СДФ-1

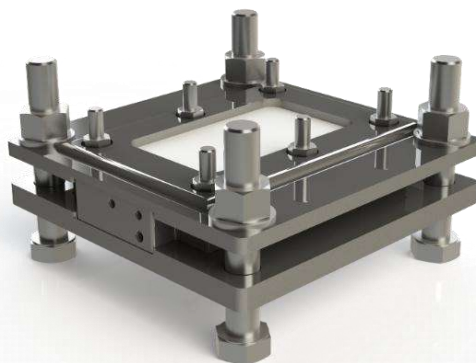


Рисунок 2. 3D-модель модульного микрофлюидного реактора формата А6, разработанного в рамках программы ПИШ ХИМ в собранном виде

Спроектированный в рамках программы ПИШ ХИМ модульный проточный микрофлюидный реактор формата А6 позволяет проводить жидкофазные и газофазные процессы (жидкость-жидкость, жидкость-газ) при температурах от -10 до 220 °С и давлениях до 100 бар с производительностью по продукту до 1 кг/ч.

В процессе проектирования настоящего реакторного оборудования были применены современные методы численного моделирования. Численное моделирование проточного реактора связано с необходимостью создания САЕ- (Computer-aided engineering) модели реактора, учитывающей особенности гидродинамики проточной части, а также вязкостных свойств компонентов [2]. Моделирование тепло- и гидродинамических процессов позволило создать оптимальные параметры и формы каналов пластин микрореактора, обеспечивающие условия для высокоэффективного перемешивания компонентов и теплообмена.

Список литературы

- [1] Anton Enders, Ina G. Siller, Katharina Urmann, Michael R. Hoffmann, Janina Bahnemann. 3D Printed Microfluidic Mixers—A Comparative Study on Mixing Unit Performances // *Small*. – 2018. – Vol. 15. №2. DOI: 10.1002/smll.201804326.
- [2] Bappa Mondal, Sumit Kumar Mehta, Promod Kumar Patowari, Sukumar Pati. Numerical study of mixing in wavy micromixers: comparison between raccoon and serpentine mixer // *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. – 2019. – Vol. 138. – P.44-61. DOI: 10.1016/j.cep.2018.12.011.

Благодарность

Работа выполнена в рамках программы Передовой Инженерной Школе Химического Инжиниринга и Машиностроения (ПИШ ХИМ) РХТУ им. Д. И. Менделеева.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИНТЕЗ-ГАЗ

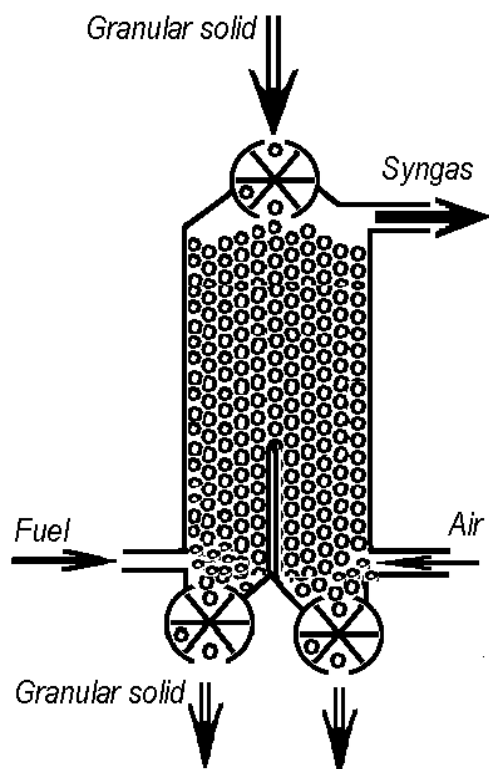
Дорофеенко С.О.¹, Полианчик Е.В.¹, Цветков М.В.^{1,2}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

²Сахалинский государственный университет (ФГБОУ ВО СахГУ),
Южно-Сахалинск, Россия
polian@icp.ac.ru

Процессы окислительно-паровой конверсии позволяют совместить экзотермическую реакцию парциального окисления углеводорода с эндотермической паровой конверсией. Для «идеального» процесса конверсии метана: $\text{CH}_4(-74.8 \text{ кДж/моль}) + x\text{O}_2 + (1-2x)\text{H}_2\text{O}(-241.8) \rightarrow \text{CO}(-110.5) + (3-2x)\text{H}_2$ энтальпия реакции равна нулю при $x^* = 0.426$.

Конверсия в синтез-газ требует высокой температуры, чтобы обеспечить скорость реакции и выход целевых продуктов – окиси углерода и водорода. Ранее показано, что конверсия в реакторе с противотоком твёрдого теплоносителя и отдельной подачей реагентов позволяет совместить малую теплоту брутто реакции с высокой температурой процесса благодаря рекуперации тепла продуктов [1]. Однако часть тепла реакции теряется с



потоком нагретого теплоносителя. Возможно повышение эффективности рекуперации тепла при параллельном нагревании обоих реагентов. Рассмотрим конверсию в реакторе, где поток твёрдого теплоносителя нагревается в токе продуктов (сингаза), рекуперировав их физическое тепло, а нагретый теплоноситель разделяется на два потока, так, что в одном нагревается поток горючего газа, в другом – газа-окислителя. Нагретые потоки реагентов смешиваются и реагируют в зоне горения. Предпочтительный режим процесса - когда теплоёмкость потока теплоносителя ниже,

СДФ-2

чем потока сингаза. При этом выше зоны горения устанавливается протяжённая высокотемпературная зона, где устанавливается химическое равновесие. Для рекуперации тепла сингаза теплоёмкости потоков теплоносителя и сингаза должны быть близки. Система уравнений, описывающая брутто-реакцию конверсии метана:

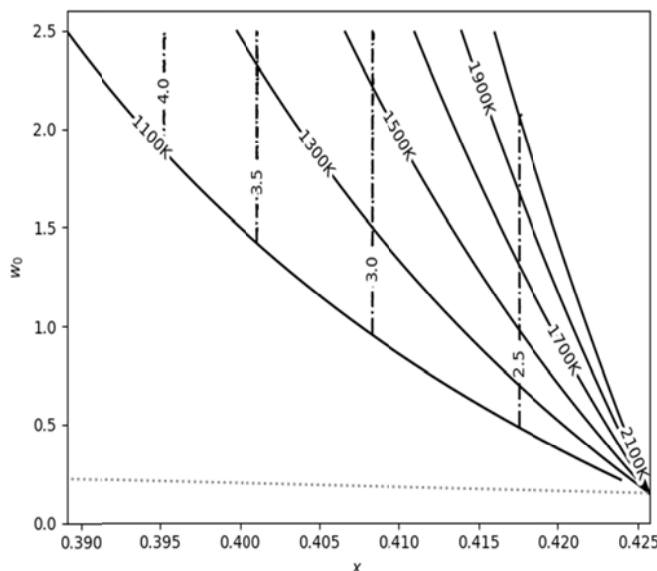


включает уравнения поэлементного сохранения углерода, водорода, кислорода и азота (если окислителем является воздух). Полагая теплоёмкость потоков теплоносителя и сингаза равными можно найти связь суммарного потока теплоносителя с потоком сингаза. Если теплоёмкость субпотока теплоносителя, нагревающего окислитель равна теплоёмкости потока окислителя, находится и величина субпотока, нагревающего поток метана в смеси с паром. Система уравнений замыкается уравнениями равновесия продуктов в сингазе

$$m^*w = K(T_c)^*h^*d$$

и сохранения энергии в зоне горения; последнее – в виде равенства суммы энтальпий реагентов, поступающих в зону и продуктов.

$$\begin{aligned} H_f^0 + \Delta H_f(T_f) + w_0^*(H_w^0 + \Delta H_w(T_f)) + x^*\Delta H_x(T_c) = \\ = h^*\Delta H_h(T_c) + w^*(H_w^0 + \Delta H_w(T_c)) + m^*(H_m^0 + \Delta H_m(T_c)) + d^*(H_d^0 + \Delta H_d(T_c)) \end{aligned}$$



Температура горения (T_c) и состав сингаза (m , w , h , d) определяется в зависимости от относительного расхода кислорода (x) и водяного пара (w_0). На рисунке представлены расчётные изотермы T_c в поле (x – w_0) и изолинии отношения h/m .

Зависимость T_c от расхода кислорода резкая – благодаря эффективной рекуперации тепла

малое увеличение тепловыделения ведёт к сильному росту температуры.

Список литературы

[1] Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V., 2019, Int. J. Hydrogen Energy, 44, 30039-52.

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта Российского Научного Фонда. Грант №22-23-00784.

ГАЗОГЕНЕРАТОР С РЕЦИКЛОМ ГЕНЕРАТОРНОГО ГАЗА: ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ МЕДИЦИНСКИХ ОТХОДОВ

Зайченко А.Ю.¹, Полианчик Е.В.¹, Тарасов Г.А.^{1,2}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

²Национальный исследовательский университет МЭИ, Москва, Россия
polian@icp.ac.ru

Санитарные ограничения оставляют по существу единственную возможность валоризации медицинских отходов (МО) – использование их калорийности для генерации тепловой и/или электрической энергии. Основная проблема при маломасштабном (на месте) сжигании – загрязнение окружающей среды продуктами несовершенного сжигания, особенно ПХДД/Ф. Газификация отходов – привлекательная альтернатива прямому сжиганию, радикально улучшающая экологические показатели процесса. Оценим перспективы технологии газификации, предложенной в [1] для безопасной термической утилизации МО.

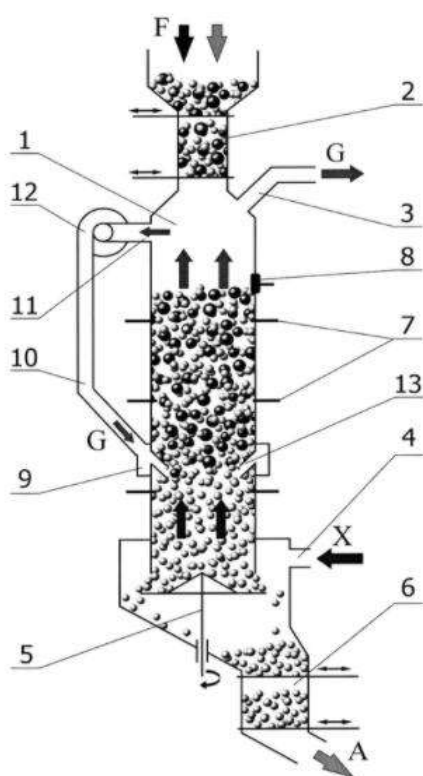


Схема процесса представлена на рисунке. Топливная шихта F – отходы с добавлением химически инертных керамических шариков (которые служат твердым теплоносителем, и обеспечивают газопроницаемость топлива) загружается в шахтный реактор. Воздух X подается в нижней части реактора в недостатке кислорода к топливу. Горючий газ G, образующийся при газификации, частично нагнетается вентилятором в среднюю часть реактора. Тем самым достигается стабилизация зоны горения в средней части реактора и подача в зону горения водяного пара, который необходим для контроля температуры горения.

Оценим характеристики процесса для типичного состава МО. В качестве модели сухой массы МО используем состав: 63 % целлюлозы, 20 % полипропилена, 17 % зола. Состав подобран так, что теплотворная способность

СДФ-3

сухой массы смеси равнялась теплотворной способности реальных МО, 23.3 МДж/кг. Влажность модельного состава варьировали от 0 до 40 %.

Управление процессом должно удовлетворять технологическим ограничениям: 1) Температура горения ограничена необходимостью избежать плавления золы. МО содержат значительную долю стекла, что ограничивает температуру ~900 °С. 2) Температура генераторного газа должна быть не ниже точки росы. Расчеты проводились для установившегося режима реактора с заданным расходом и составом МО. Параметрами управления являются расход воздуха, доля керамических шаров в загрузке и доля генераторного, направляемая на рецикл. Расчёт проводим, рассматривая материальный и энергетический баланс по характерным зонам в реакторе (сверху вниз): сушки и пиролиза, горения, охлаждения золы.

В зоне сушки и пиролиза топливо высыхает и пиролизуется с образованием пиролизных газов и полукокса; в зоне горения воздух реагирует с полукоксом и рециклируемым генераторным газом с образованием сингаза; в зоне охлаждения керамические шарики и зола остывают, отдавая тепло воздуху. Энергетический баланс каждой зоны имеет форму равенства суммы энтальпий реагентов, входящих в эту зону, сумме энтальпий продуктов, покидающих зону.

Материальный баланс зоны сушки и пиролиза связывает расходы топлива, продуктов пиролиза и синтез-газа; выход продуктов в первом приближении полагаем фиксированным. В зоне горения расходуется кокс и горючие рециркулируемого газа при реакции с водяным паром и кислородом воздуха. Материальный баланс зоны горения рассчитывается из условия поэлементного сохранения углерода, кислорода, водорода и азота и условия химического равновесия в сингазе при температуре горения. Условие равенства теплоёмкостей потока воздуха и твёрдых продуктов в зоне остывания связывает расход воздуха и керамических шаров.

При широком варьировании влажности МО может быть обеспечено поддержание режима процесса с температурой горения 900 °С и температурой генераторного газа 100 °С. Генераторный газ остаётся горючим: адиабатическая температура стехиометрического пламени снижается от 1620 °С при нулевой влажности до 1000 °С при 40 %.

Список литературы

[1] Баканов и др. Патент RU 2730063 С1, 2019.

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта Российского Научного Фонда. Грант №22-23-00784.

**РАЗРАБОТКА МИКРОФЛЮИДНОГО РЕАКТОРА С ПОМОЩЬЮ
ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

**Досов К.А., Шишанов М.В., Кук Х.Г., Яшунин Д.В., Большаков И.А.,
Морозов Н.В.**

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия, FlowL4b@yandex.ru*

Настоящий доклад посвящён исследованию особенностей смешения в области микрофлюидных технологий. Одним из наиболее важных элементов микрореакторов является миксерная зона, которая обеспечивает турбулизацию потоков с целью их перемешивания, которое позволяет обеспечить протекание реакции в реакционной зоне. Не менее важным параметром является длина реакционного канала, обеспечивающая полное протекание заданной реакции. В данных тезисах рассмотрены основные формы ячеек микрореактора, определены их гидродинамические параметры в программе для компьютерного моделирования, а также предложен метод для разработки микрофлюидных чипов под конкретную реакцию. Определено количество микромиксеров, необходимое для полного смешения реагентов и длина канала. Были выбраны следующие вариации ячеек:

- а) «улитка» – простое осевое смещение друг относительно друга входного и выходного сечения (рисунок 1а) [1];
- б) «петля» – наличие в канале возвратного элемента, обеспечивающего встречное течение для перемешивания компонентов смеси (рисунок 1б);
- в) «жиклёр» – наличие в канале ячейки неподвижной стенки или стенок, обеспечивающих локальное увеличение/уменьшение скорости течения компонентов смеси для их встречного перемешивания (рисунок 1в) [2];
- г) «Вариации Z – образных ячеек», также обеспечивающих осевое смещение потоков и их дестабилизацию (рисунок 1г-д) [3].

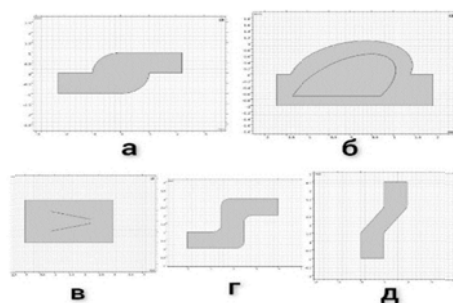


Рис. 1. Вариации ячеек

СДФ-4

Наиболее эффективной ячейкой является вариация улитка. Вторыми по эффективности являются ячейки «Z90» и «улитка». Значение скорости сдвига у данных ячеек, а также значения локальных увеличений скоростей, так же велико, что говорит о дестабилизации потоков реагентов, обеспечивающее их улучшенное перемешивание.

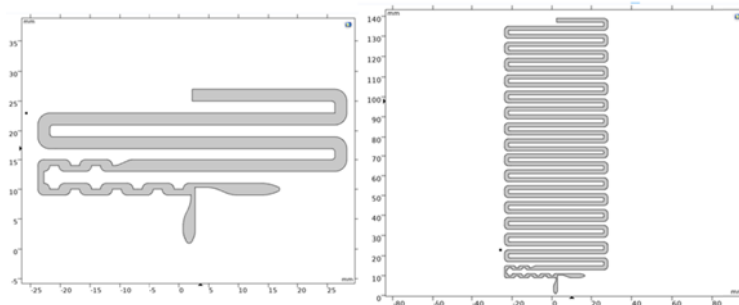


Рис. 3. Внешний вид рассчитываемой геометрии

С применением программ компьютерного моделирования, для реакции получения промышленно важного продукта - изофорона, были рассчитаны необходимые геометрические параметры: цилиндрические ячейки миксерной зоны диаметром 2 мм, в количестве 12 штук, змеевидный канал, длиной 1624 мм и шириной 2 мм (с поперечной длиной канала 52 мм), время установившегося процесса, равное 13, необходимая для протекания реакции температура, равная 473,15 [4], оборудование, позволяющее обеспечить преодоление местных сопротивлений равное $2,5 \cdot 10^5$ Па. Критерии оптимальности, графические данные и иллюстрации, обосновывающие выбор конкретных параметров, будут приведены в презентации.

Список литературы

- [1] Norbert Josef Kockmann. Continuous reaction micro-reactor // Patent US No. 9302243B2. – 2016.
- [2] Friedrich Kapfhammer. Stationary mixer // Patent DE No. 3738473A1. – 1989.
- [3] Alexander Schilling, Klaus Kadel, Markus Schneider. Microreactor // Patent DE No. 102020124280A1. – 2021.
- [4] Pranay J. Darda, Vivek V. Ranade, Isophorone reactor: Modelling and performance enhancement // Chemical Engineering Journal, 2012 - №207 – PP. 349-367.

Благодарность

Авторы выражают признательность руководству Передовой инженерной школы химического инжиниринга и машиностроения РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также лично Ерёмину Владиславу Борисовичу, главному специалисту центра цифровой трансформации РХТУ им. Д.И. Менделеева, за оказанную помощь при проведении данного исследования.

ОКИСЛЕНИЕ ЦЕЛЛОБИОЗЫ ДО ГЛЮКАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Кислица О.В., Манаенков О.В., Степачёва А.А.

Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия,
kislitza@yandex.ru

Глюкарвая кислота является соединением с широкими перспективами использования в различных областях промышленности, и внесена в список веществ, получаемых из биомассы и обладающих наивысшей добавленной стоимостью [1]. Глюкарвую кислоту получают неселективным, дорогостоящим и экологически небезопасным способом – окислением глюкозы азотной кислотой. Другой вариант синтеза – окисление с использованием гетерогенных катализаторов. При равной себестоимости продукта данный процесс оказывает на 22 % меньшее воздействие на окружающую среду [2].

В данном исследовании для процесса гидролитического окисления целлобиозы глюкарвой кислоты были предложены катализаторы на основе сверхсшитого полистирола (СПС MN270). Показано, что максимальной активностью в данной реакции обладает катализатор 3 % Pt/СПС MN270. При температуре 145 °С, давлении O₂ 5 бар, массовом соотношении субстрат/катализатор 4/1 выход глюконовой и глюкарвой кислот достигает 21,6 и 63,4 % соответственно, при 100 % конверсии целлобиозы. В результате исследования была предложена формальная кинетическая модель процесса гидролитического окисления целлобиозы на поверхности катализатора 3 % Pt/СПС MN270. Для выбора адекватной кинетической модели, соответствующей экспериментальным данным, были проанализированы различные реакционные пути и предложена следующая схема реакций (рис. 1).

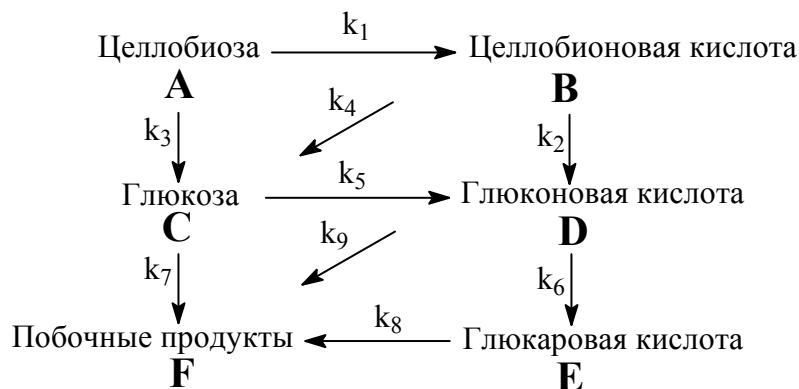


Рисунок 1. Схема реакции гидролитического окисления целлобиозы

СДФ-5

Данные, рассчитанные по модели, сравнивались с данными, полученными экспериментально (рис. 2). Полученное формальное описание процесса гидролитического окисления целлобиозы на катализаторе 3 % Pt/СПС MN270 предполагает отсутствие адсорбционных или координационных взаимодействий между молекулами субстрата или продукта с поверхностью катализатора.

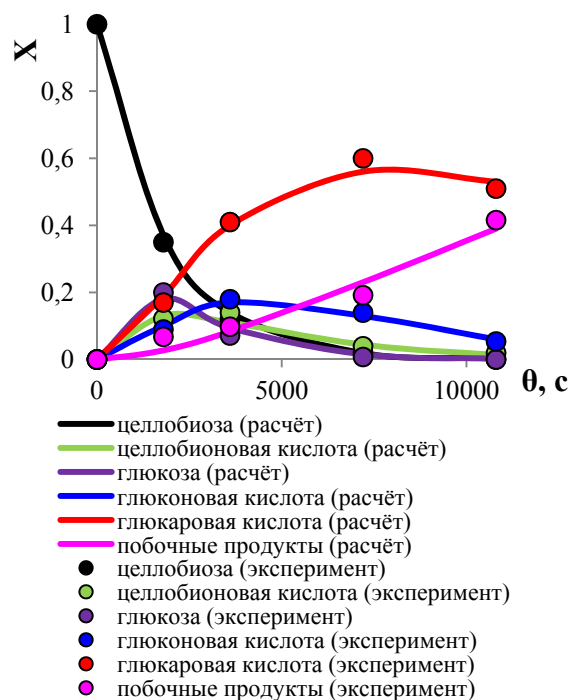


Рисунок 2. Сравнение экспериментальных данных с расчётными

Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для создания технологии каталитической конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь целлюлозы, в альдоновые и альдаровые кислоты, широко применяемые в химической, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Список литературы

- [1] Werpy, T.; Petersen, G.; Aden, A.; Bozell, J.; Holladay, J.; White, J.; Manheim, A.; Eliot, D.; Lasure, L. // Off. Sci. Tech. Inf. 2004, 69.
- [2] Thaore, V.B.; Armstrong, R.D.; Hutchings, G.J.; Knight, D.W.; Chadwick, D.; Shah, N. // Chemical Engineering Research and Design. 2020, 153, 337-349.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 22-79-10096).

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАСЫПНОГО АНОДА ИЗ СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКСИДА ТИТАНА

**Кислый А.Г., Мороз И.А., Гуляева В.В., Прохоров Ю.Г.,
Клевцова А.В., Мареев С.А.**

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
andrey.kislyi@mail.ru

В настоящее время существует много перспективных методов удаления растворенных органических загрязнителей из сточных или природных вод. Одним из таких методов является анодное окисление [1]. Суть этого метода заключается в окислении органических загрязнителей на аноде путем прямого переноса электронов или окисления активными частицами, которые генерируются на поверхности анода при протекании постоянного электрического тока. Одним из наиболее перспективных направлений для исследований в этой области являются разработка новых перспективных материалов для изготовления анода и оптимизация структуры электродов.

Субстехиометрический оксид титана является перспективным материалом для процесса анодного окисления (АО) органических загрязнений. Он обладает высокой способностью к генерации гидроксильных радикалов и низкой стоимостью, что делает его привлекательным для применения.

В нашем исследовании, субстехиометрический титан в виде гранул размером 1-3 мм был применен в качестве анода в процессе АО водных растворов гидрохинона (ХПК = 600 мг/л) в присутствии фонового электролита 0.1М сульфата натрия (рис. 1). Электрохимические исследования проводились в специально разработанной ячейке, в которой катод из платинированного титана и насыпной анод разделены пористым полипропиленовым сепаратором. Из приведенных зависимостей видно, что скорость окисления гидрохинона достаточно высокая в широком диапазоне плотностей тока. С увеличением плотности тока выход по току снижается и в среднем за эксперимент составляет 22 %.

Были проведены оценки энергопотребления экспериментальной установки при АО гидрохинона (рис. 2). Как можно видеть на представленном графике, энергопотребление минимально при плотности тока 9 мА/см² на протяжении всего эксперимента. При этом значения энергопотребления сопоставимы с

СДФ-6

результатами, полученными при использовании электродов из других материалов.

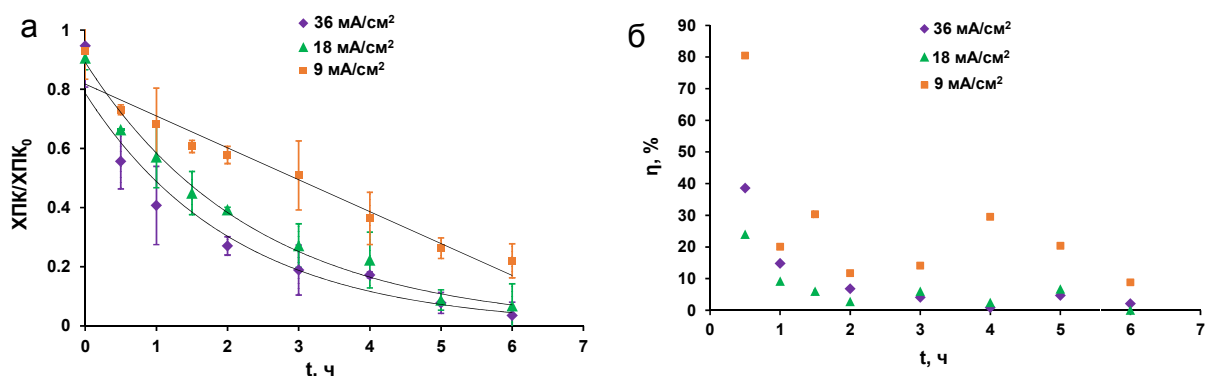


Рис. 1. Зависимость HQ/HQ_0 раствора гидрохинона (а) и η (б) от времени эксперимента при различных плотностях тока, указанных на графиках

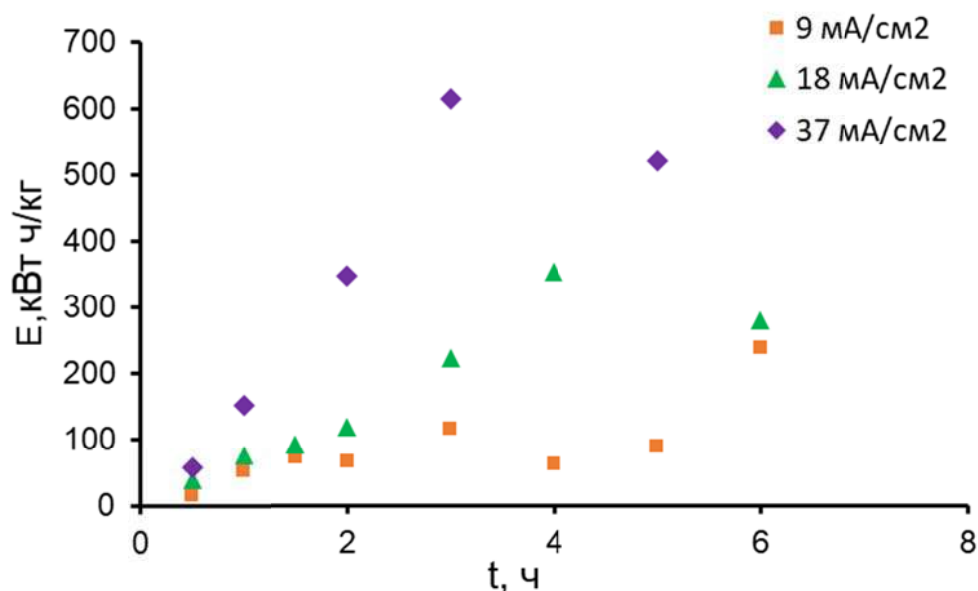


Рис. 2. Зависимость энергопотребления экспериментальной установки при АО раствора гидрохинона от времени эксперимента при различных плотностях тока, указанных на графиках

Список литературы

- [1] Hu Z. et al. Anodic oxidation of organic pollutants: Anode fabrication, process hybrid and environmental applications // Curr. Opin. Electrochem. 2021. Vol. 26. P. 100659.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, РФФ, проект № 22 79-10177.

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ И ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРЕВЕ

Красников Д.В.¹, Рамирез Х.А.Б.¹, Губарев В.В.^{2,3}, Рагинов Н.И.¹, Новиков И.В.¹, Кондрашов В.А.¹, Кривокорытов М.С.³, Медведев В.В.^{2,3}, Гладуш Ю.Г.¹, Насибулин А.Г.¹

¹Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

³Институт спектроскопии РАН, Троицк, Россия

d.krasnikov@skoltech.ru

Несмотря на то что основной прогресс в области создания высокоэффективных аэрозольных фильтров пришелся на середину XX века, внедрение новых стандартов в области медицины, транспорта и производства не только обеспечивает общий стабильный рост рынка аэрозольной защиты, но и приводит к созданию новых неразрешимых для классических подходов решений. В настоящей работе изучается возможность использования сверхтонких свободностоящих мембран на основе однослойных углеродных нанотрубок в качестве высокоэффективных фильтров специальных аэрозолей. В частности, показана эффективность использования свободностоящих мембран нанотрубок для защиты от частиц, эмитируемых источником экстремального ультрафиолета – ключевого элемента следующего поколения литографов. Более того мы предлагаем простой, экономичный и энергоэффективный процесс регенерации мембран – высокотемпературную обработку мембраны, достижимую резистивным нагревом, в вакууме. Используя модельные наночастицы аэрозоля Sn (материал источника ультрафиолета), мы демонстрируем предлагаемый способ очистки мембраны с энергопотреблением всего 20 Вт/см². Применимость подхода подтверждена в ходе экспериментов на полупромышленном источнике экстремального ультрафиолета. Показано, что резистивный нагрев восстанавливает коэффициент пропускания пленки и, как следствие, характеристики всего источника [10.1016/j.carbon.2022.07.014].

Благодарность

Работа поддержана Советом по грантам президента РФ (грант № МК-3000.2022.1.3).

СРАВНЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИКАРБОНАТА

Курнешова Т.А., Джабаров Г.В., Сапунов В.Н., Воронов М.С.

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия,
tatyana.kurneshova.98@mail.ru*

Полимерные и полиэфирные материалы широко используются как в промышленности, так и в быту, однако практически не поддаются биологическому разложению в окружающей среде. Поэтому их квалифицированная переработка позволит не только решить ряд экологических проблем, но и вернуть ценные продукты в производственную цепочку, что отвечает принципам экономики замкнутого цикла. Наиболее распространенными полиэфирными материалами являются полиэтилентерефталат (ПЭТ) и поликарбонат (ПК). Одним из наиболее перспективных способов химической переработки данных продуктов является гликолиз. Ввиду широкой распространенности ПЭТ, для его гликолиза известно применение широкого спектра катализаторов, начиная от простых солей металлов [1] и заканчивая ионными жидкостями [2]. Гликолиз второго по распространенности типа полиэфирных отходов - поликарбоната - протекает в схожих условиях, а именно в жидкой фазе при температурах, близких к температуре кипения полиола. Однако, для данных процессов количество применяемых катализаторов существенно ниже и, в основном, ограничивается щелочами [3,4].

Поскольку ПЭТ и ПК имеют сходное строение, то в рамках данной работы было решено исследовать закономерности протекания их взаимодействия с этиленгликолем при катализе гидроксидом калия, составить математические модели процессов и сравнить значения полученных констант.

В качестве исходного сырья использовались отработанная ПЭТ и ПК гранулы, этиленгликоль (ГОСТ 19710-2019) и КОН (ГОСТ 24363-80). В результате работы было установлено, что в обоих случаях на первом этапе процесса происходит внедрение активного калия внутрь слоистой структуры полиэфиров, и затем протекает ряд последовательных реакций распада полиэфирных цепей до более низкомолекулярных олигомеров, вплоть до

СДФ-8

мономеров (терефталата калия и бисфенола А, соответственно). В ходе гликолиза ПК также образуется циклический карбонат – этиленкарбонат (ЭК), который в процессе совместно с БФА расходуется на образование соответствующих простых эфиров – моно-гидроксиэтилового эфира БФА и бис-гидроксиэтилового эфира БФА. Несмотря на общую схожесть процессов, ПК является более реакционноспособным, поскольку за одинаковое время степень его деполимеризации выше, чем у ПЭТ (рисунок 1).

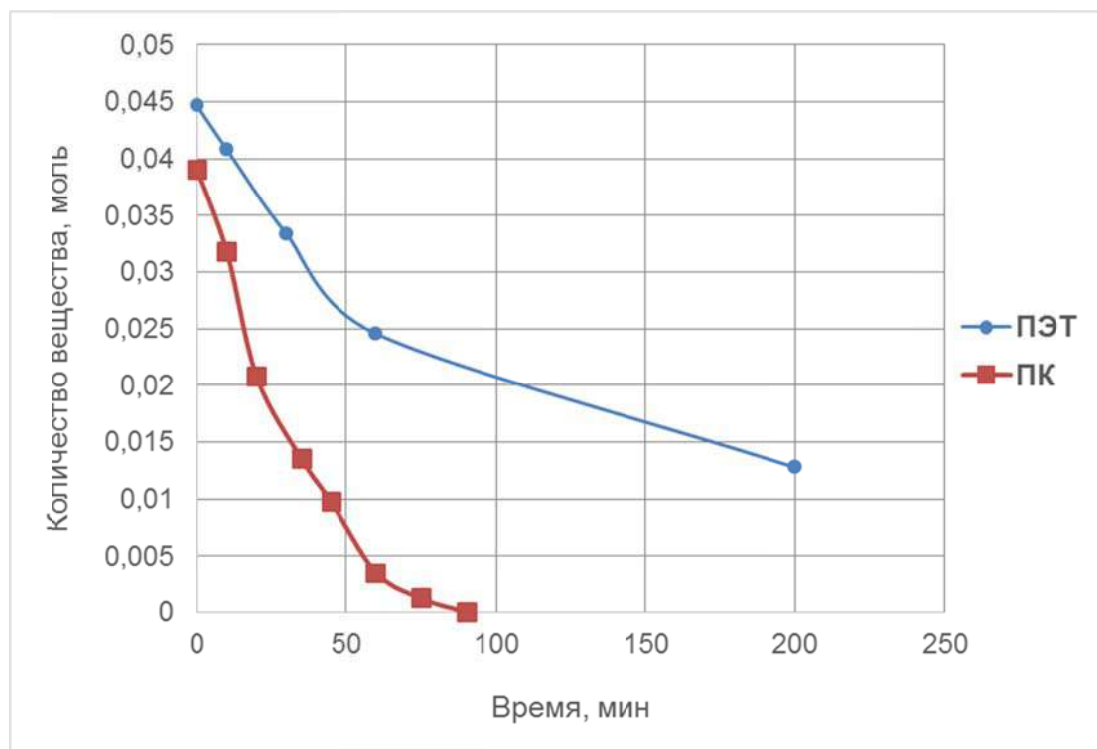


Рисунок 1 – Кривые расходования ПЭТ и ПК в этиленгликоле при катализе КОН при 170 °С

Список литературы

- [1] Duque-Ingunza I. et al. Process optimization for catalytic glycolysis of post-consumer PET wastes // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2014. Vol. 89, № 1. P. 97–103.
- [2] Yue Q.F. et al. The glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste: Lewis acidic ionic liquids as high efficient catalysts // *Polymers (Basel)*. 2013. Vol. 5, № 4. P. 1258–1271.
- [3] Rosi L. et al. Synthesis of dianols or BPA through catalytic hydrolysis/glycolysis of waste polycarbonates using a microwave heating // *J. Mol. Catal. A Chem. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 408. P. 278–286.
- [4] Yoshioka T., Motoki T., Okuwaki A. Kinetics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) powder in sulfuric acid by a modified shrinking-core model // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. Vol. 40, № 1. P. 75–79.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМЕНТПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК КАК ОСНОВЫ КОНСТРУКЦИИ БИОТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г., Сидоров А.И.

*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия,
lakina@yandex.ru*

Ферментный биотопливный элемент (ФТЭ) использует фермент в качестве катализатора на электродах для получения электрической энергии из химического вещества. В них ферменты используются вместо драгоценных металлов; биокаталитические ферменты специфичны для восстановления кислорода или перекиси водорода и для окисления биотоплива [1]. По сравнению с металлами, ферменты не так дорого стоят и распространены в изобилии, а также они не подвержены загрязнению. Ферменты являются идеальными катализаторами, которые демонстрируют огромную специфичность по отношению к субстратам, а их размеры малы, поэтому их можно использовать для получения электрической энергии из топлива в биотопливных элементах. ФТЭ также демонстрируют высокую биосовместимость и проводимость. Ферменты, используемые в ФТЭ, - это глюкозооксидаза, лакказа, билирубин и т.д. Благодаря всем этим свойствам ФТЭ, потенциально, могут быть использованы в микроустройствах *in vivo* [2].

В данной работе с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ анализ) были исследованы ферментполимерные пленки, полученные путем адсорбции ковалентно сшитого комплекса ферментов глюкооксидазы GOx и пероксидазы HRP. Применялись полимерные пленки следующего состава: поливинилпирролидон (ПВП), ацетилцеллюлоза (АЦТ). Модифицирующими агентами являлись: хитозан (Хит) и глутаровый диальдегид (Glu). Изотермы адсорбции-десорбции были обработаны с применением модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и модели полимолекулярной адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера (модель БЭТ). Значения удельных площадей поверхности исследуемых биокатализаторов по каждой модели представлены в таблице.

СДФ-9

Таблица. Значения удельной площади поверхности исследуемых биополимерных пленок

Образец	Площадь поверхности, м ² /г	
	Модель Ленгмюра	Модель БЭТ
ПВП	28.8	34.7
ПВП/Хит/Glu	25.3	32.1
ПВП/Хит/Glu/HRP:GOx	23.4	31.6
ПВП/Хит/Glu/HRP:GOx (после эксперимента)	17.5	24.3
Ацт	27.2	32.1
Ацт /Хит/Glu	26.5	31.4
Ацт /Хит/Glu/HRP:GOx	25.3	29.9
Ацт /Хит/Glu/HRP:GOx (после эксперимента)	20,1	25.8

Как видно из таблицы, наибольшей удельной площадью поверхности (модель БЭТ) обладают не модифицированные полимерные частицы. После модификации наблюдается уменьшение удельной площади поверхности в связи с блокировкой макропор глобулами ферментов, связанных ковалентно с молекулами хитозана и глутарового диальдегида. Дальнейшее сокращение удельной поверхности биокатализаторов обусловлено абсорбцией полимерной матрицей растворителя, а также реагентов и продуктов реакции: H₂O₂, глюкозы, глюконолактона.

Данный факт указывает на перспективность применения таких матриц для нанесения на электроды биотопливных элементов с целью эффективного преобразования биохимической энергии в электрическую.

Список литературы

- [1] Kang F., Wu Y., Li T. *Chinese Journal of Power Sources*. 2004. V. 723. P. 1-7.
- [2] Abreu C., Nedellec Y., Ondel O., Buret F., Cosnier S., Le Goff A., Holzinger M. *Journal of Power Sources*. 2018. V. 392. P. 176–180.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-19-00192).

**ИЗУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
МИКРООРГАНИЗМОВ В ТОРФЯНЫХ БИОСИСТЕМАХ
ТВЕРСКОЙ ОБЛАСТИ**

Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г., Сидоров А.И., Степачёва А.А.

Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия,
lakina@yandex.ru

Торфяные болотные целинные и освоенные почвы Тверской области широко распространены в различных природных зонах. Торфяные почвы формируются в условиях особого органно-аккумулятивного почвообразования. Специфичность местообитания оказывает влияние на микроорганизмы торфяников. В торфах обнаружена высокая численность актиномицетов, способных утилизировать труднодоступные для других бактерий субстраты.

В данной работе изучалась возможность ферментативного гидролиза целлюлозы торфа, создания и контроля оптимальных условий процесса микроорганизмами, выделенными из торфяных образцов. В ходе работы были исследованы образцы торфа, содержащие почвенные микроорганизмы, а именно микромицеты рода *Penicillium virrucolisium* и *Trichoderma reeise*, а также актиномицеты рода *Actinomyces* и бактерии рода *Bacillus*.

Для этих целей был использован биоферментер, предназначенный для глубинного культивирования микроорганизмов, в том числе мицеллиальных грибов, участвующих в биоконверсии целлюлозосодержащих субстратов. В биоферментере был реализован путь контроля и поддержания температуры, рН, оборотов мешалки, аэрации, пеногашения и подпитки субстратом. Почвенные микроорганизмы ферментировали на торфяном субстрате 24 часа при температуре 50 °С и рН=5.

Количественный анализ реакционной массы проводился методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. В ходе анализа была использована хроматографическая система «Хроматэк-Кристалл», снабженная вакуумным дегазатором, изократическим насосом, термостатом колонок и рефрактометрическим детектором. В качестве подвижной фазы использовалась вода, подкисленная серной кислотой. Скорость подачи элюента 0.5 мл/мин.

СДФ-10

Исследование зависимости выхода глюкозы (скорости ферментации) от времени инкубации образцов торфа, отобранных с различных месторождений Тверской области представлено на рисунке.

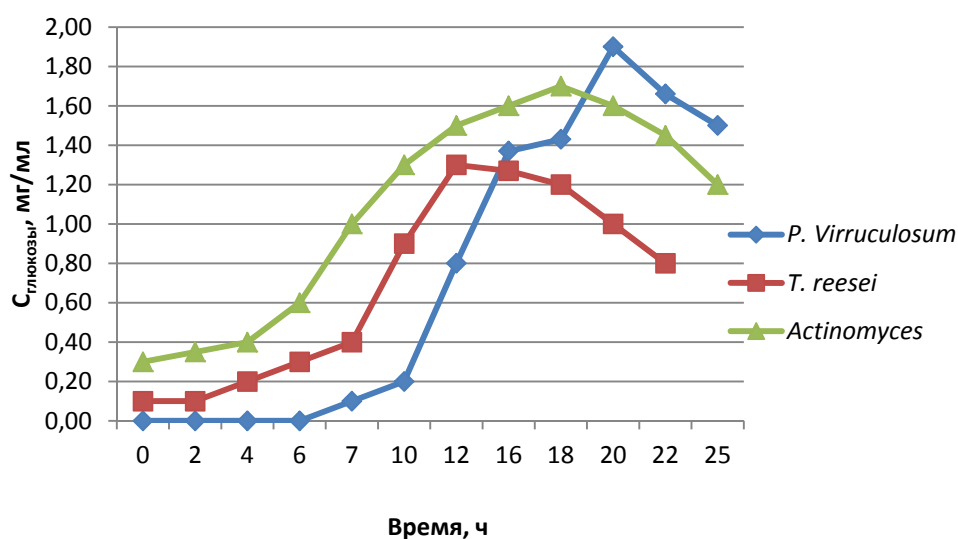


Рисунок. Зависимость выхода глюкозы (мг/мл) в гидролизате от времени ферментации

В первые часы ферментации почвенных микромицетов идет интенсивный рост грибов, а активное разрушение органического вещества субстрата наступает позднее (рисунок). Это означает, что накопление биомассы грибов в начале культивирования идет в основном за счет питательных веществ торфа, а именно гемицеллюлозного компонента. Исследования процесса ферментации с сокращением инкубационного периода до 24 часа показали, что такая продолжительность не приводит к глубокому преобразованию органических веществ и активному биосинтезу метаболитов.

Таким образом, были определены следующие приемлемые условия культивирования выявленных микроорганизмов *Penicillium virrucolosum* и *Trichoderma reesei*, а также актиномицетов рода *Actinomyces*, бактерии рода *Bacillus*: суммарная целлюлазная активность проявлялась уже на 5-е сутки и возрастала в процессе инкубирования в течении 24 суток; максимум ферментативной активности микроорганизмов торфа наблюдался при pH 5.0-5.5; оптимальный диапазон температур от 30 до 55 °C.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-79-10096).

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ
МЕТАНА В ВОДОРОД И НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ****Лашина Е.А., Снытников В.Н.***Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия**lashina@catalysis.ru*

В неокислительной конверсии метана возможно получение водорода и целого спектра непредельных углеводородов, включая этилен и ацетилен. Для значимой конверсии метана в пиролизических трубах нужны температуры выше 1200 °С на интервалах времени, составляющих доли секунды. Применение металл-нанесенных катализаторов с активными центрами в виде одиночного атома металла, в частности, Fe на поверхности SiO₂ [1] позволяет уменьшить значения температуры и увеличить селективность по C₂ конверсии метана. В ряде экспериментальных и теоретических работ по этому процессу отмечается, что при каталитической активации метана метильные радикалы десорбируются в газовую фазу. Тем самым, реакции в газовой фазе происходят в условиях избытка радикалов, а механизм неокислительной конверсии метана является гетерогенно – гомогенным.

Применение катализаторов в виде нанодисперсных частиц Fe@SiO₂ с размерами в первом десятке нанометров определяет возможность эффективной генерации радикалов в газовой фазе как за счет химических реакций на поверхности, так и при воздействии внешнего излучения на частицы. Отсюда возникает задача создания кинетической схемы конверсии метана, пригодной для численного моделирования динамики и для использования в газодинамических расчетах новых технологических решений для проведения реакции. Отметим, что газофазный механизм конверсии метана исследован достаточно подробно. Предложенные механизмы отличаются, в основном, стадиями получения углеводородов C₃+. В то же время начальные стадии превращения метана в этан, этилен и ацетилен, как правило, схожи.

Нами на основании литературных данных предлагается компактный механизм гетерогенно-гомогенной неокислительной конверсии метана из 20 реакций. Активация метана происходит на поверхности частиц с генерацией метильного радикала и атома водорода, часть которых вылетает в газ. Другая

СДФ-11

часть метильных радикалов образует молекулы этана, которые поступают в газ и далее подвергаются пиролизу по стандартной схеме. Результаты исследования кинетической модели показывают, что существенное увеличение скорости газофазной конверсии метана происходит в случае, когда имеет место некоторый избыток атомов водорода или метильного радикала в газовой фазе. Такой избыток создается при должном количестве активных центров (одиночных атомов металла) на поверхности катализатора.

В рамках полученной кинетической модели нами исследованы параметрические зависимости конверсии метана от энергии активации метана на активном центре, температуры и времени проведения реакции. При этом варьирование значений энергии активации соответствует наличию на поверхности катализатора активных центров с различным химическим составом и структурой. Показано, что при фиксированных значениях температуры и времени существует интервал значений энергии активации, при которых происходят наибольшие изменения значений конверсии (см. Рис.). Тем самым кинетическая модель описывает условия, при которых имеет место достаточно высокая параметрическая чувствительность конверсии метана к изменениям значений энергии активации.

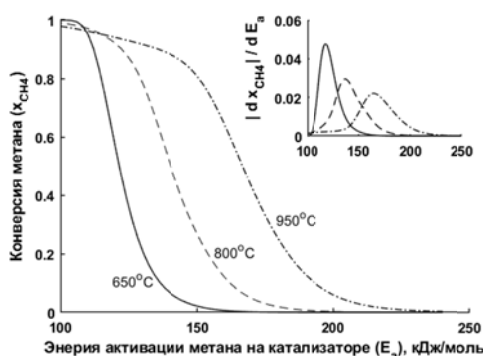


Рис. Зависимости конверсии метана и (вкладка) величины градиента от энергии активации стадии активации метана для различных значений температуры. Время проведения реакции $t=60$ с

Список литературы

- [1] Guo X, Fang G, Li G, Ma H, Fan H, Yu L, Ma C, Wu X, Deng D, Wei M, Tan D, Si R, Zhang S, Li J, Sun L, Tang Z, Pan X, Bao X (2014) Direct, nonoxidative conversion of methane to ethylene, aromatics, and hydrogen, *Science* 344 (6184): 616–619.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00429).

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРА

Люлюкин А.П.^{1,2}, Дубинин Ю.В.¹, Кукушкин Р.Г.¹, Яковлев В.А.¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
lyulyukin2@catalysis.ru

Целью энергетической политики России является максимально эффективное использование природных энергетических ресурсов и потенциала энергетического сектора [1].

Помимо традиционных источников энергии (ископаемых топлив) особый интерес в современном мире привлекается к возобновляемым источникам энергии, некондиционным топливам и отходам для использования в качестве энергоносителей. Однако их переработка при помощи существующих традиционных методов обладает рядом существенных недостатков, делающих её экономически и экологически нецелесообразной. В связи с этим особой актуальностью обладает разработка новых технологий, способных решить данную проблему.

В Институте катализа СО РАН разработана инновационная технология сжигания различных топлив и отходов в кипящем слое катализатора. Данная технология позволяет в значительной мере ликвидировать недостатки традиционных способов сжигания. Технология основана на использовании кипящего слоя частиц катализатора, разбавленного инертным материалом, с совмещением тепловыделения и теплоотвода в едином псевдооживленном слое при соотношении воздуха и топлива, близком к стехиометрическому [2].

Одним из недостатков данного способа является значительное истирание и унос дорогостоящего катализатора в процессе его эксплуатации в кипящем слое. Данную проблему также усугубляет использование кварцевого песка в качестве инертного материала, разрушающего за короткий срок катализатор в условиях кипящего слоя. Для уменьшения потерь и увеличения экономической привлекательности технологии необходимо создание упрочненных носителей или катализаторов.

Таким образом, цель работы – оптимизация существующей технологии кипящего слоя катализатора путём разработки упрочненного носителя на

СДФ-12

основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, удовлетворяющего требованиям, предъявляемый к материалам, используемым в процессах с кипящим слоем, путём введения в его состав оксида магния.

В работе показаны результаты синтеза и исследования упрочненных носителей, полученных при варьировании предшественника, содержащего магний и условий приготовления материала. Показано, что модификация исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2-10 % MgO приводит к увеличению прочности сферических гранул по обоим рассматриваемым показателям и имеет почти линейную зависимость (рисунок 1). Определена оптимальная загрузка магния, обеспечивающая минимальный износ катализатора глубокого окисления (КГО) в процессе эксплуатации (таблица 1). Рассмотрено влияние кислотности пропиточного раствора на свойства получаемого материала. Обнаружена собственная каталитическая активность системы $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе окисления CO, которая может помочь интенсифицировать процесс горения в кипящем слое.

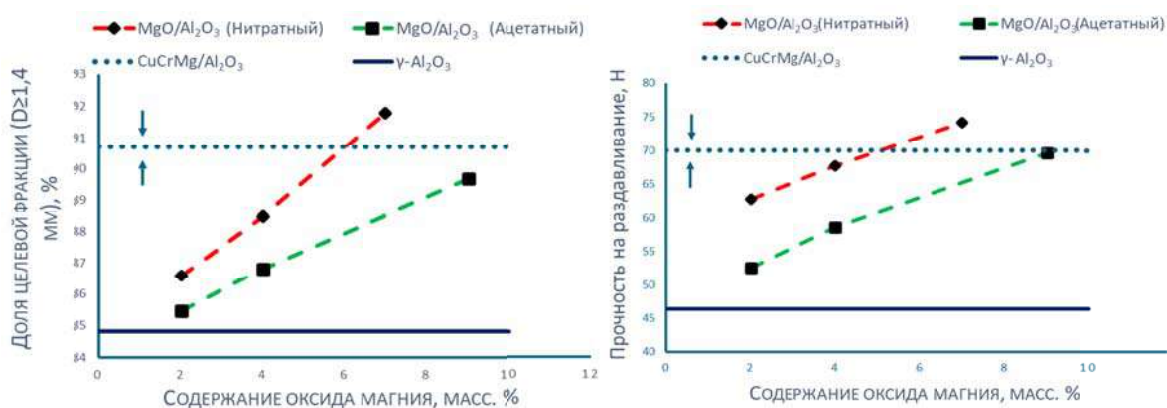


Рисунок 1. Результаты измерения прочности на раздавливание и истирание

Инертный материал	Кварцевый песок (SiO_2)	6% $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (нитратный)	7% $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ацетатный pH=4,7)
Потери инертного материала, масс. %	51,3	19,6	17,2
Потери катализатора, масс. %	12,9	3,7	4,2

Таблица 1. Совместное истирание целевых материалов с КГО

Список литературы

- [1] Правительство РФ. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года // Утверждена распоряжением правительства РФ от. – 2009. – Т. 13.
- [2] Боресков Г.К., Левицкий Э.А. Способ сжигания топлива. – 1983.

**ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАСЫПНОГО АНОДА ИЗ
СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКСИДА ТИТАНА**

**Мареев С.А., Кислый А.Г., Мороз И.А., Гуляева В.В., Прохоров Ю.Г.,
Клевцова А.В.**

*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия,
mareev-semyon@bk.ru*

Субстехиометрический оксид титана является весьма перспективным материалом для анодного окисления (АО) органических загрязнителей вследствие его высокой способности к генерации гидроксильных радикалов на его поверхности. Помимо этого, материалы на его основе представлены на рынке и обладают относительно низкой стоимостью. В данном исследовании субстехиометрический оксид титана (Ti_4O_7) изготовлен в форме гранул размером от 1 до 3 мм, исследован различными методами и применен при АО гидрохинона, в качестве насыпного анода.

Электрохимические исследования и эксперименты по АО были проведены в специально разработанной электрохимической ячейке, которая представляет собой плоскую проточную электролизную камеру. Сетчатый катод из платинированного титана отделен от насыпного пористого анода инертным пористым сепаратором из полипропилена, в котором расположен капилляр Луггина, соединенный с хлорсеребряным электродом, позволяющим измерять скачок потенциала на аноде.

Получены циклические вольтамперные характеристики при скоростях развертки от 1 до 5 мВ/с (рис. 1а). Построена зависимость тока заряжения от скорости развертки, из которой рассчитана площадь активной поверхности анода (рис. 1б). Полученное значение составляет 30 м^2 на 1 кг массы анода. Это говорит о развитой поверхности материала и его пористой структуре, что согласуется с данными сканирующей электронной и оптической микроскопии (рис. 2).

Данный материал был применен для окисления гидрохинона в водном растворе (ХПК = 600 мг/л) в присутствии 0.1М сульфата натрия, используемого в качестве фонового электролита (рис. 3). Из приведенных зависимостей видно, что скорость окисления гидрохинона достаточно высокая в широком диапазоне

СДФ-13

плотностей тока. С уменьшением плотности тока выход по току увеличивается и в среднем за эксперимент составляет 22 % при плотности тока 9 мА/см².

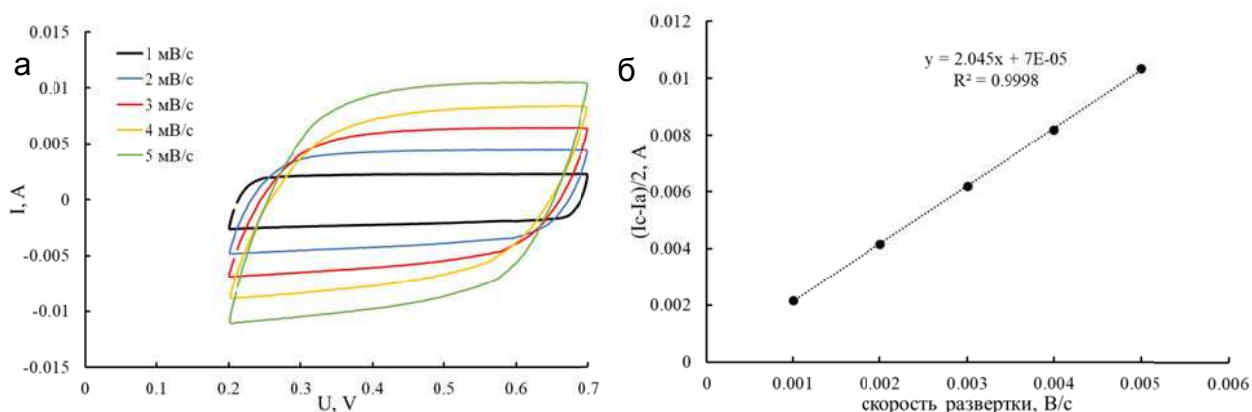


Рис. 1. Циклические ВАХ в диапазоне потенциалов 0.2-0.7В при различных скоростях развертки, указанных на графике (а), и зависимость тока заряжения от скорости развертки (б)

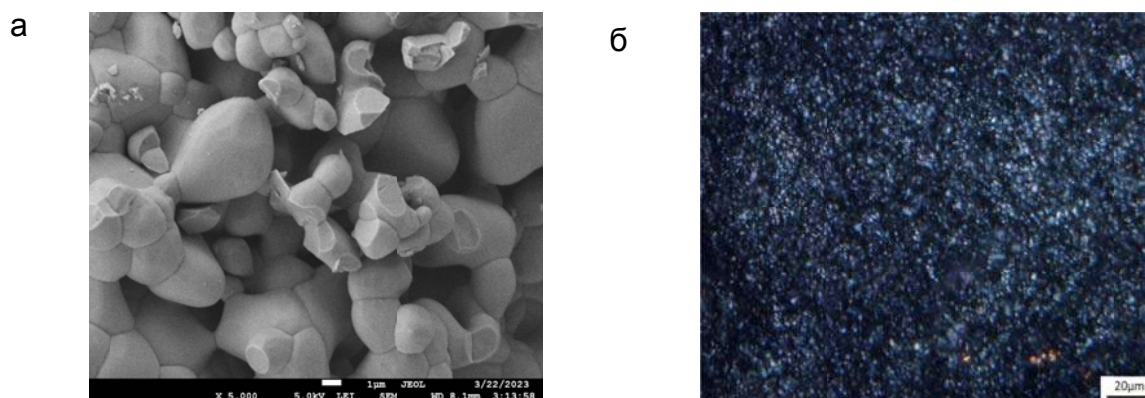


Рис. 2. Изображения материала анода, полученные при помощи сканирующей электронной (а) и оптической (б) микроскопии

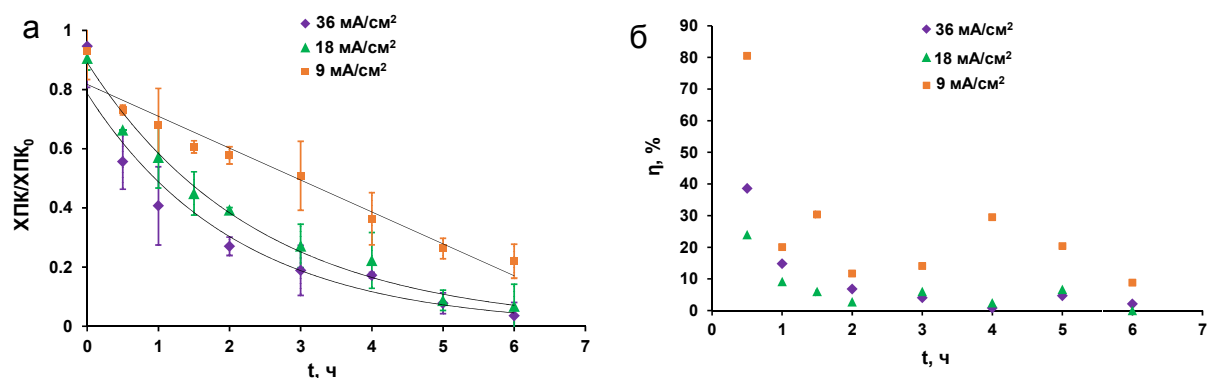


Рис. 3. Зависимость ХПК/ХПК⁰ раствора гидрохинона (а) и η (б) от времени эксперимента при различных плотностях тока, указанных на графиках

Список литературы

- [1] Hu Z. et al. Anodic oxidation of organic pollutants: Anode fabrication, process hybrid and environmental applications // Curr. Opin. Electrochem. 2021. Vol. 26. P. 100659.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, РНФ, проект № 22 79-10177.

**КОНТРОЛЬ СЛОЯ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА НА
ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МАГНЕТИТА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ
ИММОБИЛИЗАЦИИ ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ**

**Матвеева В.Г., Сульман А.М., Тихонов Б.Б., Долуда В.Ю.,
Молчанов В.П., Косивцов Ю.Ю.**

*Тверской государственной технической университет, Тверь, Россия,
matveeva@science.tver.ru*

Биокатализаторам, полученным путем иммобилизации ферментов, уделяется значительное внимание благодаря сочетанию преимуществ нативных ферментов (высокая селективность, мягкие условия реакции и низкое энергопотребление) [1] с преимуществами, получаемыми в результате иммобилизации на поверхность (повышенная стабильность катализатора в широком диапазоне рН и температур, более легкое отделение катализатора от продуктов реакции, контроль каталитических свойств и т.д.). Иммобилизация ферментов позволяет снизить стоимость процесса и улучшить качество целевых продуктов. Ферменты могут быть иммобилизованы на твердых носителях с использованием различных методов, наиболее популярными из которых являются адсорбция ферментов и ковалентное связывание через функциональные группы [2]. Среди многочисленных материалов, используемых для иммобилизации ферментов, пористые носители (оксиды металлов или полимеры) и особенно с иерархическими порами стали центром разработки биокатализаторов [1].

Ферментативные катализаторы на основе глюкозооксидазы (GOX) используются при окислении D-глюкозы до D-глюконовой кислоты и ее солей (глюконатов), которые применяются в чистящих средствах, пищевых добавках, лекарствах и т.д. Иммобилизованные ферменты, включая GOX, легче отделяются от реакционного раствора с помощью фильтрации или осаждения, однако эти процессы энергетически неблагоприятны, поскольку они требуют много времени и энергии. В этом отношении биокатализаторы с магнитным извлечением с иммобилизованным GOX обладают значительными преимуществами благодаря легкому магнитному отделению от реакционных растворов, экономии времени и энергии и получению более качественных целевых соединений [2]. Эти биокатализаторы могут быть сформированы различными методами, такими как функционализация магнитных наночастиц

СДФ-14

или магнитных кластеров NP (NPC) с помощью покрытия кремнеземом, полимером или образование наночастиц (NPS) оксида железа в порах мезопористых оксидов, и многие другие.

Ранее были разработаны биокатализаторы с магнитным извлечением, состоящие из NPC оксида железа, покрытых функционализированным NH_2 твердым кремнеземом, что позволяет ковалентно присоединять GOX [3]. Биокатализаторы показали высокую восстанавливаемость, хорошие каталитические характеристики и стабильность при различных температурах и pH, однако загрузка GOX была низкой из-за малой площади поверхности. Это побудило предложить увеличение площадь поверхности для крепления GOX путем создания слоя мезопористого кремнезема на внешней поверхности NPC, а также контролировать распределение пор по размерам, чтобы изменить поведение GOX. По сравнению с NPC с твердыми кремнеземными оболочками, мезопористый кремнезем с переменными размерами пор должен обеспечивать гораздо более высокую ферментативную нагрузку, тем самым повышая эффективность биокатализатора. В данной работе для контроля пористости слоя кремнезема использовались амфифильные ди- и триблочные сополимеры с различной длиной гидрофобных блоков, чтобы варьировать размер пор относительно гидродинамического диаметра GOX (~8 нм). Также исследовались модификаторы пор и смеси блок-сополимеров для достижения изменения пористости и влияния на свойства биокатализатора.

Список литературы

- [1] Sulman E.M., Matveeva V.G., Bronstein L.M. Current Opinion in Chemical Engineering. 2019. Vol. 26. P. 1–8.
- [2] Matveeva V.G., Bronstein L.M. Nanomaterials. 2021. Vol. 11. P. 2257.
- [3] Lawson B. P., Golikova E., Sulman A. M., Stein B.D., Morgan D.G., Lakina N.V., Karpenkov A.Y., Sulman E.M., Matveeva V.G., Bronstein L.M. ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. Vol. 6. P. 9845-9853.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (21-19-00192).

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С
ЦЕОЛИТ-СОДЕРЖАЩИМ ВТОРИЧНЫМ НОСИТЕЛЕМ**

**Михайлов Я.А.¹, Сибба Мохамд¹, Елышев А.В.¹,
Лопатин С.А.², Загоруйко А.Н.²**

¹*Лаборатория теории и оптимизации химических и технологических процессов, Тюменский Государственный Университет, ул. Володарского 6, 625003, Тюмень, Россия, y.a.mikhajlov@utmn.ru*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Академика Лаврентьева 5, 630090, Новосибирск, Россия*

Материалы из стекловолокна уже давно производятся в промышленности и широко используются в качестве тепло- и электроизоляторов. В то же время, до определенного момента, эти материалы были гораздо менее известны как носители катализаторов, несмотря на их очевидные преимущества, такие как высокая термическая стабильность (до 1200 °С), высокая механическая прочность, улучшенные гидродинамические свойства, а также возможность создания новых типов структурированных каталитических слоев и каталитических реакторов с новыми гибкими конструкциями [1-5].

Однако, одним из недостатков такого типа носителей является их небольшая площадь поверхности. Она может быть увеличена за счет нанесения на поверхность стеклянных микроволокон слоя вторичного пористого носителя [5-7]. Цель настоящего исследования заключается в разработке простой и эффективной методики приготовления композитов цеолит/стекловолокно, где цеолит играет роль вторичного носителя с большей площадью поверхности.

Для приготовления таких композитов был использован традиционный метод производства бумаги, применяемый для изготовления стабильных слоев микронных (металлических, керамических, углеродных) волокон с захваченными частицами [8,9]. Образец стеклоткани площадью 1 см² помещается в гель, содержащий частицы сахарозы и цеолита. Гель предварительно выдерживали на ультразвуковой ванне в течение 30 минут чтобы разбить возможные агломераты частиц на более мелкие по размеру. Затем образец стеклоткани сушат на воздухе в течение ночи для получения «композитного материала», после чего образец прокаливается на воздухе для удаления частиц сахарозы. Благодаря простоте изготовления и обработки, полученные материалы относительно недороги и могут быть изготовлены в

СДФ-15

широкий спектр трехмерных конструкций. Разработанная методика позволит развивать удельную поверхность стеклотканного носителя с 1-3 до 90 м²/г (табл. 1), что обеспечивает возможность нанесения активных компонентов в значительных количествах (до 10 % вес. и более).

Площадь поверхности по БЭТ и объем пор определяли методом изотермической (-196 °С) адсорбции-десорбции N₂ с использованием анализатора площади поверхности и пористости Micromeritics ASAP 2020+.

Таблица 1. Физико-химические свойства стеклоткани, HMOR и композита HMOR/GF

	S _{БЭТ} (м ² /г)	S _{micro} (м ² /г)	V _{micro} (см ³ /г)	V _{meso} (см ³ /г)	V _{total} (см ³ /г)
HMOR	679,80	634,1940	0,3077	0.8136	1.1213
Стеклоткань	0.4216	0.4113	0.000186	–	–
HMOR/Стеклоткань	93.10	79.51	0.003688	0.0372	0.040849

Как видно из данных таблицы 1, площадь БЭТ стеклоткани с вторичным носителем увеличилась более чем в 200 раз, однако есть некоторые недостатки такого способа нанесения. Один из них – это высокая осыпаемость частиц цеолита, эту проблему можно решить дополнительной модификацией поверхности стеклоткани кислотной или щелочной обработкой.

Список литературы

- [1] Патент 364342 Великобритания. An improved catalytic unit for heating / F. Diemel. – Заявл. 09.01.1930; опублик. 07.01.1932.
- [2] Патент 3804647 США. Porous glass supports for automotive emissions control catalysts / T.H. Elmer, R.E. Tischer. - Заявл. 15.12.1971; опублик.16.04.1974.
- [3] Glass-fiber catalysts: Novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection / B.S.Balzhinimaev, E.A. Paukshtis, S.V. Vanag, A.P. Suknev, A.N. Zagoruiko // Catalysis Today, 2010, v.151, pp.195-199.
- [4] Novel structured catalytic systems - cartridges on the base of fibrous catalysts / A.N.Zagoruiko, S.A. Lopatin, P.E. Mikenin, D.A. Pisarev, S.V. Zazhigalov, D.V. Baranov // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2017, v.122, pp.460-472.
- [5] А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.
- [6] P. Mikenin, S. Zazhigalov, A. Elyshev, S. Lopatin, T. Larina, S. Cherepanova, D. Pisarev, D. Baranov, A. Zagoruiko. Iron oxide catalyst at the modified glass fiber support for selective oxidation of H₂S. Catalysis Communications, 2016, v.87, pp.36–40.
- [7] S. Zazhigalov, A. Elyshev, S. Lopatin, T. Larina, S. Cherepanova, P. Mikenin, D. Pisarev, D. Baranov, A. Zagoruiko. Copper-chromite glass fiber catalyst and its performance in the test reaction of deep oxidation of toluene in air. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2017, 120(1), pp.247-260.
- [8] B.J. Tatarchuk, M.R. Rose, A. Krishnagopalan, J.N. Zabasajja, D. Kohler, US Patent 5 080 963.
- [9] B.J. Tatarchuk, US Patent 5 096 663.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

ЖИДКОФАЗНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА

Пай З.П., Бердникова П.В., Чесалов Ю.А., Балтахинов В.П., Хлебникова Т.Б.

ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»,
Новосибирск, Россия, zpai@catalysis.ru

Использование каталитических свойств металлокомплексных соединений имеет особое значение в гомогенном катализе при проведении жидкофазных процессов и, в частности, в двухфазных жидких системах. Одним из направлений создания металлокомплексных катализаторов для осуществления реакций окисления органических соединений является разработка каталитических систем, не содержащих благородных металлов. В данной работе рассмотрены каталитические системы на основе комплексов вольфрама, стабилизированных фосфором, в сочетании с катализаторами межфазного переноса – четвертичными аммониевыми катионами (Q^+).

Известно [1], что при осуществлении синтеза катализатора *in situ* с использованием в качестве предшественников $H_2O_2-H_3PO_4-Na_2WO_4$, $H_3PW_{12}O_{40}-H_2O_2$ происходит образование смеси пероксокомплексов, различающихся по своей структуре, например, $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$, $[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$. Наибольшую каталитическую активность в реакциях окисления органических субстратах 10-35 % водными растворами H_2O_2 проявляют комплексы, содержащие тетраядерный анион состава $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ [2]. При изучении условий синтеза $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ и их структурных характеристик с привлечением методов EXAFS, ИК-, КР- и ^{31}P ЯМР-спектроскопии установлено, что природа катиона влияет на прочность связей атомов вольфрама с катионом.

Для уточнения характера взаимодействия катиона с анионом были проведены исследования [2, 3] методом DFT (*Density Functional Theory*) соединений $[(Bu^R)_4N]Cl$ и $[CeTpy]Cl$. Неэмперический квантово-химический расчет геометрии и колебательных спектров был выполнен с помощью Gaussian-98 в приближении теории функционала плотности (DF) B3LYP. Применяли стандартный набор базисных функций 6-31(d,p). Для присвоения частот использовали оригинальную программу, разработанную в лаборатории

СДФ-16

квантовой химии ИК СО РАН [4]. Исследования показали, что оба катиона представляют собой слабые СН-кислоты и способны образовывать водородные связи с основаниями, которыми могут выступать как анионы Cl^- в хлоридах (связи $\text{CH}\dots\text{Cl}$), так и пероксокомплексы вольфрама (связи $\text{CH}\dots\text{O}=\text{W}$) (рис. 1). Сдвиг частоты валентного $\nu(\text{CH})$ -колебания пиридинового кольца катиона $[\text{CetPy}]^+$ в колебательных спектрах при изменении природы аниона с Cl^- на $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$, а, следовательно, и его основности, можно объяснить образованием водородной связи, характер которой предсказывают DFT-расчеты.

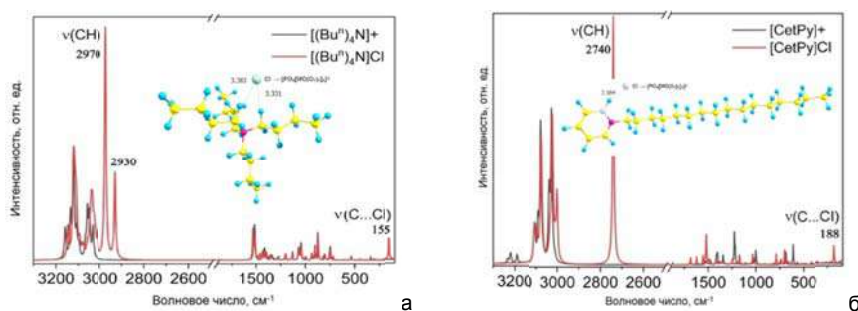


Рис. 1. Оптимизированная методом DFT геометрия структуры соединений $[(\text{Bu}^{\text{O}})_4\text{N}]\text{Cl}$ (а) и $[\text{CetPy}]\text{Cl}$ (б); Рассчитанные по методу DFT колебательные спектры соединений:
а) $[(\text{Bu}^{\text{O}})_4\text{N}]\text{Cl}$ и $[(\text{Bu}^{\text{O}})_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$
б) $[\text{CetPy}]\text{Cl}$ и $[\text{CetPy}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$.

В присутствии указанных катализаторов $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ реакции окисления пероксидом водорода органических субстратов: циклоалкенов, α -алкенов, спиртов, бициклических кетонов, третичных аминов, ненасыщенных жирных кислот, терпенов, кумаринов, протекают в мягких условиях при температурах не превышающих $100\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении.

В целом полученные результаты указывают на возможность создания новых технологий для производства малотоннажных продуктов с хорошими экономическими показателями и соответствующими современными экологическими требованиями с низким Е-фактором (кг отходов / кг продукта).

Список литературы

- [1] Ishii Y. et al. // *J. Org. Chem.*, 1988, V. 53, No 5, 3587; Venturelo C. et al. // *J. Mol. Catal. A Chem.*, 1985, p. 107; Noyori R, Aoki V. and Sato K. // *Chem. Commun.* 2003, No 16, P. 1977.
- [2] [Pai Z.P.](#), [Chesalov Yu.A.](#), [Berdnikova P.V.](#), [Uslamin E.A.](#), [Yushchenko D.Yu.](#), [Uchenova Yu.V.](#), [Khlebnikova T.B.](#), [Baltakhinov V.P.](#), [Kochubey D.I.](#) and [Bukhtiyarov V.I.](#) // *Appl. Catal. A: Gen.*, 2020, V. 604, P. 117786
- [3] [Pai Z.P.](#), [Parmon V.N.](#) and [Bukhtiyarov V.I.](#) // *Kinet. Catal.*, 2023, V. 64, No 4, P. 329.
- [4] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A. Jr., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., et al. *Gaussian 98 (Revision A.1x)*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2001.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦ ИК СО РАН, проект АААА-А21-12101011390007-7.

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ
ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА СО
СТАЦИОНАРНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА**

Пчелинцева И.В.¹, Ивашкина Е.Н.², Чернякова Е.С.², Тажмуликов Д.Б.²

¹ООО «Исследовательский центр ГазИнформПласт», Томск, Россия,
PchelincevaIV@tomsk.oilteam.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия

Одним из приоритетных направлений развития нефтеперерабатывающей промышленности России является углубленная переработка нефти. Вводятся в эксплуатацию новые установки таких процессов, как каталитический крекинг, гидрокрекинг, коксование и др., в ходе которых получают низкооктановые компоненты, являющиеся потенциальным сырьем каталитического риформинга бензинов. Процесс риформинга определяет качество получаемых бензинов в части содержания ароматических углеводородов и, соответственно, их октановых характеристик. Усложнение состава сырья каталитического риформинга при вовлечении таких потоков, как нефтяной гидрокрекинга, потребовало совершенствование существующей модели, разработанной в Томском политехническом университете в рамках научной школы профессоров А.В. Кравцова и Э.Д. Иванчиной. Данная модель зарекомендовала себя и успешно применяется для численных исследований и прогнозирования работы промышленных установок более 20 лет [1].

Цель данной работы заключается в совершенствовании математической модели каталитического риформинга бензинов с учетом утяжеления сырья. Первым этапом является разработка формализованной схемы превращений углеводородов в процессе риформинга с участием новых компонентов. Для этого были проанализированы различные типы сырья (Таблица 1). Из Таблицы видно, что образцы нефти 1-4 близки между собой по составу. Образец №5 заметно выделяется повышенным содержанием олефинов и пониженным содержанием алканов по сравнению с остальными. Образец 6 отличается повышенным содержанием алканов нормального и изостроения до C₈. Главную ценность в сырье риформинга представляет группа циклоалканов, и, как видно из Таблицы 1, в образце №5 по сравнению с остальными их содержится больше всего. На следующем этапе на основании имеющихся компонентов был

СДФ-17

составлен список из более, чем 200 химических реакций с участием компонентов C₁-C₁₂.

Таблица 1. Распределение углеводородов по группам в образцах нефти

Образец сырья	Группа углеводородов, % масс.				
	Алканы	Изоалканы	Циклоалканы	Арены	Олефины
	Нафта риформинга				
Сырьё 1	23,75	28,68	35,70	11,33	0,11
Сырьё 2	25,05	32,63	30,38	11,72	0,10
Сырьё 3	22,55	27,28	41,33	8,66	–
Сырьё 4	19,95	28,85	35,77	14,95	0,49
	Нафта гидрокрекинга				
Сырьё 5	14,66	32,29	45,72	5,59	1,74
	Нафта газоконденсатных месторождений				
Сырьё 6	30,59	30,85	30,27	7,06	0,81

Далее предложена усовершенствованная формализованная схема, которая включает в себя реакции с участием олефиновых, нафтеновых, парафиновых, изопарафиновых и ареновых углеводородов (Рисунок 1).

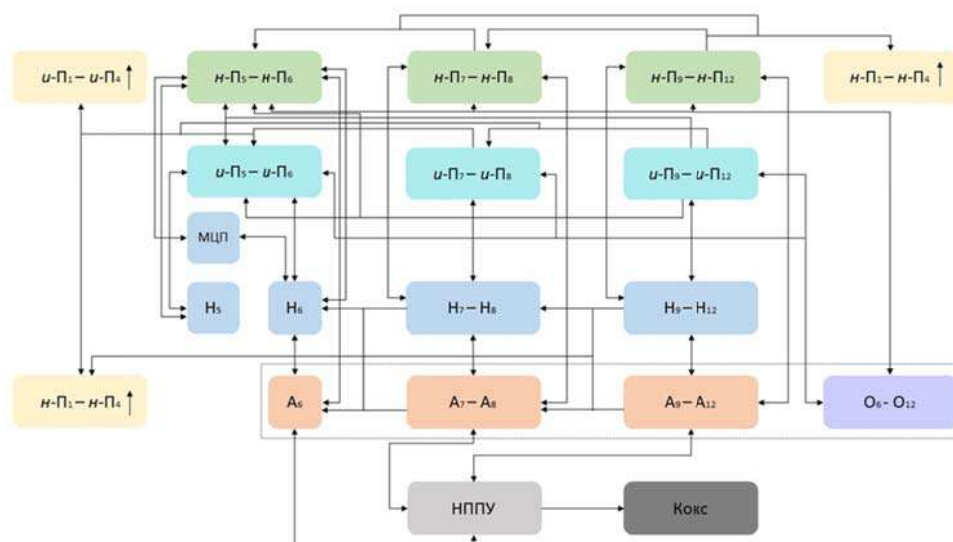


Рисунок 1. Формализованная схема превращений углеводородов в каталитическом риформинге

Затем были рассчитаны термодинамические характеристики компонентов, включая олефины и кокс и реакций с их участием. Разработана кинетическая модель и уравнения модели реактора риформинга.

Список литературы

- [1] Modeling and simulation of moving-bed catalytic reforming process [Text] / M.S. Gyngazova, A.V. Kravtsov, E.D. Ivanchina, M.V. Korolenko, N.V. Chekantsev // Chemical Engineering Journal. – 2011. – P.134-143. DOI: 10.1016/j.cej.2011.09.128.

Благодарность

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-71-10015-п.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОТОЧНОГО РЕАКТОРА С ЭКСИЛАМПАМИ ДЛЯ ФОТОРАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛЛЮТАНТОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Соколова И.В., Федорова А.А.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия, sokolova@phys.tsu.ru*

Современная фотохимия представляет собой быстро развивающуюся область физической химии. Важным является то, что в систему вводится энергия, превышающая тепловую. В результате появляются термодинамически неравновесные концентрации высокоактивных интермедиатов - электронов, радикалов, ионов и возбужденных молекул. При фотовозбуждении молекула получает на порядок больше энергии, чем при термической активации. При подборе подходящего источника оптического излучения для фотохимических исследований необходимо учитывать спектральные характеристики исследуемого объекта (спектр поглощения) и спектральные характеристики источника света: в области поглощения изучаемого объекта источник должен иметь достаточную излучательную мощность. Эксилампы, как источники спонтанного излучения, являются сравнительно молодым семейством источников света. Они оказались достаточно недорогими источниками излучения (цена эксилампы, по крайней мере, на порядок меньше цены УФ- или ВУФ-лазера). Для эксиламп с рабочими средами на основе смесей инертных газов с галогенами наибольшие ресурсы достигнуты в случае безэлектродных типов разряда - емкостного и барьерного [1]. Возбуждение электрическим полем выгодно отличается относительной простотой, технологичностью и широкой временной модуляцией импульсов. Большинство других способов возбуждения эксиламп не позволяет обеспечить импульсно-периодический режим работы с высокой частотой повторения импульсов излучения. Поэтому сегодня на практике наиболее часто применяется электроразрядное возбуждение. Предпосылками для фотохимических применений являются следующие свойства эксиламп: узкополосный спектр излучения; высокая энергетическая светимость в областях длин волн, где отсутствуют эффективные источники излучения других типов; отсутствие ртути в составе газовой смеси; широкие возможности в конструктивном исполнении; энергии фотонов от 3 до 10.5 эВ, достаточные для применения в фотопроцессах, в

СДФ-18

которых необходимо УФ- или ВУФ-излучение. К фотохимическим реакторам предъявляются следующие требования [2]: эффективному облучению в них должны подвергаться большие объемы реагентов; расположение источника излучения по отношению к реагентам должно обеспечивать максимальную вероятность поглощения ими света; конструкционные материалы должны пропускать свет требуемого диапазона; избыточное тепло должно отводиться; перемешивание смеси должно быть достаточно интенсивным. В использованном авторами фотореакторе применялись: 1) эксиплексные лампы на рабочих молекулах KгCl ($\lambda_{\text{изл}} \sim 222$ нм), ХеBr ($\lambda_{\text{изл}} \sim 283$ нм) и ХеCl ($\lambda_{\text{изл}} \sim 308$ нм) с параметрами $\Delta\lambda = 5-10$ нм, $W_{\text{пик}} = 18$ мВт/см², $f = 200$ кГц, длительность импульса 1 мкс; 2) эксимерная лампа на рабочих молекулах Хе₂ ($\lambda_{\text{изл}} \sim 172$ нм), $\Delta\lambda = 15-17$ нм, $W_{\text{пик}} = 17$ мВт/см², $f = 40-80$ кГц, длительность импульса 250-300 мкс. Изучены хлорзамещенные феноксиуксусные и феноксипропионовые кислоты, а также замещенные фенолы: 2,6-ди(гидроксиметил)-4-метилфенол и 4-цианофенол. Степень фотодеградации зависит от времени облучения, концентрации исследуемого соединения и характеристик использованной для облучения эксилампы. Использование проточного фотореактора для деградации органических соединений имеет ряд особенностей, среди которых значительно большая площадь поверхности возбуждения (188,2 см²) по сравнению со стационарным фотолизом (25,6 см²), что позволяет, используя те же экспериментальные условия (объем раствора, длина волны излучения) добиться увеличения степени деградации исходного соединения. Показаны разные механизмы фотодеградации при использовании излучения эксиламп KгCl ($\lambda_{\text{изл}} \sim 222$ нм), ХеBr ($\lambda_{\text{изл}} \sim 283$ нм) и ХеCl ($\lambda_{\text{изл}} \sim 308$ нм) (прямой фотолиз) и лампы Хе₂ (172 нм), который сопровождается гомолизом воды. Добавление перекиси водорода увеличивает скорость фотодеградации, время жизни исследованных поллютантов уменьшается.

Список литературы

- [1] Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения / А.М. Бойченко, М.И. Ломаев, А.Н. Панченко, Э.А. Соснин, В.Ф. Тарасенко. Томск: STT, 2011. 512 с.
- [2] Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. Т.2. М.: Мир, 1985. 544 с.

Благодарность

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0033.

БЛОЧНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ Ce И Mn И КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА

Черных М.В., Мамонтов Г.В.

Томский государственный университет, Томск, Россия

msadlivskaya@mail.ru

Загрязнение воздуха озоном в последние годы во всем мире становится все более серьезной экологической проблемой. Озон образуется в результате фотохимических реакций между оксидами азота (NO_x) и летучими органическими соединениями (ЛОС), а также во время работы бытовых приборов, например, копировальных устройств. Длительное воздействие озона даже при низких концентрациях (<100 ppb) наносит вред как окружающей среде, так и здоровью человека. Среди существующих методов разложения озона наиболее перспективным является каталитический. Для многих применений, в том числе для очистки воздуха в помещениях, поездах или самолётах катализаторы в виде блоков представляются более удобными в эксплуатации. В частности, в отличие от гранулированных катализаторов, блочные катализаторы имеют высокую пропускную способность и прочность к вибрации, которая характерна для транспорта. Целью настоящей работы было исследовать влияние соотношения компонентов в оксидных Ce-Mn катализаторах, нанесённых на кордиеритовую керамику (Cor), на эффективность каталитического разложения озона.

Серия Ce-Mn/Cor катализаторов синтезирована при комбинировании метода пропитки и цитратного метода при варьировании массовых соотношений $\text{CeO}_2:\text{MnO}_2$ (0:10; 2:8; 5:5; 8:2; 10:0). В качестве носителя использовали кордиеритовые блоки (400 ячеек/дюйм², Jiangsu Yixing Nonmetallic Chemical Machinery Factory Co., Ltd., Китай), активированные щавелевой кислотой (образец Cor). Блоки пропитывали водным раствором $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ с добавкой лимонной кислоты, затем сушили при 120 °С и прокаливали при 500 °С. Образцы были исследованы комплексом физико-химических методов: низкотемпературная сорбция N_2 , РФА, сканирующая электронная микроскопия, температурно-программируемое восстановление H_2 и др. Каталитические характеристики исследовали в реакции разложения озона на проточной

каталитической установке при 25 °С, скорости потока воздуха 50 л/мин и концентрации озона 1-2 ppm.

Активированный кордиеритовый носитель характеризуется удельной поверхностью 102 м²/г и объемом пор 0,048 см³/г и характеризуется наличием как микро-, так и мелких мезо-пор, сформированных при кислотном травлении керамики (исходный блок имеет удельную поверхность менее 1 м²/г). После нанесения активных компонентов происходит снижение удельной поверхности до 85-61 м²/г. Методом рентгенофазового анализа показано, что для образца 10MnO₂/Cor наблюдаются рефлексы кубического Mn₂O₃ (ОКР=25 нм), а для образца 10CeO₂/Cor – кубического CeO₂. Отсутствие рефлексов оксидов Mn и Ce для образцов CeO₂-MnO₂/Cor свидетельствуют об их стабилизации в высокодисперсном слабо окристаллизованном состоянии.

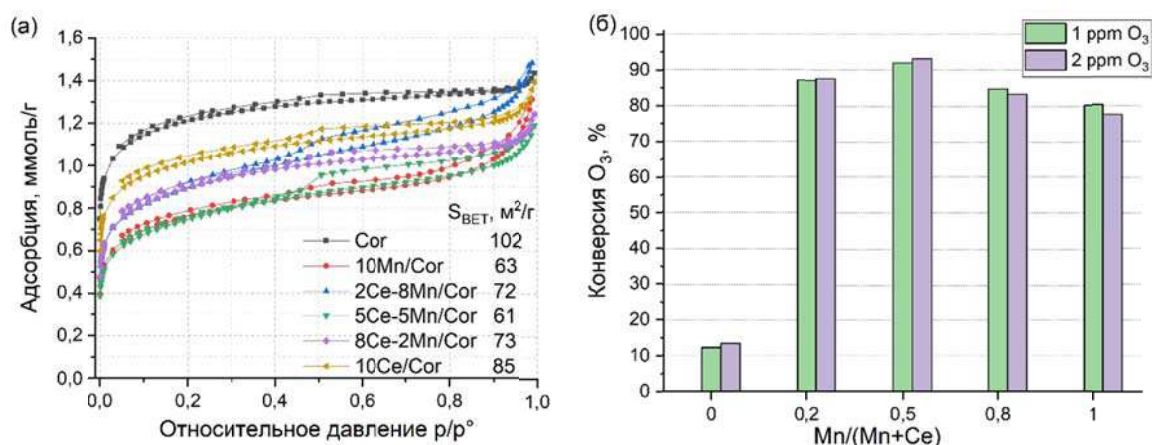


Рисунок 1. Изотермы адсорбции-десорбции N₂ (а) и конверсия O₃ для полученных образцов (б)

Конверсия озона на катализаторе 10CeO₂/Cor составила около 13 %, однако даже небольшое введение Mn приводит к значительному росту активности. Наибольшей конверсией озона (91-94 %) наблюдалась для образца 5CeO₂-5MnO₂/Cor. Таким образом, было показано, что полученные катализаторы эффективны в процессе разложения озона даже при комнатной температуре. Дальнейшая оптимизация геометрии катализатора и условий разложения озона необходима для решения конкретной задачи по очистке воздуха.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

ПУБЛИКАЦИЯ В ЭЛЕКТРОННОМ СБОРНИКЕ ТЕЗИСОВ
Онлайн флэш-презентации публикационных докладов

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА ИЗ ЭТАНОЛА

Дубровский В.С., Козловский И.А., Головки Д.С.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9, dubrovskiy456@mail.ru

Многотоннажность производства биоэтанола из растительного сырья позволяет рассматривать это соединение в качестве исходного для производства ряда продуктов органического синтеза. Одним из таких процессов является одностадийное получение этилацетата. Его проводят в газовой фазе в присутствии гетерогенного катализатора, как правило, содержащего медь или оксид меди [1]. В данной работе проводилось исследование влияния давления проведения процесса на его основные показатели.

Исследования проводили в вертикальном трубчатом реакторе со стационарным слоем промышленного катализатора НТК-4. Загрузка катализатора составляла 5 г, температура – 270 °С, подача этанола – 0,21 мл/мин, подача газа-носителя – 20 нмл/мин, давление – в диапазоне 2÷30 бар. Предварительно через катализатор пропускали смесь водорода и азота с концентрацией водорода 10% об. с расходом 5 л/ч в течение 2 часов с целью перевода оксида меди, находящегося в составе катализатора, в активную металлическую форму. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты экспериментов при различном давлении

Давление, бар	Конверсия этанола	Селективность образования продуктов			
		Ацетальдегид	Уксусная кислота	Этилацетат	Бутанол
2	26,3%	55,2%	10,0%	25,4%	4,5%
4	38,4%	34,7%	13,5%	34,4%	7,4%
7	36,9%	29,4%	10,8%	35,8%	8,2%
10	31,9%	29,5%	9,4%	44,0%	4,6%
12	19,6%	25,9%	10,9%	47,7%	6,8%
20	16,2%	28,3%	12,1%	52,7%	3,6%
30	20,9%	15,3%	9,3%	55,9%	3,3%

Список литературы

- [1] Freitas I.C., Domyanova S., Oliveira D.C., Marques C.M.P., Bueno J.M.C. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2014. 381. 26-37.

Благодарность

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет-2030».

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИМЕРНО-БИТУМ ВЯЖУЩИХ

Зарубин П.И., Сапунов В.Н., Луганский А.И.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, acetoxime@gmail.com*

В настоящее время получение полимерно-битум вяжущих (ПБВ) материалов является перспективным способом увеличения срока службы асфальтодорожного покрытия. Кроме того, применение вторичных материалов позволяет сделать этот процесс относительно недорогим и дает возможность использовать продукты производства биодизеля, тем самым обеспечивая полный цикл безотходного производства [1,2].

Получение ПБВ включает в себя стадию эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), полученных путем переэтерификации растительных масел и добавление их в битумную композицию наряду с битумом марки БНД 60/90 и СБС-сополимером линейного строения. Процесс проводят при температуре 180 °С в течение 3 ч до полного растворения полимера в битуме и образования однородной массы. [3,4]

Целью данной работы является исследование влияния добавки эпексидированных кубовых остатков метиловых эфиров жирных кислот на физико-механические свойства ПБВ. Данная добавка может служить в качестве пластификатора, заменяя более дорогие индустриальные масла.

Составы образцов содержанием добавки 7,5 % масс. и содержанием SBS-сополимера в диапазоне 0-3,2 % масс. представлены в таблице 1.

Показатели пенетрации, растяжимости, температуры размягчения и эластичности для смеси следующего состава: 7,5 % добавки на основе МЭЖК, 3,2 % SBS и 89,3 % БНД 60/90 (рис. 1) полностью отвечают нормативным требованиям [5].

Таблица 1. Характеристики образцов ПБВ с содержанием добавки 7,5%.

Состав ПБВ, % масс.				
БНД 60/90	92,5	90	89,7	89,3
SBS	0	2,5	2,8	3,2
Добавка на основе МЭЖК	7,5			
Характеристики ПБВ				
Пенетрация 25°С, 0,1 мм	112	79	65	61
Температура размягчения, °С	43	52	59	63
Растяжимость 25°С, мм	1500	945	828	842
Эластичность 25°С, %	—	91	93	94

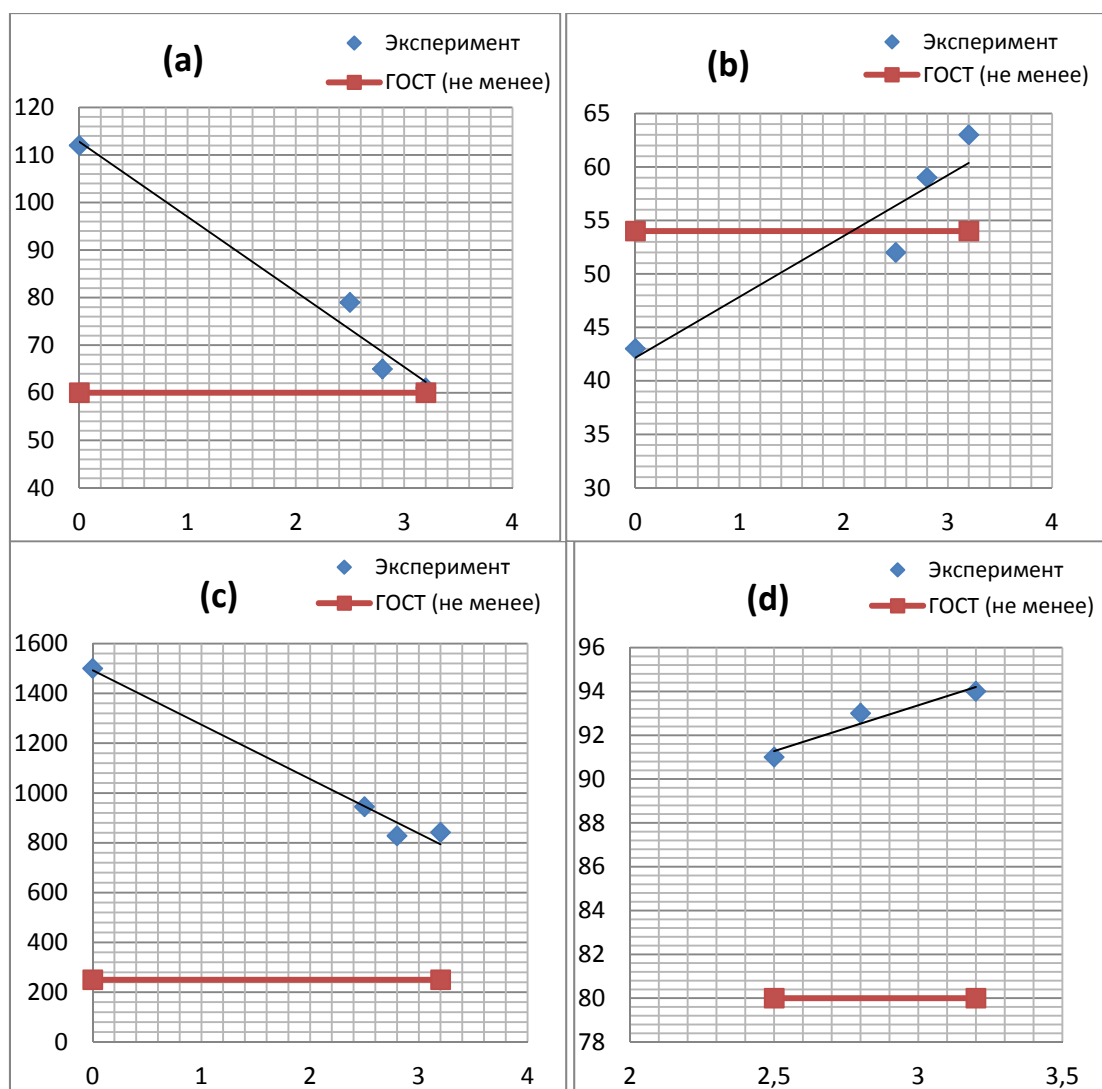


Рисунок 1. (а) Зависимость пенетрации при 25°С от содержания SBS (масс. %),
 (б) зависимость температуры размягчения от содержания SBS (масс. %),
 (с) зависимость растяжимости при 25°С от содержания SBS (масс. %),
 (д) зависимость эластичности при 25°С от содержания SBS (масс. %)

Список литературы

- [1] Liliana Costa, Sara Fernandes, Hugo Silva, Joel Oliveira. Study of the interaction between asphalt and recycled plastics in new polymer modified binders (PMB), *Ciencia e Tecnologia dos Materiais*, 29 (2017), pp. 192-197. doi: [10.1016/j.cis.2008.08.011](https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011).
- [2] Belyaev, P. S. The solution of the problem of recycling polymer waste by using them in the process of modifying the road binder / P. S. Belyaev et al. // *Builds. materials*. – 2013. – № 10. – pp. 38 – 41.
- [3] Goud V. V., Dinda S., Patwardhan A. V., Pradhan N. C. Epoxidation of Jatropha (*Jatropha curcas*) Oil by Peroxyacids. // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. – 2010. – Vol. 5. – pp. 346–354. doi: [10.1590/0104-6632.20190362s20180326](https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190362s20180326).
- [4] Lehnen D. R., Guzatto R., Defferrari D. et al. Solvent-free Biodiesel Epoxidation. // *Environmental Chemistry Letters*. – 2014. – Vol. 12. – № 2. – pp. 335–340. doi: [10.1016/j.crci.2014.01.023](https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.01.023).
- [5] ГОСТ Р 52056-2003. Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блоксополимеров типа стирол-бутадиен-стирол.

СИСТЕМА РЕАКТОРОВ ДЛЯ СВЧ-АКТИВИРОВАННОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Капустин Р.В.¹, Агрба А.И.¹, Гринвальд И.И.¹, Воротынцев А.В.²,
Петухов А.Н.², Шаблыкин Д.Н.²

¹*Нижегородский государственный технический университет, Нижний
Новгород, Россия*

²*Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия*
grinwald@mts-nn.ru

Для конверсии природного газа, основой которого является метан, в реакторах различных типов всё чаще используется энергия поля электромагнитных СВЧ-колебаний. К достоинствам такого метода активации относятся высокий коэффициент преобразования электроэнергии во внутреннюю энергию реагентов (более 50 %), объёмность энергопередачи, отсутствие ограничения на теплопроводность стенок реактора при подводе энергии к реагентам, высокая плотность мощности энергопередачи без теплового и механического контакта со внешними элементами установки, возможность селективной энергопередачи (когда СВЧ-энергию поглощает только один компонент химической смеси), экологическая «чистота» процесса по сравнению нефтехимическими и каталитическими процессами.

В настоящей работе предложен метод получения базовых продуктов органического синтеза при конверсии метана в установке, разработанной авторами проекта, на основе бытовой микроволновой печи с СВЧ - источником, генерирующем на частоте 2,45 ГГц и мощностью 1,5 кВт, с использованием системы реакторов, позволяющий получать ацетилен, бензол, ацетальдегид, хлорвинил, хлоропрен.

Блок схема установки представлена на рис. 1. Метан через систему напуска (3), которая позволяет регулировать скорость подачи и давление газа, из баллона (2) подается в СВЧ-реактор (1), расположенный внутри микроволновой печи («горячий» реактор). «Холодный» реактор (4) расположенный непосредственно за «горячим» используется для нанесения углеродного нанослоя при конверсии метана. Стенки «горячего» реактора обдуваются воздухом с регулируемой температурой, который подается через блок (5). Вакуумирование системы и поддержание необходимого давления в системе обеспечивает откачной вакуумный пост (7). Низкотемпературный реактор сепарации газовых компонентов (6) позволяет разделять продукты конверсии и использовать не конвертированный метан в последующих циклах риформинга.

ПФ-3

Контроль за превращением в реакционной смеси осуществляется с использованием ИК-Фурье спектрометра (6).



Рисунок 1. СВЧ-плазменная установка



Рисунок 2. Реактор активации слоев

Активация водной системы для синтезов с участием ацетилена, воды и хлористого водорода происходит в тонком слое на поверхности цеолита при продувке метаном реактора, соединённого с плазменной системой, за счет образования флуидо-подобной матрицы (рис. 2).

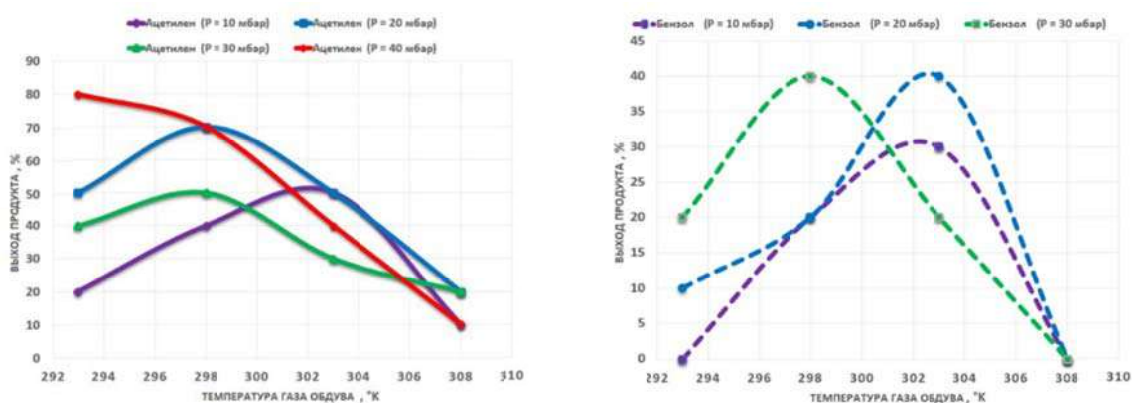


Рисунок 3. Выход ацетилена (слева) и бензола (справа) при конверсии метана

На рисунке 3 представлена зависимость выхода ацетилена и бензола от давления метана (приводится вверху рисунка в скобках) при его конверсии в СВЧ-системе и температуры газа обдува «горячего» реактора.

Выход таких продуктов как ацетальдегид, хлорвинил и хлоропрен достигает 45-50 % в зависимости от условий проведения конверсии. Кроме того, в горячем реакторе образуются полимерные пленки, состав которых также зависит от давления метана в системе и температуры газа обдува стенок «горячего» реактора.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Правительству Нижегородской области за финансовую поддержку работы.

БЕЗВОДОРОДНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА КАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ГЕКСАНОЛ-1

Князев Д.С., Воронов М.С., Широкова Е.Р., Козловский Р.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, dimkknayzev@yandex.ru

Линейные предельные спирты широко используются для производства поверхностно-активных веществ, пластификаторов, пищевых добавок, фармацевтических препаратов, косметики, а также сложных полиэфиров, используемых для текстиля, смазочных материалов и промышленных растворителей [1]. В работе исследован процесс восстановления метилового эфира капроновой до гексанола-1 по реакции с метанолом в присутствии медных катализаторов [2]. Он включает в себя две реакции: расщепления метанола *in situ* на водород и СО и гидрирования этим водородом жирных кислот или их эфиров (Рисунок 1).

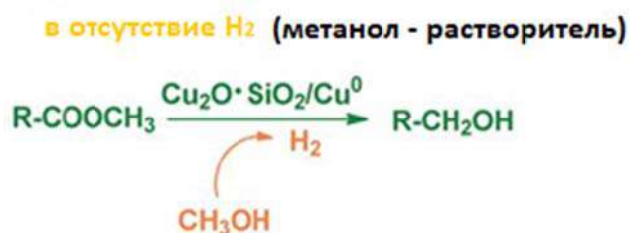


Рисунок 1. Схема реакций превращения метиловых эфиров жирных кислот в спирты в метаноле

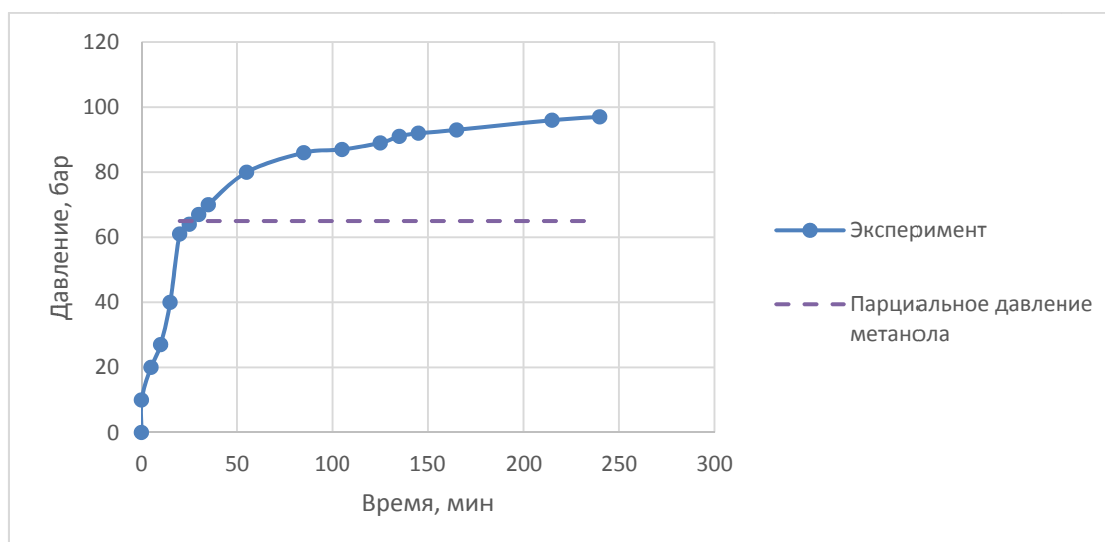


Рисунок 2. График зависимости изменения давления в реакторе от времени

ПФ-4

На рисунке 2 показан график роста давления во время эксперимента за счёт выделения СО и водорода до уровня значительно выше давления насыщенных паров метанола при данной температуре.

Главную роль в процессе играет катализатор. Все образцы катализатора готовили по одной методике меняли только отношение ионов натрия (метасиликат натрия) к азотной кислоте в пересчёте на концентрированную кислоту. Катализатор готовили смешением нитрата меди, метасиликата натрия и азотной кислоты, реакцию проводили в течении 5 часов, затем фильтровали, сушили и прокаливали при 480 градусах. Эксперименты проводили в автоклаве при температуре 230-240 °С и давлении выше 80 атмосфер, как видно на рисунке 2, давление постоянно растёт. Метанол с эфиром загружали 3 к 1 по массе. Катализатор брался 10 % по массе, который предварительно активировали в токе водорода в течении 60 минут.

В ходе исследования было установлено, что с увеличением кислоты количество меди на поверхности уменьшалась, но увеличивалась поверхность. Самый лучший результат показал образец №3, с большей поверхностью. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Номер катализатора/ параметры	1	2	3	4	5
HNO ₃ : Na ⁺	0,27	0,42	0,58	0,75	0,84
Поверхность	177,69	302,78	479,21	420,40	410,6
CuO, %	42,51	40,04	35,19	29,19	21,18
Конверсия, %	1,2	3,1	66,4	21,1	14,3
Селективность, %	20	3,6	24	11,3	8,5

Данный процесс является альтернативой классическому способу получения жирных спиртов гидрированием жирных кислот и их эфиров. Селективность процесса низкая из-за образования гексилгексаноата в ходе реакции исходной кислоты и образовавшегося спирта. Сам по себе гексилгексаноат является либо сопутствующим продуктом, либо его можно провести гидролиз до гексанола-1 и капроновой кислоты.

Список литературы

- [1] A. Corma, S. Iborra and A. Velty, Chem. Rev., **2007**, 107, 2411.
- [2] Liubi Wu, Lulu Li, Bolong Li and Chen Zhao Selective conversion of coconut oil to fatty alcohols in methanol over a hydrothermally prepared Cu/SiO₂ catalyst without extraneous hydrogen / *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 6152.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЕКА

Гаврилюк О.М., Ковалев Р.Ю., Исмагилов З.Р.†

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово, Россия, Kovaleviuhm@yandex.ru*

Аннотация

In this paper, the method of thermal oxidation of the electrode coal tar pitch, a high-temperature coal tar pitch was produced. The pitch output and softening point are determined.

Высокотемпературный пек (ВТП), имеет широкое применение как сырье для получения пекового кокса. Распространенным методом получения ВТП, является метод термоокисления (до 360 °С) среднетемпературного пека [1,2]. В работах [3], показано, что ВТП, полученный методом термоокисления среднетемпературного пека, имеет преимущество по температуре размягчения T_p , выходу пека и по выходу кокса по сравнению с ВТП, полученными термоокислением пековых дистиллятов и пековой смолы. Также ВТП, полученные методом термоокисления среднетемпературных пеков, имеют более высокое содержание мезофазы, при низкотемпературной карбонизации, чем среднетемпературные пеки.

В данной работе для получения ВТП, в качестве сырья использовался электродный пек категории В ($T_p = 91^\circ\text{C}$) (АО «Алтай-Кокс»). Для термоокисления использовали реактор объемом 4 л., в который помещался исследуемый образец пека. Нагрев реактора осуществляли с помощью электронагревательного прибора, затем воздух, подаваемый компрессором, проходил через резиновый шланг в трубку, встроенную в крышку реактора, и попадал к расплавленному пеку. ВТП получали, методом термоокисления (от 260 до 360 °С), в течение 3-х часов. Скорость расхода воздуха 80 л/час. Полученный пек имел $T_p = 148^\circ\text{C}$, что соответствует высокотемпературному пеку, согласно ГОСТ Р 59045-2020. Выход пека составлял величину 77 %.

Отработана методика получения высокотемпературного пека, методом термоокисления пека категории В. Подобраны оптимальные условия

ПФ-5

проведения процесса термоокисления (длительность процесса, скорость расхода воздуха), с целью получения высокотемпературного пека.

Литература

- [1] Петровых А.П., Москалев И.В., Кисельков Д.М. и др. // Кокс и химия. 2015. № 1. С. 26-33.
- [2] Machnikowski J., Kaczmarska H. et all. // Carbon.2002.V.40,I.11.P.1937-1947.
- [3] Fernández J.J., Figueiras A., Granda M. et all. // Carbon. 1995.V. 33, I.3.P. 295-307.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00042, <https://rscf.ru/project/22-13-00042/>

ТРАНСФЕРНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В ПРОТОЧНЫХ FFF РЕАКТОРАХ

Корабельникова В.А., Гордеев Е.Г., Анаников В.П.

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47
korabelnikova@ioc.ac.ru*

Производство различных функциональных изделий с помощью аддитивных технологий сегодня получает всё большее распространение не только в производственной сфере, но и в научно-исследовательской работе. 3D-печать уже эффективно применяется в органическом синтезе, аналитической химии, фармацевтике, биохимии и биотехнологии. Наибольшую востребованность в науке получил метод наплавления термопластичных полимерных материалов (FFF), поскольку данный метод отличается невысокой стоимостью и огромным спектром конструкционных материалов с различными эксплуатационными характеристиками. В частности, в органической химии FFF технология применяется для производства лабораторных химических реакторов различной конструкции в том числе модульных систем проточного типа.

В данной работе была показана высокая эффективность проведения каталитической реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена в проточном режиме. Процесс был реализован с помощью компактного проточного реактора, изготовленного методом FFF. Модульная установка (рис. 1) состояла из системы подачи реакционной смеси (шприцевого насоса), соединительных силиконовых трубок, системы реакторов с тонким U-образным каналом, стеклянных капилляров, которые выполняли роль жестких соединительных элементов, и колбы-приемника. Один из капилляров выполнял роль каталитического картриджа, заполненного каталитической смесью. Нагрев реакционной массы осуществлялся с помощью стандартного нагревательного термоблока, установленного на лабораторную плитку.

В работе была проведена оптимизация условий процесса каталитического гидрирования дифенилацетилена: скорости потока, времени контакта реакционной массы с каталитической смесью, температуры реакции, количества источника водорода – муравьиной кислоты. На каждом этапе была определена конверсия исходного дифенилацетилена с помощью ЯМР ^1H .

ПФ-6

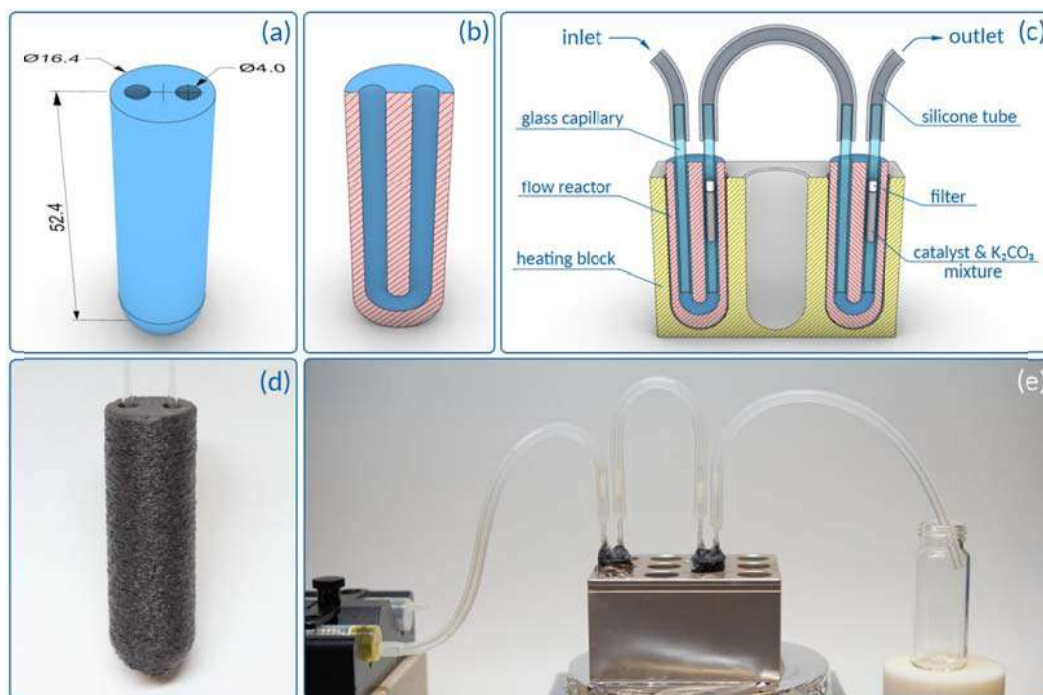


Рис. 1. Проточная система из двух реакторов для процесса гидрирования дифенилацетилена: (а) 3D-модель реактора с основными размерами (мм); (b) разрез реактора; (c) разрез модульной проточной системы в сборе; (d) реактор, изготовленный методом FFF; (e) готовая для работы проточная установка

Таблица 1. Оптимизация параметров процесса каталитического гидрирования дифенилацетилена в проточном режиме с использованием FFF-реакторов

	Материал реактора	Материал капилляра	Время реакции, мин.	T, °C	Скорость потока, мл/ч	Кол-во стадий	Конверсия по NMR 1H, %
1	PP-GF30	стекло	5	90	3	1	38
2	PP-GF30	стекло	3	90	12	1	55
3	PA6-CF	стекло	3	90	12	1	54
4	PA6-CF	стекло	2	90	24	1	64
5	PA6-CF	металл	2	90	24	2	41; 44*
6	PA6-CF	металл	2	90	24	2	47; 52
7	PA6-CF	стекло	3	95	12	2	54; 58
8	PA6-CF	стекло	3	95	12	2	17; 76
9	PA6-CF	стекло	3	95	12	2	31.5; 88

* приведены значения конверсии после первой и второй стадий соответственно

Таким образом, показана высокая эффективность проточного режима проведения трансферного гидрирования алкинов, который может быть легко реализован и масштабирован в лабораторных условиях с помощью 3D-печати.

Список литературы

- [1] V.A. Korabelnikova, E.G. Gordeev, V.P. Ananikov, *React. Chem. Eng.*, **2023**, DOI: 10.1039/d2re00395c.

РАЗРАБОТКА УСТАНОВКИ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Крафт Я.В., Гаврилюк О.М., Цветков В.Э., Исмагилов З.Р.†

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово, Россия, kraft.kem@gmail.com

Исследование термической деструкции углеродсодержащих материалов является важным направлением развития технологий получения функциональных материалов.

Нами была разработана установка пиролитической термической деструкции углеродсодержащих материалов. Функциональная схема установки приведена на рисунке 1.

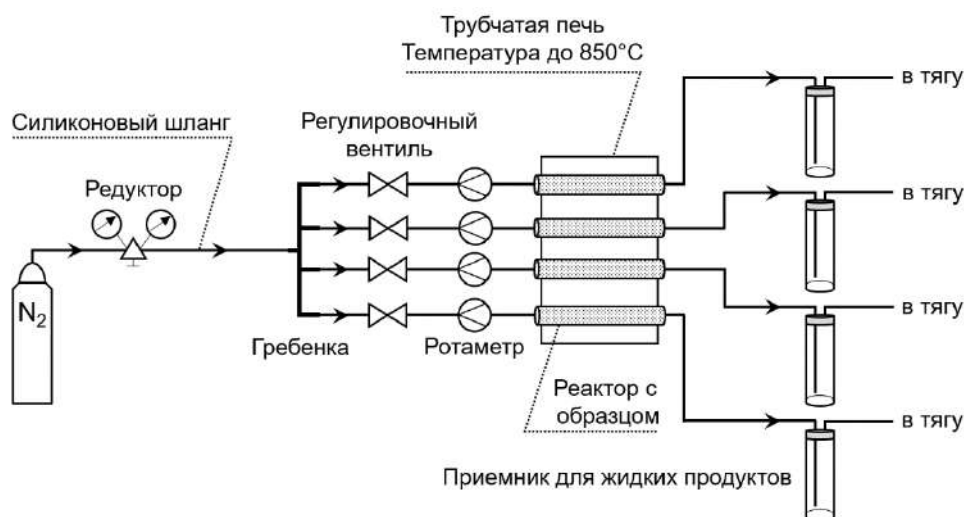


Рисунок 1. Функциональная схема установки

Термическая деструкция образцов проводится в горизонтальной четырехрядной электрической печи трубчатого типа. Основу печи составляет прямоугольный латунный блок. В блоке 4 сквозных отверстия, в которые устанавливаются реакторы с образцами. В центре нижней большой плоскости блока просверлено отверстие для установки термопары КТХА 02.01-Т310-И-3-200/650. К верхней и нижней части блока прижаты 3 плоских нагревательных элемента. Каждый элемент имеет мощность 600 Вт и питается номинальным напряжением (220 ± 22) В с частотой 50 Гц. Латунный блок помещен в асбестоцементный кожух и теплоизолирован волокнистым асбестом. Блок с кожухом помещен на металлическую раму. Измерение и регулирование температуры по заданной программе осуществляется с помощью программного регулятора температуры Термодат – 17Е3. К входу регулятора температуры подключена термопара. К релейному выходу – нагревательные элементы печи.

ПФ-7

Образцы углеродсодержащих материалов располагаются в реакторах из кварцевого прозрачного стекла. Реакторы имеют два отвода, расположенных на его противоположных концах. К одному из отводов реактора с использованием термостойкой резиновой пробки подсоединен стеклянный приемник для жидких продуктов. Приемник представляет собой пробирку и имеет в верхней части отвод наружным. Образующиеся при нагреве образца летучие вещества попадают в приемник и частично конденсируются в нем. Не сконденсировавшаяся часть летучих веществ удаляется через отвод приемника в виде газа. Второй отвод реактора соединен с системой подачи инертного газа, состоящей из баллона бесшовного азотного, газового редуктора, гребенки газовой металлической на 4 выхода, вентилей игольчатых и ротаметров для газа. В качестве гибкого трубопровода для подачи инертного газа используется силиконовый шланг. Элементы системы подачи инертного газа, за исключением баллона и редуктора, размещены на металлической монтажной панели.

В качестве модельного углеродсодержащего материала мы использовали бурый уголь. Природные угли представляют собой полимеры, состав и структура которых меняется в зависимости от его возраста.

Образцы углей нагревались до 650 и 800 со скоростью 5 °С/мин с последующей изотермической выдержкой в течение 1 часа.

Технические характеристики и элементный состав полученных карбонизатов приведен в таблице 1.

№ пп	Температура нагрева	Элементный состав, % на <i>daf</i>								
		A^d	V^{daf}	C	H	N	S	O	H/C	O/C
1	650	11,7	9,8	88,4	2,2	1,3	0,4	7,7	0,30	0,06
2	800	13,0	4,9	94,8	0,9	0,9	0,6	2,8	0,11	0,02

где A^d – зольность, V^{daf} – выход летучих веществ, *daf* – сухое беззольное состояние

Текстурные характеристики карбонизатов приведены в таблице 2.

№ пп	Температура нагрева	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	D_{pores} , Å
1	650	88,4	2,2	1,3	0,4	7,7
2	800	94,8	0,9	0,9	0,6	2,8

где $S_{\text{ВЕТ}}$ – площадь удельной поверхности, V_{Σ} – суммарный объем пор, $V_{\text{микро}}$ – объем микропор, $V_{\text{мезо}}$ – объем мезопор, D_{pores} – средний диаметр пор.

Выводы:

1. Разработана установка пиролитической термической деструкции углеродсодержащих материалов.
2. Работа установки апробирована на модельном объекте.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ С ЗОЛЬКЕТАЛЕМ

Ларина С.О., Сапунов В.Н., Качаева А.С., Шевченко О.В.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия
larina.s.o@muctr.ru*

В настоящее время в связи с ухудшением экологической ситуации активно получило развитие такое направление, как зеленая химия, которая нацелена на производство инновационных химических веществ и сокращение числа сопутствующих этому опасных продуктов [Ошибка! Источник ссылки не найден.].

Одной из важнейших тенденций в данном течении является переработка растительных масел в различные продукты. Так, на основе биодизеля и глицерина можно получить востребованные на рынке моноглицериды с высокой селективностью. Для предотвращения одновременного протекания реакции ацилирования другой ОН-группы глицерина с образованием диацилглицерина и триацилглицерина перспективно использовать в качестве второго реагента золькетали [2].

В работе представлена математическая модель некаталитического процесса переэтерификации метиловых эфиров жирных кислот золькеталем.

На основании математической модели были получены расчетные значения концентрации реагентов в каждый момент времени, адекватно описывающие экспериментальные данные (рисунки 1 и 2). Константа скорости стадии $k = 0,06$ л/(моль·ч) при $T = 150$ °С, $k = 0,036$ л/(моль·ч) при $T = 120$ °С.

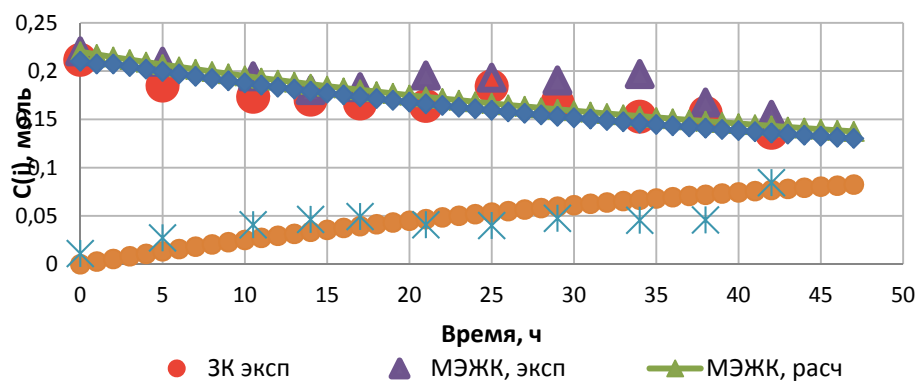


Рисунок 1. Расчетные и экспериментальные концентрации золькетала, МЭЖК, продуктов реакции при 150 °С

ПФ-8

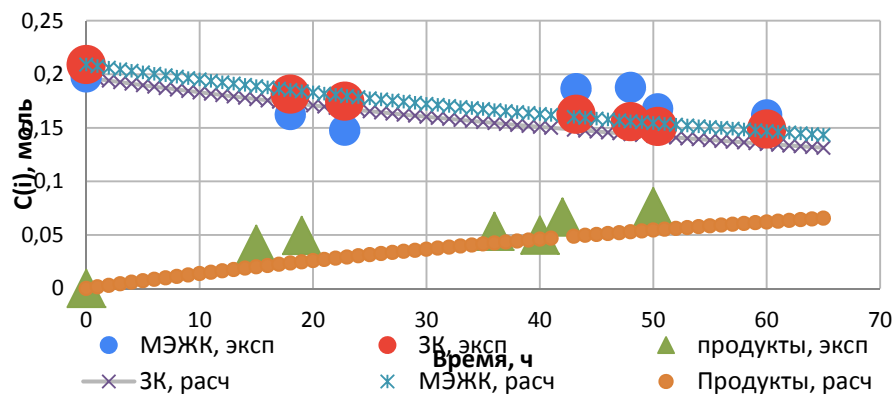


Рисунок 2. Расчетные и экспериментальные концентрации золькетала, МЭЖК, продуктов реакции при 120 °С

Список литературы

- [1] Vereecken, J., Meeussen, W., Foubert, I., Lesaffer, A., Wouters, J., Dewettinck, K., 2009. Comparing the crystallization and polymorphic behaviour of saturated and unsaturated monoglycerides. *Food Res. Int.* 42, 1415–1425, <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.07.006>.
- [2] Perosa A., Moraschini A., Selva M., Noè, M. Synthesis of the Fatty Esters of Solketal and Glycerol-Formal: Biobased Specialty Chemicals // *Molecules*. 2016. 21(2). 170, <https://doi.org/10.3390/molecules21020170>.

ВЛИЯНИЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА КОСТРЫ ЛЬНА

Луговой Ю.В., Чалов К.В., Быков А.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г.

Тверской государственной технической университет, Тверь, Россия
science@science.tver.ru

Ограниченность запасов природных топлив стимулирует развитие технологий, направленных на генерацию энергии из лигноцеллюлозных отходов растительного происхождения. В РФ годовые объемы отходы растительной биомассы, которая является возобновляемым сырьем, достигают по разным оценкам 50 тыс. тонн/год. Данный ресурс может свободно использоваться в энергетических нуждах без ущерба для сельского хозяйства [1].

В настоящее время быстрый пиролиз отходов растительной биомассы является одним из перспективных методов к которому привлечено существенное внимание многих научных коллективов. Однако проблема низкого качества жидких продуктов пиролиза биомассы традиционно решается с помощью катализа и в целом пока не решена.

Применение синтетических цеолитов, обладающих высокой активностью в процессах каталитического крекинга, в процессе быстрого пиролиза отходов биомассы имеют такие недостатки как высокая стоимость, подверженность разрушению при воздействии водяных паров и высокие скорости коксообразования на поверхности, что требует поиска более доступных альтернативных каталитических систем [2].

В настоящей работе было исследовано влияние природных алюмосиликатных материалов (глин) импрегнированных нитратом кобальта и прокаленных для образования оксида кобальта на поверхности алюмосиликатного носителя.

Применение катализаторов 2%Co-ZSM-Каол.гл., 2%Co-ZSM-Кемб.гл. приводило к увеличению массы газообразных продуктов пиролиза, что может быть объяснено разложением большей части жидких фракций пиролиза. Использование данных катализаторов также приводило к увеличению объема газообразных продуктов, что подтверждается данными, свидетельствующими о снижении средней молекулярной массы газообразных продуктов.

ПФ-9

Увеличение объема, при росте доли низкомолекулярных газообразных продуктов (метана, водорода, см. рисунок), также приводит к снижению низшей объемной теплоты сгорания пиролизного газа. Это характерно для всех синтезируемых образцов катализаторов (2%Co-ZSM-Бент.гл., 2%Co-ZSM-Каол.гл., 2%Co-ZSM-Кемб.гл.). Жидкие продукты, полученные в присутствии синтезированных образцов катализаторов деоксигенирования, представляются существенно более рафинированными и содержат в своем составе значительно меньшее число веществ. В основном состав данных жидкостей представлен низшими спиртами, кетонами и эфирами, а также гетероциклическими соединениями - производными термической деструкции основных компонентов растительной биомассы.

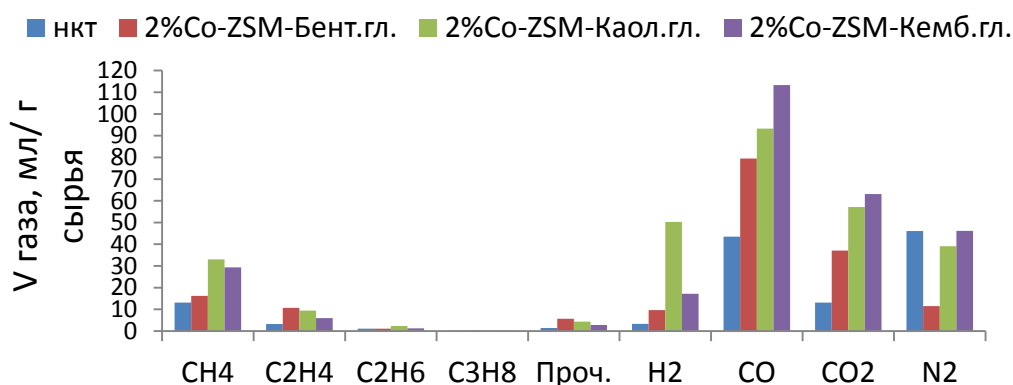


Рисунок – Зависимость удельных объемов газообразных продуктов быстрого пиролиза костры льна от вида катализатора (t пиролиза – 700 °С, τ – 4,4 с, масса костры льна – 10 г, t катализатора – 700 °С)

В процессе деоксигенирования летучих продуктов быстрого пиролиза синтезированные катализаторы можно расположить в следующий ряд по возрастанию активности: 2%Co-ZSM-Бент.гл. → 2%Co-ZSM-Кемб.гл. → 2%Co-ZSM-Каол.гл. Данные по активности исследованных катализаторов хорошо коррелируют со значениями $S_{уд}$, которое составляет 128, 156 и 159 м²/г для катализаторов с использованием бентонитовой, кембрийской и каолиновой глин соответственно.

Список литературы

- [1] Renewable Energy Market Update 2022. Outlook for 2022 and 2023. Typeset in France by IEA - May 2022, p.1.
- [2] Xu, M., Mukarakate et al. Elucidating Zeolite Deactivation Mechanisms During Biomass Catalytic Fast Pyrolysis from Model Reactions and Zeolite Syntheses. Topics in Catalysis, 2015, 59(1), 73–85.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (20-69-47084).

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ КОМПОЗИТЫ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева В.Г., Кузнецов Д., Шашуев А.

*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия,
ovman@yandex.ru*

Гетерогенные катализаторы обладают важным преимуществом – простотой отделения от реакционной массы для регенерации и повторного использования [1]. Однако существующие методы отделения весьма трудоёмки, затратны по времени и сопряжены с потерями катализатора [2]. Указанные проблемы можно решить, если придать частицам катализатора магнитные свойства [3]. Среди перечня доступных, обладающих отличными сорбционными и механическими свойствами материалов для синтеза сорбентов и гетерогенных катализаторов, следует отметить цеолиты.

В данной работе предложена методика синтеза магнитных материалов на основе коммерческих цеолитов типа ZSM-5 и оксидной формы алюмосиликата SIRALOX 40/490. Также приводятся результаты анализов синтезированных материалов различными методами исследования. Результаты исследования методом низкотемпературной адсорбции азота показали, что характер пористости носителя в ходе синтеза не изменяется: образцы на основе ZSM-5 имеют выраженный микропористый характер, а образцы на основе SIRALOX 40/490 – мезопористый, уменьшение удельной площади поверхности невелико (на 100-150 м²/г). Это позволяет предположить, что введение в состав алюмосиликатов частиц магнетита незначительно скажется на характере их сорбционных свойств, хотя очевидно, что некоторое уменьшение сорбционной ёмкости магнитных сорбентов, всё же, будет наблюдаться.

Также показано, что при введении в состав сорбентов частиц магнетита наблюдается значительное снижение числа кислотных центров. На поверхности ZSM-5-ЦВМ оно уменьшилось в 3 раза; SIRALOX 40/490 – в 4 раза; ZSM-5-Acros – в 14 раз. На рис. 1 представлены снимки частиц магнетита на поверхности ZSM-5-ЦВМ. По данным ПЭМ, средний размер частиц магнетита в образце Fe₃O₄-SIRALOX 40/490 составил 54±5 нм; в образце Fe₃O₄-ZSM-5- ЦВМ – 63±5 нм; в образце Fe₃O₄-ZSM-5-Acros – 58±5 нм. Также были охарактеризованы магнитные свойства синтезированных материалов.

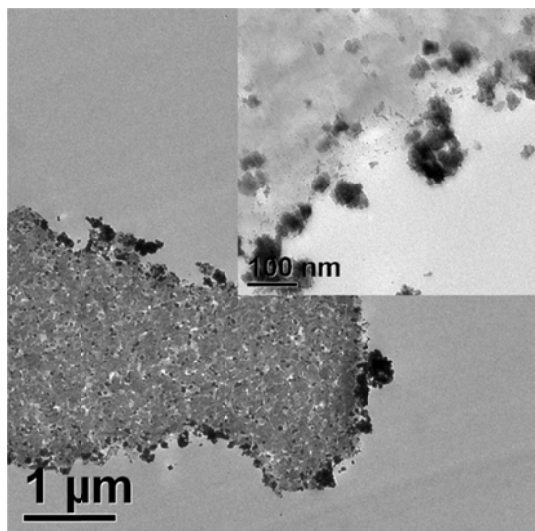


Рис. 1. Микрофотография образца $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZSM-5-ЦВМ}$

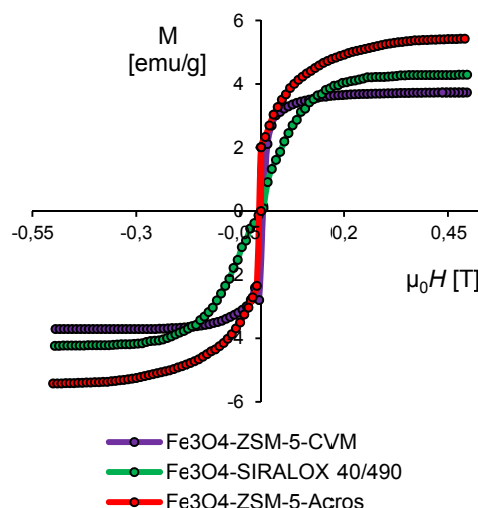


Рис. 2. Кривые намагниченности насыщения образцов

На рис. 2 представлены изотермические (20 °С) кривые намагниченности. Намагниченность насыщения $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZSM-5-Acros}$ оказалась максимальной и составила около 5,5 эме/г. Образцы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SIRALOX 40/490}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZSM-5-ЦВМ}$ имели значения намагниченности насыщения – 4,2 и 3,7 эме/г, соответственно. Благодаря таким показателям, магнитные сорбенты очень чувствительны к внешнему магнитному полю, быстро и полностью отделяются от жидкой фазы с помощью постоянного магнита.

Список литературы

- [1] Ndolomingo M.J., Bingwa N., Meijboom R. J. // Mater Sci. 2020. V. 55. P. 6195-6241.
- [2] Goesmann H., Feldmann C. // Angew Chem Int Ed. 2010. V. 49. P. 1362-1395.
- [3] Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu H., Bouhrara M., Basset J.M. // Chem Rev. 2011. V. 111. P. 3036-3075.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант 23-79-00009).

ДЕТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА CuO-CeO_2 И $\text{CuO-Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ КАТАЛИЗАТОРАХ

Митричев И.И., Лапина А.Г.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия,
mitrichev.i.i@muctr.ru*

С развитием вычислительной техники стало доступно проводить расчеты химических реакторов с кинетической моделью, состоящей из десятков и сотен стадий. Популярным становится CFD-моделирование реакторов, то есть, моделирование реакторов с применением вычислительной гидродинамики. Такие программные CFD-коды, как ANSYS FLUENT, Comsol Multiphysics поддерживают использование многостадийной кинетики. Однако детальных моделей кинетики опубликовано сравнительно немного. Кроме того, недостатком ряда опубликованных моделей является их тестирование на катализаторах одного конкретного состава и при одном составе смеси. Напротив, для проектирования цифровых двойников, модель должна работать в широком диапазоне условий.

В данной работе мы сообщаем о создании детальной модели кинетики окисления СО на хорошо изученных CuO-CeO_2 катализаторах, а также на близких к ним цирконийсодержащих $\text{CuO-Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ катализаторах.

Модель содержит 44 стадии, протекающих на поверхности катализатора. Поверхность разделена на три типа активных центров: оксида церия, мелкодисперсного оксида меди и центры, принадлежащие крупным частицам оксида меди. Для константы скорости использовано уравнение Аррениуса, для реакций адсорбции использован начальный коэффициент вероятности адсорбции. Все кинетические параметры подобраны в авторском коде mech_optimiz, основанном на генетическом алгоритме, и согласованы с термодинамическими данными для газофазных и поверхностных частиц.

К ключевым преимуществам модели относится то, что модель может быть использована

- 1) как для моделирования низкотемпературного окисления, так и для селективного окисления СО в присутствии водорода;
- 2) протестирована при различном составе исходной смеси;

ПФ-11

- 3) опробована для катализаторов с различным содержанием меди до 15% масс., содержащих или не содержащих ZrO_2 в своем составе;
- 4) протестирована для расчета реактора в ANSYS FLUENT, и обеспечивает устойчивый и быстрый расчет (низкая «жесткость» дифференциальных уравнений кинетики).

На рис.1 представлены результаты моделирования окисления CO на CuO-CeO₂ катализаторах, содержащих 5.7 масс. % Cu (5.7CuCe) в сравнении с данными эксперимента [1] (CO 1 %, O₂ 1.25 %, H₂ 50 %, остальное – He, 0,05 г катализатора, 100 мл/мин STP), а также на цирконийсодержащих CuO-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ катализаторах, содержащих 5 масс. % Cu (5CuCeZr) в сравнении с данными эксперимента [2] (CO 1 %, O₂ 1 %, остальное – N₂, 0,2 г катализатора, 45 мл/мин STP). Получено хорошее согласование модели и эксперимента.

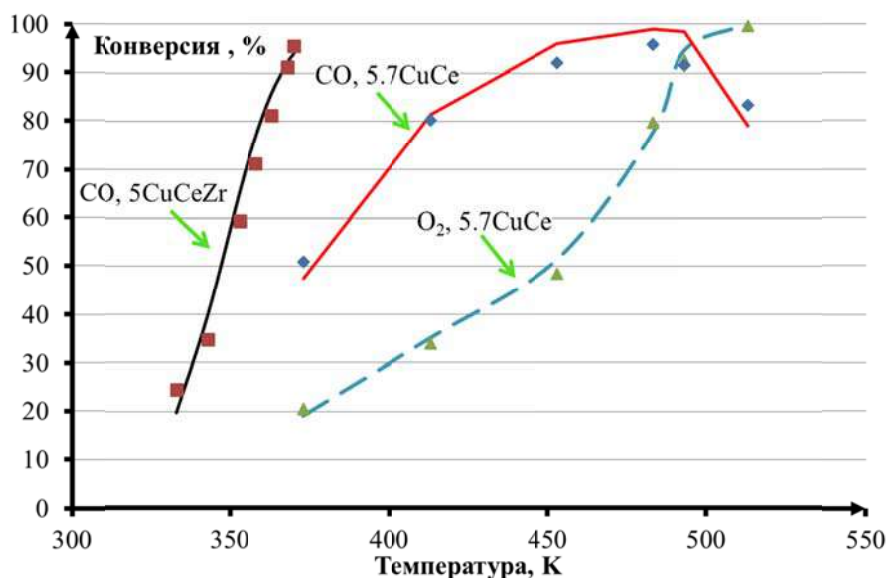


Рис. 1. Моделирование окисления CO на катализаторах 5.7CuCe и 5CuCeZr (пояснения в тексте)

Список литературы

- [1] Avgouropoulos G. et al. CuO–CeO₂ mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen //Catalysis Letters. – 2001. – Т. 73. – С. 33-40.
- [2] Zhiqiang Y. et al. CO oxidation over CuO catalysts supported on CeO₂-ZrO₂ prepared by microwave-assisted co-precipitation: The influence of CuO content //Journal of Rare earths. – 2014. – Т. 32. – №. 2. – С. 117-123.

Благодарности

Данная работа выполнена в рамках программы развития «Приоритет-2030» Российского химико-технологического университета имени Менделеева.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕНТАДВОЙНИКОВАННЫХ Pd-Pt НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕМБРАН

Петриев И.С.^{1,2}, Пушанкина П.Д.¹, Андреев Г.А.¹, Джимаков С.С.¹

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

petriev_iliya@gmail.com

Мембраны на основе палладия являются перспективным материалом для получения и очистки водорода в лабораторных и промышленных условиях [1], однако, при низких температурах (< 200 °С) они практически непроницаемы. Преодолеть это условие можно путем модификации поверхности мембраны покрытиями-катализаторами на основе наночастиц, которые позволят интенсифицировать транспорт водорода и сделать его вообще возможным в условиях низких температур [2]. Поэтому целью исследования была разработка высокоактивных каталитических систем – нанокатализаторов на основе Pd-Pt пентадвойникованных наночастиц, способных интенсифицировать транспорт водорода через мембраны на основе палладия в условиях низких температур.

В ходе исследования методом электролитического осаждения было синтезировано два типа покрытий на поверхности палладий-серебряных пленок по классической и авторской методикам. Микрофотографии поверхности модифицированных пленок представлены на рисунке 1.

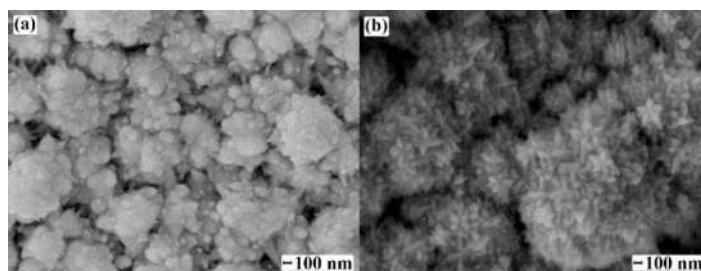


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности Pd-Ag плёнок, модифицированных классической палладиевой чернью (а) и пентадвойникованными Pd-Pt частицами (b)

Классическая методика синтеза палладиевой черни предусматривает получение частиц только сферической формы. Однако, новая разработанная методика, заключающаяся в добавлении в раствор поверхностно-активного вещества и снижении плотности тока осаждения, позволила получить покрытия особой геометрии, состоящие из пентадвойникованных Pd-Pt частиц.

ПФ-12

Тонкие модифицированные палладий-серебряные пленки были исследованы в процессах низкотемпературного (25-100 °С) транспорта водорода в качестве мембран. Как видно из рисунка 2, значения плотности проникающего потока водорода через мембраны, модифицированные пентадвойникованными частицами, до 2,1 раза выше, чем через мембраны с классической чернью. Полученный результат, достигнутый мембранами с принципиально новой структурной организацией каталитического покрытия, может объясняться повышением адсорбционной активности поверхности за счет роста количества активных центров. Это в свою очередь сказывается на повышении каталитической активности материала по отношению к реакциям с участием водорода.

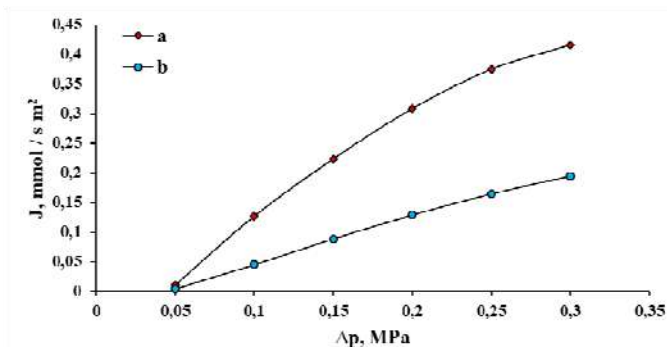


Рисунок 2. Зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембран, модифицированных пентадвойникованными Pd-Pt частицами (a) и классической палладиевой чернью (b)

Разрабатываемые нанокатализаторы на основе пентадвойникованных Pd-Pt наночастиц позволяют значительно интенсифицировать транспорт водорода и снизить рабочие температуры палладий-серебряных мембран, что положительно скажется на снижении энергетических затрат в процессе получения высокочистого водорода. Разработанные мембранные материалы смогут стать основой как для устройств низкотемпературной диффузионной очистки водорода, так и для мембранных модулей реакторов парогазового риформинга.

Список литературы

- [1] Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии, 2021, Т. 90, № 6. С. 627-643.
- [2] Petriev I., Pushankina P., Bolotin S., Lutsenko I., Kukueva E., Baryshev M. // J. Membrane Science. 2021. V. 620. № 118894.

Благодарность

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20068.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗРЯДКИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ
ИСТОЧНИКОВ ТОКА В СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКТОРОВ С ВЕРХНЕПРИВОДНЫМИ
МЕШАЛКАМИ**

Попов А.П., Афлятунова Г.Р., Назаров В.И., Ретивов В.М., Макаренков Д.А.

НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
schreib@yandex.ru

В связи с расширением использования электронных устройств связи и электротранспорта в современном мире остро стоит вопрос утилизации отходов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). В России этот вопрос мало изучен. В настоящее время процесс переработки и утилизации литий-ионных аккумуляторов состоит из следующих стадий: 1) вскрытие ЛИА в шредере; 2) отбор металлических и полимерных включений; 3) измельчение материалов катода и анода до размера частиц <3 мм; 4) помол с механоактивацией с размером частиц 20–100 мкм; 5) выщелачивание в системе «жидкость–твердое»; 6) осаждение в системе «жидкость–жидкость» с получением порошкообразного осадка с целевыми компонентами [1].

Известно использование процессов разрядки аккумуляторов в растворах. По данным зарубежных исследований разрядка аккумуляторов сводится к погружению литий-ионных аккумуляторов в растворы различных солей. При этом разрядка аккумуляторов проводится в статическом режиме и занимает около 48-72 часов.

В НИЦ «Курчатовский институт» разработан процесс разрядки аккумуляторов в турбулентном режиме в реакторах с мешалками, протекающий в режиме электролиза [2]. Были проведены исследования разрядки аккумуляторов в растворах солей NaCl и Na₂CO₃ с концентрацией 10 % масс. На рис. 1 приведены графические зависимости падения напряжения от времени разрядки в этих растворах.

Из рис. 1 видно, что разрядка в растворе NaCl с применением верхнеприводной мешалки происходит более интенсивно, и через 2 часа остаточное напряжение падает до 1,03 В. Разрядка в растворе Na₂CO₃ в реакторе при аналогичных условиях достигает остаточного напряжения 1,07 В после 12 часов интенсивного перемешивания.

ПФ-13

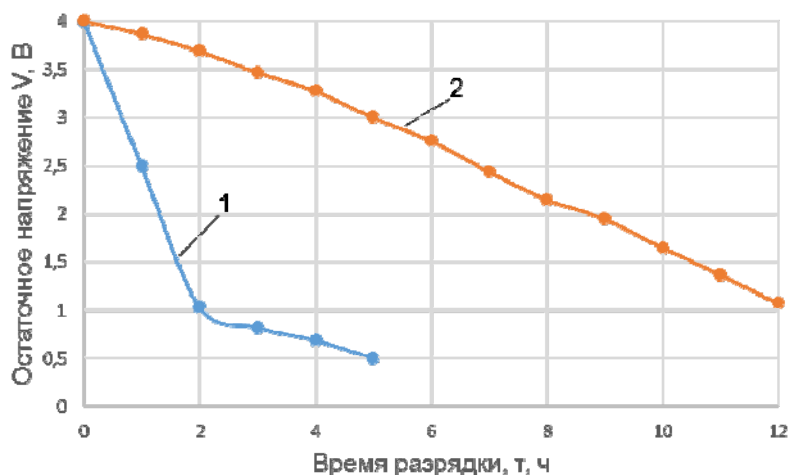


Рис. 1. Зависимость изменения остаточного напряжения аккумуляторов от времени разрядки при частоте вращения перемешивающего устройства $n = 600$ об/мин:
1 – раствор NaCl; 2 – раствор Na₂CO₃

Несмотря на приемлемую для промышленных условий длительность разрядки аккумуляторов в растворе NaCl, выявлены недостатки по сравнению с разрядкой в Na₂CO₃. При разрядке в растворе NaCl происходит коррозия аккумулятора, и раствор проникает внутрь, что приводит к необходимости сушки ЛИА перед их дальнейшей утилизацией. Кроме того, при разрядке в растворе NaCl образуются пары хлора, которые необходимо улавливать. Установлено, что разрядка с использованием NaCl сопровождается образованием осадка гидроксида железа (Fe(OH)₃). Его необходимо утилизировать после проведения процесса разрядки.

При разрядке в растворе Na₂CO₃ не происходит образования осадка и коррозии аккумулятора во время процесса. Поэтому для обеспечения экологической безопасности использование раствора Na₂CO₃ является более предпочтительным.

Список литературы

- [1] Li Li, Xiaoxiao Zhang, Matthew Li et al. The Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: a Review of Current Processes and Technologies // *Electrochemical Energy Reviews*. 2018. № 1. P. 461–482.
- [2] Назаров В.И., Ретивов В.М., Макаренков Д.А. и др. Исследование процессов разрядки отработанных химических источников тока в солевых растворах, обеспечивающих их экологически безопасную утилизацию // *Кокс и химия*. 2022. № 11. С. 57-65.

Благодарность

Работа выполнена в рамках научного гранта Российского научного фонда (РНФ) № 21-19-00403 «Исследование процессов механохимической деструкции катодных материалов при извлечении кобальта и его соединений».

**ВЫСОКЭФФЕКТИВНАЯ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИЯ ВОДОРОДА
КАТАЛИЗИРУЕМАЯ MOF-74**

**Порываев А.С., Полюхов Д.М., Кудрявых Н.А.,
Кирютин А.С., Федин М.В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
«Международный томографический центр» Сибирского отделения
Российской академии наук, Новосибирск, Россия,
poryvaev@tomo.nsc.ru*

Применение жидкого водорода в качестве топлива является перспективной альтернативой ископаемому топливу. Молекулярный водород может существовать в виде двух ядерных спиновых изомеров - ортоводорода и параводорода; однако безопасное хранение и транспортировка могут быть реализованы лишь для параводорода. Поэтому сжижаемый водород подвергается орто-пара конверсии с использованием парамагнитных катализаторов. В промышленности для орто-пара конверсии водорода обычно используются катализаторы на основе оксидов железа (например, Ionex®). Однако эти материалы имеют достаточно низкую пористость и доступность ионов металлов для водорода. С другой стороны, пористость и доступность парамагнитных ионов металлов для водорода намного выше в металл-органических координационных полимерах (МОКП), которые в последние годы привлекают значительное внимание научного сообщества.

В данной работе изучена эффективность ряда катализаторов M-MOF-74 (M = Mn, Co, Cu, Ni, Zn) в процессе орто-пара конверсии водорода. В рамках систематического исследования МОКП в качестве катализаторов данного процесса, было обнаружено, что удельная константа скорости протекания орто-пара конверсии на поверхности Ni-MOF-74 в 145 раз выше, чем у промышленно используемых катализаторов.

Список литературы

- [1] Polyukhov D.M. et al. Efficient MOF-Catalyzed Ortho–Para Hydrogen Conversion for Practical Liquefaction and Energy Storage //ACS Energy Letters. – 2022. – Т. 7. – №. 12. – С. 4336-4341.

Благодарность

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10239, <https://rscf.ru/project/22-73-10239/>».

ЖИДКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Султанова М.У., Самойлов В.О., Борисов Р.С., Максимов А.Л.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия,
Sultanova@ips.ac.ru*

Разработка технологий жидких органических носителей водорода (ЖОНВ) актуальна сегодня для решения проблемы применения водорода как энергоносителя. В качестве химических энергоносителей для хранения водорода возможно использование неорганических (аммиак, метанол, этанол, муравьиная кислота и др.) и органических соединений (этилкарбазол, нафталин, толуол, бифенил, терфенил и др.) [1]. Практическая реализация технологий углеводородных ЖОНВ осуществляется зарубежными компаниями Chiyoda Corporation (толуол/ метилциклогексан) и Hydrogenious LOHC (бензилтолуол/ пергидробензилтолуол). Помимо ЖОНВ на основе индивидуальных соединений могут быть использованы смеси углеводородов, получаемых из нефтяных фракций в процессах нефтепереработки [2].

В текущем исследовании предложено применение каменноугольной смолы в качестве сырьевого источника для производства ЖОНВ. Целью работы является исследование возможности получения ЖОНВ с высокой массовой водородной ёмкостью и приемлемыми эксплуатационными свойствами из каменноугольной смолы.

В рамках данной работы был предложен способ переработки каменноугольной смолы, включающий фракционирование и гидрогенизацию сырья, с целью получения ЖОНВ. Полученный носитель водорода на основе каменноугольной смолы был охарактеризован по основным физико-химическим свойствам (таблица 1).

Массовая водородная ёмкость ЖОНВ была определена на основе его химического состава, детализированного с применением полуколичественного метода ГХ*ГХ/МС.

ПФ-15

Таблица 1. Физико-химические свойства ЖОНВ на основе каменноугольной смолы

Показатель	ЖОНВ из каменноугольной смолы, гидрированная форма
Плотность при 20 °С, кг/м ³	869,6
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	2,6
Температура начала кристаллизации, °С	<-60
Температура застывания, °С	<-60
Фракционный состав, °С/% об.	
10 %	185
50 %	204
90 %	229
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	60
Удельная водородная ёмкость, % масс.	7,2

Полученный носитель водорода на основе каменноугольной смолы был дегидрирован в реакторе непрерывного действия на нанесенном платиновом катализаторе (Pt/C; T = 375-390 °С; P = 1 МПа; ОСПС = 0,3 ч⁻¹; 0,5 нл/ч H₂) для изучения закономерностей процесса высвобождения водорода. Дегидрирование нефтяных фракций сопровождалось выделением водородсодержащего газа с объёмным содержанием водорода не менее 99,75 %. Степень дегидрирования ЖОНВ на проточной установке достигала 70 %.

Таким образом, результаты настоящего исследования демонстрируют возможные перспективы применения каменноугольной смолы в качестве сырья для получения ЖОНВ.

Список литературы

- [1] A.N. Kalenchuk, V.I. Bogdan. Catalytic hydrogen storage systems based on hydrogenation-dehydrogenation reactions// Kataliz v promyshlennosti, vol. 22, № 5, 2022. DOI 10.18412/1816-0387-2022-5-15-25.
- [2] V.O. Samoilov, M.U. Sultanova et al. The production and the properties of the liquid organic hydrogen carrier (LOHC) obtained from the light cycle oil (LCO) // Fuel Processing Technology 240 (2023) 107576. DOI:10.1016/j.fuproc.2022.107576.

Благодарность

Работа выполнена в рамках соисполнительского Договора в рамках гранта Центра НТИ.

МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ФЕРМЕНТОВ

Сульман А.М., Гребенникова О.В., Тихонов Б.Б., Долуда В.Ю.,
Матвеева В.Г.

Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия,
alexsulman@mail.ru

Носители, содержащие магнитные наночастицы (НЧ), для каталитических и биокаталитических систем, получили значительное внимание, поскольку они позволяют улучшить интенсификацию процесса и экономию как энергии, так и материалов за счет магнитного отделения [1]. В процессах периодического действия магнитная сепарация обеспечивает легкое отделение катализатора и его дальнейшее повторное использование. Магнитное отделение иммобилизованных ферментов обычно осуществляется путем связывания ферментов с магнитными НЧ посредством некоторых связующих агентов, таких как полимеры, дифункциональные молекулы и т.д. [2]. Чтобы создать заметный магнитный момент для успешного разделения, магнитные наночастицы часто организуются в кластеры, внедряются в гели, другие полимерные или неорганические матрицы или самособираются в более крупные структуры. Значительное усиление активности фермента наблюдалось, когда оба фермента и НЧ оксида железа располагались поблизости друг от друга. Сравнение активности глюкозооксидазы (GOx), иммобилизованной в пористом диоксиде кремния (SiO₂), оксиде алюминия (Al₂O₃) и диоксиде циркония (ZrO₂) или в тех же носителях, но содержащих НЧ магнетита в порах оксидной матрицы (Fe₃O₄-SiO₂, Fe₃O₄-Al₂O₃, Fe₃O₄-ZrO₂), показало, что биокатализаторы основанные на магнитных подложках заметно более активны, чем те, которые основаны на немагнитных подложках [3]. Это было связано с присущей ферментоподобной активностью НЧ оксида железа и усилением активности иммобилизованного GOx за счет синергетического эффекта, поскольку Fe₃O₄ служил со-катализатором для фермента.

На эффективность биокатализаторов большое влияние оказывает пористость носителя. Магнитные пористые носители были получены путем комбинирования магнитных НЧ и неорганических, полимерных или углеродных пористых материалов. Во многих случаях магнитные пористые носители

создаются путем размещения пористой оболочки на магнитном сердечнике, что позволяет изолировать магнитные НЧ от части пористой оболочки, где иммобилизованы ферменты. Это также традиционный путь предотвращения агрегации магнитных НЧ или их влияния на ферментативное поведение.

Модификация поверхности зависит от способа получения магнитного носителя и от компонентов биокатализатора. При модификации поверхности магнитных носителей преследуются две основные цели. Одна из них сосредоточена на функционализации носителей с такими группами, как альдегидная, amino, диимидная, карбоксильная, гидроксильная и т.д. для дальнейшего связывания ферментов и других модифицирующих молекул. Другая цель модификации поверхности связана с настройкой баланса гидрофобности и гидрофильности для лучшей совместимости фермента, носителя и субстрата.

В данной работе показаны основные преимущества магнитных носителей для иммобилизации ферментов и влияние их структурных особенностей на биокаталитические свойства. Сочетание преимуществ магнитных наночастиц (магнитное разделение и ферментоподобные свойства) с хорошо продуманной пористостью и целенаправленной модификацией поверхности является многообещающим направлением для дальнейшего успешного развития эффективных магнитных биокатализаторов.

Список литературы

- [1] Wang, D.; Astruc, D. *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 6949-6985.
- [2] Gennari, A.; Mobayed, F.H.; Da Rolt Nervis, B.; Benvenuti, E.V.; Nicolodi, S.; da Silveira, N.P.; Volpato, G.; Volken de Souza, C.F. *Biomacromolecules*. 2019. Vol. 20. P. 2315-2326.
- [3] Haskell, A.K.; Sulman, A.M.; Golikova, E.P.; Stein, B.D.; Pink, M.; Morgan, D.G.; Lakina, N.V.; Karpenkov, A.Y.; Tkachenko, O.P.; Sulman, E.M.; et al. *ACS Omega*. 2020. Vol. 5. P. 12329-12338.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-79-00052).

**Размещение постеров публикационных докладов
на стендовой сессии**

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ С ПОЛУЧЕНИЕМ ДИМЕРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Веселинович А.М., Пастухова Д.А., Воронов М.С., Сапунов В.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, aveselinovich@bk.ru*

Сегодня в мире действует устойчивый тренд на развитие технологий производства коммерчески ценных продуктов из возобновляемого сырья. Одним из таких направлений является химическая переработка производных растительных масел. Потенциально интересным направлением является переработка растительных жирных кислот в олигомеры (димеры) жирных кислот. Димеры находят применение при производстве полиамидных и полиэфирных смол, уретановых полиэфиров, косметических средств, ингибиторов коррозии и др. [1, 2].

В рамках данной работы предлагается рассмотреть основные закономерности димеризации жирных кислот в присутствии кислотных катализаторов.

В качестве исходного сырья была выбрана олеиновая кислота (ОК) чистотой 99% (Acros), исходное йодное число олеиновой кислоты составило 72 г/100 г I₂. Был проведён скрининг кислотных катализаторов – как кислот Льюиса, так и кислот Бренстеда. Анализ структуры и функциональных групп получившихся олигомеров проводили с помощью определения йодного и кислотного чисел (ЙЧ и КЧ), а также ¹H-ЯМР-спектроскопии. В таблице 1 представлены результаты исследования и основные показатели процесса.

Таблица 1. «Скрининг катализаторов димеризации олеиновой кислоты»

Катализатор	Время синтеза, ч	Температура, °С	ЙЧ	КЧ
некат.	20	135	59	180
некат. (в атм. N ₂)	10	135	43	183
ZnCl ₂	5	140	60	211
ZnCl ₂ (в атм. N ₂)	5	140	50	176
HClO ₄	2	140	52	182

ПС-1

Исследования показали, что во всех опытах происходит образование димеров жирных кислот, как циклического, так и ациклического строения. Кислотные катализаторы способствуют образованию преимущественно димеров циклического строения. Было отмечено, что помимо димеризации в системе протекает миграция двойных связей, образование т.н. *эстолидов* и хлорирование кратной связи. Анализ ЯМР-спектров позволил сделать вывод, что в реакционной смеси представлены различные варианты строения димеров: как алифатические (соответствующий сигнал протонов на ~1.51 ppm), так и циклические ненасыщенные (соответствуют сигналы протонов на ~2,65 и ~6,28 ppm) и ароматические (группа сигналов протонов на 8.01 – 8.06 ppm). Спектр полученной реакционной массы представлен на Рис. 1.

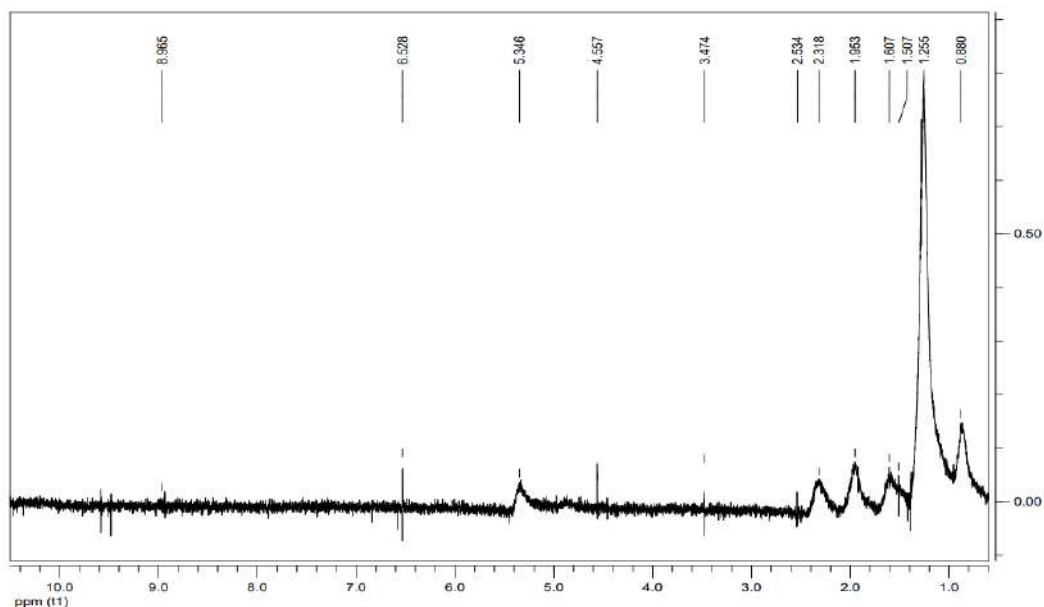


Рис. 1. Спектр ^1H ЯМР продукта каталитической олигомеризации олеиновой кислоты

Таким образом, исследование каталитической димеризации жирных кислот позволяет направлять процесс на образование олигомеров различного строения и управлять их качеством.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

Список литературы

- [1] Чинь Х.Ф. и др. Каталитическая димеризация линолевой кислоты // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2012. – №. 199. – С. 226-234.
- [2] Горюнова А.К. Разработка противоизносной присадки к топливам для реактивных двигателей на основе жирных кислот растительного происхождения. Диссертация на соискание ученой степени, Москва, 2021.

**КОМПЛЕКС ПРОГРАММ STEP+ ДЛЯ ЧИСЛЕННОГО
ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Гайнова И.А.

Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия
gajnova@math.nsc.ru

В докладе представлен комплекс программ STEP+, предназначенный для численного исследования автономных систем обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) общего вида, а также систем нелинейных трансцендентных уравнений, являющихся неотъемлемой частью большинства математических моделей реальных физических процессов. Актуальность изучения поведения решений данного класса систем обусловлена, с одной стороны, необходимостью интерпретации экспериментальных данных, с другой стороны, важностью предсказания возможных нелинейных эффектов исследуемых моделей (гистерезис, сильная параметрическая чувствительность, возникновение автоколебаний и т.д.). Комплекс программ STEP+ был разработан в Институте математики им. С.Л. Соболева СО РАН (авторы:

С.И. Фадеев, И.А. Гайнова, В.К. Королев, А.Е. Медведев) и включает эффективные вычислительные алгоритмы, как оригинальные: метод продолжения решения по параметру (Фадеев С.И.), числовой k -критерий устойчивости матрицы (метод Годунова-Булгакова); так и стандартный метод численного интегрирования для жестких задач (многошаговый метод Гира переменного порядка точности).

Численное исследование включает:

- интегрирование автономной системы ОДУ, в том числе, для нахождения стартового решения в методе продолжения по параметру при изучении стационарных решений автономных систем. В случае выхода на предельные циклы имеется возможность графического представления их проекций на плоскость или трехмерное фазовое пространство;
- построение диаграммы стационарных решений методом продолжения по параметру с определением областей изменения параметра с разным

ПС-2

числом решений. Построение диаграммы сопровождается определением устойчивости стационарных решений в зависимости от параметра;

- анализ диаграмм стационарных решений, позволяющий выявить бифуркационные значения параметра системы, при котором неустойчивое стационарное решение переходит в автоколебания, а также области изменения параметра, характеризующиеся самовозбуждением автоколебаний.

Допустимая размерность динамической системы составляет 1000 уравнений. Удобный пользовательский интерфейс позволяет находить аналитически матрицу Якоби системы и матрицу частных производных по параметрам. Комплекс программ STEP+ доказал свою надежность и эффективность на целом ряде математических моделей каталитических процессов в ходе многолетних совместных исследований с коллегами из Института катализа им. Г.К. Борескова (Новосибирск), НИФХИ им. Л.Я. Карпова, МИТХТ им. М.В. Ломоносова (Москва) и др.

Список литературы

[1] <http://math.nsc.ru/AP/step/main.htm>.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проект FWNF-2022-0015).

ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА ИЗ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-d}$ И $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$, А ТАКЖЕ СРАВНЕНИЕ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Гуськов Р.Д., Попов М.П., Ковалев И.В., Немудрый А.П.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, 630090 Новосибирск, Россия
rostislav.guskov@yandex.ru

Оксиды со смешанной ион-электронной проводимостью (СИЭП) обладают особенностью существования как в широком диапазоне нестехиометрии и парциальных давлений кислорода, так и в широком диапазоне температур. Такие изменения стехиометрии сопровождаются значительным изменением их физико-химических свойств, в том числе кинетических параметров кислородного обмена. Перспективность этих материалов определяется широкими возможностями их использования в качестве мембранных материалов, датчиков кислорода и электродов для ТОТЭ [1]. Однако широкий диапазон стабильности, упрощающий применимость таких оксидов в различных условиях, также является фактором, усложняющим понимание механизмов реакций кислородного обмена в оксидах этого типа [2].

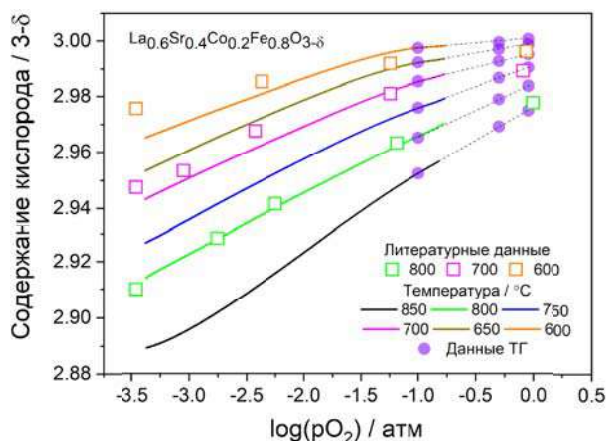


Рисунок 1. Зависимость нестехиометрии оксида от парциального давления кислорода, полученные с помощью метода КРВК

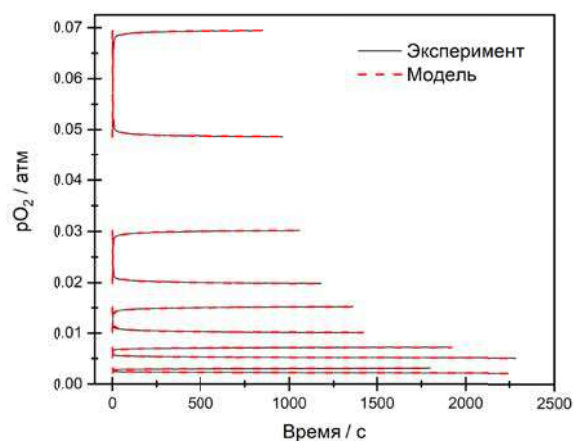


Рисунок 2. Зависимость парциального давления кислорода от времени, полученная методом РПДК и результаты моделирования

Таким образом, данная работа посвящена изучению термодинамических, кинетических и равновесных характеристик реакций кислородного обмена с помощью новых методов квазиравновесного выделения кислорода (КРВК) и

ПС-3

релаксации парциального давления кислорода (РПДК), а также новой теоретической модели [3].

Список литературы

- [1] Wang H. H., Tablet C. et al. // Catal. Commun. 2006. V.7. P. 907-912.
- [2] Wang J., Yang T. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V.5. P. 8989-9002.
- [3] S. A. Chizhik, S. F. Bychkov. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. J. 2021. V.23. P. 1072-1081.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-10200).

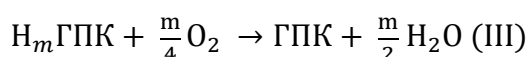
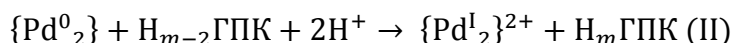
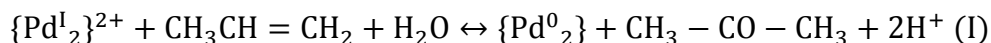
**РАСТВОРЫ Pd(II) + PMoV ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТА –
ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДВУХСТАДИЙНОГО
ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В АЦЕТОН**

Жижина Е.Г., Родикова Ю.А.

*ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия, bic@catalysis.ru, zhizh@catalysis.ru*

Синтез 2-кетонов окислением соответствующих 1-алкенов (α -олефинов) в присутствии разнообразных Pd-содержащих каталитических систем – перспективное направление металлокомплексного катализа, развивающееся с конца 50-х гг. XX века. Среди разнообразных промышленно значимых продуктов данного направления получение ацетона представляет особый практический интерес ввиду его широкого использования в лакокрасочной и текстильной промышленности, производстве химических веществ, искусственной кожи и т.д.

Интенсивное исследование растворов фосфорномолибдованадиевых гетерополикислот (PMoV ГПК) в качестве обратимо действующих окислителей и катализаторов в различных процессах [1] позволило разработать эффективную двухкомпонентную систему для окисления пропилена в ацетон, имеющую состав аква-комплекс Pd + ГПК и работающую по схеме [2]:



Согласно предложенному способу, синтез ацетона с селективностью выше 99 % осуществляется путем каталитического окисления пропилена в присутствии гомогенной каталитической системы, состоящей из соли Pd(II) и 0.25 М водного раствора PMoV ГПК состава $\text{H}_{11}\text{P}_4\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{87}$, выбранного после оптимизации. Анализ кинетических кривых целевой реакции, исследованной с вариацией парциального давления C_3H_6 ($P_{\text{C}_3\text{H}_6}$) в интервале 20–80 кПа и температуры в диапазоне 30–60 °С, позволил установить основные параметры реакции, а также получить эмпирическое кинетическое уравнение:

$$W = k \times [\text{C}_3\text{H}_6] \times [\text{Pd}]^{0.5} \times e^{20.5/RT}$$

На основе полученных данных разработана схема пилотной установки проведения реакции в присутствии предложенной каталитической системы,

ПС-4

согласно которой процесс осуществляется двухстадийно в разных реакторах методом нестационарного катализа (схема 1). В такой установке раствор Pd + ГПК движется по замкнутому циклу из реактора в реактор. На первой стадии при 40–45 °С пропилен реагирует с раствором катализатора в *трубчатом каталитическом реакторе идеального вытеснения*. Восстановленный катализатор вместе с ацетоном поступает в отпарную колонну, где из него отпаривается продукт. После этого раствор поступает в *воздушный реактор идеального смешения*, где при 160–170 °С происходит окисление восстановленного катализатора кислородом воздуха под давлением (0.4–0.5 МПа). Регенерированный раствор Pd + ГПК вновь поступает в каталитический реактор, где начинается следующий цикл реакции. Таким образом, процесс осуществляется двухстадийно, а съем продукта происходит непрерывно.

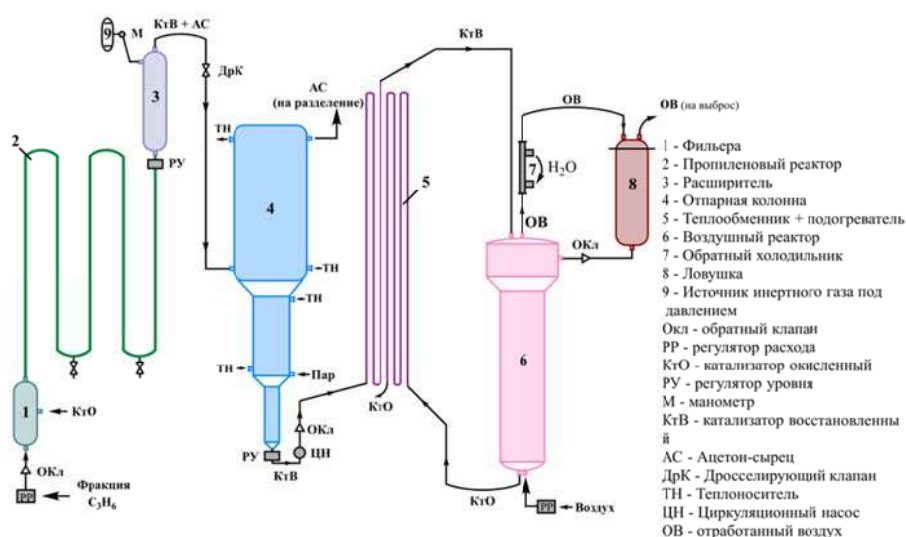


Схема 1. Технологическая схема узла синтеза ацетона

Важными преимуществами предложенного бесхлоридного процесса в присутствии каталитической системы Pd + РМоV ГПК являются высокая селективность, отсутствие побочных процессов хлорирования, а также стабильность катализатора, доказанная его многоцикловыми испытаниями.

Список литературы

- [1] Е.Г. Жижина, Л.Л. Гогин, Ю.А. Родикова, В.И. Бухтияров. *Кинетика и катализ*, 2021, 62 (2), 135-174. [2] Ю.А. Родикова, Е.Г. Жижина. *Кинетика и катализ*, 2023, 64 (6) (в печати).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390007-7).

КИНЕТИКА ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБМЕННОЙ РЕАКЦИИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ И ОКСИДОМ



Ковалев И.В., Гуськов Р.Д., Попов М.П., Немудрый А.П.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия, kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com*

На сегодняшний день перовскитоподобные оксиды со смешанной электронной проводимостью могут быть использованы во многих высокотемпературных производственных технологиях, таких как: каталитическое окисление и конверсия углеводородов, утилизация углекислого газа, получение высокочистого кислорода и т.д. [1-5]. Однако на данный момент существует множество нерешенных проблем, как прикладного, так и фундаментального характера, препятствующих широкому внедрению описанных материалов в производство. Одной из таких фундаментальных проблем является неполное понимание механизма реакций кислородного обмена и их корреляция с составом и структурой оксида, что влечет за собой почти полное отсутствие возможности управлять характеристиками таких материалов.

В качестве методов исследования механизма кислородного обмена использовали метод измерения стационарной проницаемости [6]. Эксперимент проводили в кварцевом трубчатом реакторе в режиме противотока с использованием резистивного нагрева. Концентрацию кислорода, прошедшего через мембрану, отслеживали с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Контроль температуры осуществляли ИК-пирометром с обратной связью. По результатам работы были получены данные зависимости кислородной проницаемости мембран от парциального давления кислорода, на основании чего была рассчитана эффективная энергия активации кислородного переноса. На основании макрокинетической модели рассчитана скорость поверхностной реакции кислородного обмена.

Список литературы

- [1] Marques F.M.B. et al. *Solid State Ion.* **2006**, 177, 1697-1703.
- [2] Pei S. et al. *Catal. Lett.* **1994**, 30, N1, 201-212.
- [3] Ten Elshof J.E., van Hassel B.A. and Bouwmeester H.J.M. *Catal. Today* **1995**, 25, N3-4, 397-402.
- [4] Leo A., Liu S. and Diniz da Costa J.C. *Int. J. Greenh. Gas Con.* **2009**, 3, N4, 357-367.
- [5] Mahato N. et al. *Prog. Mater. Sci.* **2015**, 72, 141-337.
- [6] Chizhik, S. A. et al. *Chem. Eng. J.* **2022**, 450, 137970.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10200).

АНАЛИЗ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ТРИМЕТИЛОЛПРОПАНА И МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Козеева И.С.¹, Паращенко Н.М.¹, Якубов К.М.¹, Воронов М.С.¹,
Сапунов В.Н.¹, Ноговицина В.Э.²

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», 125047, Россия, Москва, Миусская площадь, дом 9
lolanta2006@list.ru

²ООО «Газпромнефть – Смазочные материалы», 117342, Россия, Москва,
улица Бутлерова, дом 17

Глобальный переход к более экономичному сырью и меньшему количеству отходов имеет тенденцию в области смазочных материалов. Все больше компаний представляют в своей продуктовой линейке продукцию, полученную с уменьшенным количеством сырой нефти или вообще без нее. В первую очередь это связано с исчерпанием и невозобновляемостью ископаемых, сильной зависимостью их цены от политической конъюнктуры и длительным их разложением в природе. Продукты растительного и животного происхождения лишены таких недостатков. Производные растительных масел находят множество различных применений, таких как производство продуктов питания и кормов, производство пластмасс, смол, косметики и т. д. Значительная часть также приходится на смазочные материалы и биодизельное топливо. По состоянию на 2022 год рынок синтетических смазочных материалов составлял 17.2 млрд долларов. Ожидается, что он вырастет в среднем на 3,5 % в период с 2018 года до 21.8 млрд долларов к 2030 году [1].

Растущая автомобильная промышленность и индустриализация во всем мире способствуют развитию мирового рынка смазочных материалов. Изменение потребительских тенденций от смазочных материалов на основе ПАГ и ПАО к смазочным материалам на основе сложных эфиров из-за улучшенной стабильности и оптимальных результатов при высоких температурах и более высоких температурах вспышки, вероятно, будет способствовать росту продаж продукции в течение следующих нескольких лет. Согласно отчету MarketWatch [2] рынок синтетических смазочных материалов на основе эфиров оценивался в 2,8 млрд долларов США в 2021 году и, как ожидается, достигнет 3,7 млрд долларов США к 2030 году. Из них 1.4 млрд долларов США будет приходиться на долю биосмазочных материалов [3].

В настоящее время кислотно-катализируемая этерификация используется для производства экологически чистых смазочных материалов. Существует также тенденция к использованию сложных эфиров в качестве сырья для процесса переэтерификации. Для каталитического алкоголиза в основном используют метоксиды натрия и кальция [4–5] и КОН [6]. Кроме того,

ПС-6

существует ферментативный метод синтеза с использованием фермента липазы [7]. Побочные реакции и необходимость отделения и очистки остатков катализатора являются основными недостатками таких методов. Поэтому целью данной работы было исследование влияния температуры при проведении некаталитического процесса переэтерификации.

В данной работе были проведены опыты по переэтерификации сложных эфиров и полиола без катализатора. В качестве сырья использовались метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) на основе подсолнечного масла и триметилпропан (ТМП). Опыты проводились в реакторе смешения при 150-190 °С и трехкратном мольном избытке МЭЖК по отношению к ТМП. Метанол удаляли в ходе реакции. По этому способу конверсия достигала порядка 50 %. Было установлено, что выход продукта обратно пропорционально зависит от температуры и достигает максимума при 150 °С среди исследуемых температур. ТСХ подтвердила наличие ТМП и МЭЖК.

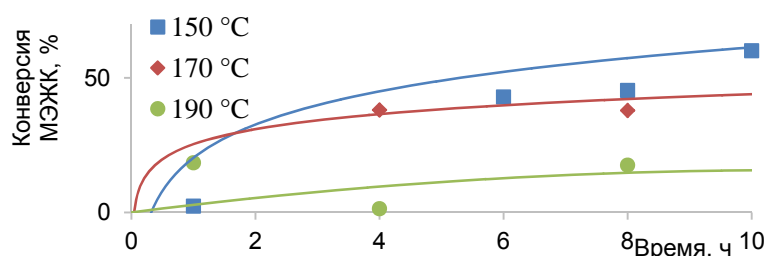


Рис. 1. Влияние температуры на степень конверсии МЭЖК в реакции переэтерификации МЭЖК с ТМП. Мольное соотношение реагентов [МЭЖК] : [ТМП] = 3 : 1, время синтеза – 10 часов

В результате была установлена температурная зависимость некаталитического синтеза триметилпропановых эфиров и жирных кислот. Описанный метод может быть усовершенствован с целью увеличения конверсии метиловых эфиров и доведения параметров синтеза до значений в каталитической реакции.

Список литературы

- [1] Synthetic Lubricants Market // Vantage Marker Research – 2023.
- [2] Synthetic Ester Lubricant Market Size, Share, Outlook, Prominent Players, Growth, and Forecast 2030 // MarketWatch – 2023.
- [3] Bio Lubricants Market // Vantage Marker Research – 2022.
- [4] Yunus R. Preparation and characterization of trimethylolpropane esters from palm kernel oil methyl esters / Yunus R., Idris A. / Journal of Oil Palm Research – 2003. No 2(15). –С.184–190.
- [5] H. Masood. Synthesis and characterization of calcium methoxide as heterogeneous catalyst for trimethylolpropane esters conversion reaction [Text]/ R. Yunus // Applied Catalysis A: General. - 2012. –р. 184–190.
- [6] Gunstone F. D., Hamilton R. J. (ed.). Oleochemical manufacture and applications. – CRC Press, 2001. – Т.
- [7] Tao Y. et al. Synthesis of trimethylolpropane esters with immobilized lipase from *Candida* sp. 99–125 //Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. – 2012. – Т. 74. – No. 3-4. – С. 151-155.

Благодарность

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

ВЫБОР ЧИСЛЕННОГО МЕТОДА РЕШЕНИЯ ОДУ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ БЫСТРОДЕЙСТВИЯ МОДЕЛИ ПИРОЛИЗА ЭТАНА

Козлов В.В.^{1,2}

¹ООО «НИОСТ», Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия

kozlovvv@niost.sibur.ru

Легкие олефины являются основным сырьем для глубоких переделов нефтехимической и химической промышленности [1]. Наиболее распространенным способом получения легких олефинов является пиролиз углеводородного сырья. Постоянное увеличение мощностей пиролизных производств остро ставит вопрос оптимизации работы технологического оборудования, в первую очередь – печей пиролиза для увеличения выхода целевых продуктов. Такие задачи решаются с помощью СУУТП и подходов RTO, которые требуют для формализации процессов, происходящих в пиролизе в виде математической модели, причем используемая модель должна быть быстродействующей для оперативной обработки возмущений, возникающих в системе.

Целью данной работы является выбор оптимального численного метода решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений применительно к модели пиролизера, обеспечивающего требуемую точность вычислений при минимальных затратах на расчет машинного времени.

Для выбора метода проводились численные эксперименты на разработанной модели пиролизера, реализованной в виде программного кода на языке Python. Реализованная на данном этапе модель решает прямую кинетическую задачу с учетом 56 реакций, характерных для пиролиза этана [2] и геометрических параметров змеевика и не учитывает теплообмен с дымовыми газами (задается общая тепловая нагрузка змеевика) и потери давления по змеевику.

Предлагаемая модель была опробована на промышленных данных – расхождение расчетных и замеренных концентраций основных компонентов пирогаза составило в среднем не более 10 % (например - 0,5 % по этану, 14 % по этилену).

ПС-7

В экспериментах сравнивалось затраченное на расчет реактора машинное время при изменении используемого способа решения систем ОДУ концентраций компонентов. Сравнивались явные методы решения ОДУ семейства методов Рунге-Кутты с фиксированным и с адаптивным шагом интегрирования [3].

Использование методов с адаптивным шагом позволяет сохранить требуемую точность и стабильность расчетов на участках пиролизе, характеризующихся высокими скоростями реакций (высокие температура и концентрации исходных веществ) при значительном сокращении количества расчетных итераций за счет увеличения шага интегрирования на менее нагруженных участках реакционной трубы. (см. Рис. 1). Время расчета описанной схемы при использовании метода Рунге-Кутты-Мерсона с адаптивным шагом было сокращено более чем в 20 раз (с более чем 11 ч до 34 мин), максимальный шаг интегрирования увеличен на порядок: с $1 \cdot 10^{-5}$ м до $3,5 \cdot 10^{-4}$.

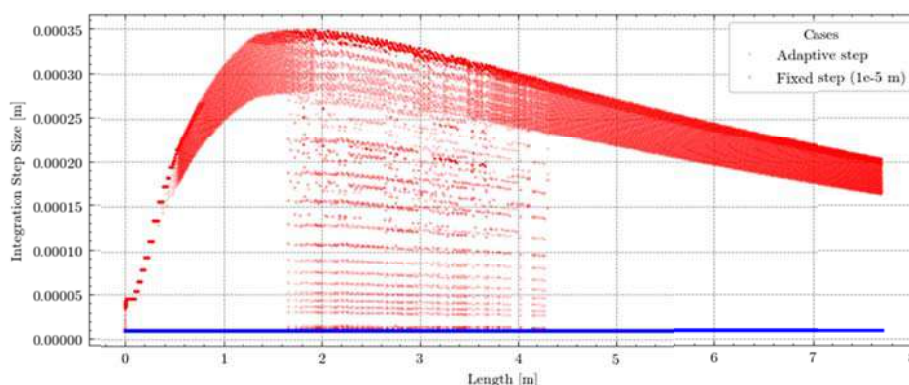


Рис. 1. Шаг интегрирования по длине змеевика

Список литературы

- [1] Gholami Z., Gholami F., Tisler Z., Vakili M. A Review on the Production of Light Olefins Using Steam Cracking of Hydrocarbons // Energies, December 2021.
- [2] Cowperthwaite E.V. Mathematical model for ethane pyrolysis in an industrial furnace, Queen's University, Kingston, Masters Thesis 2014.
- [3] Fehlberg E. Low-Order Classical Runge-Kutta Formulas with Stepsize Control and their Application to some Heat Transfer Problems, NASA George C. Marshall Space Flight Center, Marshall, NASA Technical Report NASA TR R-315, 1969.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА БУТИЛЛАКТАТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ЛАКТАТА АММОНИЯ И Н-БУТАНОЛА

Козловский М.Р., Ибатов Я.А., Козловский Р.А., Воронов М.С.,
Козловский И.А.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия,
pochta@muct.ru, zidane-5@mail.ru*

Процесс взаимодействия лактата аммония и н-бутилового спирта лежит в основе альтернативной технологии выделения молочной кислоты в виде бутиллактата из продуктов ферментации глюкозы без образования отходов гипса, что выгодно отличает ее от классической технологии. В свою очередь, молочная кислота – это крайне востребованное сырьё для производства биodeградируемых полимеров, в частности, для самого крупнотоннажного биоразлагаемого полимера – полилактида, мировой рынок которого к 2026 году превысит 2,6 млрд. долларов США.

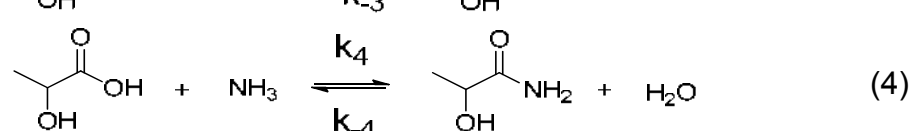
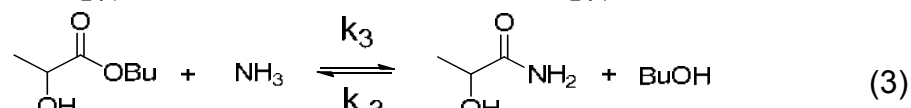
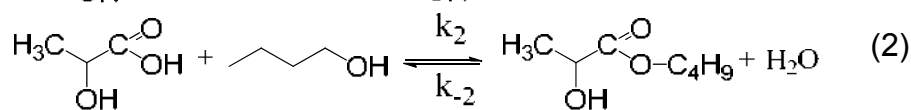
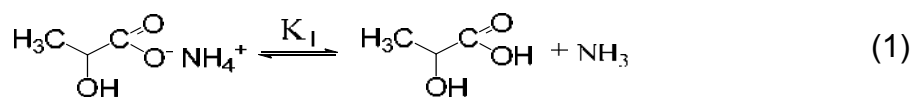
Получаемая ферментацией глюкозы в высокопроизводительном мембранном биореакторе молочная кислота находится в виде лактата аммония, и прямая его этерификация бутанолом позволяет исключить образование отходов сульфата кальция. Для проектирования реактора синтеза бутиллактата по предложенному способу необходима математическая модель процесса синтеза, которая, в свою очередь, включает в себя кинетическую модель процесса.

С целью вывода кинетической модели и определения ее параметров были проведены серии экспериментов в закрытой системе.

. При этом в сериях экспериментов варьировались начальные концентрации веществ, участвующих в процессе, а также температура в диапазоне 130 ÷ 170 °С.

По результатам математического анализа и обработки кинетических данных были предложены схема химических превращений (1-4), кинетическая модель (5-17), а также определены ее параметры (Таблица 1). Таким образом, впервые предложена модель, учитывающая два пути образования побочного продукта – лактамида (3, 4) и автокатализ катализ реакции этерификации (2).

ПС-8



$$K_1 = \frac{[\text{LH}] \times [\text{NH}_3]}{[\text{AL}]} \quad (5) \quad \frac{dC(\text{BL})}{dt} = r_2 - r_{-2} - r_{-3} + r_3 \quad (12)$$

$$r_2 = k_2 \times C(\text{BuOH}) \times [\text{LH}]^2 \quad (6) \quad \frac{dC(\text{BuOH})}{dt} = -r_2 + r_{-2} + r_3 - r_{-3} \quad (13)$$

$$r_{-2} = k_{-2} \times C(\text{BL}) \times C(\text{H}_2\text{O}) \times [\text{LH}] \quad (7) \quad \frac{dC(\text{LM})}{dt} = r_3 - r_{-3} - r_{-4} + r_4 \quad (14)$$

$$r_3 = k_3 \times C(\text{BL}) \times [\text{NH}_3] \quad (8) \quad \frac{dC(\text{H}_2\text{O})}{dt} = r_2 - r_{-2} + r_4 - r_{-4} \quad (15)$$

$$r_{-3} = k_{-3} \times C(\text{LM}) \times C(\text{BuOH}) \quad (9) \quad \frac{dC(\text{MK}_Z)}{dt} = -r_2 + r_{-2} - r_4 + r_{-4} \quad (16)$$

$$r_4 = k_4 \times [\text{LH}] \times [\text{NH}_3] \quad (10) \quad \frac{dC(\text{NH}_3)_Z}{dt} = -r_4 + r_{-4} - r_3 + r_{-3} \quad (17)$$

$$r_{-4} = k_{-4} \times C(\text{LM}) \times C(\text{H}_2\text{O}) \quad (11)$$

Таблица 1. Численные значения параметров кинетической модели

Параметр	130 °С	150 °С	170 °С	Уравнение Аррениуса	R ²
K₁	0,14441	0,18596	0,23509	3,18·10 ⁻¹ ·exp(-2175/T)	1,0000
k₂ , кг ² ·моль ⁻² ·мин ⁻¹	0,00343	0,00484	0,00673	5,93·exp(-3006/T)	0,9998
k₋₂ , кг ² ·моль ⁻² ·мин ⁻¹	0,00604	0,00692	0,00779	1,01·10 ⁻¹ ·exp(-1137/T)	0,9999
k₃ , кг·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	0,00008	0,0067	0,30761	5,12·10 ³⁵ ·exp(-36937/T)	0,9999
k₋₃ , кг·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	0,00001	0,00013	0,00617	2,65·10 ²⁵ ·exp(-28315/T)	0,9780
k₄ , кг·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	0,00859	0,03607	0,25039	1,14·10 ¹⁴ ·exp(-15004/T)	0,9872
k₋₄ , кг·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	0,00008	0,00043	0,00211	7,74·10 ¹¹ ·exp(-14857/T)	1,0000

Уравнение Аррениуса приведено в виде $k = A \cdot \exp(-(E/R)/T)$, $K_1 = A_1/A_{-1} \cdot \exp\{((E_{-1}-E_1)/R)/T\}$, где $R=8.31$ Дж/(моль·К)

МЕТОД ОБЪЕМНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ФОРМО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НЕОБСЛУЖИВАЕМЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Петров А.Ю., Ванчуриh В.И.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, chemset@mail.ru*

Среди проблем, с которыми сталкивается и крупнотоннажное производство, и нарабатывающая опытную партию исследовательская лаборатория, недостаточная устойчивость катализатора к переменным условиям эксплуатации, чувствительность к известным кат. ядам, склонность к закоксуыванию, недостаточная концентрация активных центров на поверхности и в объеме носителя и их неоднородное распределение в его структуре. Предложена перспективная каталитическая платформа на базе сложных оксидов переходных металлов, в качестве экономичной замены катализаторов, содержащих церий и платину, в системах гетерогенно-каталитической очистки газовых выбросов различного состава и происхождения. Агломераты катализатора, пригодные к загрузке в проточный реактор, получены методом объемного термического расширения из шихты, содержащей соли органических кислот (оксалаты, тартраты и др.) требуемых металлов и смесь аммонийных солей органических кислот, последняя выступала в качестве флюса и поддерживала восстановительную атмосферу внутри печи. Показано, что предложенная методика синтеза может учитывать различные конструкции печей и калибровочные кривые нагревательных элементов, особенности распространенных программируемых контроллеров нагрева. Анализ конверсионных показателей (90-98 %) в процессе каталитического доокисления монооксида углерода в составе газовой смеси, в т.ч. и с пониженным содержанием кислорода, однозначно указывает на целесообразность дальнейших испытаний предложенных катализаторов, как минимум, в процессе каталитического доокисления метана и его гомологов.

В ходе сравнительного анализа фотобанка РЭМ установлено, что агломераты состоят из оригинальных дендритоподобных структур, представляющих собой композицию оксидов, магнетита и маггемита в случае железооксидной системы, с зональными включениями шпинельных зерен

ПС-9

двойного или более сложного оксида, установлен ряд закономерностей, связывающих рецептуру шихты, условия термолиза и особенности структурообразования конечного продукта. Усложнение состава шихты привело к самоупорядочиванию и структурной самомодификации, что позволило достичь высоких регенеративных показателей и обеспечило адаптивный потенциал разработки, способность подстраиваться под штатные или аварийные изменения параметров техпроцесса без потери конверсионных показателей либо с их кратковременным сокращением.

Показано, что наибольшую область гомогенности и отвечающую ей оптимальную каталитическую активность показали образцы, синтезированные при 900°C в течение 3 часов, они регенерируют в реальном времени, при увеличении расхода воздуха в очищаемой газовой смеси. Разогретый от 600°C катализатор количественно окисляет СО, однако эффективность конверсии не зависит от температуры очищаемой газовой смеси.

Более продолжительное термическое воздействие сопровождалось ростом шпинелеобразования и ухудшением конверсионных и регенеративных показателей. Для композиций на основе оксидов железа, кобальта, марганца и ряда других металлов, показана расширенная область гомогенности, по сравнению со справочными данными, что ответственно за адаптивный потенциал разработки. В связи с ограниченной доступностью ряда испытанных прекурсоров (оксалаты, цитраты, тартраты) предложена и апробирована методика синтеза методом соосаждения из смеси водных растворов оксалата калия и растворимых солей требуемых металлов.

Хотя агломераты катализатора могут длительное время эксплуатироваться в режиме псевдоожиженного слоя без потери эксплуатационных характеристик, рассмотрели дополнительные возможности формообразования непосредственно в процессе одностадийного термолиза шихты, чтобы совместить активную фазу и блочный носитель в виде агломератов требуемой геометрии и тем самым расширить ассортимент совместимого оборудования. Интересные результаты были получены для композиций, где в состав шихты были введены кремнийорганические соединения, либо соединения бора.

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ИНСТРУМЕНТОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МОРФОЛОГИЧЕСКОГО, ФАЗОВОГО И СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА СЕРИЙНЫХ И ПЕРСПЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Петров А.Ю., Ванчурин В.И., Нефёдова Н.В., Ноль Э.Г., Васецкий А.М.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, chemset@mail.ru*

Размещенные в открытом доступе каталоги промышленных катализаторов, как продуктов малотоннажной химии, так и узкоспециальных, позволяют сформировать совокупность (набор) и оценить вклад различных физико-химических, морфологических и иных факторов как для анализа уже выпускаемой продукции, так и для оптимизации технологий и рецептур перспективных катализаторов.

Обобщению и анализу с помощью технологии «больших данных» подвергнуты различные физико-химические параметры катализаторов, что позволило оценить вклад различных морфологических и структурных показателей в формирование жизненного цикла продукции, следуя TQM. В частности, были сформированы и подвергнуты многофакторному анализу не только табличные данные, но и графические банки данных, или «фотобанки» изображений сотовых, гранулированных, таблетированных и иных продуктов, включая агломерированные, но не ограничиваясь ими. Поскольку морфологические показатели промышленных катализаторов зачастую запатентованы, графические банки данных обезличивались по известным алгоритмам на стадии формирования, реверс-инжиниринг авторами не рассматривался.

В ходе анализа и автоматизированной обработки упомянутых изображений показано, что к ним применимы не только инструменты дескриптивной статистики, но и алгоритмы автоматизированного распознавания образов, дальнейший интерес представляет имплементация технологий машинного зрения на основе IMAQ VisionTM и аналогов, с перспективой разработки собственной алгоритмической базы и программного кода, чтобы избежать ограничений, налагаемых средой разработки (конкретно, NI LabViewTM).

По мере наработки шаблонов для распознавания структуры/формы катализаторов как объектов настоящего исследования, удалось не только

ПС-10

отработать т.н. “pattern matching”, но и предложить различные подходы для автоматизированного поиска соответствий, «узнавания», что в перспективе позволит перейти к эвристическому анализу контента. Это представляет несомненный интерес для автоматизированного анализа микрофотографий, благодаря существенно возросшим возможностям служебного ПО, которым комплектуются современные электронные микроскопы.

Отметим, что своевременное применение даже части упоминаемых технологий при разработке, предложенной авторами ранее перспективной необслуживаемой каталитической платформы на базе оксидов переходных металлов позволило существенно оптимизировать матрицу обжигов. Более того, для разработанных каталитических композиций удалось полностью избежать химической, структурной и морфологической предыстории, что позволило в ходе одностадийного термического синтеза не только получить перспективный материал с расширенной областью гомогенности, но и искусственно повысить концентрацию активных центров на поверхности и в объеме материала, на что косвенно указывает количественная конверсия CO.

Одновременно, в ходе анализа данных РФА и спектрограмм различного происхождения было показано, что даже состав продукта с расширенной областью гомогенности может быть не только расшифрован, но и уточнен с использованием актуальных технологий графической экспертизы, построенных на основе математического аппарата нелинейных регрессионных зависимостей (сигмоидные кривые, лоренцианы и др.), а также и эвристического анализа т.н. импульсных кривых, характерных для регистрирующего оборудования.

На разных стадиях исследования, расчеты и прогнозы выполнялись на основе программных пакетов OriginPro™, SigmaPlot™ и TableCurve™, а также PeakFit™, Maple™, Mathematica™. Следует отметить, что требуемый функционал представлен даже в академических лицензиях упомянутого ПО, что позволяет говорить о перспективе увеличения графо-аналитической компоненты в подготовке химиков-исследователей в магистратуре и аспирантуре. Следует отметить, что ряд рассмотренных технологий успешно применяется аудиторами и финансовыми аналитиками.

Примечание: все упомянутые в тексте расчетно-графические пакеты одновременно являются зарегистрированными торговыми марками и находятся в собственности уважаемых правообладателей.

РАСЧЕТ ТЕЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ФЛЮИДА В ХИМРЕАКТОРЕ СО СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Поляков С.В.^{1,2}, Подрыга В.О.¹, Тарасов Н.И.¹

¹*Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Москва, Россия*

²*Лаборатория математической химии Института нефтехимии и катализа
УФИЦ РАН, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация*
polyakov@imamod.ru

В последнее время вновь усилился интерес к исследованию сложных нелинейных процессов в химических реакторах. Это связано с разработкой новых технологий переработки углеводородного сырья и синтеза перспективных продуктов и материалов. Все возрастающие требования к качеству переработки и свойствам продукции, а также развитие аппарата математического моделирования, опирающегося на компьютерные и суперкомпьютерные вычисления, ставят перед исследователями задачи совершенствования технологии исследований. Требованием момента является учет в математических моделях множества физических факторов, в том числе, многофазности и многокомпонентности протекания многостадийных химических реакций в условиях реальной геометрии химической установки. Также необходимым является применение устойчивых высокоточных алгоритмов расчета, ориентированных на массовые параллельные вычисления.

В настоящей работе рассмотрен процесс изомеризации углеводородного флюида, стимулируемый его прохождением через слой металлического катализатора. Одной из задач моделирования является расчет течения флюида в проточном химическом реакторе реальной геометрии в приближении пористой среды. Наш подход использует в качестве модели квазигидродинамическую систему уравнений [1], записанную с учетом пористости. При этом предполагается, что основной фазой является жидкость, движение которой описывается единым образом как в открытой части реактора, так и в слое катализатора. Газовая фаза учитывается с помощью уравнений типа конвекция-диффузия. Обе фазы являются многокомпонентными. Химический блок сопрягается с блоком расчета течения флюида в рамках численной методики расщепления по физическим процессам. Используемый численный алгоритм опирается на сеточный метод конечных объемов [2] и распараллеливание вычислений. В качестве сеток в предварительных расчетах

использовались декартовы сетки. Распараллеливание базировалось на методах декомпозиции расчетной области.

На основе разработанного комплекса расчетных программ создана проблемно-ориентированная веб-среда для проведения массовых компьютерных экспериментов. С ее помощью были проведены предварительные компьютерные эксперименты, посвященные компьютерному анализу химических процессов в цилиндрическом лабораторном реакторе в приближении осевой симметрии. В модельной задаче в качестве жидкой компоненты рассматривался гексадекан, в качестве газовой компоненты - молекулярный водород. В качестве пористых тел использовались стекло и металлический катализатор (алюмофосфат). Проведенные расчеты течения в реакторе показали, что основные его характеристики соответствуют теоретическим представлениям о процессе. Имеется также основание, что количественные характеристики будут близки эксперименту при условии правильного задания материальных параметров среды. Следующим шагом будет сопряжение гидродинамического и химического расчетов.

В заключение отметим, что данная работа предвещает новый этап моделирования, связанный с разработкой многомасштабных моделей и методов расчета процессов получения органических топлив с заданными свойствами. Основное внимание авторов будет уделено воспроизведению реальной трехмерной геометрии установок, в том числе промышленных, а также уточнению параметров химических превращений за счет включения в модель микроскопических описаний.

Список литературы

- [1] Т.Г. Елизарова, И.С. Калачинская, А.В. Ключникова, Ю.В. Шеретов // ЖВМиМФ. 1998. Т. 34, № 10. С. 1732-1742.
- [2] LeVeque R.J. Finite Volume Methods for Hyperbolic Problems. - Cambridge University Press, 2002, 558 p.

ТВЕРДЫЕ V-СОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ – ЭКОЛОГИЧНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ

Родикова Ю.А.¹, Батенева О.Р.^{1,2}, Кардаш Т.Ю.¹, Жижина Е.Г.¹

¹ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия, rodikova@catalysis.ru, bic@catalysis.ru

²ФГОУВО «Новосибирский государственный технический университет», Новосибирск, Россия

Конверсия биомассы и ее производных в ценные химические продукты – актуальная область развития возобновляемой энергетики, находящаяся на пике исследований. Среди потенциальных продуктов разложения углеводного сырья особый интерес представляет 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ). Его трансформация приводит к образованию высокореакционных фурановых соединений, применяемых в производстве различных полимеров, фармацевтических препаратов, добавок к бензинам [1]. В связи с этим в настоящее время обширное внимание привлекает разработка гетерогенных каталитических систем, обладающих необходимым функционалом для эффективного преобразования 5-ГМФ в востребованные соединения, среди которых немаловажным является 2,5-диформилфуран (ДФФ).

Полиоксомолибдаты и полиоксовольфраматы со структурой Кеггина обладают богатой химией и имеют разнообразные применения в катализе, аналитической химии, топливных элементах и др. Внедрение легко восстанавливаемых атомов ванадия(V) в каркас подобных гетерополисоединений (ГПС) с образованием смешанных анионов состава $H_nXM_{12-x}V_xO_{40}$ ($M = Mo, W$) приводит к сдвигу их преимущественно кислотных свойств в сторону доминирования окислительной способности. Сегодня подобные V-содержащие ГПС (V-ГПС) интенсивно исследуются в качестве перспективных окислительных и бифункциональных катализаторов в различных актуальных областях химии, в том числе в процессах преобразования компонентов биомассы [2, 3].

Выполненные в работе исследования в области допирования Mo/W-содержащих каркасов ГПС атомами ванадия(V) с варьированием типа внешнесферного катиона позволили получить ряд стабильных гетерогенных V-ГПС: $(Bu_4N)_{6.5}H_{0.5}PMo_8V_4O_{40}$, $(Bu_4N)_{4.5}H_{0.5}SiW_{11}VO_{40}$, $Cs_{3.5}H_{0.5}PW_{11}VO_{40}$, $Cs_{4.5}H_{0.5}SiW_{11}VO_{40}$. Использование в качестве источника ванадия(V) чистого

ПС-12

раствора декаванадиевой кислоты $H_6V_{10}O_{28}$, синтезированного на отдельном этапе путем эффективной активации оксида ванадия(V) пероксидом водорода в водной среде, обеспечило отсутствие содержания «посторонних» ионов в составе V-ГПС, сделав методы их синтеза более экологичными.

Характеризация полученных V-ГПС методами адсорбции N_2 , АЭС-ИСП, РФА, ТГА и ИК-спектроскопии (рис. 1) позволила установить их текстурные характеристики ($S_{ВЕТ} \sim 5-9 \text{ м}^2/\text{г}$ для Bu_4N^+ солей и $113-174 \text{ м}^2/\text{г}$ для Cs^+ солей) и интервал термической стабильности ($235-338 \text{ }^\circ\text{C}$), а также подтвердить образование анионов со структурой Кеггина и внедрение атомов V в каркас.

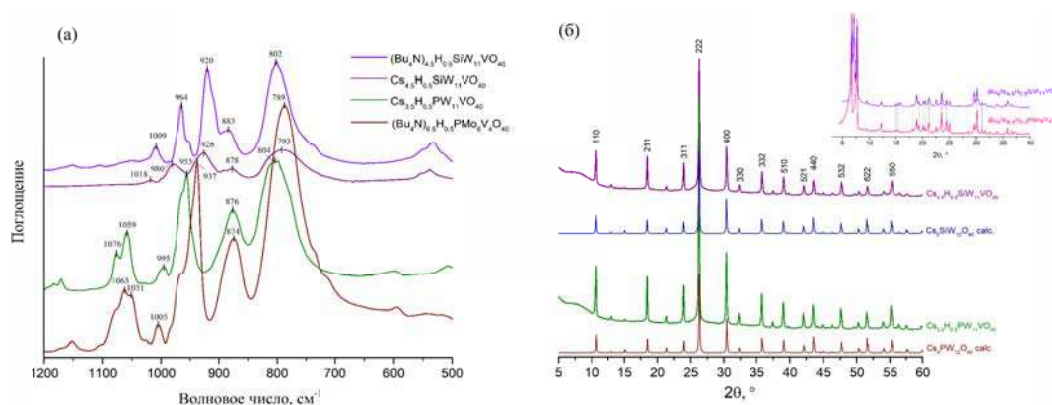


Рисунок 1. (а) ИК-спектры синтезированных V-ГПС в области «отпечатков пальцев» аниона Кеггина, (б) рентгенограммы полученных V-ГПС

Перспективность синтезированных V-ГПС в качестве катализаторов окисления была продемонстрирована на примере окисления 5-ГМФ в ДФФ. Проведение целевой реакции в термостатируемом реакторе по типу реактора идеального смешения при перемешивании со скоростью выше 800 об./мин и варьировании условий процесса (температура, мольное отношение субстрат/катализатор, время реакции, растворитель) позволило установить закономерности влияния исследованных параметров, а также обеспечило достижение конверсии субстрата 97-100 % при селективности образования ДФФ выше 90 %.

Список литературы

- [1] В.М. Чернышев, О.А. Кравченко, В.П. Анаников. *Успехи химии*, 2017, 86 (5), 357–387.
- [2] Y. Rodikova, E. Zhizhina. *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2020, 130, 403-415.
- [3] Е.Г. Жижина, Л.Л. Гогин, Ю.А. Родикова, В.И. Бухтияров. *Кинетика и катализ*, 2021, 62, 135-174.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-73-00047 (<https://rscf.ru/en/project/22-73-00047/>).

РАЗРАБОТКА ONE-POT СИНТЕЗА МЕНТОЛА ИЗ ЦИТРАЛЯ НА БИФУНКЦИОНАЛЬНОМ Ni КАТАЛИЗАТОРЕ

Симакова И.Л.¹, Корешкова Д.А.^{1,2}, Мурзин Д.Ю.³

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия,

simakova@catalysis.ru

²Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, Россия

³Университет Або Академи, Турку, Финляндия

Особую актуальность в последнее время приобретает разработка современных экологически безопасных процессов, направленных на вовлечение содержащихся в отходах ценных веществ для синтеза востребованных химических соединений. Моноциклический спирт ментол является одним из наиболее важных, ценных и широко применяемых соединений в пищевой, фармацевтической, косметической и парфюмерной промышленности и может быть получен из цитраля, который в больших количествах присутствует в отходах целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности (цитрусовые) [1-3]. Целью работы является исследование каталитического one-pot синтеза ментола из цитраля на бифункциональном Ni катализаторе, оптимизация его состава, а также изучение общих и кинетических закономерностей реакции.

Жидкофазное гидрирование цитраля (0.09M) проводили в автоклаве на восстановленных 11 % Ni катализаторах нанесенных на цеолиты ZSM-5, Бета-38, Y и USY при T = 60, 70, 80 °C и P_{H₂} = 5, 8, 10 ати. Количественный анализ и идентификацию продуктов осуществляли методами ГЖХ и ГХ-МС. В ходе работы Ni катализаторы на основе различных прекурсоров были синтезированы и изучены различными физико-химическими методами (ПЭМБР, РФА, физадсорбции N₂, ТПВ, ТПД-NH₃, ИК-спектроскопии).

В Таблице 1 представлены текстурные и кислотные свойства никелевых катализаторов, нанесенных на цеолиты ZSM-5, Бета-38, Y и USY. Основными продуктами реакции являются цитронеллаль, моноциклические изопулеголы и ментолы, а также ментены. Найдено, что цеолит типа BEA обладает оптимальными кислотностью и удельной поверхностью, обеспечивающими почти полную конверсию цитраля и высокий выход ментола в ходе каскадного синтеза. Ni/H-Бета-38 был модифицирован минеральной глиной – бентонитом,

ПС-13

используемым в качестве связующего для получения Ni/H-Бета-38 в виде экструдатов для осуществления непрерывного синтеза ментола.

Таблица 1. Текстульные свойства и кислотность носителей

Носитель	Удельная площадь поверхности ($\text{м}^2 \text{г}^{-1}$)	Объем пор ($\text{см}^3 \text{г}^{-1}$)	Кислотность ($\text{ммоль NH}_3 \cdot \text{г}^{-1}$)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (моль/моль)
H-ZSM-5	230	0,21	0,27	250
H-Beta	456	0,22	0,53	38
H-Y	550	0,45	-	5
H-USY	650	0,46	0,74	30

В качестве предшественника никеля исследованы нитрат, хлорид, ацетат и сульфат никеля, первый из которых обеспечил наибольшую селективность по ментолу и был выбран для дальнейших исследований влияния температуры, давления водорода и типа растворителя. Более быстрое превращение цитраля в ментол наблюдается в циклогексане, что связано с большей растворимостью H_2 [4,5]. Найденное значение $E_{\text{акт}}$ 61 кДж/моль согласуется с литературными данными [6].

Таким образом, в результате проведенных исследований показана перспективность «one-pot» синтеза ментола из цитраля в присутствии катализатора Ni/(H-Бета-38+бентонит), полученного из нитрата никеля [6]. Найдено, что гидрирование цитраля в циклогексане при $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2} = 10$ ати обеспечивает весьма высокий выход ментола ~75 %. Введение бентонита в состав катализатора позволяет формовать его в виде экструдатов для синтеза ментола в проточном реакторе в непрерывном режиме.

Список литературы

- [1] Cortes, C.B.; Galvan, V.T.; Pedro, S.S.; Garcia, T.V. One pot Synthesis of Menthol from (\pm)-Citronellal on Nickel Sulfated Zirconia Catalysts. *Catal. Today* 2011, 172, 21-26.
- [2] Deliy I.V., Danilova I.G., Simakova I.L., Zaccheria F., Ravasio N., Psaro R. Tuning Selectivity through the Support in the Hydrogenation of Citral over Copper Catalysts // *Catalysis of Organic Reactions: 22nd Conference, Chem. Ind. - Boca Raton, Florida, 2009. - Vol. 123. - P. 87-92.*
- [3] Negoi, A.; Teinz, K.; Kemnitz, E.; Wuttke, S.; Parvulescu, V. I.; Coman, S. M. Bifunctional Nanoscopic Catalysts for the One-Pot Synthesis of (\pm)-Menthol from Citral. *Topics in Catalysis* 2012, 55(7), 680-687.
- [4] Brunner, E. Solubility of Hydrogen in 10 Organic Solvents at 298.15, 323.15, and 373.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 1985, 30, 269-273.
- [5] Toukoniitty, E.; Maki-Arvela, P.; Kuusisto, J.; Nieminen, V.; Paivarinta, J.; Hotokka, M.; Salmi, T.; Murzin, D. Yu. *J. Mol. Catal.* 2003, 192, 135-151.
- [6] Simakova I.L., Vajglová Z., Martínez-Klimov M., Eränen K., Peurla M., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu. *Organic Process Research and Development: Gen.* 2023, 27, 295-310.

Благодарности

Авторы благодарны к.х.н. В.П. Пахаруковой за исследование образцов методом РФА, к.х.н. Е.Ю. Герасимову за исследование образцов методом ПЭМВР.

СЖИГАНИЕ ОТХОДОВ НПЗ И НЕКОНДИЦИОННЫХ ТОПЛИВ

Шуляка С.Е., Синицин С.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, shuliaka.s.e@muctr.ru*

Одной из задач современной энергетической политики России является увеличение доли использования местных и возобновляемых энергоресурсов. Согласно статистическим данным, от 3 до 5 % всей добываемой в мире нефти уходит в отходы нефтепереработки и нефтедобычи, что составляет более 60 млн. т отходов в год. В Российской Федерации ежегодно образуется более 3 млн. т нефтяных шламов и от 220 до 250 тыс. т кислых гудронов. Весомый вклад в образование отходов вносят нефтедобыча (~1 млн. т), нефтепереработка (~0,7 млн. т), нефтяные терминалы (~0,3 млн. т), а также другие источники, такие как: транспорт, аэропорты, морские порты, машиностроительные заводы (~0,5 млн. т). На металлургических заводах образуется 0,86 т нефтяного шлама, содержащего до 8 % масс. оксидов железа, на 1000 т стального проката [1-3].

Разброс состава и физико-химических свойств нефтесодержащих отходов весьма широк и зависит от многих факторов, но основными компонентами являются углеводороды, вода и минеральные примеси.

Отходы переработки нефти, отработанные масла и другие тяжелые и некондиционные нефтепродукты являются ценным энергоресурсом для электростанций НПЗ. Отличительной особенностью таких топлив является повышенная зольность и низкая температура плавления золы, что приводит к образованию шлаковых агломератов, снижает эффективность и надежность котельного оборудования. Причиной невостребованности этих топлив является отсутствие энергоэффективных и экологически безопасных технологий сжигания.

Традиционные энерготехнологические установки основаны на высокотемпературном (обычно 1200-1600 °С) факельном сжигании топлив, поэтому можно констатировать, что современная энергетика - один из основных источников загрязнения атмосферы теплом и вредными веществами. Сложившееся положение усугубляется развитием в городах локального теплоснабжения. При этом переход в «малой» энергетике с традиционных топлив на доступные низкосортные топлива и отходы не должен означать возвращения к традиционным технологиям сжигания. В связи с этим

разработка эффективной технологии сжигания низкосортных и некондиционных топлив по-прежнему остается актуальной научно-практической задачей, имеющей большое значение для регионов со значительными объемами образования техногенных отходов.

Анализ научно-технической и патентной литературы и большой опыт, накопленный авторами в области экологического катализа, позволили предложить перспективные оксидные катализаторы сжигания топлив в спутном потоке и кипящем слое катализатора. Катализаторы на основе оксидов переходных металлов можно производить непосредственно в регионах использования на базе местного сырья. Основными компонентами таких катализаторов могут быть зола уноса местных ТЭС и котельных, металлургические шлаки и другие ресурсы. Отработанные методы синтеза обеспечивают формирование порошка катализатора с преобладающей фракцией 50-100 мкм, что позволяет использовать катализатор без дополнительной обработки [4].

Многочисленные исследования, проведенные к настоящему времени, показали, что сжигание в условиях умеренной химической неполноты сгорания при разрешенной максимальной концентрации монооксида углерода является эффективным режимом с экономией топлива, максимально возможным КПД энергоустановки и снижением образования NO_x на 30-40 %.

Исследования доказали эффективность применения технологии каталитического сжигания в потоке катализатора. Данный метод позволяет не только сжигать широкий спектр топлив и получать низкие выбросы оксидов азота и серы, но и предоставляет возможность развития технологий сжигания твердых топлив, промышленных и коммунальных отходов.

Список литературы

- [1] Энергетическая стратегия России до 2020 года: утверждена распоряжением Правительства РФ от 28 августа 2003 года № 1234-р. 2003. С. 103.
- [2] Хаустов А.П., Редина М.М. Экологические проблемы оценки образования нефтешламов при авариях // Экологический вестник России. 2011. № 8. С. 34-37.
- [3] Шлапаков А.В. Утилизация нефтешлама в Венесуэле // Экология производства. 2012. № 7. С. 81-85.
- [4] Петров А.Ю., Синицин С.А., Ванчурин В.И., Нефёдова Н.В., Куликов В.П. Повышение эффективности дожига токсичных компонентов отдувочных и дымовых газов на формованных оксидных катализаторах. // Технологии нефти и газа (Научно-технологический журнал). 2018. № 4 (117). С. 26-32.

ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЕ РИФОРМИНГ БЕНЗИНА НА КОМПОЗИЦИОННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ Co/HZSM-5/SZ

**Абасов С.И., Мамедова М.Т., Агаева С.Б., Искендерова А.А., Иманова А.А.,
Насирова Ф.М., Чалабова К.С.**

*Институт Нефте-Химических Процессов им. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики,
Баку, Азербайджан,
safa.abasov@rambler.ru*

Присутствие ароматических соединений в топливе представляет серьёзную угрозу загрязнения окружающей среды. В связи с этим актуально изучение каталитического гидрирования ароматического кольца для снижения количества бензола и ароматических углеводородов в бензиновых фракциях.

В настоящей работе представлены результаты исследования гидропревращения риформинг бензина на композиционном катализаторе состоящем из кобальтмодифицированного цеолита HZSM-5 и сульфатированного диоксида SZ – 0.4%Co/HZSM-5/SO₄²⁻(2%)-10%ZrO₂ (Co/HZSM-5/SZ). Опыты проводили в проточной лабораторной установке при атмосферном давлении. В качестве сырья использовали бензин каталитического риформинга следующего состава: 54.63 % ароматические углеводороды (7.28 % бензола, 19.74 % толуола, 27.61 % ксилола); 6.45 % нафтены; 36.6 % парафины; 2,32 % ненасыщенные углеводороды.

В табл. 3 представлены результаты исследования гидропревращения бензина каталитического риформинга на катализаторе Co/HZSM-5/SZ.

Таблица. Гидроконверсия бензина риформинга на катализаторе Co/HZSM-5/SZ.
H₂/CН=7, объёмная скорость=2с⁻¹

Температура, °С	Нафтены	Парафины	Изопарафины	Бензол	Толуол	Ксилолы
	Состав сырье, масс. %					
	6.45	29.12	9.8	7.28	19.74	27.61
	Состав катализата, масс. %					
160	15.9	23.4	36.8	2.5	12.3	9.1
180	26.4	16.2	52.8	1.8	2.8	-
200	21.2	25.3	32.3	2.2	10.5	8.5

Как видно из таблицы, при превращении риформинг бензина на композиционном катализаторе происходит гидрирование ароматических

ПС-15

углеводородов и изомеризация парафиновых составляющих, т.е. в системе происходит две параллельные реакции. Наибольшая конверсия ароматических углеводородов и парафинов наблюдается при 180 °С. При этой температуре конверсия бензол, толуол, ксилола и парафинов составляет 75 %, 85 %, 100 % и 44.4% соответственно. При этом выход нафтенов и изопарафинов достигает 26.4 % и 52.8 % соответственно.

Результаты изучения зависимости активности катализатора от времени при 160 и 180 °С при гидроконверсии бензина каталитического риформинга показали, что катализатор имеет индукционный период до 20 минуты при обеих температурах. При температуре 160 °С после достижения максимальной активности на 35 минуте, активность катализатора постепенно понижается. Это объясняется тем, что полученные промежуточные продукты накапливаются на поверхности катализатора при 160 °С и дезактивируют его. При 180 °С эти продукты подвергаются крекингу и не влияют на активность катализатора и катализатор работает стабильно более 5 часов.

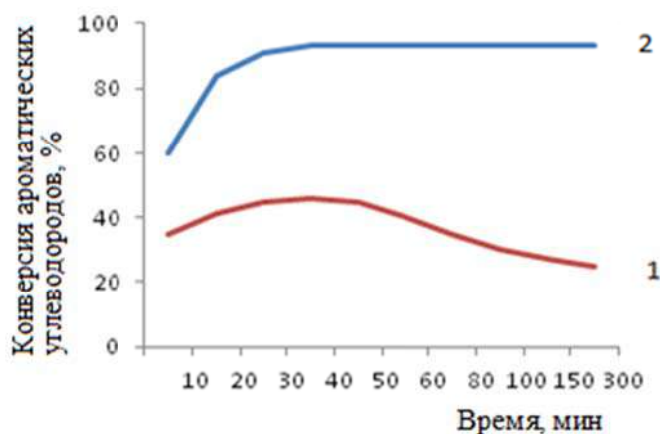


Рис. Зависимость активности катализатора Co/HZSM-5/SZ при гидропревращении риформинга бензина от продолжительности процесса. 1 – 160 °С; 2 - 180 °С

Таким образом, синтезированный композиционный катализатор обладает способностью параллельно проводить низкотемпературную гидроизомеризацию парафинов и гидрирование ароматических углеводородов в нафтены, что имеет большое значение для получения не имеющих в своём составе ароматики бензинов.

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА И ДМЭ В УГЛЕВОДОРОДЫ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Бабаева Ф.А.

Институт Нефтехимических Процессов им Ю.Г. Мамадалиева,
Баку, Азербайджан, feridan@rambler.ru

Получению углеводородов из метанола предшествует его дегидратация в ДМЭ, а далее, как показывают полученные и литературные данные, образование первичного углеводорода – этилена. В табл. 1 приведены сопоставительные данные по превращению ДМЭ и метанола на H-ZSM.

Таблица 1. Состав продуктов превращения метанола и ДМЭ на катализаторе H-ZSM. T = 350 °C; V. = 3 ч⁻¹; реактант: N₂=1:1 (об.) Распределение продуктов превращения, % C

№	Продукты (CH ₃) ₂ O		Продукты CH ₃ OH	
	Продукт	%	Продукт	%
1	Метан	следы	Метан	0.5
2	Этилен	11	Этилен	14
3	Этан	0.5	Этан	2
4	Пропилен	21	Пропилен	34
5	Пропан	1.2	Пропан	1.0
6	Изобутан	7.5	ДМЭ	3.5
7	Метанол	-	Σ C ₄ =	13
8	Σ C ₄ =	9	Σ C ₄	4
9	Σ C ₄	10.7	Σ C ₅ +	10
10	Σ C ₅ =	1.2	Бензол	0.8
11	Н-пентан	0.3	АрУ	17.2
12	2,3-диметилбутан	2.5		
13	2-метилпентан	3.5		
14	3-метилпентан	2.5		
15	Σ C ₆ +	9.0		
16	Бензол	0.8		
17	АрУ	19.3		
	Итого	100	Итого	100

Как видно из этих данных, для превращения ДМЭ по сравнению с метанолом, более характерно образование изоалифатических углеводородов, что важно для получения высококачественных бензинов. Анализ полученных результатов показывает, что подобное различие связано с количеством выделяющихся молекул воды. Действительно, изучение превращения ДМЭ-водной смеси показывает, что под действием воды возрастает выход пропилена, т.е. снижается олигомеризация низкомолекулярных олефинов.

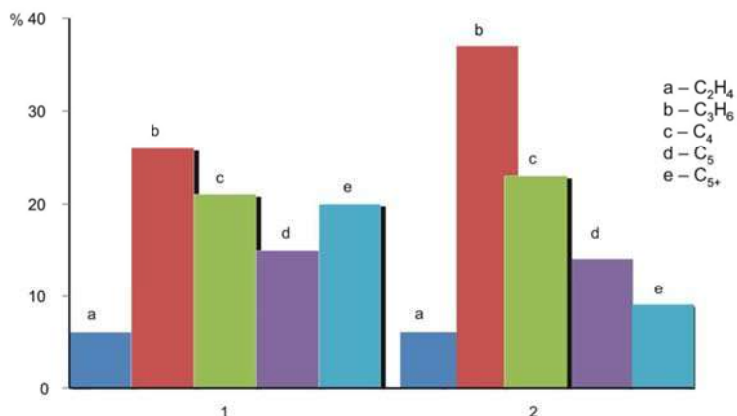


Рис. Распределение продуктов превращения ДМЭ на HZSM
T=450 °C; АрУ.= 1 ч⁻¹; 1 – ДМЭ:N₂ = 1:1 ; 2 – (ДМЭ : H₂O = 1 : 1) : N₂ = 1 : 1

ПС-16

На выход и состав углеводородных продуктов превращения ДМЭ существенное влияние оказывают катализаторы. Об этом свидетельствуют результаты модифицирования цеолита ZSM, представленные в табл. 2 из которых видно, что даже простое изменение состава катализатора оказывает значительное влияние на выход углеводородных продуктов превращения ДМЭ.

Таблица 2. Влияние модифицирования НЦВМ на выход продуктов превращения ДМЭ.
 $T = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$; $V. = 3\text{ ч}^{-1}$

Модифицирование	Конверсия, %	Выход продуктов превращения ДМЭ, %С						
		СН ₄	С ₂₌	С ₃₌	С ₄₌	С ₅₊	С ₆ Н ₆	АрУ
-	100	0.4	11.2	20.6	9.0	37	0.8	21
2.5 ZnO	100	1.6	4.6	9.0	7.0	53	0.8	24
2.5 ZnO + 5P ₂ O ₅	100	0.5	18.0	20	18.5	32	0.7	20.3
0.2 М- NaOH	100	0.6	5.9	13	10	42.9	0.5	28

*- содержание насыщенных (в основном изо) бутанов также включен в этот компонент продуктов.

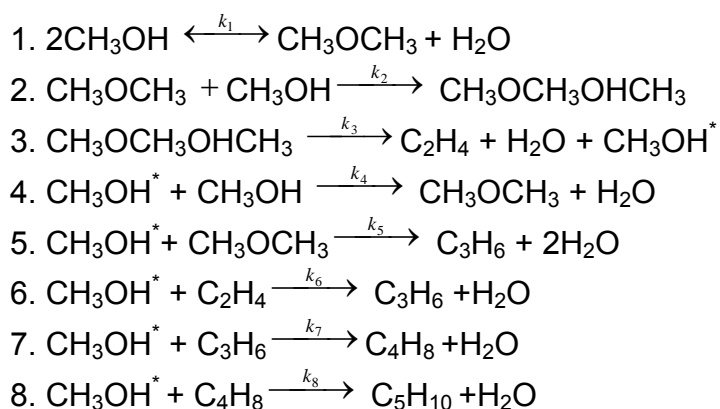
Модифицирование цеолита изменяет олигомеризующую активность катализатора по низкомолекулярным олефинам С₂-С₄ и их дальнейшим превращениям. Поэтому исключение участия воды в последующих стадиях СОД - превращений низкомолекулярных олефинов в дистиллят играет важную роль для подбора катализаторов, позволяющих направить получение углеводородов в конкретные моторные топлива. Данные таблицы 8 показывают влияние воды на состав продуктов превращения ДМЭ.

Таблица 3. Влияние осушителя на состав продуктов превращения ДМЭ на HZSM. $V.=2,0\text{ ч}^{-1}$

Реактант (ДМЭ:Н ₂)=1:1	Т-ра, °С	Состав продуктов превращения, % С									
		СН ₄	С ₂₌	С ₂	С ₃₌	С ₃	С ₄₌	С ₄	С ₅₌	С ₅	С ₆₊
исходный	450	0.5	7.5	0.1	31.6	1.4	22.6	-	16.5	-	19.8
повторный	300	0.5	5.6	0.1	29.8	1.4	20.5	-	17.8	-	24.3
повторный после осушки	300	0.5	3.2	0.1	17.1	1.4	3.2	-	9.4	-	65.1

Как видно из табл. 3, катализатор HZSM в отсутствие воды резко повышает свою активность в образовании углеводородов состава С₆₊, представляющих собой алифатические углеводороды изо- строения.

С учетом литературных и полученных данных о возможных стадиях дегидратации метанола была предложена следующая схема механизма образования продуктов на начальных стадиях реакции превращения метанола¹:



где CH_3OH^* – промежуточные вещества, представляющие собой метанолониевые ионы метанола, сорбированные на брэнстедовских кислотных центрах.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ С-С СВЯЗЕЙ

Бабаева Ф.А., Ахмедова Р.Г., Абасов С.И.

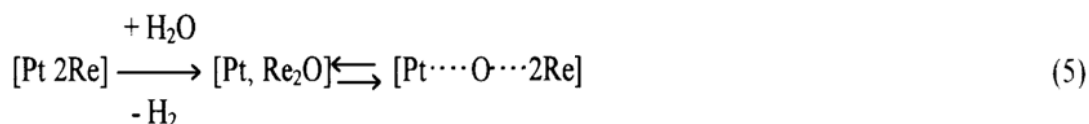
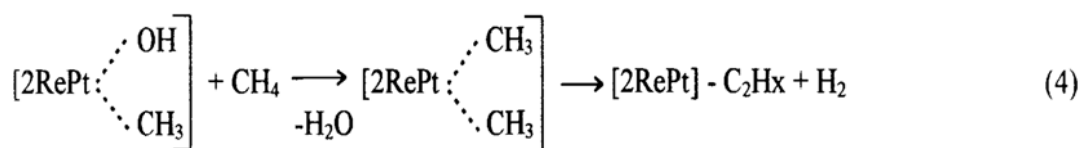
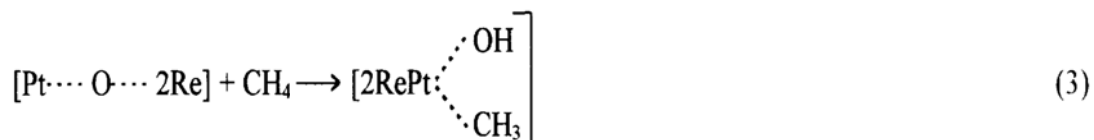
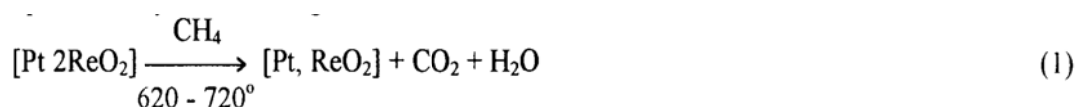
*Институт нефтехимических процессов имени акад. Ю.Г. Мамедалиева,
Баку, Азербайджан, feridan@rambler.ru*

Вовлечение метана в процессы прямого получения высших углеводородов имеет важное экономическое значение. Успешное решение этой проблемы позволит не только экономить потребление нефти, но и создать альтернативное нефти источник ценных углеводородов.

Учитывая высокую химическую устойчивость метана наиболее перспективное решение этой проблемы необходимо искать в процессах, продуктами которых могут быть химически устойчивые углеводороды.

Поскольку катализаторы, содержащие платину и рений, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладают высокой дегидроциклизирующей и циклоолигомеризующей активностью [1,2], представляет интерес выяснить возможность их использования для превращения метана в ароматические углеводороды, т.е. найти условия, при которых вышеуказанные реакции совмещаются с реакцией нового типа - образованием двумя молекулами метана связи С-С.

Для активации образования С-С связей из двух молекул метана требуется наличие связанного объёмного кислорода. Для объяснения первой стадии дегидроциклогексамеризации метана предполагается в [3,4,5,6] следующая схема механизма.



Предположение об активации метана связанным кислородом открывает новый путь для каталитической активации низкомолекулярных алканов. Роль кислорода в активации метана предположительно сводится к образованию C_2H_x . Дальнейшее превращение этого интермедиата представляет собой, либо тримеризацию и дегидрирование с образованием бензола, либо взаимодействие их с метаном из газовой фазы и переход в интермедиат с тремя атомами в цепи, их димеризацией и дегидроциклизацией. Следует заметить, что такое взаимодействие термодинамически допустимо [7].

Таким образом, образование первичных C-C связей из двух молекул метана (C_2H_y) происходит с участием объемного кислорода, а последующие стадии: олигомеризация этих интермедиатов и дальнейшая дегидроциклизация протекают с участием определенных форм углеродистых отложений.

Список литературы

- [1] S.I. Abasov, proc 11th ICC. 30 June - 5 July. Baltimore, Mariland, USA, 1996, P-047.
- [2] S.I. Abasov, F.A. Babayeva / 3rd Wold Congression Oxidation Catalysis, San Diego, California, 1997.
- [3] С.И. Абасов, Ф.А. Бабаева, Б.А. Дадашев Превращение метана на окисленных алюмоплатинорениевых катализаторах / «Кинетика и катализ», 1995, т. 36, №3, с.428-431.
- [4] С.И. Абасов, Ф.А. Бабаева, М.И. Рустамов. О каталитической активации низкомолекулярных алканов C_1-C_3 / Журнал « Катализ в промышленности», 2009, №6, с.23-27.
- [5] С.И. Абасов, Ф.А. Бабаева, М.И. Рустамов. Особенности формирования металлалюмо-рениевых катализаторов дегидроциклогексамеризации метана в процессе взаимодействия реактант-катализатор/ Журнал «Нефтехимия», 2011, том 51, №2, с.139-143.
- [6] М.И. Рустамов, Ф.А. Бабаева и др. Роль связанного кислорода в превращении метана в бензол и дегидроалкилирование бензола пропаном на биметаллалюмооксидных катализаторах / Тезисы докл., Иркутск, 2010.
- [7] Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. Химическая термодинамика органических соединений. М., Мир, 1978. с.376-380.

этих реакций является возможность проводить селективные добавления тиолена и тиол-ина. Добавление тиолов в конкурирующие тройные системы приводит к образованию сложных смесей продуктов. Предыдущие исследования показали, что возможно последовательное селективное добавление тиола к акцепторам Михаэля с низким содержанием электронов. За счет использования триизопропилсилильных защитных групп, связанных с концевыми алкинами, можно стерически препятствовать добавлению тиолов к алкинам, в то же время допуская добавление тиолена. Этот метод позволит изучить два разных тиола через двухстадийный радикальный путь.

В обзорной работе [3] представлены основные достижения в использовании тиол-еновой реакции в химии силиконов. Рассмотрены работы, начиная от мономеров и заканчивая материалами. На различных примерах демонстрируются основные преимущества и недостатки данной реакции. Сделан критический анализ использования этой реакции в сравнении с реакцией гидросилилирования.

Целью наших исследований является изучение реакции присоединения меркаптанов к дициклопентадиену и его мономеру. В качестве исходного тиолирующего компонента использовали эфиры тиогликолевой кислоты. Предполагаем, что полученные аддукты могут быть использованы в качестве антикоррозионных присадок для топлив и масел.

Список литературы

- [1] Biermann U., Metzger J. Regioselectivity of Radical Addition of Thiols to 1-Alkenes // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – N 6. – pp. 730-734.
- [2] Pasch S.T. Selective, Radical-Mediated Additions of Thiols to Alkenes in the Presence of Protected Alkynes // *Tetrahedron*. – 2014. – N 2. – pp. 131-137.
- [3] Kryzhanovsky I., Temnikov M., Kononevich Y. The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation? // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – N 15. – pp. 3079-3082.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ИНГИБИТОРОВ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ЗАКАЧКЕ CO₂ В ПЛАСТ С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕИЗВЛЕЧЕНИЯ

Гуськова И.А., Хаярова Д.Р., Закиров Р.Р., Абзяппарова Э.Р.

*Альметьевский государственный нефтяной институт, Альметьевск,
Республика Татарстан, Российская Федерация*
guskovaagni1@rambler.ru

При создании благоприятных условий могут быть достигнуты значительные результаты в развитии технологий производства водорода в части утилизации, хранения и использования CO₂ для увеличения нефтеизвлечения. Целью данной работы является проведение экспериментальных исследований, направленных на получение, анализ и обобщение данных, необходимых для обоснования и проектирования технологии увеличения нефтеизвлечения с использованием CO₂.

Опубликованные результаты применения CO₂ для увеличения нефтеизвлечения показывают, что пластовая система нефтяного месторождения имеет уникальные характеристики и требует индивидуального подхода к процессу с учетом состава и свойств пластовых флюидов, с подбором химических реагентов для предотвращения осложнений. [[3];[4];[5];[6];[7];[8]]. Осаждение асфальтенов является одним из наиболее значимых технологических рисков при закачке диоксида углерода. Это может привести к снижению как фильтрационно-емкостных характеристик пласта, так и производительности скважин. Исследование ингибиторов, предотвращающих осаждение асфальтенов для данных геолого-физических условий потенциального объекта применения CO₂, является одной из важнейших прикладных задач развития технологии. Агрегация и выпадение асфальтенов зависит от состава нефти и термодинамических условий, что предопределяет необходимость проведения дорогостоящих и сложных лабораторных исследований для каждого потенциального объекта (скважины). Проблемой также является то, что полученные результаты для одного объекта нельзя экстраполировать на другие, поскольку процессы взаимодействия CO₂ с нефтью, водой, коллектором, риски выпадения асфальтенов определяются конкретными условиями и характеристиками [[1];[2]]. Поэтому для

эффективного применения CO₂ необходимо проведение скрининговых исследований эффективности ингибиторов для скважин-потенциальных объектов закачки. Для решения данной задачи разработана программа и методики на основе ИК-спектроскопии, спектрофотометрии и хроматографии.

Список литературы

- [1] Юсупова Т.Н. Физико-химические процессы в продуктивных нефтяных пластах / Т.Н.Юсупова, Ю.М.Ганеева, Г.В.Романов, Е.Е.Барская; Ин-т органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН.-М.:Наука, 2015.-412с.
- [2] Г.А. Галимова, Т.Н. Юсупова, Д.А. Ибрагимова, И.Р. Якупов Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // Вестник технологического университета. 2015. Т.18, № 20,с.60-64.
- [3] Якубов, М.Р. Состав и свойства асфальтенов тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия: автореф. М.Р. Якубов, докт. хим. наук. Уфа: ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, 2019. 48 с.
- [4] Ali Ghamartale, Sohrab Zendejboudi, Nima Rezaei, Ioannis Chatzis, Effects of inhibitor concentration and thermodynamic conditions on n-octylphenol-asphaltene molecular behaviours, Journal of Molecular Liquids, Volume 340, 2021, 116897, ISSN 0167-7322.
- [5] Seyed Mohammad-Amin Hosseini-Moghadam, Ali Zahedi-Nejad, Masoud Bahrami, Mohammad Torkaman, Mohammad-Ali Ghayyem, Experimental and modeling investigations of temperature effect on chemical inhibitors of asphaltene aggregation, Journal of Petroleum Science and Engineering, Volume 205, 2021.
- [6] Mohammad Ali Karambeigi, Manouchehr Nikazar, Riyaz Kharrat, Experimental evaluation of asphaltene inhibitors selection for standard and reservoir conditions, Journal of Petroleum Science and Engineering, Volume 137, 2016, Pages 74-86, ISSN 0920-4105.
- [7] Fei Yang, Haoran Zhu, Chuanxian Li, Bo Yao, Feng Wang, Jinxiu Chen, Guangyu Sun, Investigation on the mechanism of wax deposition inhibition induced by asphaltenes and wax inhibitors, Journal of Petroleum Science and Engineering, Volume 204, 2021, 108723, ISSN 0920-4105.
- [8] Asphaltene inhibitor testing: comparison between a high pressure live-fluid deposition and ambient pressure dead-oil asphaltene stability method. DW Jennings, KP Chao, J Kim - Offshore Technology Conference, 2018 - onepetro.org Электронный ресурс <https://doi.org/10.4043/28650-MS>.

ИЗОМЕРИЗАЦИОННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ГАЗОВОГО БЕНЗИНА И ЕГО СМЕСИ С ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ НА КОМПОЗИЦИОННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ Co/HZSM-5/SZ

Мамедова М.Т., Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Искендерова А.А.,
Зарбалиев Р.Р., Исаева Е.С., Насибова А.Р.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики,
Баку, Азербайджан,
memmedova-melahet@mail.ru*

Ужесточение требований к моторным топливам требует замены высокооктановых ароматических компонентов бензинов разветвленными алканами с аналогичными свойствами. Изомеризация легкой бензиновой фракции, полученной из газового конденсата или бензина прямой перегонки, позволяет перевести нормальные парафины и слаборазветвленные углеводороды в сильноразветвленные углеводороды, что обеспечивает значительное повышение октанового числа этой фракции.

В данной работе представлены результаты изомеризационно-диспропорционного превращения газового бензина (ГБ) и его смеси с пропан-бутановой фракцией (ПБФ), основным компонентом попутных нефтяных газов, на композиционном катализаторе $0.4\text{Co}/\text{HZSM-5}/\text{SO}_4^{2-}(6\%)\text{-ZrO}_2$. Исследования проводились при обычном атмосферном давлении, в реакторе проточного типа.

Исследования показали, что при конверсии газового бензина претерпевают конверсию его C_4 - и C_{7+} компоненты и образуются в основном изо- C_5 , изо- C_6 и н- C_5 алканы (табл. 1). Из полученных данных можно по изменению состава ГБ выделить два температурных диапазон: 140-180 °С и 200-250 °С. В первом диапазоне температур происходит интенсивное накопление изомеров C_5 - C_6 и потребление компонентов C_4 - C_{7+} . Это свидетельствует о том, что в интервале температур 140-180 °С преобладает один из двух основных путей превращения в системе образующихся интермедиатов - гидроизомеризация. Во второй области температур происходит заметное снижение конверсии как C_4 -, так и C_{7+} и происходит накопление и- C_7 . Появление в продуктах углеводородов C_1 - C_2 свидетельствует о преобладании гидрокрекинга в интервале температур 200-250 °С.

ПС-20

Таблица 1. Температурная зависимость конверсии ГБ на $0.4\text{Co}/\text{HZSM-5}/\text{SO}_4^{2-}(6\%) - \text{ZrO}_2$.
 $\text{H}_2/\text{C}_4 = 1 : 3$, объёмная скорость = 2 ч^{-1} .

T, °C	$\sum C_{4-}$	и-C ₅	н-C ₅	и-C ₆	н-C ₆	и-C ₇	$\sum C_{7+}$
	Состав сырья (ГБ), %						
	5.5	25.2	19.2	18	8.4	5.4	18
Состав катализата, %							
140	4.5	28	20.3	20.2	6.3	4.2	16.5
160	1.8	34	24.4	21.6	2.8	3.6	11.8
180	1.0	37.5	26	22.6	2.6	4.5	5.8
200	0.4	26.6	32.2	19.8	2.7	7.9	10.4
220	1.0	26	31.0	19.4	1.5	9.0	12.2

Принимая во внимание вступление в процесс образования C₅-C₆ парафинов при превращение ГБ C₄- алканов, для решения проблемы увеличения сырьевых источников C₅-C₆ можно исследовать возможность использовать вовлечение в процесс получения топлива (бензина) попутных нефтяных газов (основной частью которых является пропан-бутановая фракция). Полученные результаты совместной конверсии ГБ и ПБФ (табл. 2) показывают, что даже при температуре 160 °C наблюдается интенсивное изменение состава смеси ГБ : ПБФ (1:1). ПБФ подвергается интенсивному расходу с полным поглощением C₄-компонентов. При этом наблюдается расход до 61 % высокомолекулярных компонентов ГБ. В продуктах превращения смеси до 30 % возрастает содержание изомерных компонентов и-C₅ - и-C₆, а количество н-C₅ увеличивается 2 раза.

Таблица 2. Влияние температуры на конверсию смеси газового бензина с пропан-бутановой фракцией (1:1). $0.4\text{Co}/\text{HZSM-5}/\text{SO}_4^{2-}(6\%) - \text{ZrO}_2$.
 Объёмная скорость ГБ=2 ч⁻¹, объёмная скорость ПБФ=500 ч⁻¹

T, °C	C ₂	C ₃	и-C ₄	н-C ₄	и-C ₅	н-C ₅	и-C ₆	н-C ₆	и-C ₇	C ₇₊
	Состав исходного сырья (ГБ : ПБФ = 1 : 1), масс.%									
	5	17	9.9	16.7	15	12.3	8.1	3.7	2.4	9
Состав катализата, масс.%										
160	-	-	-	8.8	19.3	22.8	28.6	3	14	4
180	-	-	-	7.4	31	25.2	18	2.2	10	5
200	-	-	-	2.5	25	15	29.5	1.8	12.5	13.5

По продуктам, полученным в результате процесса, можно заключить, что конверсия смеси ГБ и ПБФ протекает путем сопряжения образования и изомеризации [C₄-C₇₊] интермедиатов из компонентов C₇₊ и C₄ с их гидрокрекингом. Результатом этого превращения является накопление углеводородов C₅-C₆, т.е. происходит усреднение молекулярной массы углеводородов в процессе. Процесс условно назван «синкретизацией» (от греческого слова «усреднение»). Тот факт, что процесс синкретизации протекает в присутствии газообразных алканов, свидетельствует о том, что он может быть эффективным процессом для утилизации попутного нефтяного газа.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭНДОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА С КЕРАМИЧЕСКИМИ НАГРЕВАТЕЛЬНЫМИ ТРУБАМИ

Тимошин Е.С.¹, Морозов Л.Н.²

¹ПАО «Акрон Инжиниринг», Великий Новгород, Россия, timoshin@ing.acron.ru

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, morozov@isuct.ru

В настоящее время разработаны тепловые нагреватели из керамических материалов, которые выполнены в виде байонетных труб, где во внутреннем канале происходит сгорание топлива, а наружная труба служит источником тепла. Преимуществом материала труб - самосвязанного карбида кремния, является то, что он способен длительное время эксплуатироваться при температурах до 1350 °С без снижения излучающей способности в различных агрессивных средах. Поэтому поместив катализатор в пространство между нагревательными элементами реактора можно поддерживать достаточно высокую температуру в слое. Так, для эндотермического процесса пароуглекислотной конверсии природного газа при давлении 2 МПа в производстве метанола, необходимое количество подводимого тепла составляет $\sim 1 \cdot 10^7$ кДж на 1000 м^3 ПГ, что при объёмной скорости газового потока 1000 ч^{-1} (по сухому газу) и диаметре наружных труб 100 мм определит тепловую нагрузку $\sim 1 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$.

Передача тепла от стенок труб происходит по механизмам конвекции и тепловой радиации. Интенсивность передачи тепла излучением определяется степенью черноты дымовых газов и поверхности теплообменных труб. Для обеспечения приемлемой линейной скорости дымовых газов в теплообменных трубах ($\sim 10 \text{ м/с}$) сжигание топлива нужно проводить при повышенном давлении, при этом также увеличиваются плотность газов, степень черноты газового объёма и снижается потеря давления за счёт гидравлического сопротивления трубопровода. Значительного повышения коэффициента теплоотдачи можно добиться увеличением степени турбулизации потока дымовых газов за счёт устройства насадки, что увеличивает долю тепла, передаваемой путём конвекции, с 40 до $\sim 80 \%$ и таким образом понижает температуру отходящих дымовых газов и материала теплообменных труб [1].

Список литературы

[1] Тимошин Е.С., Морозов Л.Н., Батанов А.А. Химическая технология. 2020, №4, С.181-185.

ПРИНЦИПИАЛЬНО НОВОЕ АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА АЛКОКСИСИЛАНОВ

Чистовалов С.М., Темников М.Н., Анисимов А.А., Крижановский И.Н.,
Музафаров А.М.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова
(ИНЭОС РАН), 119334 Москва, В-334, ГСП-1, ул. Вавилова, д.28, стр.1
Тел.:7(916) 604 74 30*

Алкоксисиланы являются уникальным классом кремнийорганических мономеров, необходимых для всей кремнийорганической отрасли. Основным способом их получения в настоящее время является этерификация соответствующих хлорсиланов. Недостатками способа являются образование большого количества солянокислых отходов, низкий выход целевых алкоксисиланов и использование в качестве исходных веществ труднодоступных и трудноразделяемых хлорсиланов.

В ИНЭОС РАН разработан принципиально новый, экологически чистый (бесхлорный) механохимический способ получения алкоксисиланов, который позволяет отказаться от массового использования хлорсиланов и создает реальную возможность возрождения производства силиконов в нашей стране. Способ заключается в прямом взаимодействии кремния с алифатическим спиртом в присутствии медьсодержащего катализатора в виброкипящем слое мелющих тел [1]. Для его реализации был разработан виброреактор, в котором рабочая камера и мелющие тела выполнены из меди или медьсодержащего сплава, например, латуни [2]. Такое конструктивное решение позволило отказаться от необходимости введения готового катализатора в реакционную массу, поскольку в каждой точке соударения мелющих тел между собой и со стенками рабочей камеры имеет место явление так называемого натира. При этом возникают наноразмерные частицы медьсодержащего материала, действующие как катализатор, происходит взаимодействие механоактивированного кремния с подаваемыми в реактор парами спирта, в результате чего синтезируются алкоксисиланы.

Найдены конструктивные и технологические решения, позволяющие:

1. исключить унос кремния с целевыми парообразными продуктами реакции и более полную конверсию кремния [3];

ПС-22

2. контролировать процесс измельчения и механоактивации кремния путем отбора проб из виброкипящего слоя мелющих тел без остановки технологического процесса, разборки и охлаждения реактора [4];
3. значительно сократить время синтеза алкоксисиланов и снизить энергопотребление за счет предварительного перевода кремния в реакционноспособное состояние путем его измельчения в среде алифатического спирта в жидкой фазе без нагревания [5];
4. осуществлять в непрерывном режиме механохимический синтез алкоксисиланов путем совмещения процессов механоактивации кремния в виброкипящем слое мелющих тел и эффекта вибротранспортирования [6, 7].

Ссылки:

[1] Патент РФ № 2 628 299

[2] Патент РФ № 2 671 732

[3] Патент РФ № 2 752 507

[4] Патент РФ № 2 783 103

[5] Патент РФ № 2 801 799

[6] Патент РФ № 2 762 563

[7] Патент РФ № 2 775 089

РЕКЛАМА



Измерители и регуляторы расхода газа
расходы от 0,1 н.мл/мин

Измерители и регуляторы расхода жидкости
расходы от 1 г/ч

Точность и надежность управления расходом газов и жидкостей

Измерители и регуляторы давления
«до себя», «после себя», «в объеме»

Газовые системы
оптимальное решение под каждую задачу



Россия, г. Москва, ул. Введенского, д. 3

T: (495) 789-3664; (495) 333-3325

E: sales6@siplus.ru

I: www.massflow.ru



Компания **ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ»** имеет 20-летний опыт работы в сфере поставок и обслуживания исследовательского оборудования.



АДСОРБЦИОННЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ

Предназначены для определения удельной поверхности и распределения пор по размерам в носителях катализаторов и адсорбентах.

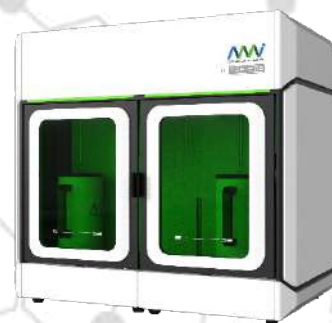
УДЕЛЬНАЯ
ПОВЕРХНОСТЬ

РАЗМЕР ПОР

ХЕМОСОРБЦИЯ

ХЕМОСОРБЦИОННЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ

Предназначены для исследования свойств катализаторов методами ТПО/ТПВ/ТПД, импульсной хемосорбции.



ГАЗОЖИДКОСТНЫЕ РЕАКТОРЫ

Предназначены для исследования каталитических реакций в нефтехимии. Серийное производство и индивидуальные проекты.



ПРОВЕДЕНИЕ ДЕМОНСТРАЦИОННЫХ АНАЛИЗОВ ВАШИХ ОБРАЗЦОВ В НАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ!

КОНСУЛЬТАЦИИ
СПЕЦИАЛИСТОВ

ПОДБОР
КОМПЛЕКТУЮЩИХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ
ПОДДЕРЖКА

ТЕХНИЧЕСКОЕ
ОБСЛУЖИВАНИЕ



ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ
«КРИСТАЛЛЮКС-4000М»
С АВТОМАТИЧЕСКИМ ДОЗАТОРОМ
«ДАЖ-4000»



ПРИБОР ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ НА ТРЕНИЕ
И ИСТИРАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ «ПТИ-1»



УСТАНОВКА
ПРОПИЛЕНОВОЙ ПРОПАРКИ



АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ УСТАНОВКА
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗНОСА КАТАЛИЗАТОРА
ДЛЯ КРЕКИНГА С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ
СЛОЕМ ВОЗДУШНОЙ СТРУЕЙ
СОГЛАСНО ASTM D5757-11



ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ



УНИВЕРСАЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРНАЯ
УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
ПРОЦЕССОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ,
ГИДРИРОВАНИЯ, ГИДРООЧИСТКИ



ПИЛОТНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ
ПРОВЕДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
ПРОПИЛЕНА



РЕАКТОРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ИСПЫТАНИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ
ГИДРОИЗОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ИЛИ
ГИДРООЧИЩЕНИЯ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ



АВТОКЛАВ ЛАБОРАТОРНЫЙ
РЕАКТОР СИНТЕЗА РС 10Л



Остальные установки
представлены на сайте:
www.meta-chrom.ru

*Изготавливаем оборудование
по техническому заданию заказчика.*



Хроматография-Катализ. Оборудование и материалы



Группа компаний Центр «ХромоСиб» – Поставщик / Дистрибьютор / Сервисный центр оборудования и материалов для газовой хроматографии и лабораторного катализа: лабораторный газовый хроматограф «Хромос GX-1000»; лабораторные и пилотные каталитические и технологические установки.

Комплекс хроматографический газовый включает следующий модельный ряд: **штатные; комбинированные; специализированные.**

Штатные: простые, однотипные анализы.

Комбинированные: 1-2 самостоятельных аналитических канала.

Специализированные:

Модель «ХромоСиб-ТПГ» (Топливные и Подобные Газы: ПГ, ПНГ, топливный, коксовый, скважный, контактный, факельный, заводские/технологические газы, синтез газ, НИОКР и др.) - одновременное определение постоянных газов (He, H₂, O₂, N₂, CO, CO₂), (опциональное - H₂S, H₂O), углеводородов C₁-C_{6/15} в любом их сочетании и соотношении. Расчет инспектируемых параметров газовой смеси; балансовый расчет.

Модель «ХромоСиб-НП» (НефтеПродукты): определение компонентного, группового, фракционного состава жидких нефтепродуктов - Имитированной дистилляции (*SimDis*); Компонентно-групповой анализ (Детальный Углеводородный Анализ *ДУА/ДНА*).

Модель «ХромоСиб-ПНГП/НИОКР» (Процессы НефтеГазоПереработки/НИОКР) - сопровождение лабораторных технологических/каталитических установок. Балансовые расчеты процесса.

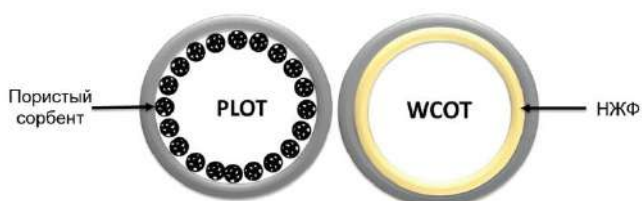
Модель «ХромоСиб-Сера» - определение Легких СероСодержащих Соединений (ЛССС - H₂S, COS, CS₂, SO₂, C₁₋₄S₁₋₂H) в топливных и подобных газах, в чистых УВ газах, ШФЛУ, СУГ, нефтепродуктах. Отсутствие **НАЛОЖЕНИЯ / ГАШЕНИЯ** пиков ЛССС и УВ. Возможность объединения всех аналитических объектов в одном приборе.

Модель «ХромоСиб-ПЗК» (Процессы Замедленного Коксования).

Российское производство кварцевых капиллярных колонок.

Группа компаний Центр «ХромоСиб»/«ХРОМОС Инжиниринг» организует производство и приступает к мелкосерийному выпуску кварцевых капиллярных колонок наиболее востребованных типов

Типы колонок по НЖ:



PLOT column – полый капилляр со слоем пористого сорбента

WCOT column – полый капилляр со слоем неподвижной жидкой фазы (НЖФ)

Модельный ряд капиллярных колонок

Тип / Серия		Тип неподвижной фазы	Длина, м	Диаметр, мм (ID)	Толщина пленки, мкм	Аналоги/подобные фазы (кол-во фирм)
WCOT	ХромоСиб-1	100% Полиметилсилоксан (не полярная) T _{max} = 300 ⁰ С/320 ⁰ С (изотерм./прогр.)	10÷100	0.25; 0.32; 0.53	0.1÷1.5	BP-1, ZB-1, HP1, Rtx-1, OV-1 (> 10)
	ХромоСиб-5	5% Фенил Полисилоксан (мало полярная) T _{max} = 300 ⁰ С/320 ⁰ С	25÷60	0.25; 0.32; 0.53	0.1÷1.5	BP-5, DB-5, ZB-5, Rtx-5, OV-5 (> 10)
	ХромоСиб-WAX	Полиэтиленгликоль (Карбо-вакс; полярная) T _{max} = 240 ⁰ С/250 ⁰ С	30÷60	0.25; 0.32; 0.53	0.1÷1.0	BP-20, ZB-WAX, DB-WAX, RtxWAX, SUPELCOWAX (> 10)
PLOT	ХромоСиб-PLOT/Si	Мезофазный мезопористый SiO ₂ , T _{max} = 260 ⁰ С/280 ⁰ С	25÷30; 50	0.32; 0.53	-	GS-GASPRO, SilicaPLOT (1)
	ХромоСиб-PLOT/Q	Пористые сополимеры дивинилбензола, T _{max} = 240 ⁰ С/250 ⁰ С	30; 50	0.32; 0.53	-	CP-PoraPLOT, Rt-PLOT/Q, Supel-Q-PLOT (~ 5)
	ХромоСиб-PLOT/Sulf	Пористый полимер - поли(1-триметилсилил-1-пропин); T _{max} = 210 ⁰ С/220 ⁰ С	30; 50	0.32; 0.53	-	НЕТ

Лабораторные технологические/каталитические установки для изучения процессов НефтеГазо-Переработки

A. Каталитические/технологические установки низкого давления: проточная и проточно-циркуляционная – подбор и исследование катализаторов и сорбентов различных процессов (реактор – кварц/нерж.сталь; объем катализатора/сорбента – 1-50 мл; подача газ/жидкость; T_{реакт} = 50-1100 гр.С). В сочетании с хроматографом модели «ХромоСиб-ПНГП/НИОКР».

B. Каталитическая проточная установка высокого давления (до 10 МПа) – подбор и исследование катализаторов, оптимизация каталитических процессов (реактор – металл; объем катализатора – до 50 мл; подача газ/жидкость; T_{реакт} до 800гр.С). В сочетании с хроматографом модели «ХромоСиб-ПНГП/НИОКР».

C. Каталитическая установка для тестирования микросферических катализатор крекинга по ASTM D 3907-03 и OCT (Microactivity Test). В сочетании с хроматографом модели «ХромоСиб-ПНГП».

D. Установка по изучению процессов замедленного коксования (в разработке). В сочетании с хроматографом модели «ХромоСиб-ПЗК».



Центр «ХромоСиб»
г. Омск, Новосибирск
(3812)-78-76-74; 78-76-43
mail@chromosib.ru
www.chromosib.ru

Список участников

Ancheyta Jorge

Mexican Petroleum Institute
Mexico City, Mexico
E-mail: jancheyt@imp.mx

Babayeva Farida

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева
Баку, Азербайджан
E-mail: feridan@rambler.ru

Gongola Marko

Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: m.gongola@g.nsu.ru

Skrzypacz Piotr Sebastian

Nazarbayev University
Astana, Kazakhstan
E-mail: piotr.skrzypacz@nu.edu.kz

Абасов Сафа Ислам оглу

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева
Баку, Азербайджан
E-mail: safa.abasov@rambler.ru

Абиев Руфат Шовкетович

Санкт-Петербургский технологический институт
(Технический университет)
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: abiev.rufat@gmail.com

Абуткина Елена Наилевна

ООО НКЦ "ЛАБТЕСТ"
Москва, Россия
E-mail: lena@lab-test.ru

Албаут Светлана Викторовна

АНО Центр «Прямая связь»
Новосибирск, Россия
E-mail: albaut.nsk@yandex.ru

Алмазов Игорь Владимирович

ООО «НПП Нефтехим»
Краснодар, Россия
E-mail: gm@nefthim.ru

Андреев Дмитрий Сергеевич

ООО "Газпромнефть - Промышленные
Инновации"
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Andreev.DSergeev@gazprom-neft.ru

Андреев Георгий Александрович

Кубанский государственный университет
Краснодар, Россия
E-mail: mr.georgiy3017@mail.ru

Антонов Артем Викторович

Национальный исследовательский Томский
политехнический университет
Томск, Россия
E-mail: ava77@tpu.ru

Аркунова Сания Болатовна

Национальный исследовательский Томский
политехнический университет
Томск, Россия
E-mail: arkenova19@gmail.com

Арутюнов Владимир Сергеевич

ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
E-mail: y_arutyunov@mail.ru

Баранов Дмитрий Васильевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: dmitriy.bdv@gmail.com

Баязитов Ринат Рахимович

ООО «НПП Нефтехим»
Краснодар, Россия
E-mail: n-cat@nefthim.ru

Блоков Игорь Алексеевич

ООО "ПраймКемикалсГрупп"
Мытищи, Московская область, Россия
E-mail: i.blokov@primelab.com

Боженко Екатерина Александровна

Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
Новочеркасск, Ростовская область, Россия
E-mail: bogenkoekaterina@mail.ru

Большаков Иван Андреевич

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
E-mail: flow14b@yandex.ru

Борисова Дарья Юрьевна

ООО «СИБУР»
Москва, Россия
E-mail: borisovadyu@sibur.ru

Ботунова Анастасия

ООО НКЦ "ЛАБТЕСТ"
Москва, Россия
E-mail: a.botunova@lab-test.ru

Брук Лев Григорьевич

МИРЭА Российский технологический
университет
Москва, Россия
E-mail: lgbruk@mail.ru

Булаев Петр Валентинович

ООО «Сигм плюс инжиниринг»

Москва, Россия

E-mail: p.bulaev@siplus.ru

Бунаев Аюр Алексеевич

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Томск, Россия

E-mail: aiurbunaev@gmail.com

Ванчурин Виктор Илларионович

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия

E-mail: vanchourin@mail.ru

Ватутина Юлия Витальевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: yuliy.vatutina@yandex.ru

Верниковская Надежда Викторовна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: vernik@catalysis.ru

Веселинович Александр Миланович

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия

E-mail: aveselinovich@bk.ru

Видякина Марина Александровна

АНО АРНОП

Тюмень, Россия

E-mail: vidyakina.marina@sibnoc.ru

Воловиков Артём Юрьевич

ООО "АРСКА ТЕК"

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.volovikov@arskatech.com

Гайнова Ирина Алексеевна

Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: gainova@math.nsc.ru

Герасев Александр Петрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: a.gerasev@ngs.ru

Глазов Никита Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: n.a.glazov@gmail.com

Глазунов Виктор Алексеевич

РФЯЦ-ВНИИЭФ

Саров, Россия

E-mail: VAGlazunov@vniief.ru

Голяшова Ксения Евгеньевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: g.k.e.95@mail.ru

Горлова Анна Михайловна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: gorlova@catalysis.ru

Гребенников Андрей Николаевич

РФЯЦ-ВНИИЭФ

Саров, Россия

E-mail: ANGrebennikov@vniief.ru

Губайдуллин Ирек Марсович

Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Республика Башкортостан,
Российская Федерация

E-mail: irekmars@mail.ru

Гунич Сергей Васильевич

ООО "Технопарк"

Тамбов, Россия

E-mail: technoplusproject@yandex.ru

Гурбанова Фидан Сахибовна

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева
Баку, Азербайджан

E-mail: fidannkpi@gmail.com

Гусев Сергей Александрович

ООО "НИОСТ"

Томск, Россия

E-mail: gusevsera@niost.sibur.ru

Гуськов Ростислав Дмитриевич

Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: rostislav.guskov@yandex.ru

Гуськова Ирина Алексеевна

Альметьевский государственный
нефтяной институт
Альметьевск, Республика Татарстан,
Российская Федерация

E-mail: guskovaagni1@rambler.ru

Джусь Кирилл Андреевич

ООО "ГАЗПРОМ ВНИИГАЗ"

г.о. Ленинский, пос. Развилка,
Московская обл., Россия

E-mail: K_Dzhus@vniigaz.gazprom.ru

Добрынкин Николай Михайлович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: dbn@catalysis.ru

Долганов Игорь Михайлович
Инженерная школа природных ресурсов
Национального исследовательского
Томского политехнического университета
Томск, Россия
E-mail: dolganovim@tpu.ru

Долганова Ирэна Олеговна
Национальный исследовательский Томский
политехнический университет
Томск, Россия
E-mail: dolganovaio@tpu.ru

Досов Кирилл Алексеевич
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
E-mail: dosovkilrill@yandex.ru

Дубровина Валерия Николаевна
ООО "НПП "Мелитта"
Москва, Россия
E-mail: kaleria0510@gmail.com

Дубровский Виталий Сергеевич
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
E-mail: dubrovskiy456@mail.ru

Егорова Валентина Викторовна
Сургутский государственный университет
Сургут, Россия
E-mail: arkachenkova_vv@surgu.ru

Ездин Борис Семенович
Новосибирский государственный университет
Новосибирск, Россия
E-mail: bse@nsu.ru

Елышев Андрей Владимирович
Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
E-mail: a.v.elyshev@utmn.ru

Ермаков Андрей Александрович
Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
E-mail: a.a.ermakov@utmn.ru

Ерпалов Михаил Викторович
Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН
Екатеринбург, Россия
E-mail: m.v.erpalov@urfu.ru

Жижина Елена Георгиевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: zhizh@catalysis.ru

Загоруйко Андрей Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: zagor@catalysis.ru

Зажигалов Сергей Валерьевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: zazhigalov@gmail.com

Заикин Павел Анатольевич
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: zaikin@nioch.nsc.ru

Зайков Юрий Павлович
Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН
Екатеринбург, Россия
E-mail: info@ihte.uran.ru

Замулина Татьяна Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: zam@catalysis.ru

Зарубин Павел Игоревич
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
E-mail: acetoxime@gmail.com

Зумратов Азизбек Холмуродович
Институт химии им В.И. Никитина НАН
Таджикистана
Душанбе, Таджикистан
E-mail: aziz-78@list.ru

Иванов Владимир Георгиевич
ООО "НПФ "Мета-хром"
Йошкар-Ола, Республика Марий Эл,
Российская Федерация
E-mail: meta.ivanov.g@inbox.ru

Иванцов Михаил Иванович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
E-mail: ivantsov@ips.ac.ru

Ивашкина Елена Николаевна
Национальный исследовательский Томский
политехнический университет
Томск, Россия
E-mail: ivashkinaen@tpu.ru

Исмагилов Ильяс Зинферович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: iismagil@catalysis.ru

Исупова Любовь Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: isupova@catalysis.ru

Кадыров Тагир Равилевич
Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
E-mail: t.r.kadyrov@utmn.ru

Казаков Максим Олегович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: kazakov@catalysis.ru

Капустин Ростислав Вячеславович
Нижегородский государственный технический университет
Нижний Новгород, Россия
E-mail: grinwald@mts-nn.ru

Карпова Татьяна Равильевна
Центр новых химических технологий ИК СО РАН,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Омск, Россия
E-mail: ktr@ihcp.ru

Киршин Андрей Дмитриевич
ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: akirshin93@gmail.com

Кислый Андрей Григорьевич
Кубанский государственный университет
Краснодар, Россия
E-mail: andrey.kislyi@mail.ru

Климов Олег Владимирович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: klm@catalysis.ru

Князев Дмитрий Сергеевич
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
E-mail: dimknyazev@yandex.ru

Князева Анна Георгиевна
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Томск, Россия
E-mail: anna-knyazeva@mail.ru

Ковалев Иван Вячеславович
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com

Ковалев Михаил Сергеевич
ООО "ЛЛК-Интернешнл"
Москва, Россия
E-mail: mikhail.s.kovalev@lukoil.com

Ковалев Родион Юрьевич
ФИЦ угля и углехимии СО РАН
Кемерово, Россия
E-mail: Kovalevuhm@yandex.ru

Ковров Вадим Анатольевич
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Екатеринбург, Россия
E-mail: kovrov@ihte.uran.ru

Козеева Илона Сергеевна
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
E-mail: iolanta2006@list.ru

Козлов Владимир Валерьевич
ООО "НИОСТ"
Томск, Россия
E-mail: kozlovvv@niost.sibur.ru

Козлова Екатерина Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: kozlova@catalysis.ru

Козловский Михаил Романович
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
E-mail: zidane5@mail.ru

Козловский Роман Анатольевич
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
E-mail: rakozlovskiy@mail.ru

Коклин Алексей Евгеньевич
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
E-mail: koklin@ioc.ac.ru

Коледина Камила Феликсовна
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Республика Башкортостан,
Российская Федерация
E-mail: koledinakamila@mail.ru

Коньшева Елена Юрьевна
Институт металлургии УрО РАН
Екатеринбург, Россия
E-mail: e-konysheva@rambler.ru

Копычева Ульяна Николаевна

ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kopycheva.un@gazprom-neft.ru

Корабельникова Виктория Андреевна

Институт органической химии

им. Н.Д. Зелинского РАН

Москва, Россия

E-mail: korabelnikova@ioc.ac.ru

Котельников Алексей Владимирович

ООО "НПФ "Мета-хром"

Йошкар-Ола, Республика Марий Эл,

Российская Федерация

E-mail: alekskot.78@mail.ru

Красников Дмитрий Викторович

Сколковский Институт науки и технологий

Москва, Россия

E-mail: d.krasnikov@skoltech.ru

Крафт Ярослав Валерьевич

ФИЦ угля и углехимии СО РАН

Кемерово, Россия

E-mail: kraft.kem@gmail.com

Кривошапкин Павел Васильевич

Университет ИТМО

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: krivoshapkin@itmo.ru

Кривцова Надежда Игоревна

Национальный исследовательский Томский

политехнический университет

Томск, Россия

E-mail: krivtcovani@mail.ru

Крижановский Илья Николаевич

Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова РАН

Москва, Россия

E-mail: ilya.krizhanovskiy@mail.ru

Крюков Валерий Анатольевич

Институт экономики и организации

промышленного производства СО РАН

Новосибирск, Россия

E-mail: kryukov@ieie.nsc.ru

Кузин Константин Петрович

ООО «Западно-Сибирский Нефтехимический Комбинат»

Тобольск, Тюменская область, Россия

E-mail: kuzinkp@tobolsk.sibur.ru

Кузьмин Антон Валериевич

Вятский государственный университет

Киров, Россия

E-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

Кук Христофор Герман

Российский химико-технологический

университет им. Д.И. Менделеева

Москва, Россия

E-mail: kuk.khristofor@mail.ru

Кулебякина Анна Игоревна

ООО "НПП"Мелитта

Москва, Россия

E-mail: annkulebiakina@gmail.com

Куликова Майя Валерьевна

Институт нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева РАН

Москва, Россия

E-mail: m_kulikova@ips.ac.ru

Кульчаковский Петр Иванович

ООО "НИОСТ" (СИБУР),

Национальный исследовательский

Томский политехнический университет

Томск, Россия

E-mail: kulchakovskiy@niost.sibur.ru

Курмашов Павел Борисович

Новосибирский государственный технический

университет (НГТУ) НЭТИ

Новосибирск, Россия

E-mail: kurmaschov@gmail.com

Курнешова Татьяна Андреевна

Российский химико-технологический

университет им. Д.И. Менделеева

Москва, Россия

E-mail: tatyana.kurneshova.98@mail.ru

Лавренов Александр Валентинович

Центр новых химических технологий ИК СО РАН

Омск, Россия

E-mail: lavr44@gmail.com

Лапин Владимир Авангардович

ООО "НПФ "Мета-хром"

Йошкар-Ола, Республика Марий Эл,

Российская Федерация

E-mail: m_chrom@mari-el.ru

Ларина Светлана Олеговна

Российский химико-технологический

университет им. Д.И. Менделеева

Москва, Россия

E-mail: larina.s.o@muctr.ru

Лашина Елена Александровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Новосибирск, Россия

E-mail: lashina@catalysis.ru

Листратов Александр Владимирович

ООО "ПраймКемикалсГрупп"

Мытищи, Московская область, Россия

E-mail: a.li@pcgroup.ru

Лопатин Сергей Алексеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: lsa@catalysis.ru

Луговой Юрий Владимирович
Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
E-mail: pn-just@yandex.ru

Лукина Анна Анатольевна
РИЦ АФС АО Технопарк
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: a.lukina@spbtech.ru

Люлюкин Арсений Павлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: arsenij.blega7en@gmail.com

Мадыгулов Марат Шаукатович
Институт криосферы Земли,
Тюменский центр СО РАН
Тюмень, Россия
E-mail: marat747@gmail.com

Максимов Антон Львович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Толпчиева РАН
Москва, Россия
E-mail: director@ips.ac.ru

Мамедова Малахат Таги
Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева
Баку, Азербайджан
E-mail: memmedova-melahet@mail.ru

Манаенков Олег Викторович
Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
E-mail: ovman@yandex.ru

Мареев Семен Александрович
Кубанский государственный университет
Краснодар, Россия
E-mail: mareev-semyon@bk.ru

Маркова Мария Евгеньевна
Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
E-mail: mashulikmarkova@gmail.com

Маркович Дмитрий Маркович
Институт теплофизики
им. С.С. Кутателадзе СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: director@itp.nsc.ru

Матвеева Валентина Геннадьевна
Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
E-mail: matveeva@science.tver.ru

Мелешкин Антон Викторович
Институт теплофизики
им. С.С. Кутателадзе СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: ameleshkin@mail.ru

Миронов Максим Дмитриевич
ООО «Сигм плюс инжиниринг»
Москва, Россия
E-mail: m.mironov@siplus.ru

Митричев Иван Игоревич
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
E-mail: mitrichev.i.i@muctr.ru

Михайлов Андрей Михайлович
ООО "ГАЗПРОМ ВНИИГАЗ"
г.о. Ленинский, пос. Развилка,
Московская обл., Россия
E-mail: A_Mikhaylov@vniigaz.gazprom.ru

Михайлов Яков Александрович
Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
E-mail: y.a.mikhajlov@utmn.ru

Мишанин Игорь Игоревич
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
E-mail: arnochem2@yandex.ru

Моисеенко Мария Александровна
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
E-mail: moiseenko@ihcp.ru

Морозов Никита Вячеславович
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
E-mail: nikitka_morozov_1294@mail.ru

Мотаев Кирилл Анатольевич
Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
E-mail: motaev99@mail.ru

Мухачёва Полина Павловна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: mukhacheva.polina@mail.ru

Мухидинов Зайниддин Камарович

Институт химии им В.И. Никитина НАН
Таджикистана
Душанбе, Таджикистан
E-mail: zainy@mail.ru

Назарова-Силко Галина Юрьевна

Национальный исследовательский Томский
политехнический университет
Томск, Россия
E-mail: silko@tpu.ru

Неустроев Денис Васильевич

Западно-Сибирский межрегиональный научно-
образовательный центр мирового уровня
(ЗапСибНОЦ)
Тюмень, Россия
E-mail: neustroev.wsc@mail.ru

Низовцев Алексей Вадимович

ООО "Газпромнефть - Промышленные
инновации"
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: alexey.nizovtsev@gmail.com

Низовцева Ирина Геннадьевна

Консорциум «Биопротеин»
Москва, Россия
E-mail: nizovtseva.irina@gmail.com

Никитин Алексей Витальевич

ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
E-mail: ni_kit_in@rambler.ru

Никитина Евгения Валерьевна

Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН
Екатеринбург, Россия
E-mail: neeketina@mail.ru

Николаев Борис Петрович

РИЦ АФС АО Технопарк
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: nikolaevhpb@gmail.com

Никонорова Виктория Алексеевна

Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН
Екатеринбург, Россия
E-mail: v.a.nikonorova@mail.ru

Носков Александр Степанович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: noskov@catalysis.ru

Нуржиц Серафим Игоревич

ООО "ЛЛК-Интернешнл"
Москва, Россия
E-mail: serafim.nurzhits@lukoil.com

Овчинникова Алена Викторовна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: evo@catalysis.ru

Озерский Алексей Валериевич

ФИЦ проблем химической физики и
медицинской химии РАН
Черноголовка, Московская область, Россия
E-mail: alex.ozersky.1992@gmail.com

Островский Николай Михайлович

Euro Gas d.o.o
Subotica, Serbia
E-mail: n-ostr@yandex.ru

Охлопкова Людмила Борисовна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: lokhlopkova@yandex.ru

Пай Зинаида Петровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: zpai@catalysis.ru

Парахин Олег Афанасьевич

ООО "НПК "Синтез"
Барнаул, Россия
E-mail: parakhin@cintez.org

Пескова Елизавета Евгеньевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: e.e.peskova@mail.ru

Пермякова Екатерина Константиновна

ООО "Газпромнефть - Промышленные
инновации"
Санкт-Петербург, Россия

Петров Антон Юрьевич

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
E-mail: anton.petrov@gmail.com

Петровский Александр Владимирович

ООО «Сигм плюс инжиниринг»
Москва, Россия
E-mail: A.Petrovskiy@siplus.ru

Печенкин Алексей Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: pechenkin@catalysis.ru

Плотников Александр Александрович

Дальневосточный федеральный университет
Владивосток, Россия
E-mail: plotnikov.aal@students.dvfu.ru

Покровский Михаил Викторович

РИЦ АФС АО Технопарк
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: m.pokrovsky@spbtech.ru

Полианчик Евгений Викторович

Федеральный исследовательский центр проблем
химической физики и медицинской химии РАН
Черноголовка, Россия

E-mail: epolian@mail.ru

Полисадов Святослав Сергеевич

Национальный исследовательский Томский
политехнический университет
Томск, Россия

E-mail: ssp6@tpu.ru

Поляков Сергей Владимирович

Институт прикладной математики
им. М.В. Келдыша РАН
Москва, Россия

E-mail: polyakov@imamod.ru

Померанцев Марк Аронович

ООО Аккорд, АО «Гусевский стекольный завод
им. Ф.Э. Дзержинского», Стекольный колледж
Гусь-Хрустальный, Россия

E-mail: accord-aqua@yandex.ru

Попов Александр Павлович

НИЦ "Курчатовский институт"
Москва, Россия

E-mail: schrei6@yandex.ru

Попов Михаил Петрович

Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: misha.popov90@gmail.com

Порукова Юлиана Ивановна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия

E-mail: porukova@ips.ac.ru

Порываев Артем Сергеевич

Институт «Международный томографический
центр» СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: poryvaev@tomo.nsc.ru

Потапов Алексей Михайлович

Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН
Екатеринбург, Россия

E-mail: a.potapov_50@mail.ru

Потемкин Дмитрий Игоревич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: potema@catalysis.ru

Пчелинцева Инна Вагизовна

ООО "Исследовательский центр
ГазИнформПласт"
Томск, Россия

E-mail: ivnat21@mail.ru

Рагинов Никита Иванович

Сколковский Институт науки и технологий
Москва, Россия

E-mail: nikita.raginov@skoltech.ru

Ребров Евгений Викторович

Университета Уорик
Ковентри, графство Уэст, Великобритания

E-mail: E.Rebrov@warwick.ac.uk

Решетников Сергей Иванович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: reshet@catalysis.ru

Рогожников Владимир Николаевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: rvn@catalysis.ru

Родикова Юлия Анатольевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: rodikova@catalysis.ru

Русейкина Анна Валерьевна

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: adeschina@mail.ru

Рябов Валерий Германович

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет
Пермь, Россия

E-mail: rvg@pstu.ru

Савин Валерий Васильевич

Балтийский федеральный университет
имени Иммануила Канта
Калининград, Россия

E-mail: yvsavin@kantiana.ru

Салахов Ильдар Ильгизович

ООО "Сибур ЦСПО"
Тобольск, Россия

E-mail: salakhovili@tobolsk.sibur.ru

Сальников Валерий Сергеевич

Сервис-центр «ХромоСиб»,
ООО «СЦ «ХромоСиб»
Омск, Россия

E-mail: mail@chromosib.ru

Симакова Ирина Леонидовна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: simakova-home@mail.ru

Синев Михаил Юрьевич

ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия

E-mail: mysinev@yandex.ru

Синицин Сергей Александрович

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия

E-mail: sinitsin.s.a@muctr.ru

Скудин Валерий Всеволодович

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия

E-mail: skudin.v.v@muctr.ru

Снытников Валерий Николаевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: snyt@catalysis.ru

Снытников Павел Валерьевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: pvsnyt@catalysis.ru

Созонов Максим Викторович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: m.v.sozonov@yandex.ru

Соколова Ирина Владимировна

Национальный исследовательский Томский
государственный университет
Томск, Россия

E-mail: sokolova@phys.tsu.ru

Соловьева Мария Дмитриевна

ООО "НПФ "Мета-хром"
Йошкар-Ола, Республика Марий Эл,
Российская Федерация

E-mail: masha_ru94@mail.ru

Соснин Виктор Сергеевич

Западно-Сибирский межрегиональный научно-
образовательный центр мирового уровня
(ЗапСибНОЦ)

Ангарск, Россия

E-mail: sosnin_vs@irkutskoil.ru

Соснин Эдуард Анатольевич

Институт сильноточной электроники СО РАН
Томск, Россия

E-mail: badik@loi.hcei.tsc.ru

Старожицкая Анастасия Васильевна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН

Москва, Россия

E-mail: av-star@ips.ac.ru

Степачёва Антонина Анатольевна

Тверской государственный технический
университет

Тверь, Россия

E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

Султанов Булат Фаизович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: b.f.sultanov@utmn.ru

Султанова Мадина Утимуратовна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН

Москва, Россия

E-mail: sultanova@ips.ac.ru

Сульман Александрина Михайловна

Тверской государственный технический
университет

Тверь, Россия

E-mail: alexsulman@mail.ru

Сульман Михаил Геннадьевич

Тверской государственный технический
университет

Тверь, Россия

E-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

Тарабанько Валерий Евгеньевич

Институт химии и химической технологии СО
РАН, ФИЦ "Красноярский научный центр" СО РАН
Красноярск, Россия

E-mail: veta@icct.ru

Тарасов Никита Игоревич

Институт прикладной математики
им. М.В. Келдыша РАН

Москва, Россия

E-mail: nikita_tarasov@imamod.ru

Теляшев Эльшад Гумерович

Уфимский государственный нефтяной
технический университет

Уфа, Республика Башкортостан,
Российская Федерация

E-mail: elshad.telyashev@gmail.com

Тимошин Евгений Сергеевич

ООО "НПЦ "Акрон инжиниринг"
Великий Новгород, Россия

E-mail: timoshin_1984@mail.ru

Трушляков Валерий Иванович

Омский государственный технический университет
Омск, Россия

E-mail: vatrushlyakov@yandex.ru

Тушканов Игорь Михайлович

ООО "Экострим"
Москва, Россия

E-mail: technoplusproject@yandex.ru

Факеев Антон

ООО "ЛЛК-Интернешнл"
Тюмень, Россия

E-mail: anton.fakeev@lukoil.com

Федюхин Александр Валерьевич

Московский энергетический институт
Москва, Россия

E-mail: fedyukhinav@yandex.ru

Флид Виталий Рафаилович

МИРЭА - Российский технологический университет
Москва, Россия

E-mail: vitaly-flid@yandex.ru

Хирса Алексей Игоревич

ООО "ПраймКемикалсГрупп"
Мытищи, Московская область, Россия

E-mail: khirsa@pcgroup.ru

Холкина Анна Сергеевна

Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН
Екатеринбург, Россия

E-mail: a.kholkina@ihte.uran.ru

Чазов Илья Игоревич

ООО «ЭЛЕМЕНТ»
Екатеринбург, Россия

E-mail: i.chazov@element-msc.ru

Черепанова Анна Дмитриевна

ООО «ЛЛК-Интернешнл»
Москва, Россия

E-mail: anna.cherepanova@lukoil.com

Черкасов Антон Михайлович

ООО «ЭЛЕМЕНТ»
Екатеринбург, Россия

E-mail: cherkasov@element-msc.ru

Черных Мария Владимировна

Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия

E-mail: msadlivskaya@mail.ru

Чистовалов Сергей Михайлович

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
Москва, Россия

E-mail: sm53@bk.ru

Чузлов Вячеслав Алексеевич

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Томск, Россия

E-mail: chuva@tpu.ru

Чумаков Геннадий Александрович

Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: chumakov@math.nsc.ru

Чумакова Наталия Алексеевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: chum@catalysis.ru

Чумаченко Виктор Анатольевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: vachum@catalysis.ru

Шаманаева Ирина Алексеевна

ООО "НИОСТ"
Томск, Россия

E-mail: shamanaevaia@niost.sibur.ru

Шилов Владислав Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: dubbm97@gmail.com

Шишанов Михаил Валентинович

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия

E-mail: shishanov.m.v@muctr.ru

Шуляка Светлана Евменовна

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия

E-mail: shuliaka.s.e@muctr.ru

Юдина Елена Станиславовна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: yudina@catalysis.ru

Ягодницына Анна Александровна

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: yagodnitsinaAA@gmail.com

Язовцева Ольга Сергеевна

Национальный исследовательский Мордовский
государственный университет
Саранск, Республика Мордовия,
Российская Федерация

E-mail: yaos@math.mrsu.ru

Якиманский Александр Вадимович

Институт высокомолекулярных соединений РАН
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yakimansky@yahoo.com

Яковенко Роман Евгеньевич

Южно-Российский политехнический университет
(НПИ) имени М.И. Платова

Новочеркасск, Ростовская область, Россия

E-mail: jakovenko39@gmail.com

Борисов Вадим Андреевич

Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия

E-mail: Borisovtiger86@mail.ru

Яковлев Вадим Анатольевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: yakovlev@catalysis.ru

Яхин Альберт Аликович

ООО "НИОСТ"

Томск, Россия

E-mail: yakhinaa@niost.sibur.ru

Яшунин Дмитрий Владимирович

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева

Москва, Россия

E-mail: dmitrychat2015@gmail.com

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	9
ПЛ-1 Член-корр. РАН, д.т.н., профессор Носков Александр Степанович Почетная пленарная лекция, посвященная основателю конференции, член-корреспонденту РАН, д.х.н., профессору Михаилу Гавриловичу Слинько МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ	11
ПЛ-2 Академик РАН, д.э.н., профессор Крюков Валерий Анатольевич, Шмат В.В. НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ РОССИИ – ОТ ОТДЕЛЬНЫХ ПРОЕКТОВ К ИХ ВЗАИМОДОПОЛНЯЕМОСТИ В РАМКАХ ЦЕПОЧЕК СОЗДАНИЯ СОЦИАЛЬНОЙ ЦЕННОСТИ	13
ПЛ-3 Академик РАН, д.ф.-м.н., профессор РАН Маркович Дмитрий Маркович УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ ТЕПЛОМАССОБМЕНА В РЕАКТОРАХ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ.....	15
ПЛ-4 Член-корр. РАН, д.х.н., профессор РАН Максимов Антон Львович РЕАКТОРНЫЕ СИСТЕМЫ CHEMICAL LOOPING ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	16
ПЛ-5 Professor Jorge Ancheyta METHODOLOGY FOR PROPER ESTIMATION OF KINETIC PARAMETER IN COMPLEX REACTION SYSTEMS	17
ПЛ-6 Professor Evgeny V. Rebrov ELECTRIFICATION OF CHEMICAL REACTORS FOR NON-OXIDATIVE METHANE COUPLING.....	19
КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ	21
КЛ-1 К.ф.м.н. Гребенников Андрей Николаевич РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ	23
КЛ-2 К.ф.-м.н. Низовцева Ирина Геннадьевна ГАЗОВАЯ ФЕРМЕНТАЦИЯ – ТЕХНОЛОГИЯ, МЕНЯЮЩАЯ ПРАВИЛА ИГРЫ. ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ИНЖЕНЕРИИ ДО БИОРЕАКТОРОВ, МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ.....	25
КЛ-3 К.х.н. Казаков Максим Олегович СОВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ	27
КЛ-4 Д.х.н. Зайков Юрий Павлович ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ РБН И ИХ АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ (ПИРОТЕХНОЛОГИИ В РАМКАХ ПН «ПРОРЫВ» ГК «РОСАТОМ»)	28
КЛ-5 К.т.н. Салахов Ильдар Ильгизович ГАЗОФАЗНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА: СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕНДЫ РАЗВИТИЯ, ТЕХНОЛОГИИ И РЕАКТОРА.....	30
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ СЕКЦИЯ I. РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССОВ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ	33
УД-1-1 Abiev R.Sh. MATHEMATICAL MODEL OF TWO-PHASE L-L TAYLOR FLOW HYDRODYNAMICS FOR NON-NEWTONIAN FLUIDS IN MICROREACTORS	35
УД-1-2 Кадыров Т.Р., Елышев А.В. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ ДОМЕНА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ПРИ РАСЧЕТЕ 2D МОДЕЛЕЙ РЕАКТОРОВ С ЦИРКУЛИРУЮЩИМ ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ МЕТОДОМ MP-PC	37
УД-1-3 Ягодницына А.А., Ковалев А.В., Вострецов С.О., Бильский А.В. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ И МАССООБМЕНА ПРИ ТЕЧЕНИИ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ В МИКРОКАНАЛАХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МИКРОРЕАКТОРОВ И МИКРОЭКСТРАКТОРОВ	39

УД-1-4	Кульчаковский П.И. , Русскин О.А., Jia M., Fan Z.Y. ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ С ЕСТЕСТВЕННОЙ ЦИРКУЛЯЦИЕЙ ЖИДКОСТИ	41
УД-1-5	Брук Л.Г. , Лебедев И.В., Марцинкевич Е.М., Новак Д.Н., Путин А.Ю., Флид В.Р. СОПРЯЖЁННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГОМОГЕННОМ И ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ	43
УД-1-6	Арутюнов В.С. , Беляев А.А., Трошин К.Я., Арутюнов А.В. ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАН- И ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ В ОБЛАСТИ $T < 1000$ К.....	45
УД-1-7	Флид В.Р. , Шамсиев Р.С., Дураков С.А., Замалютин В.В. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАПРЯЖЕННЫХ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	47
УД-1-8	Крижановский И.Н. , Темников М.Н., Анисимов А.А., Чистовалов С.М., Музафаров А.М. ПРЯМОЙ СИНТЕЗ АЛКОКСИСИЛАНОВ – ТРЕТЬЕ ПОКОЛЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКОНОВ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ	49
УД-1-9	Коледина К.Ф. , Зайнуллин Р.З., Аглиуллин М.Р., Губайдуллин И.М. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАДЕКАНА	51
УД-1-10	Тарабанько В.Е. , Кайгородов К.Л., Смирнова М.А., Голубков В.А., Челбина Ю.В., Попов А.А. МАССОПЕРЕНОС В ПРОЦЕССАХ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИГНИНОВ В АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ	53
УД-1-11	Деулин А.А., Глазунов В.А. , Григорьева Т.Б., Вишняков А.Ю., Марченко М.А., Пененко А.В., Лаевский Ю.М., Черных И.Г. ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПАКЕТЕ ПРОГРАММ «ЛОГОС»	55
УД-1-11	Пушкарев А.И., Полисадов С.С. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ РАСПЛАВОМ.....	56
УД-1-12	Попов М.П. , Гонгола М.И., Гуськов Р.Д., Ковалев И.В., Чижик С.А., Немудрый А.П. КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ОКСИДАМИ СО СМЕШАННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ И КИСЛОРОДОМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ	58
УД-1-13	Князева А.Г. , Крюкова О.Н. МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ КОМПОЗИТОВ В 3D-ТЕХНОЛОГИЯХ	60
УД-1-14	Лашина Е.А. , Славинская Е.М., Боронин А.И. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО НА Pt/CeO ₂ И Pt/МУНТ	62
УД-1-15	Верниковская Н.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗНОМАСШТАБНЫХ ВЗАИМОСВЯЗАННЫХ ПРОЦЕССОВ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ	64
УД-1-16	Глазов Н.А. БЫСТРАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕКОНСТРУКЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ.....	66
УД-1-17	Герасев А.П. ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ В РЕАКТОРАХ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА	68
УД-1-18	Чумаков Г.А. , Чумакова Н.А. О ПРЕДЕЛЬНОМ ПЕРЕХОДЕ В ТРЕХМЕРНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ С МАЛЫМ ПАРАМЕТРОМ.....	70
УД-1-19	Чумакова Н.А. , Чумаков Г.А. О ЛОКАЛИЗАЦИИ ТРЕХМЕРНЫХ РЕШЕНИЙ-УТОК ОДНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ С МАЛЫМ ПАРАМЕТРОМ	71

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ II.

РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ РЕАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ73

УД-II-1	Загоруйко А.Н. , Микенин П.Е., Чудакова М. ПРОЦЕСС ХЕМОСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА НА ВОДОРОД И СЕРУ С СУПЕРАДИАБАТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ ХЕМОСОРБЕНТА	75
УД-II-2	Охлопкова Л.Б. , Просвирин И.П., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. [†] ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В МИКРОКАПИЛЛЯРНОМ РЕАКТОРЕ	77
УД-II-3	Чумаченко В.А. , Верниковская Н.В., Овчинникова Е.В., Шеболтасов А.Г. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОРЕАКТОРОВ КАНАЛЬНОГО И ЩЕЛЕВОГО ТИПОВ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ВЫСОКОЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	79
УД-II-4	Скудин В.В. , Губин С.А. РЕЖИМ КОНТАКТОРА В РЕАКТОРЕ С МЕМБРАННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ	81
УД-II-5	Skrzypacz P. , Golman B., Andreev V., Kabduali B., Amirali A. SUPPRESSING DEAD-ZONE FORMATION BY OPTIMAL CONVECTION IN CATALYTIC FLOW-THROUGH MEMBRANE REACTOR	83
УД-II-6	Мелешкин А.В. , Марасанов Н.В. ГАЗОГИДРАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕСНЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДЫ, ОСНОВАННЫЙ НА КИПЕНИИ СЖИЖЕННОГО ГИДРАТООБРАЗУЮЩЕГО ГАЗА В ОБЪЕМЕ ВОДЫ	84
УД-II-7	Снытников В.Н. , Лашина Е.А., Маркелова Т.В., Пескова Е.Е., Стояновская О.П. ЦИФРОВОЙ РЕАКТОР ЛАЗЕРНОГО СИНТЕЗА ВОДОРОДА И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА	86
УД-II-8	Пескова Е.Е. , Снытников В.Н. ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ ЛАЗЕРНОГО РЕАКТОРА ПИРОЛИЗА ЛЕГКИХ АЛКАНОВ С ГЕТЕРОГЕННО – ГОМОГЕННОЙ КИНЕТИКОЙ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ.....	88
УД-II-9	Язовцева О.С. , Губайдуллин И.М., Пескова Е.Е. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ СЛОЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА.....	90
УД-II-10	Зажигалов С.В. , Елышев А.В. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕКЦИОНИРОВАННОЙ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ВНУТРЕННИМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ИНИЦИАТОРА НАГРЕВА.....	92
УД-II-11	Губайдуллин И.М. , Кутепов Б.И., Сабиров Д.Ш. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ	94
УД-II-12	Тушканов И.М., Гунич С.В. ПРИМЕНЕНИЕ СЕТЧАТЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ	96
УД-II-13	Голяшова К.Е. , Глазов Н.А., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н. СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОБЪЕКТОВ ЭНЕРГЕТИКИ	98
УД-II-14	Баранов Д.В. , Лопатин С.А. ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО КАРТРИДЖА	100

УД-II-15	Потапов А.М. , Мазанников М.В., Самсонов А.А., Лещенко А.Ю., Смирнов В.П., Зайков Ю.П., Мочалов Ю.С. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОБРАБОТКА НИТРИДНОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА	102
УД-II-16	Трушляков В.И. , Федюхин А.В., Давыдович Д.Ю. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЕКТНОГО ОБЛИКА РЕАКТОРА МОДУЛЬНОЙ МАЛОГАБАРИТНОЙ УТИЛИЗАЦИОННОЙ УСТАНОВКИ ПРИ НАЛИЧИИ ПРОТОТИПА	104
УД-II-17	Кривошапки П.В. , Дмитриева А.П., Шабалкин И.Д., Кривошапкина Е.Ф. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЗНАЧИМЫХ ВЕЩЕСТВ	106
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ		
СЕКЦИЯ III.		
ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЦЕЛЕВЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ		
УД-III-1	Пай З.П. , Хлебникова Т.Б., Жижина Е.Г., Тертишников И.В., Адонин Н.Ю., Пармон В.Н., Бухтияров В.И. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МАЛОТОННАЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ	111
УД-III-2	Сульман М.Г. , Делицын Л.М., Попель О.С., Кулумбегов Р.В., Петропавловская В.Б., Чалов К.В. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ, ВОСТРЕБОВАННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	113
УД-III-3	Егорова В.В. , Поваляев П.В., Жаркова М.А., Францина Е.В., Гринько А.А., Петрова Ю.Ю. ПЛАЗМЕННЫЙ РЕАКТОР ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ	115
УД-III-4	Кленов О.П. , Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Яковлев В.А. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕАКТОРА С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ ДЛЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ИЛОВЫХ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД	117
УД-III-5	Синев М.Ю. , Тюленин Ю.П., Гордиенко Ю.А., Васютин П.Р. РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ В ПРИСУТСТВИИ МОДЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	119
УД-III-6	Добрынкин Н.М. , Батыгина М.В., Носков А.С. ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ НЕФТЯНОГО КОКСА	121
УД-III-7	Исупова Л.А. , Иванова Ю.А., Просвирин И.П. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЗАКИСИ АЗОТА В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0-1$) НА АКТИВНОСТЬ	123
УД-III-8	Матвеева В.Г. , Манаенков О.В., Григорьев М.Е., Сальникова К.Е., Михайлов С.П., Никошвили Л.Ж. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ	125
УД-III-9	Поручкова Ю.И. , Самойлов В.О., Рамазанов Д.Н., Лаврентьев В.А., Максимов А.Л. ГИДРОГЕНОЛИЗ ГЛИЦЕРИНА В ПРИСУТСТВИИ НАНОГЕТЕРОГЕННЫХ Cu-ZnO КАТАЛИЗАТОРОВ, ФОРМИРУЕМЫХ IN SITU	127
УД-III-10	Vaimoldina A., Коньшева Е.Ю. , Papadikis K. КАТАЛИЗАТОРЫ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ФОРМОЙ НАНО-МИКРОРАЗМЕРА ДЛЯ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ПАРОВ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ	129
УД-III-11	Степачёва А.А. , Манаенков О.В., Луговой Ю.В., Маркова М.Е., Сульман М.Г. КАСКАДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ С ВЫСОКОЙ ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТЬЮ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	130

УД-III-12	Зумратов А.Х. , Насриддинов А.С., Холов Ш.Е., Мухидинов З.К. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОЧИСТКИ ПЕКТИНОВОГО ГИДРОЛИЗАТА НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПЕКТИНА ИЗ ЯБЛОК.....	132
УД-III-13	Хабушев Э.М., Новиков И.В., Красников Д.В. , Насибулин А.Г. АКТИВАЦИЯ И ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В РЕАКТОРАХ АЭРОЗОЛЬНОГО CVD	134
УД-III-14	Рагинов Н.И. , Красников Д.В., Гольдт А.Е., Кондрашов В.А., Насибулин А.Г. ТЕХНОЛОГИЯ ТУМАННОЙ ЛОВУШКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....	135
УД-III-15	Козлова Е.А. , Журенок А.В., Васильченко Д.Б. СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $g-C_3N_4$ И РАЗРАБОТКА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА	137
УД-III-16	Соснин Э.А. , Панарин В.А., Скакун В.С., Сорокин Д.А., Померанцев М.А. ФОТОРЕАКТОРЫ НА ОСНОВЕ ЭКСИЛАМП: КОНСТРУКЦИИ И ПРИМЕНЕНИЕ	139
УД-III-17	Кулебякина А.И. , Дубровина В.Н., Киреев С.Г., Чиликина П.А., Новиков Д.О., Иванцова Н.А., Шашковский С.Г. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ ФЕНОЛА В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ НА ОСНОВЕ ИМПУЛЬСНОЙ КСЕНОНОВОЙ ЛАМПЫ	141
УД-III-18	Баринов И.В., Савин В.В. , Савина Л.А., Перевалов А.А., Попов А.Д. СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ИНЖИНИРИНГА ЛАЗЕРНОСВАРНЫХ ТРУБ ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	143
УД-III-19	Березин И.А., Жукова Е.В., Якиманский А.В. МИКРОВОЛНОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИФЛУОРЕНОВ	145
УД-III-20	Плотников А.А. , Торгашов А.Ю. РАЗРАБОТКА И АНАЛИЗ СТАТИСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ РЕАКТОРА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО СИНТЕЗА МТБЭ.....	147
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ		
СЕКЦИЯ IV.		
НОВЫЕ РЕАКТОРЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПРИЛОЖЕНИЙ В ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СФЕРЕ.....		149
УД-IV-1	Климов О.В. , Надеина К.А., Сайко А.В., Крестьянинова В.С., Ватутина Ю.В., Богомолова Т.С., Саломатина А.А., Мухачёва П.П., Потапенко О.В., Ковеза В.А., Юртаева А.С. ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПЛАСТИКОВ В КОМПОНЕНТЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И СЫРЬЁ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ.....	151
УД-IV-2	Ивашкина Е.Н. , Назарова Г.Ю., Дементьев А.Ю., Чузлов В.А., Сладков Д.Ю., Самойлов Е.Р., Григораш М.С. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ РЕАКТОРОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ НА ПРИМЕРЕ ТЕХНОЛОГИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И ГИДРОКРЕКИНГА	153
УД-IV-3	Решетников С.И. , Дик П.П., Клейменов А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН СНИЖЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ.....	155
УД-IV-4	Долганова И.О. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛКИЛБЕНЗОСУЛЬФОКИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ.....	157
УД-IV-5	Мухачёва П.П. , Ватутина Ю.В., Будуква С.В., Надеина К.А., Климов О.В. ОПТИМАЛЬНОЕ СООТНОШЕНИЕ В ПОСЛОЙНОЙ ЗАГРУЗКЕ НАНЕСЁННОГО И МАССИВНОГО NiMoW КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ ДЛЯ МАКСИМАЛЬНОГО СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ S И N В ВАКУУМНОМ ГАЗОЙЛЕ	159

УД-IV-6	Чузлов В.А. , Ивашкина Е.Н., Самойлов Е.Р., Сладков Д.Ю., Григораш М.С. МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРОВ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ	161
УД-IV-7	Ватутина Ю.В. , Мухачёва П.П., Надеина К.А, Дик П.П., Голубев И.С., Пахарукова В.П., Климов О.В., Носков А.С. УЛУЧШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ Н-БУТАНА НА CrO _x /Al ₂ O ₃ КАТАЛИЗАТОРАХ	163
УД-IV-8	Назарова Г.Ю. , Ивашкина Е.Н. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ И КИСЛОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРОВ	165
УД-IV-9	Карпова Т.Р. , Лавренев А.В., Моисеенко М.А., Булучевский Е.А. ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГКИХ АЛКЕНОВ C ₂ -C ₄ И КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	167
УД-IV-10	Куликова М.В., Иванцов М.И. , Максимов А.Л. ПИЛОТНАЯ УСТАНОВКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТРЕХФАЗНОГО СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША ДЛЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ: РЕАКТОР, СХЕМА	169
УД-IV-11	Яковенко Р.Е. , Зубков И.Н., Савостьянов А.П. МАСШТАБИРОВАНИЕ ТРУБЧАТОГО РЕАКТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША	171
УД-IV-12	Маркова М.Е. , Емельянова С.Д., Лакина Н.В., Степачёва А.А., Сульман М.Г. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗО-РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	173
УД-IV-13	Боженко Е.А. , Зубков И.Н., Лавренев С.А., Яковенко Р.Е. АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ РЕАКТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША.....	175
УД-IV-14	Снытников П.В. , Рогожников В.Н., Шилов В.А., Потемкин Д.И., Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Собянин В.А. ПЛАТФОРМЕННЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ТОПЛИВНЫХ ПРОЦЕССОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ	177
УД-IV-15	Яковлев В.А. , Степаненко С.А., Коскин А.П. ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА	179
УД-IV-16	Рогожников В.Н. СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В СИНТЕЗ-ГАЗ ДЛЯ ПИТАНИЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	181
УД-IV-17	Шилов В.А. , Рогожников В.Н., Снытников П.В. СТРУКТУРИРОВАННЫЙ КАТАЛИЗАТОР И РИФОРМЕР ДЛЯ КОНВЕРСИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В СИНТЕЗ-ГАЗ	183
УД-IV-18	Потемкин Д.И. , Шигаров А.Б., Рубан Н.В., Рогожников В.Н. ПАРОКИСЛОРОДНАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	185
УД-IV-19	Никитин А.В., Озерский А.В. , Седов И.В., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С. КОМБИНИРОВАННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И МЕТАНОЛА БЕЗ ЭМИССИИ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА	187
УД-IV-20	Синицин С.А. , Шуляка С.Е. ПЕРСПЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА	189
УД-IV-21	Кузьмин А.В., Строева А.Ю., Борисов В.А. , Ичетовкин З.Н., Шляпин Д.А., Снытников П.В. МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ПРОТОННО-КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ, РАБОТАЮЩИХ НА АММИАКЕ.....	191

УД-IV-22	Горлова А.М., Пахарукова В.П., Стонкус О.А., Сараев А.А., Потемкин Д.И. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ	193
УД-IV-23	Ерпалов М.В., Зайков Ю.П., Хрустов А.В., Горшков М.Ю. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ТОТЭ НА ПРИРОДНОМ ГАЗЕ	195
Презентационный доклад		
	Елисеев О.В., Лукина А.А., Марченко Я.Ю., Николаев Б.П., Новиков Р.В., Покровский М.В., Шкультецкая Я.Ю. ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОРЕАКТОРНОЙ ТЕХНИКИ “ENRFELD” В СИНТЕЗЕ ИНТЕРМЕДИАТОВ В ТЕКУЩЕЙ РАБОТЕ ТЕХНОПАРКА СПБ	197
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ		
СД-1	Аркенова С.Б., Ивашкина Е.Н., Гриценко Е.Ф. РАЗРАБОТКА ТРЕХФАЗНОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ С УЧЕТОМ КОКСОБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА	201
СД-2	Бунаев А.А., Долганов И.М., Долганова И.О. РАЗРАБОТКА НЕСТАЦИОНАРНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ С УЧЕТОМ КОКСОБРАЗОВАНИЯ	203
СД-3	Воловиков А.Ю. ПИЛОТНЫЕ УСТАНОВКИ: ОТ ПРОБИРКИ ДО ЗАВОДА.....	205
СД-4	Гонгола М.И., Зажигалов С.В., Чижик С.А., Попов М.П., Немудрый А.П. ПРЯМОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ	207
СД-5	Гунич С.В., Еремин А.Я., Янчуковская Е.В. АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ В ЦЕЛЯХ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕЗ-ГАЗА И АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА	208
СД-6	Гусев С.А. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ СИНТЕЗА ПОЛИОЛЕФИНОВ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА И СОЗДАНИЯ СИСТЕМ RTO/APC	210
СД-7	Джусь К.А., Михайлов А.М., Лугвищук Д.С., Григорьев П.Н., Пименов А.А. СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ДЕМОНСТРАЦИОННОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ОТРАБОТКИ ПОЛНОГО ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ЦИКЛА ВОДОРОДА.....	212
СД-8	Долганов И.М. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ОСЛОЖНЁННЫХ ОБРАЗОВАНИЕМ КОКСА.....	214
СД-9	Ездин Б.С., Васильев С.А., Каляда В.В., Никифоров А.А., Пахаруков Ю.В., Шабиев Ф.К. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПИРОЛИЗОМ МЕТАНА В РЕАКТОРЕ СЖАТИЯ	216
СД-10	Зажигалов С.В., Елышев А.В., Загоруйко А.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕВЕРС-ПРОЦЕССА В РЕАКТОРАХ С ОСЕВОЙ, БОКОВОЙ И ТАНГЕНЦИАЛЬНОЙ ПОДАЧАМИ СМЕСИ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	218
СД-11	Исмагилов И.З., Herman G.S., Васильев С.Д., Керженцев М.А., Kim Y.-J., Chambers S.A., Исмагилов З.Р. [†] , Peden C.H.F. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕДОКС СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗО-ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВИДЕ МОДЕЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ И РЕАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ.....	220
СД-12	Коклин А.Е., Ким О.А., Богдан Т.В., Мишанин И.И., Богдан В.И. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ГИДРИРОВАНИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА Fe-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ	221

СД-13	Кривцова Н.И. , Герасимова Н.Н., Судаков Д.О. ГИДРИРОВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ	223
СД-14	Курмашов П.Б. , Гудыма Т.С., Баннов А.Г. СОВРЕМЕННЫЙ МЕТОД ПРОИВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ БЕЗ СО _x	225
СД-15	Лопатин С.А., Елышев А.В., Загоруйко А.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ МАССООБМЕНА В СТРУКТУРИРОВАННЫХ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	227
СД-16	Михайлов А.М. , Джусь К.А., Грицюта С.А., Голдобин Д.Д., Пименов А.А. ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА НА АВТОМОБИЛЬНЫХ ЗАПРАВОЧНЫХ СТАНЦИЯХ....	229
СД-17	Мишанин И.И. , Смирнов А.В., Богдан Т.В., Богдан В.И. ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНА ИЗ ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ЭТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Fe-Cr/C КАТАЛИЗАТОРА	231
СД-18	Мотаев К.А. , Молокеев М.С., Султанов Б.Ф., Азарапин Н.О., Елышев А.В. ПРИМЕНЕНИЕ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА ТРОПША	232
СД-19	Назарова Г.Ю., Ивашкина Е.Н., Антонов А.В. РАЗРАБОТКА ДВУХФАЗНОЙ ПУЗЫРЬКОВОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА	234
СД-20	Никонорова В.А. , Ерпалов М.В. ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СВОЙСТВА СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТОТЭ	236
СД-21	Никитина Е.В. , Кузнецова А.В., Карфидов Э.А., Селиверстов К.Е., Дедюхин А.Е. УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ, ОЧИСТКИ И ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	238
СД-22	Павлова С.Н., Иванова Ю.А., Жужгов А.В., Рогов В.А., Исупова Л.А. , Данилова И.Г., Романенко А.В., Бухтиярова Г.А. МЕТАНИРОВАНИЕ СО ₂ : ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА И СОСТАВА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ СВОЙСТВА И АКТИВНОСТЬ	240
СД-23	Печенкин А.А. , Захарова И.В., Потемкин Д.И., Бадмаев С.Д., Снытников П.В. ДИЗАЙН ИНДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КОНВЕРСИИ СО ₂ В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ	242
СД-24	Созонов М.В. , Зажигалов С.В., Загоруйко А.Н., Елышев А.В. CFD МОДЕЛЬ ГИДРОГЕНОЛИЗА ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА	244
СД-25	Старожицкая А.В. , Магомедова М.В., Лилякова Е.И. ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛЕЙ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА.....	246
СД-26	Русейкина А.В., Султанов Б.Ф. , Данилова И.Н., Ушаков В.А., Григорьев М.В., Пальянов М.А., Куликова М.В., Иванцов М.И., Елышев А.В. ГИДРИРОВАНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ОКСИДАХ s-, d-, f-ЭЛЕМЕНТОВ.....	248
СД-27	Тимофеева А.Ю., Русейкина А.В., Султанов Б.Ф. , Самойлова И.Н., Григорьев М.В., Елышев А.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ.....	250
СД-28	Шеболтасов А.Г., Верниковская Н.В. , Чумаченко В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЗАКИСИ АЗОТА В МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОМ РЕАКТОРЕ ЩЕЛЕВОГО ТИПА	252
СД-29	Яхин А.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНСТРУМЕНТА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ (CFD) ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ОПТИМИЗАЦИИ И МАСШТАБИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ НЕФТЕХИМИИ	254

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ с УСТНОЙ ФЛЭШ-ПРЕЗЕНТАЦИЕЙ	257
СДФ-1 Большаков И.А. , Шишанов М.В., Морозов Н.В., Яшунин Д.В., Кук Х.Г., Досов К.А. МОДУЛЬНЫЙ ПРОТОЧНЫЙ МИКРОФЛЮИДНЫЙ РЕАКТОР ФОРМАТА А6	259
СДФ-2 Дорофеев С.О., Полианчик Е.В. , Цветков М.В. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИНТЕЗ-ГАЗ	261
СДФ-3 Зайченко А.Ю., Полианчик Е.В. , Тарасов Г.А. ГАЗОГЕНЕРАТОР С РЕЦИКЛОМ ГЕНЕРАТОРНОГО ГАЗА: ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ МЕДИЦИНСКИХ ОТХОДОВ	263
СДФ-4 Досов К.А. , Шишанов М.В., Кук Х.Г., Яшунин Д.В., Большаков И.А., Морозов Н.В. РАЗРАБОТКА МИКРОФЛЮИДНОГО РЕАКТОРА С ПОМОЩЬЮ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	265
СДФ-5 Кислица О.В., Манаенков О.В., Степачёва А.А. ОКИСЛЕНИЕ ЦЕЛЛОБИОЗЫ ДО ГЛЮКАРОВОЙ КИСЛОТЫ	267
СДФ-6 Кислый А.Г. , Мороз И.А., Гуляева В.В., Прохоров Ю.Г., Клевцова А. В., Мареев С.А. АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАСЫПНОГО АНОДА ИЗ СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКСИДА ТИТАНА	269
СДФ-7 Красников Д.В. , Рамирез Х.А.Б., Губарев В.В., Рагинов Н.И., Новиков И.В., Кондрашов В.А., Кривокорытов М.С., Медведев В.В., Гладуш Ю.Г., Насибулин А.Г. МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ И ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРЕВЕ	271
СДФ-8 Курнешова Т.А. , Джабаров Г.В., Сапунов В.Н., Воронов М.С. СРАВНЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИКАРБОНАТА	272
СДФ-9 Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г. , Сидоров А.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМЕНТПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК КАК ОСНОВЫ КОНСТРУКЦИИ БИОТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА	274
СДФ-10 Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г., Сидоров А.И., Степачёва А.А. ИЗУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МИКРООРГАНИЗМОВ В ТОРФЯНЫХ БИОСИСТЕМАХ ТВЕРСКОЙ ОБЛАСТИ	276
СДФ-11 Лашина Е.А. , Снытников В.Н. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В ВОДОРОД И НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	278
СДФ-12 Люлюкин А.П. , Дубинин Ю.В., Кукушкин Р.Г., Яковлев В.А. РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ γ - Al_2O_3 ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРА	280
СДФ-13 Мареев С.А. , Кислый А.Г., Мороз И.А., Гуляева В.В., Прохоров Ю.Г., Клевцова А.В. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАСЫПНОГО АНОДА ИЗ СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКСИДА ТИТАНА	282
СДФ-14 Матвеева В.Г. , Сульман А.М., Тихонов Б.Б., Долуда В.Ю., Молчанов В.П., Косивцов Ю.Ю. КОНТРОЛЬ СЛОЯ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МАГНЕТИТА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ	284
СДФ-15 Михайлов Я.А. , Сибба Мохамд, Елышев А.В., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н. РАЗРАБОТКА НОВЫХ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ЦЕОЛИТ-СОДЕРЖАЩИМ ВТОРИЧНЫМ НОСИТЕЛЕМ	286
СДФ-16 Пай З.П. , Бердникова П.В., Чесалов Ю.А., Балтахинов В.П., Хлебникова Т.Б. ЖИДКОФАЗНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА	288

СДФ-17	Пчелинцева И.В. , Ивашкина Е.Н., Чернякова Е.С., Тажмуликов Д.Б. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА СО СТАЦИОНАРНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА.....	290
СДФ-18	Соколова И.В. , Федорова А.А. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОТОЧНОГО РЕАКТОРА С ЭКСИЛАМПАМИ ДЛЯ ФОТОРАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛЛЮТАНТОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ.....	292
СДФ-19	Черных М.В. , Мамонтов Г.В. БЛОЧНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ Се и Mn И КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА	294
ПУБЛИКАЦИЯ В ЭЛЕКТРОННОМ СБОРНИКЕ ТЕЗИСОВ		
Онлайн флэш-презентации публикационных докладов.....		
ПФ-1	Дубровский В.С. , Козловский И.А., Головкин Д.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА ИЗ ЭТАНОЛА	299
ПФ-2	Зарубин П.И. , Сапунов В.Н., Луганский А.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИМЕРНО-БИТУМ ВЯЖУЩИХ.....	300
ПФ-3	Капустин Р.В. , Агрба А.И., Гринвальд И.И., Воротынцев А.В., Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н. СИСТЕМА РЕАКТОРОВ ДЛЯ СВЧ-АКТИВИРОВАННОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА.....	302
ПФ-4	Князев Д.С. , Воронов М.С., Широкова Е.Р., Козловский Р.А. БЕЗВОДОРОДНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА КАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ГЕКСАНОЛ-1	304
ПФ-5	Гаврилюк О.М., Ковалев Р.Ю. , Исмагилов З.Р. [†] ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЕКА	306
ПФ-6	Корабельникова В.А. , Гордеев Е.Г., Анаников В.П. ТРАНСФЕРНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В ПРОТОЧНЫХ FFF РЕАКТОРАХ	308
ПФ-7	Крафт Я.В. , Гаврилюк О.М., Цветков В.Э., Исмагилов З.Р. [†] РАЗРАБОТКА УСТАНОВКИ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ	310
ПФ-8	Ларина С.О. , Сапунов В.Н., Качаева А.С., Шевченко О.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ С ЗОЛЬКЕТАЛЕМ	312
ПФ-9	Луговой Ю.В. , Чалов К.В., Быков А.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г. ВЛИЯНИЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА КОСТРЫ ЛЬНА.....	314
ПФ-10	Манаенков О.В. , Кислица О.В., Матвеева В.Г., Кузнецов Д., Шашуев А. АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ КОМПОЗИТЫ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ	316
ПФ-11	Митричев И.И. , Лапина А.Г. ДЕТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА CuO-CeO ₂ и CuO-Ce _x Zr _{1-x} O ₂ КАТАЛИЗАТОРАХ	318
ПФ-12	Петриев И.С., Пушанкина П.Д., Андреев Г.А. , Джимаков С.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕНТАДВОЙНИКОВАННЫХ Pd-Pt НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕМБРАН.....	320
ПФ-13	Попов А.П. , Афлятунова Г.Р., Назаров В.И., Ретивов В.М., Макаренко Д.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗРЯДКИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА В СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКТОРОВ С ВЕРХНЕПРИВОДНЫМИ МЕШАЛКАМИ	322
ПФ-14	Порываев А.С. , Полюхов Д.М., Кудрявых Н.А., Кирютин А.С., Федин М.В. ВЫСОКЭФФЕКТИВНАЯ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИЯ ВОДОРОДА КАТАЛИЗИРУЕМАЯ MOF-74.....	324

ПФ-15	Султанова М.У. , Самойлов В.О., Борисов Р.С., Максимов А.Л. ЖИДКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ	325
ПФ-16	Сульман А.М. , Гребенникова О.В., Тихонов Б.Б., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г. МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ФЕРМЕНТОВ	327
Размещение постеров публикационных докладов на стендовой сессии		329
ПС-1	Веселинович А.М. , Пастухова Д.А., Воронов М.С., Сапунов В.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ С ПОЛУЧЕНИЕМ ДИМЕРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ	331
ПС-2	Гайнова И.А. КОМПЛЕКС ПРОГРАММ STEP+ ДЛЯ ЧИСЛЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	333
ПС-3	Гуськов Р.Д. , Попов М.П., Ковалев И.В., Немудрый А.П. ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА ИЗ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-d}$ И $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d}$, А ТАКЖЕ СРАВНЕНИЕ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК	335
ПС-4	Жижина Е.Г. , Родикова Ю.А. РАСТВОРЫ Pd(II) + PMoV ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТА – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДВУХСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В АЦЕТОН	337
ПС-5	Ковалев И.В. , Гуськов Р.Д., Попов М.П., Немудрый А.П. КИНЕТИКА ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБМЕННОЙ РЕАКЦИИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ И ОКСИДОМ $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$	339
ПС-6	Козеева И.С. , Парашенко Н.М., Якубов К.М., Воронов М.С., Сапунов В.Н., Ноговицина В.Э. АНАЛИЗ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ТРИМЕТИЛОЛПРОПАНА И МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	340
ПС-7	Козлов В.В. ВЫБОР ЧИСЛЕННОГО МЕТОДА РЕШЕНИЯ ОДУ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ БЫСТРОДЕЙСТВИЯ МОДЕЛИ ПИРОЛИЗА ЭТАНА	342
ПС-8	Козловский М.Р. , Ибатов Я.А., Козловский Р.А., Воронов М.С., Козловский И.А. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА БУТИЛЛАКТАТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ЛАКТАТА АММОНИЯ И Н-БУТАНОЛА.....	344
ПС-9	Петров А.Ю. , Ванчурин В.И. МЕТОД ОБЪЕМНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ФОРМО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НЕОБСЛУЖИВАЕМЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	346
ПС-10	Петров А.Ю. , Ванчурин В.И., Нефёдова Н.В., Ноль Э.Г., Васецкий А.М. ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ИНСТРУМЕНТОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МОРФОЛОГИЧЕСКОГО, ФАЗОВОГО И СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА СЕРИЙНЫХ И ПЕРСПЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	348
ПС-11	Поляков С.В. , Подрыга В.О., Тарасов Н.И. РАСЧЕТ ТЕЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ФЛЮИДА В ХИМРЕАКТОРЕ СО СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА	350
ПС-12	Родикова Ю.А. , Батенева О.Р., Кардаш Т.Ю., Жижина Е.Г. ТВЕРДЫЕ V-СОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ – ЭКОЛОГИЧНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ	352
ПС-13	Симакова И.Л. , Корешкова Д.А., Мурзин Д.Ю. РАЗРАБОТКА ONE-ROT СИНТЕЗА МЕНТОЛА ИЗ ЦИТРАЛЯ НА БИФУНКЦИОНАЛЬНОМ Ni КАТАЛИЗАТОРЕ	354

ПС-14	Шуляка С.Е., Синицин С.А. СЖИГАНИЕ ОТХОДОВ НПЗ И НЕКОНДИЦИОННЫХ ТОПЛИВ	356
ПС-15	Абасов С.И., Мамедова М.Т., Агаева С.Б., Искендерова А.А., Иманова А.А., Насирова Ф.М., Чалабова К.С. ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЕ РИФОРМИНГ БЕНЗИНА НА КОМПОЗИЦИОННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ Co/HZSM-5/SZ	358
ПС-16	Бабаева Ф.А. ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА И ДМЭ В УГЛЕВОДОРОДЫ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ	360
ПС-17	Бабаева Ф.А., Ахмедова Р.Г., Абасов С.И. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ С-С СВЯЗЕЙ.....	362
ПС-18	Гасанов А.Г., Гурбанова Ф.С., Алиева С.Т., Гусейнов Г.З. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТИОЛОВ К СОЕДИНЕНИЯМ АЛКЕНОВОГО РЯДА	364
ПС-19	Гуськова И.А., Хаярова Д.Р., Закиров Р.Р., Абзяппарова Э.Р. ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ИНГИБИТОРОВ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ЗАКАЧКЕ CO ₂ В ПЛАСТ С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕИЗВЛЕЧЕНИЯ.....	366
ПС-20	Мамедова М.Т., Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Искендерова А.А., Зарбалиев Р.Р., Исаева Е.С., Насибова А.Р. ИЗОМЕРИЗАЦИОННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ГАЗОВОГО БЕНЗИНА И ЕГО СМЕСИ С ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ НА КОМПОЗИЦИОННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ Co/HZSM-5/SZ	368
ПС-21	Тимошин Е.С., Морозов Л.Н. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭНДОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА С КЕРАМИЧЕСКИМИ НАГРЕВАТЕЛЬНЫМИ ТРУБАМИ	370
ПС-22	Чистовалов С.М., Темников М.Н., Анисимов А.А., Крижановский И.Н., Музафаров А.М. ПРИНЦИПАЛЬНО НОВОЕ АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА АЛКОКСИСИЛАНОВ	371
РЕКЛАМА		373
СПИСОК УЧАСТНИКОВ		380
СОДЕРЖАНИЕ		391

Научное издание

**XXV МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ РЕАКТОРАМ
ХимРеактор-25**

Под редакцией: член-корр. РАН, д.т.н., профессора Носкова Александра Степановича,
д.т.н. Загоруйко Андрея Николаевича

Тезисы подвергнуты мягкой редакторской правке,
ответственность за содержание тезисов остаётся за авторами

Составитель: Т.В. Замулина

Компьютерная обработка: Н.А. Цыганкова, Т.О. Барсуков

Обложка: Е.К. Казакова

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН

<http://catalysis.ru>

E-mail: bic@catalysis.ru Тел. (383) 330-67-71

Электронная версия:

Издательский отдел Института катализа СО РАН

E-mail: pub@catalysis.ru Тел. (383) 326-97-15

Объём: 10 МБ. Подписано к размещению: 15.09.2023.

Адрес размещения:

[http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2023/
ХимРеактор.pdf](http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2023/ХимРеактор.pdf)

Системные требования: i486; Adobe® Reader® (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-53-4