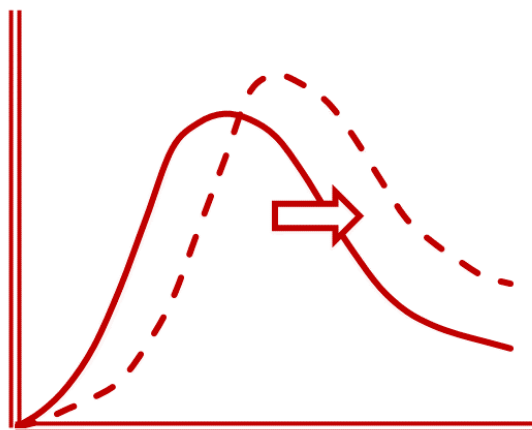


*НЦМУ «Передовые цифровые технологии»
ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Тюмень
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Центр НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики», Новосибирск
ООО «Утокс», Новосибирск
АНО Центр «Прямая связь», Новосибирск*



**Международная конференция
ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ
ДПКС 2024**

Компьютерный инжиниринг в трансформации традиционных индустрий 2024

28 октября – 1 ноября 2024 г., Тюмень, Россия

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Новосибирск, 2024

УДК 66.0
ББК 35.11
М 43

- М 43** Международная конференция «ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ» (ДПКС 2024), Сборник тезисов, (28 октября – 1 ноября 2024 г., Тюмень, Россия)
[Электронный ресурс] / под редакцией д.т.н. Загоруйко А.Н.
– Новосибирск : Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2024.
– ISBN 978-5-906376-62-6
– URL : <http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2024/ДПКС-2024.pdf>

*В надзаг.: НЦМУ «Передовые цифровые технологии»
ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Тюмень
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Центр НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики»,
Новосибирск
ООО «Утокс», Новосибирск
АНО Центр «Прямая связь», Новосибирск*

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

- Теоретические аспекты создания и применения структурированных катализаторов и реакторов, а также динамических режимов в каталитических системах;
- Структурированные катализаторы и каталитические реакторы на их основе;
- Нестационарные и динамические процессы в каталитических реакторах.

УДК 66.0
ББК 35.11

НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНОЙ ПРОГРАММЫ

Теоретические аспекты создания и применения структурированных катализаторов и реакторов, а также динамических режимов в каталитических системах:

- Нестационарная кинетика каталитических реакций
- Циклические реакции и химические осцилляторы
- Тепло- и массообмен в структурированных каталитических системах
- Гидродинамика потоков в структурированных катализаторах и реакторах
- Специфика течения реакционных потоков при динамическом изменении условий в каталитических структурах
- Современные цифровые методы исследования динамических процессов в каталитических структурах (математическое моделирование, ИИ, машинное обучение, нейронные сети, большие данные)

Структурированные катализаторы и каталитические реакторы на их основе:

- Блочные/сотовые катализаторы
- Катализаторы на микроволокнистых носителях
- Катализаторы на основе вспененных носителей и высокопористых ячеистых материалов
- Катализаторы на основе нановолокон и нанотрубок
- Катализаторы на полых микросферических носителях
- Катализаторы на проволочных носителях
- Микрореакторы
- Новые формы гранулированных катализаторов

Нестационарные и динамические процессы в каталитических реакторах:

- Процессы на основе целенаправленного использования тепловой нестационарности каталитических систем
- Реверс-процессы
- Процессы на основе целенаправленного использования динамически изменяющегося состава поверхности катализатора и состояния активных компонентов
- Адсорбционно-каталитические и хемосорбционно-каталитические процессы
- Циклические процессы, технологии chemical looping
- Процессы в кипящих и движущихся слоях катализаторов и сорбентов
- Процессы окислительной регенерации катализаторов
- Оптимальное динамическое управление каталитическими процессами в условиях дезактивации катализаторов

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатели Программного комитета:	
Д.т.н. Загоруйко Андрей Николаевич	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
К.э.н. Романчук Иван Сергеевич	<i>Тюменский государственный университет, Тюмень</i>
Д.т.н. Абиев Руфат Шовкетович	<i>Санкт-Петербургский технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург</i>
Профессор Анчейта Хорхе	<i>Национальный политехнический институт Мексики, Мехико, Мексика</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>
К.т.н. Зажигалов Сергей Валерьевич	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</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>
Кильдяшев Сергей Петрович	<i>Советник Генерального директора АО «СКТБ «Катализатор», Новосибирск</i>
Д.т.н. Клейменов Андрей Владимирович	<i>Начальник управления Департамента развития нефтепереработки и нефтехимии Дирекции нефтепереработки ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург</i>
К.т.н. Кленов Олег Павлович	<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.ф.-м.н. Лашина Елена Александровна	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
К.т.н. Лопатин Сергей Алексеевич	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
Член-корр. РАН, д.х.н., профессор РАН Максимов Антон Львович	<i>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва</i>
Академик РАН, д.ф.-м.н., профессор 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>
Член-корр. РАН, д.т.н., профессор Носков Александр Степанович	<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>
Профессор Ребров Евгений Викторович	<i>Уорикский университет, Ковентри, Великобритания</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>
Д.х.н., профессор Сульман Михаил Геннадьевич	<i>Тверской государственный технический университет, Тверь</i>
Д.х.н., профессор Флид Виталий Рафаилович	<i>Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва</i>
К.х.н. Хайрулин Сергей Рифович	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
Чернушкин Дмитрий Викторович	<i>Директор по развитию ООО «НПО Биосинтез», Москва</i>
К.т.н. Чумаченко Виктор Анатольевич	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

К.х.н. Елышев Андрей Владимирович	<i>Тюменский государственный университет, Тюмень</i>
Ермаков Андрей Александрович	<i>Тюменский государственный университет, Тюмень</i>
Петрачук Кристина Александровна	<i>Тюменский государственный университет, Тюмень</i>
Жуков Арсений Владимирович	<i>Тюменский государственный университет, Тюмень</i>
Малыгина Людмила Николаевна	<i>Тюменский государственный университет, Тюмень</i>
Григорьев Максим Владимирович	<i>Тюменский государственный университет, Тюмень</i>

Секретариат: Замулина Татьяна Владимировна	<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск</i>
---	---

ПРЕСС-ЦЕНТР

Албаут Светлана Викторовна – руководитель Пресс-центра
 Спицын Сергей Александрович – журналист Пресс-центра
 Дамдинов Бато Гурожапович – Фотограф

<https://dpcs24.org>

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР КОНФЕРЕНЦИИ



ПАО «ГАЗПРОМ НЕФТЬ», Санкт-Петербург

ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



ООО «РИОС-Инжиниринг», Омск



ООО "КИНТЕХ ЛАБ", Москва

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ЭВОЛЮЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ: ОТ МАКРОДИНАМИКИ К ФОРМИРОВАНИЮ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ РЕАКЦИИ

Максимов А.Л.

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

Простое определение катализатора как вещества, ускоряющего химическую реакцию, но самого при этом не расходующегося, позволяет использовать явление катализа в самых разных природных и создаваемых человеком технологиях, но не отражает всей сложности процессов, протекающих с участием катализаторов. Протекание каталитических процессов в определенной жидкой или газообразной среде, которая вместе с катализатором и реагентами образуют единую систему, ведет к эволюции самого катализатора в процессе реакции. Такая эволюция связана с формированием различных по своей активности частиц и различающихся по природе микроокружения активных центров, которые могут превращаться друг в друга с участием реагентов и среды (например, растворителя, лигандов и др.). Именно такая динамика и отвечает за формирование из предшественника катализатора собственно его активной формы в подавляющем большинстве реакций, осуществляемых как в промышленности, так и в лаборатории. Управление такой динамикой взаимопревращения различных форм активных центров, частиц и является по сути ключом к управлению каталитической активностью и селективностью катализатора в конкретной каталитической системе.

В докладе предполагается рассмотреть примеры такой динамики как на макроуровне (процессы типа “chemical looping”), так и на молекулярном уровне. Для систем “chemical looping” именно возможность превращения неактивной формы катализатора в активную с последующим превращением собственно субстрата является условием реализации процесса. А управление динамикой системы и скоростью перехода из одного состояния в другое является условием для достижения высокой эффективности. Для гетерогенных катализаторов динамическое поведение связано с формированием, активных центров непосредственно в условиях реакции из предшественников, в частности наночастиц металлов, например, в синтезе метанола или

ПЛ-1

формировании катализаторов селективного гидрирования. Динамика формирования активной системы характерна и для процессов окисления углеводородов, для которых определяющим является образование «углеводородного» пула как источника продуктов реакции. В гомогенном катализе важность такой динамики хорошо известна для гидроформилирования и во многом объясняет существенное изменение свойств катализаторов при иммобилизации металлокомплексов. Многочисленны примеры формирования сложных каталитических систем для иммобилизованных оксидов и комплексов при проведении реакций в жидкой фазе, например, в реакциях окисления.

Динамическая природа формирования активных центров позволяет говорить о еще одном направлении катализа – формировании гетерогенных наноразмерных дисперсных систем *in situ* непосредственно в реакционной среде. Примеры подходов в этой области также предполагается обсудить.

MULTISCALE CFD MODELING OF FLUIDIZED BED CATALYTIC REACTORS

Wei Wang^{1,2}, Bona Lu^{1,2}, Fei Li^{1,2}, Yanpei Chen^{1,2}, Yujie Tian^{1,2}

¹*State Key Laboratory of Mesoscience and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 100190, Beijing, China*

²*School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences 100049, Beijing, China. E-mail: wangwei@ipe.ac.cn*

Gas-solid fluidized beds are widely used in catalytic processes due to their so-called advantages in the well mixing of particles, uniform temperature distribution and fast conversion rates. However, scale-up of a fluidized bed reactor is still quite challenging as the fluidized bed is a typical dissipative system, featuring meso-scale structures with bimodal distribution of parameters. To account for this characteristic, recent decades have witnessed a rapid development of meso-scale modeling researches from various angles of view [1]. In particular, by integrating the bimodal distribution into the structure-dependent analysis of the mass, momentum and energy conservation laws, we unified the hydrodynamic equations of the classic two-fluid model (TFM) and those of the energy minimization multi-scale (EMMS) model [2]. Further, by extending this structure-dependent analysis to the extremum behavior of energy dissipation rate, we found that the criterion of minimum energy dissipation rate applies only to the uniform flow states, but fails in the normally encountered fluidization regimes, including, e.g., bubbling fluidization, turbulent fluidization, fast fluidization and so on [3]. In contrast, the EMMS stability condition, which features a bi-objective extremum criterion, can well describe the steady-state behavior of meso-scale structures. Thereon, we proposed the EMMS-based multi-scale computational fluid dynamics (CFD), and its structure-dependent constitutive relations [4].

In particular, the EMMS drag model has been developed and recognized as the key to predict the complex fluidization behavior, including the “choking” phenomenon, a phase transition of granular flow systems between the dilute transport and dense transport [5], as is the case of vapor-liquid equilibrium in a molecular thermodynamic system. The EMMS drag relations have been thus widely embedded in commercial CFD software including Ansys Fluent, Siemens Star-CCM+, and CFPD Barracuda VR. Besides the drag modeling, the multiscale CFD has been applied in developing structure-dependent mass transfer, heat transfer and reaction coefficients [6].

ПЛ-2

The EMMS-based multiscale CFD has been used to facilitate the scale-up of the maximizing iso-paraffins (MIP) process, an upgraded fluid catalytic cracking (FCC) process of SINOPEC. MIP was developed to reduce the olefin content in gasoline. It is distinguished from FCC by an enlarged section in the middle of the riser tube, where the olefins are transformed into iso-paraffins and aromatics through alkene-isomerization and hydrogen-transfer reactions. Due to this enlarged section design, the superficial gas velocity in the reaction zone falls into the conditions for the “choking” transition, which was seldom encountered in previous design of FCC units with higher gas velocity. Our simulations helped to identify the conditions when the choking occurs and thereby provided solutions to avoid it [5][7].

The concept of EMMS meso-scale modeling has been recently extended to the realm of hybrid computing, enabling us a quasi-real-time computation. Such a big jump of capability will radically modify our research mode, bringing us to a new paradigm of virtual process engineering.

References

- [1] Li J, Ge W, Wang W, et al. *From Multiscale Modeling to Mesoscience*, 2013. Springer.
- [2] Song F, Wang W, Hong K, et al. *Chem. Eng. Sci.* 2014, 120:112-116.
- [3] Tian Y, Geng J, Wang W. *Chem. Eng. Sci.* 2017, 171:271-281.
- [4] Wang W, Lu B, Zhang N, et al. *Int. J. Multiphase Flow* 2010, 36:109–118.
- [5] Wang W, Lu B, Geng J, et al. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2020, 29:96–103.
- [6] Zhang X, Tian Y, Lu B, et al. *Chem. Eng. Sci.* 2024, 298:120408.
- [7] Lu B, Wang W, Li J, et al. *Chem. Eng. Sci.* 2007, 62:5487-5494.

ОПТИМИЗАЦИЯ ГИДРОДИНАМИКИ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ ДЛЯ ФИКСАЦИИ АТМОСФЕРНОГО АЗОТА

Ребров Е.В.^{1,2}

¹*Эйнховенский Технологический университет, Эйнховен, Нидерланды,*

²*Университет Уорик, Ковентри, Великобритания*

e.rebrov@tue.nl, e.rebrov@warwick.ac.uk

Плазмохимические процессы в неравновесной плазме, в том числе в газовой-жидкостных средах, являются одним из наиболее перспективных методов получения наноматериалов допированных азотом. Отличительные черты плазмохимических методов - высокая скорость и эффективность обработки материалов. Технология плазменной обработки углеродных наноматериалов дает возможность получать носители гетерогенных катализаторов с различной степенью допирования азотом. Модифицирование поверхности углеродных материалов азотом обеспечивает значительное увеличение активности катализаторов, полученных по данной технологии, например, в реакции электровосстановления кислорода [1]. Также вызывает интерес плазмохимическое допирование биоуглей, представляющих собой вторичный продукт, получаемый в результате пиролиза биомассы [2].

Типичный плазмохимический реактор состоит из реакционной камеры и электродов в ней, размещенных таким образом, что при подаче на них электрического напряжения в межэлектродном пространстве возникает дуговой электрический разряд. Реакционная смесь пропускается между электродами, при этом ей сообщается поступательно-вращательное движение, с образованием вихря, стабилизирующего плазменную дугу, которая возникает между электродами. В дальнейшем плазма может взаимодействовать с материалами, находящимися в псевдооживленном слое вверху реакционной камеры. Особенности таких реакторов заключаются в необходимости подавления вихревого движения в верхней части реактора для создания равномерного псевдооживленного слоя.

Помимо использования собственно плазмохимических реакторов для химического синтеза отдельный интерес представляет их комбинирование с микрофлюидными системами, что позволяет контролировать морфологию, поверхностные свойства и количество введенных гетероатомов азота в

ПЛ-3

наноматериалы с очень высокой точностью [3]. Наличие двухфазного потока предотвращает быстрое разложение получающихся в плазме соединений за счет их быстрой диффузии из плазмы в жидкую фазу. В этой связи особое внимание уделяется синтезу оксидов азота в электрическом разряде из воздуха непосредственно в местах предполагаемого дальнейшего использования получаемых растворов нитратов, например, в качестве азотных удобрений [4].

В данной лекции будут рассмотрены основные конструкции плазмохимических реакторов, их производительность, выбор и подготовка плазмообразующего газа, проанализированы зависимости выходов целевых продуктов от вида разряда и таких параметров плазмы как мощность, скорость потока газа, конфигурация электродов, а также дальнейшие направления в развитии данной технологии. Особое внимание будет уделено применению методов конечно-элементного моделирования для оптимизации гидродинамики внутри реакционной камеры.

Список литературы

- [1] E.V. Rebrov, P.Z. Gao, Molecular catalysts for OER/ORR in Zn–Air batteries, *Catalysts* 13 (2023) 1289.
- [2] A. Thiha, F. Ibrahim, S. Muniandy, et al., Microplasma direct writing for site-selective surface functionalization of carbon microelectrodes, *Microsyst Nanoeng* 5, (2019) 62.
- [3] L. Lin, H.Q. Pho, L. Zong, S. Li, N. Pourali, E.V. Rebrov, N.N. Tran, K. Ostrikov, V. Hessel Microfluidic plasmas: Novel technique for chemistry and chemical engineering, *Chem. Eng. J.* 417 (2021) 129355.
- [4] A. Bogaerts, G. Centi, V. Hessel, E.V. Rebrov, Challenges in unconventional catalysis, *Catalysis Today* 420 (2023) 114180.

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

«РЕШЁТОЧНЫЙ» КИСЛОРОД: ТЕРМОХИМИЯ, ПОДВИЖНОСТЬ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И РОЛЬ В СТАЦИОНАРНЫХ И ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ

Синев М.Ю.

*Федеральный Исследовательский Центр Химической Физики
им. Н.Н. Семёнова Российской Академии Наук, Москва, Россия*
mysinev@yandex.ru

Термином «*решёточный кислород*» (РК) принято обозначать кислород, входящий в анионную подрешётку простых и сложных оксидов. В узком смысле этот термин употребляется в литературе по гетерогенному катализу применительно к кислороду решётки оксидных систем, способному принимать непосредственное участие в процессах окисления различных соединений, входить в состав продуктов окисления и возмещаться за счёт кислорода окислителей (например, молекулярного O_2 газовой фазы). Такие процессы с участием РК могут протекать как в стационарном режиме, так и в динамическом. Если в первом случае оксид является катализатором в классическом смысле этого слова, то во втором процесс окисления может быть реализован в варианте попеременного восстановления и реокисления оксидной системы с изменением её стехиометрии на каждой стадии.

В целом, в процессах такого типа реализуется так называемый окислительно-восстановительный (ОВ) механизм. Их кинетика в стационарном режиме описывается известным уравнением Марса – ван Кревелена. Критерием протекания процессов по ОВ механизму считается близость скоростей образования продуктов в стационарном каталитическом режиме и при восстановлении оксида (катализатора) окисляемым субстратом. Детальное изучение процессов, протекающих с участием РК, потребовало пересмотра некоторых из существовавших представлений об их механизме, а также ключевых факторов, которые определяют протекание процессов окисления в стационарном и динамическом режимах.

Несмотря на то, что в обоих режимах в процессе формально принимает участие один и тот же кислород решётки, имеются принципиальные различия в том, какие элементарные процессы протекают в системе и какие параметры определяют её поведение, в первую очередь кинетическое.

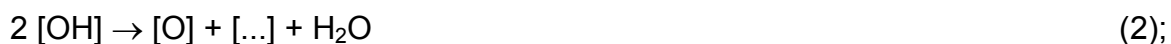
КЛ-1

На примере процессов окисления легких алканов (окислительной конденсации метана, окислительного дегидрирования C_{2+} - и окислительного крекинга C_{3+} -алканов) в докладе рассматриваются элементарные процессы с участием РК:

- активации молекул углеводородов с отрывом атома водорода



- дегидратации/дегидроксилирования с выделением воды и образованием кислородных вакансий



- дегидрирования OH-групп молекулами и радикалами газовой фазы



- диффузии элементов структуры (ионов кислорода, протонов OH-групп) в объеме оксидов.

Также рассматриваются основные характеристики РК, определяющие протекание процессов окисления в стационарном и динамическом режимах. К ним относятся, в первую очередь:

- термодинамические свойства – энергия связи кислорода в оксидной решетке $E_{[O]}$, энергия связи O-H в OH-группе, образующейся в реакции (1), E_{O-H} ;
 - реакционная способность – скорость элементарных реакций, составляющих каталитический цикл и/или стадий попеременного восстановления-реокисления в динамическом режиме.
- скорости переноса элементов структуры в объеме оксидов.

Особое внимание в докладе уделяется:

- термодинамическим и кинетическим условиям протекания каталитических процессов по ОВ-механизму (термохимия оксидных систем, время жизни кислорода в связанном состоянии);
- реализации механизмов ОВ-типа в присутствии оксидов, не содержащих ионы с переменной степенью окисления;
- химическим и фазовым превращениям, являющимся частью каталитического ОВ-цикла;
- интерпретации результатов кинетического эксперимента.

**СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ
АКТУАЛЬНЫХ ЗАДАЧ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И
«ЗЕЛЕННОЙ» ЭНЕРГЕТИКИ**

Хайрулин С.Р., Яшник С.А., Исмагилов З.Р.[†]

Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
sergk@catalysis.ru

Структурированные катализаторы, преобладающими из которых по объемам применения являются блочные катализаторы сотовой структуры, имеют следующие преимущества: низкое гидродинамическое сопротивление при высоких объемных скоростях потока сырья (до $0.25-0.5 \cdot 10^6 \text{ ч}^{-1}$) и, следовательно, короткое время контакта; постоянство линейной скорости потока практически в любой точке поперечного сечения; однородность геометрической структуры при одинаковом размере; высокая механическая прочность. Уникальные свойства структурированных катализаторов определяли их безальтернативное использование на объектах, где требуется обеспечить экологическую чистоту большому потоку отработанных газов, в частности, на ТЭЦ, очистка ОГ двигателей внутреннего сжигания, объектов малой энергетики и других.

В докладе будут представлен краткий исторический экскурс в становление тематики блочных катализаторов в России и приведены примеры ее успешного развития в части фундаментальных исследований в ИК СО РАН и промышленного использования.

Результаты фундаментальных исследований блочных катализаторов, содержащих смеси оксидов $\text{CrO}_x\text{-FeO}_x$ или $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, легли в основу решения прикладных задач по денитрификации дымовых газов ТЭЦ и отходящих газов стационарных дизель-генераторов. Пилотные испытания, длившиеся 5 месяцев, показали большую эффективность $\text{CrO}_x\text{-FeO}_x$ блочного катализатора при временах контакта 0.05-0.07 с и концентрации O_2 до 10 об. % в селективном каталитическом восстановлении NO_x аммиаком, в сравнении с $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$. В дальнейшем композиции состава $\text{CrO}_x\text{-CuO}$ и $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)$, наносимые на волокнистые керамические фильтрующие элементы, доказали свою эффективность в СКВ NO-NH_3 и удалении летучих органических соединений.

КЛ-2

Будет рассмотрен вопрос использования блочных катализаторов для нейтрализации отходящих газов ДВС путем окисления CO и несгоревших углеводородов на катализаторах с низким содержанием Pt-металлов, а также СКВ NOx углеводородами или аммиаком на Si-цеолитных катализаторах. Показано, что эффективность систем окислительной очистки можно увеличивать не только при вариации состава каталитического покрытия, но и с помощью использования концепции озон-каталитической очистки отходящих газов дизельных двигателей.

Отдельный раздел доклада будет посвящен созданию и внедрению локальных источников экологически чистого теплоснабжения с использованием принципа двухстадийного сжигания топлив.

Катализаторы на основе стекловолоконистых материалов – новый класс структурированных материалов, нашедших свое активное применение, как для защиты окружающей среды, так и в процессах нефтехимического синтеза (селективное гидрирование ацетиленовых углеводородов в бутен-бутадиеновых фракциях).

В докладе будут рассмотрены катализаторы на основе металлических структурированных материалов для конверсии углеводородных топлив в синтез-газ.

Будут представлены результаты по созданию каталитических теплообменников на основе высокопористых ячеистых материалов, где совмещены эндотермические (паровая конверсия метана) и экзотермические (глубокое окисление метана) каталитические процессы.

Особое внимание будет уделено развитию процессов утилизации сероводорода с помощью процесса прямого каталитического окисления H₂S для таких специфических объектов как геотермальный пар и низконапорные хвостовые газы процесса Клауса. Опытный базис, накопленный при разработке структурированных керамических катализаторов, позволил создать мембранный каталитический реактор для прямого разложения H₂S с генерацией водорода. Результаты исследований выявили, что в различных типах мембранных каталитических реакторов, конверсия H₂S достигает ~70 % при 900 °C.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Верниковская Н.В.

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

Процессы в искусственно создаваемых нестационарных условиях, периодические процессы, зажигание и затухание процессов при изменении их параметров, пусковые и переходные режимы, процессы с изменяющейся активностью катализатора и т. д. протекают в нестационарных условиях. Из-за внешних воздействий и/или изменений внутренних характеристик состояние поверхности, температуры и концентрации в зерне и слое катализатора меняются во времени. Поэтому во многих случаях необходимо детальное рассмотрение процессов на разных пространственно-временных уровнях (ПВУ): на поверхности, в зерне и/или слое катализатора, для того чтобы исследовать их взаимовлияние на интегральные характеристики каталитического процесса, что позволит описывать каталитическую систему с большей степенью достоверности. Пространственные и временные масштабы таких процессов могут отличаться на несколько порядков. Математическое описание в этом случае включает большое число параметров и часто приводит к громоздким трудно реализуемым моделям, особенно в случае многостадийного химического процесса. Введение критерия, ограничивающего число пространственных координат в зерне и слое катализатора одной координатой, если при этом не теряется цель исследования, позволяет численно реализовать такие модели, не привлекая большие вычислительные мощности, при сохранении адекватного описания.

Классы математических моделей, в которых в зерне и слое катализатора допускается описание процессов по одной пространственной координате, приведены на Рис. 1. Рассматриваемые модели удобно характеризовать учитываемыми в них процессами (признаками) [1]. Предполагается, что учитываемые процессы относятся как к массопереносу, так и к теплопереносу. Хотя их значимость может быть различна, в зависимости от конкретных условий. Представленные математические модели описываются системами обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) и в частных производных (ДУЧП) первого и второго порядка. Для таких моделей разработан общий

КЛ-3

подход к решению систем уравнений, основанный на методе сведения систем ДУЧП к одной или нескольким системам ОДУ (Метод прямых) [2], которые затем решаются Методом Новикова [3], в случае нескольких систем ОДУ – итерационно.

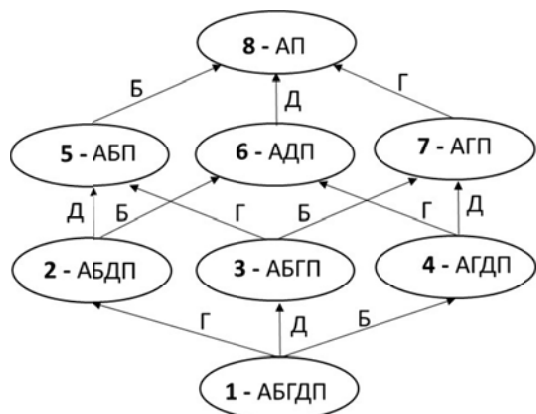


Рис. 1. Классы нестационарных моделей, удовлетворяющих введенному критерию. Стрелками показаны переходы между моделями при исключении одного признака. Буквами обозначены учитываемые в модели процессы (признаки): А – основной поток, Б – продольная диффузия, Г – перенос от потока к поверхности катализатора, Д – перенос внутри зерна катализатора, П – процессы на поверхности катализатора (сорбция, десорбция, хемосорбция, реакции)

В докладе представлены результаты моделирования на основе некоторых из приведенных на Рис. 1 моделей:

- процесса окисления SO_2 в SO_3 в адиабатическом реакторе при периодической смене направления фильтрации и/или состава смеси (*Модель 7*);
- адсорбционно-каталитического процесса очистки газов от летучих органических соединений (ЛОС) (*Модель 4*) при чередовании адсорбции ЛОС в зерне при температуре окружающей среды и регенерации катализатора при высокой температуре;
- зажигания реакции парциального окисления метана в структурированных каталитических системах (*Модель 3*).

Проведенное моделирование динамики процессов, протекающих на разных ПВУ, позволило установить режимы ведения процессов с максимальной интенсивностью и выигрышем в технологических показателях. Адекватность моделей подтверждена удовлетворительным согласованием численных результатов и данных экспериментов.

Список литературы

- [1] Слинько М.Г., Дильман В.В., Маркеев Б.М., Кронберг А.Е. Моделирование реакторов с неподвижным слоем катализатора, Химическая промышленность, 11 1980 22.
- [2] Флетчер К. Вычислительные методы в динамике жидкостей, Т.1, Москва: Мир, 1991 502 с.
- [3] Новиков Е.А. Численные методы решения дифференциальных уравнений химической кинетики // Математические методы в химической кинетике, Новосибирск: Наука, 1990 53-68.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0037).

МИКРОРЕАКТОРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ — ПЕРСПЕКТИВНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ И ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ И СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Абиев Р.Ш.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), abiev.rufat@gmail.com

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербурга

Рассматриваются фундаментальные основы использования микрореакторных технологий и их приложения к синтезу органических продуктов и неорганических веществ. Обсуждается ключевая роль интенсификации массопереноса в гомофазных реакциях (синтез неорганических веществ в процессах соосаждения), а также межфазного переноса в гетерофазных реакциях (синтез органических продуктов).

Продемонстрированы преимущества мини- и микрореакторов для контролируемых условий синтеза в одно- и двухфазных системах. Наиболее благоприятным для проведения различных процессов в двухфазных потоках принято считать тейлоровский (снарядный) режим течения, преимуществами которого являются: 1) сочетание умеренных скоростей (а значит, достаточного времени пребывания) с достаточно интенсивным перемешиванием внутри сплошной и дисперсной фаз, обусловленных наличием тейлоровских вихрей; 2) малая толщина пленки вокруг пузырей/капель дисперсной фазы, что позволяет; 3) регулярный характер течения, что позволяет относительно легко контролировать параметры течения, а значит, и прогнозировать характеристики реактора [1]. Катализатор может быть нанесен на стенки микроканалов, иммобилизован на поверхности микрочастиц, находящихся в микроканалах в неподвижном состоянии или в виде суспензии.

Интенсивное смешение на уровне масштаба менее 2-3 мм, обусловленное тейлоровскими вихрями, способствовало применению двухфазных микрореакторов для синтеза как органических, так и неорганических веществ. Для органических соединений, получение которых сопряжено с образованием взрывоопасных продуктов, применение микрореакторов имеет еще одно преимущество: диаметр каналов может быть принят меньше критического для данной группы веществ. Отметим, что в промышленном микрореакторе может

КЛ-4

быть задействовано несколько десятков тысяч параллельных микроканалов, т.е. название здесь обусловлено поперечным размером каналов (порядка 2-3 мм или менее), а производительность сопоставима с таковой для стандартных видов химического оборудования.

Микрореакторы позволяют осуществлять тонкий контроль за размерами, составом, а далее – за структурой и свойствами синтезируемых частиц в процессах соосаждения. Кроме того, высококачественная гомогенизация растворов на молекулярном/ионном уровне важна и при получении металлоорганических соединений, например, в реакциях гидролиза. Полученные различными коллективами результаты дают основание рассчитывать на достаточно обширные возможности управления процессами нуклеации и роста частиц в микрореакторах – посредством pH, концентраций реагентов, качества микросмешения, времени пребывания в каждой из зон реактора – в зоне нуклеации, в зоне роста.

Перспективные микрореакторы способствуют концентрированию вещества и энергии в микрообъемах (порядка 0.2-1 мл), что обеспечивает чистоту продукта от примесей, беспрецедентно высокое качество микросмешения, короткое время пребывания – не более 1 мс (которое при необходимости может быть легко увеличено за счет дополнительных ступеней аппарата). В настоящее время разработано более полутора десятков конструкций микрореакторов, хорошо зарекомендовавших себя по ряду технико-экономических показателей.

Микромасштабные реакторы, работающие в интенсивных режимах, могут быть в сжатые сроки спроектированы для использования на промышленных предприятиях.

Список литературы

- [1] Абиев Р.Ш. Химические и биохимические реакторы для контролируемого синтеза органических и неорганических веществ (обзор) // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95. № 11–12. С. 1339-1364.

Благодарность

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ИХС РАН в рамках госзадания № 1023033000122-7-1.4.3 Минобрнауки РФ.

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРИЛОЖЕНИЙ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Рогожников В.Н., Потемкин Д.И., Снытников П.В.

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

e-mail: rvn@catalysis.ru

Доклад посвящён результатам выполненных и продолжающихся работ в Институте катализа СО РАН, которые направлены на разработку различных структурированных катализаторов, их методов синтеза, охарактеризации различными физико-химическими методами и применению в процессах, связанных с водородной энергетикой, в первую очередь получения синтез-газа из различных источников: природного газа, пропан-бутановых смесей (сжиженных углеводородных газов – СУГ), спиртов (в первую очередь этанола и бутанола, как перспективных носителей водорода с точки зрения возобновляемых растительных источников), жидких углеводородов (бензина, дизельного топлива) для питания высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Предложены подходы по изготовлению катализаторов для дожигания анодных газов ТОТЭ (смеси углекислого газа, монооксида углерода, водорода, метана и паров воды).

Обобщены данные по функционированию катализаторов разнообразного состава: на основе благородных металлов (Rh, Ru, Pd, Pt), переходных элементов (в основном Ni и Co), биметаллических и триметаллических составов активного компонента в комбинации с варьированием носителя из индивидуальных или смешанных оксидов Ce, Zr, Gd, La, Pr, а также допированных щелочными и щелочно-земельными металлами.

В качестве исходных подложек (первичного носителя) предложены различные материалы на металлической основе – вспененные металлы, сетки, фольга, изготовленные из фехралевого сплава, который характеризуется высокой температурой плавления и достаточно высокой теплопроводностью, благодаря чему можно устранять (сглаживать) температурные неоднородности, возникающие на поверхности катализатора в процессах паровой, автотермической конверсии или парциального окисления исходного топлива из-за высокого экзотермического или эндотермического эффекта этих реакций. Для последующего нанесения носителя активного компонента предложено

КЛ-5

использовать промежуточный (защитный) слой оксида алюминия с высокими адгезионными свойствами и развитой удельной поверхностью. Слой оксида алюминия может быть получен путем выращивания на поверхности металлической подложки кристаллов гидроксида алюминия, который, в зависимости от температуры термической обработки может переходить в фазы $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ или $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, использование промежуточного слоя оксида алюминия позволяет добиваться высокой адгезии с металлической подложкой, высокой механической прочности и термической стойкости покрытия в высокотемпературных реакционных условиях. Получаемое покрытие не является однородным (т.е. формируется не в виде сплошной пленки, покрывающей всю поверхность подложки), а представлено игольчатой структурой кристаллов оксида алюминия, имеющих длину 30-60 мкм, каждый из которых химически прочно связан с металлической основой. За счет такой структуры, получаемое покрытие, по сути, является подвижным и при термическом расширении металлической подложки кристаллы оксида алюминия перемещаются друг относительно друга без нарушения связей с металлом. При охлаждении процесс идет в обратном направлении. Таким образом, при этих расширениях и сжатиях не нарушается целостность покрытия, достигается высокая механическая прочность и стойкость ко внешним воздействиям. Сформированный на поверхности металла слой оксида алюминия может быть использован как промежуточный носитель для нанесения слоя твердого раствора $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ (допированного переходными металлами в зависимости от реакционных условий), который выступает в качестве носителя активного компонента и является эффективным в ряде процессов, связанных с конверсии исходных топлив в синтез газ.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FWUR-2024-0033.

ЯЗЫК ФОРМ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Чумакова Н.А.¹, Чумаков Г.А.²

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

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

E-mail: ¹chum@catalysis.ru, ²chumakov@math.nsc.ru

Динамика имеет дело с системами, развивающимися во времени. Независимо от того, приходит ли рассматриваемая система к равновесию, продолжает повторяться циклически или делает что-то более сложное, для анализа поведения мы используем теорию динамических систем. Существует два основных типа динамических систем: дифференциальные уравнения и дискретные отображения. *Дифференциальные уравнения* описывают эволюцию системы с непрерывным временем, тогда как *дискретные отображения* возникают в задачах, где время дискретно. Обыкновенные дифференциальные уравнения гораздо шире используются в науке и технике, и сейчас мы концентрируемся на них.

Достаточно общую основу для *кинетических моделей гетерогенных каталитических реакций* обеспечивает нелинейная динамическая система вида

$$\varepsilon \dot{x} = f(x, y, z), \quad \dot{y} = g(x, y, z), \quad \dot{z} = \mu h(x, y, z). \quad (\text{A})$$

Быстрые, умеренные и медленные переменные x , y и z обозначают концентрации промежуточных соединений, а ε и μ являются малыми параметрами. Нелинейные функции f , g и h связаны с механизмом реакции и учитывают влияние реакционной среды на катализатор. Рассмотрим две вырожденные системы, которые являются предельными для случаев $\varepsilon \ll \mu$ и $\mu \ll \varepsilon$:

$$0 = f(x, y, z), \quad \dot{y} = g(x, y, z), \quad \dot{z} = \mu h(x, y, z), \quad (\text{B})$$

$$\varepsilon \dot{x} = f(x, y, z), \quad \dot{y} = g(x, y, z), \quad z = \text{const}, \quad (\text{C})$$

где (B) – подсистема двух уравнений на поверхности $f = 0$ *медленных движений*, а (C) – семейство двумерных подсистем с параметром z , $0 < z < 1$.

Задача. На основе глобальной динамики систем (B) и (C) создать *язык форм* для анализа асимптотического поведения кинетических моделей гетерогенных каталитических реакций на больших интервалах времени при наличии процессов с различными временами релаксации.

В случае (B), Рэне Том рассмотрел небольшой список многочленов Тейлора, которые определяют *особенности* «почти любой» функции f и число управляющих параметров, при которых эти особенности неустранимы при локальных деформациях. Оказывается, если число параметров меньше пяти, возникают знаменитые «*семь катастроф Тома*». Наиболее часто в приложениях используются катастрофы *сборка Уитни* и «*ласточкин хвост*».

В случае (C), М. Г. Слинько и Г. А. Чумаков на основе глобальной динамики системы (C) и бифуркаций первой степени негрубости определили небольшое число простых «канонических» форм, из которых можно строить более сложные формы для моделирования таких явлений как гистерезис, многопиковые автоколебания и кинетическая турбулентность (хаос). Впервые были описаны хаотические автоколебания в гетерогенной кинетической системе [1].

Мы приведем результаты исследования различных типов многопиковых автоколебаний и хаотического поведения в динамических системах вида (A). Для этого находят значения управляющих параметров системы (C), при которых существуют наиболее сложные канонические формы. Таким образом показано, что влияние адсорбированных веществ на активность катализатора может приводить к многопиковым колебаниям и даже хаотическому поведению в изотермических условиях. Кроме того, проведенные ранее исследования и доказанные теоремы [1-4] позволяют сформулировать достаточные условия существования многопиковых колебаний и решений с *высокой параметрической чувствительностью к начальным условиям* (это так называемые *утки-циклы* или *canards*).

Список литературы

- [1] Chumakov G.A., Slinko M.G. Kinetic turbulence (chaos) of reaction rate of hydrogen oxidation over metallic catalysts // Dokl. Acad. Nauk USSR. 1982. Vol. 266, No 5. P. 1194–1198.
- [2] Chumakov G.A., Chumakova N.A., Lashina E.A. Modeling the complex dynamics of heterogeneous catalytic reactions with fast, intermediate, and slow variables // Chem. Eng. J. 2015. Vol. 282. P. 11–19. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.017.
- [3] Chumakov G.A., Chumakova N.A. Localization of an unstable solution of a system of three nonlinear ordinary differential equations with a small parameter // J. Appl. Ind. Math. 2022. Vol. 16, No. 4. P. 606–620. DOI: 10.1134/S1990478922040032.
- [4] Chumakov G.A., Chumakova N.A. Differential equations with a small parameter and multipoint oscillations // J. Appl. Ind. Math. 2024. Vol. 18, No. 1. P. 18–35. DOI: 10.1134/S1990478924010034.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий Института катализа им. Г.К. Борескова (проект FWUR-2024-0037) и Института математики им. С.Л. Соболева (проект FWNF-2022-0005).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

**ДИНАМИЧЕСКИЕ И НЕСТАЦИОНАРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ (ДП)**

**ДИНАМИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ: ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОЕ СОЗДАНИЕ
НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЙ В СЛОЯХ КАТАЛИЗАТОРОВ КАК
ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Загоруйко А.Н.

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

Применительно к широко распространенным гетерогенным каталитическим процессам, использующим твердые катализаторы для проведения каталитических реакций в газообразных средах, новые инженерные подходы в основном связаны с различными действиями, направленными на обеспечение более эффективного взаимодействия реакционных процессов с явлениями тепло- и массопереноса или с процессами разделения, улучшение управления технологическим тепловыделением, минимизацию внутренних неоднородностей внутри реакционного объема и т.д. К таким усилиям в том числе относятся подходы, основанные на применении динамических свойств катализаторов в вынужденных нестационарных условиях.

Тепловая нестационарность слоев катализа, в частности используется в технологии реверс-процессов для проведения различных экзотермических химических реакций между газообразными реагентами [1,2]. Эти процессы основаны на циклически повторяющихся реверсах направления течения газовой реакционной смеси внутри слоев твердого катализатора или некаталитического теплоерегенеративного материала. Простейшая технологическая схема реверс-процесса приведена на рис. 1а.

Реверс-процессы нашли широкое применение в процессах очистки отходящих газов от вредных примесей (более 1000 установок), окисления диоксида серы (около 20 промышленных установок), восстановления оксидов азота. Они также могут эффективно применяться для многих других реакций.

Максимальный эффект может быть достигнут при сочетании тепловой и концентрационной инерционности каталитических систем [2]. Такой подход открывает новые степени свободы для разработчиков каталитических процессов. В частности, в число таких процессов входят адсорбционно-каталитические и хемосорбционно-каталитические технологии, в которых отдельные стадии реакции технологически разделяются и осуществляются в

ДП-1

различных условиях. Различные схемы для реализации сорбционно-каталитических процессов приведены на рис. 1б.

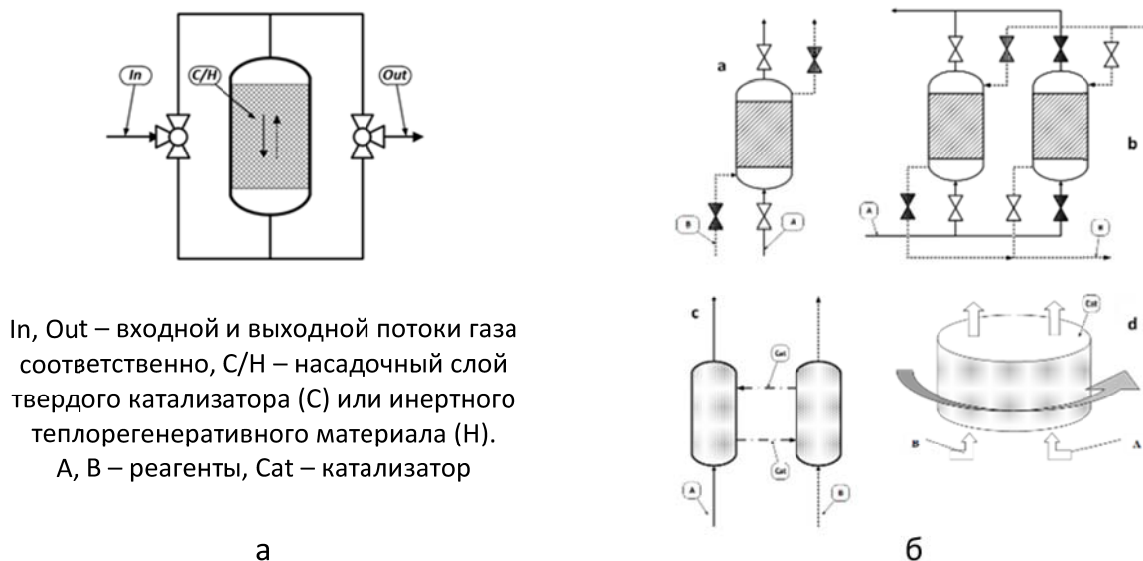


Рис. 1. Технологические схемы реверс-процессов (а) и адсорбционно-каталитических процессов (б)

В целом, по сравнению со стационарными процессами, нестационарный подход может обеспечить:

- Снижение энергозатрат при переработке обедненного сырья
- Повышенная конверсия
- Повышенный выход целевых продуктов в термодинамически ограниченных реакциях
- Повышение селективности и выхода продукта в реакциях парциального окисления и окислительного дегидрирования.

К преимуществам следует также отнести существенное снижение капитальных затрат на каталитические установки и, как ни парадоксально на первый взгляд, упрощение технологических схем и повышение стабильности работы в изменяющихся условиях.

Литература

- [1] Ю. Ш. Матрос, Каталитические Процессы в Нестационарных Условиях. Наука, Новосибирск, 1987.
- [2] A. Zagoruiko, L. Bobrova, N. Vernikovskaya, S. Zazhigalov. Reviews in Chemical Engineering, 2021; 37(1), pp.193–225.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания для Института катализа им. Борескова (проект FWUR-2024-0037).

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕВЕРС-ПРОЦЕССА АВТОТЕРМИЧЕСКОГО ГИДРОГЕНОЛИЗА ПРОПАНА

**Соконов М.В.¹, Зажигалов С.В.^{1,2}, Сибаа М.¹, Харитонцев В.Б.¹,
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

На отдалённых и труднодоступных газовых месторождениях затраты на транспортировку добытого газового конденсата могут превысить рентабельность его добычи. Наиболее дорогостоящими фракциями газоконденсата являются высококипящие топливные фракции от С5 и выше. Однако, они могут занимать гораздо меньший объём в единице добываемого сырья, по сравнению с низкокипящими углеводородами С1-С4 [1]. Таким образом, для вышеуказанных месторождений может быть эффективным и рентабельным вариант переработки низкокипящей фракции газоконденсата в метан, с последующей его транспортировкой вместе с добываемым природным газом.

Реализовать такой вариант переработки можно с помощью каталитического процесса гидрогенолиза, в ходе которого длинные цепочки углеводородов конвертируются в короткие. Пропан – один из основных компонентов газоконденсата [1], поэтому его полная конверсия является важным фактором успешной реализации технологии. Повысить эффективность конверсии можно с помощью реализации динамической каталитической системы, в частности реверс-процесса, где за счёт циклической смены направления реакционного потока тепло дольше сохраняется в реакционной зоне, что повышает эффективность конверсии [2,3].

Для исследования возможности реализации данной технологии была построена нестационарная одномерная модель работы реактора. Исследованы две конфигурации реактора: подача водорода вместе с пропаном и подача водорода через отдельный вход. На рисунке 1 показаны зависимости средней конверсии пропана от длины полуцикла для обеих конфигураций реактора. Видно, что вариант с подачей водорода через один вход вместе с пропаном показывает более высокую среднюю конверсию и большую возможную длительность полуцикла. На рисунке 2 показано движение тепловой волны для

ДП-2

второй конфигурации реактора для полуцикла 500 с и 850 с. Видно, что при более длительном полуцикле поведение тепловой волны нестабильно. Учитывая небольшую длительность расчёта одномерной модели (3-7 часов) дальнейшее исследование данных конфигураций предполагает построение двумерной и трёхмерной CFD-модели.

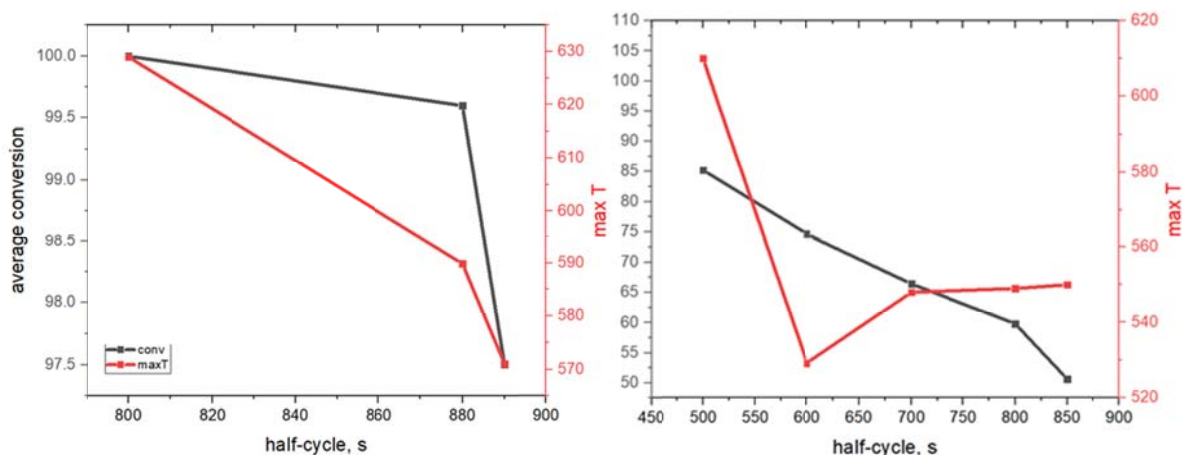


Рисунок 1. Зависимость конверсии пропана и максимальной температуры от длительности полуцикла (слева – первая конфигурация, справа – вторая)

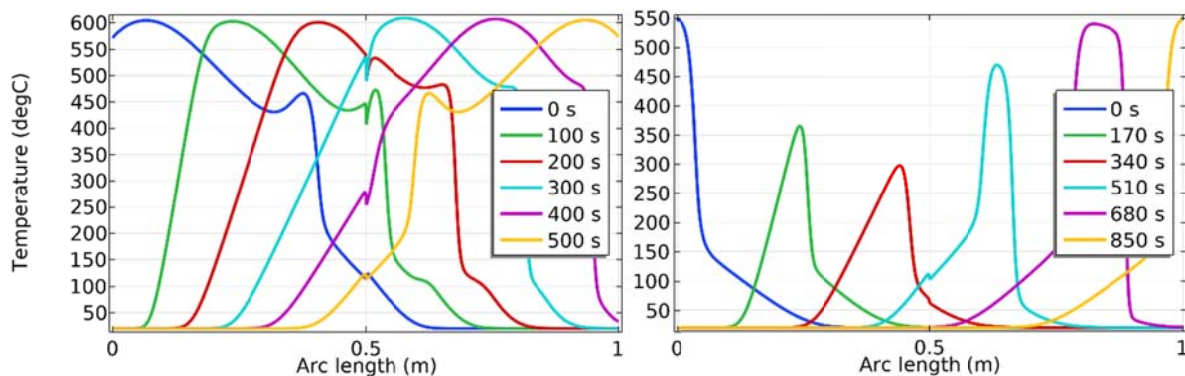


Рисунок 2. Движение тепловой волны для второй конфигурации реактора (слева – полуцикл 500 с, справа – 850 с)

Список литературы

- [1] Мамонтова Ю.В., Мурыхныч Н.А. Нестабильный газовый конденсат: определение углеводородного состава методом газовой хроматографии без предварительного разгазирования пробы: преимущества и недостатки. Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование, 2014, № 5, с. 55-62.
- [2] Zagoruiko, A.N. (2012). The reverse-flow operation of catalytic reactors: History and prospects. Current Topics in Catalysis(10), 113-129.
- [3] Zagoruiko, A.N., Bobrova, L., Vernikovskaya, N., & Zazhigalov, S. (2019). Unsteady-state operation of reactors with fixed catalyst beds. Rev Chem Eng, 33.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10015, <https://rscf.ru/project/22-73-10015/>.

ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ КОКСА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРООЧИСТКИ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ДВУХ ФОРМ КОКСА

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

¹Тюменский государственный университет,
625003, Тюмень, ул. Володарского, д. 6, Россия. E-mail: osabdulla@mail.ru
²Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

На сегодняшний день, моделирование остается основным инструментом разработки каталитических процессов, однако, вместо полного замещения традиционных инструментов (пилотных испытаний) в современной инженерной науке ему отводится роль средства, во-первых, для анализа, осмысления и адекватного переноса получаемой исследовательской информации между масштабными уровнями разрабатываемых систем, и, во-вторых, метода быстрого и малозатратного накопления технологического опыта [1].

В данной работе изучается кинетика процесса окислительной регенерации катализаторов нефтепереработки на примере катализаторов гидроочистки дизельных фракций которые представляют собой сульфиды кобальта и молибдена на поверхности оксида алюминия. Сорбированный кокс на поверхности и на активных центрах катализатора уменьшает его активность в основной реакции [2]. Разработка отечественной технологии окислительной регенерации является важной практической задачей.

Кинетика процесса окисления кокса была изучена термогравиметрическими методами анализа. В результате окисления наблюдается три основных газообразных продукта реакции: углекислый газ (продукт окисления углерода в коксе), сернистый газ (продукт окисления серы и сернистых соединений в коксе, а также окисления сульфидов металлов) и вода (процесс десорбции связанной воды и окисления водорода в коксе). Газообразные продукты окисления были определены методами газовой хроматографии в комбинации с масс-спектроскопией.

Кинетика процесса окисления кокса – это реакция неизвестного порядка, которая описывается уравнением типа [3]:

$$\frac{\partial \theta_C}{\partial t} = -k_0^C \cdot \exp\left(\frac{-E_C}{RT_p}\right) \cdot \theta_C^{n_C} \cdot (C_{O_2})^{m_C} \quad (1)$$

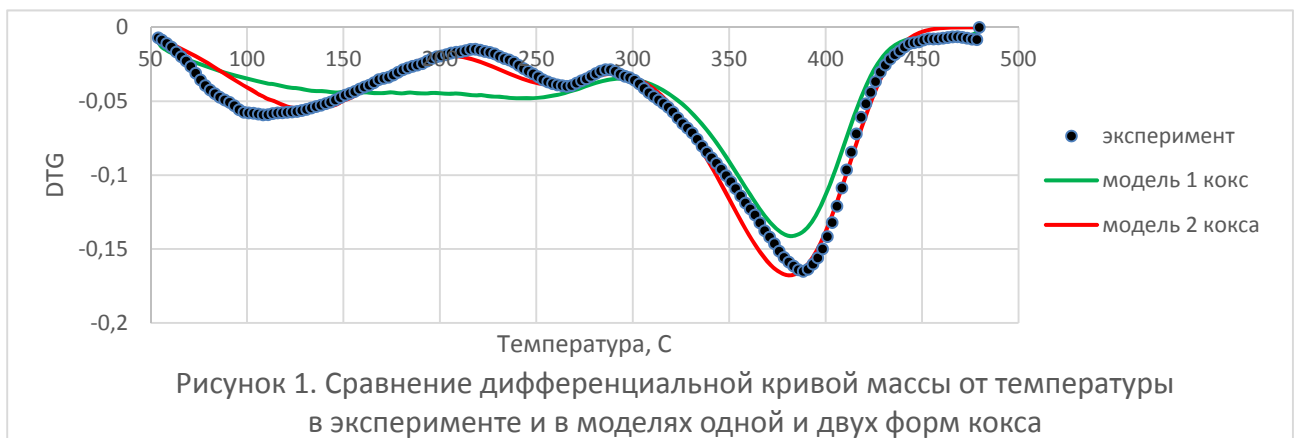
ДП-3

Где k_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, n – порядок реакции по поверхностному компоненту, m – порядок реакции по кислороду, θ_C – содержание кокса на поверхности катализатора, C_{O_2} – концентрация кислорода, t – время, T_p – температура, R – универсальная газовая постоянная.

Учитывая, что у нас две формы кокса получаем два уравнения – окисление легкого кокса и окисление тяжелого кокса.

Для определения кинетических параметров уравнения было написано авторское программное обеспечение.

Сравнение результатов моделирования процесса окисления и эксперимента представлены на рисунке 1.



Результаты моделирования показывают, что модель двух форм кокса более точно описывает экспериментальные данные, по сравнению с одной формой кокса.

Таким образом построение математической модели на основе двух форм кокса позволяет точнее описать кинетику горения кокса. Расчётные данные повторяют «медленное» горение кокса, основанное на разной стойкости к окислению разных форм кокса.

Список литературы

- [1] Загоруйко А.Н., / Основы математического моделирования каталитических реакторов. Учебное пособие // Новосибирск: издательство Новосибирского государственного университета, 2015. – 64 с.
- [2] Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. / Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Российский химический журнал. - 2008. – Т. 52. - № 4. С. 41 – 52.
- [3] Г.М. Панченков, В.П. Лебедев / Химическая кинетика и катализ // М.: Химия, 1985. – 592 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ н-БУТАНА В БУТАДИЕН-1,3 В АДИАБАТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Борисова Е.С., Петров Р.В., Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А.

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

Бутадиен-1,3 (далее – бутадиен) является основным мономером промышленности синтетического каучука. Одна из технологий получения бутадиена, применяемых в промышленности, – технология одностадийного дегидрирования н-бутана в бутадиен на алюмохромовом катализаторе под вакуумом (Catadiene®). Процесс проводится в адиабатическом реакторе со стационарным слоем катализатора и инертного материала, в цикле дегидрирование – регенерация катализатора – продувка. Стадия дегидрирования н-бутана реализуется в диапазоне температур 565-620 °С при пониженном давлении 0,01-0,02 МПа. Образование кокса на катализаторе приводит к снижению его активности, а выжиг отложившегося кокса позволяет регенерировать катализатор. Дегидрирование осуществляется по регенеративному принципу, при котором затраты тепла на проведение эндотермических реакций дегидрирования возмещаются за счет тепла, выделяющегося на стадии регенерации катализатора. Полный рабочий цикл длится 20-22 мин.

Выход бутадиена, стабильность и срок службы катализатора, энергоэффективность процесса определяются многими факторами, в частности, температурным режимом работы катализатора, его активностью, продолжительностью технологических стадий. Наилучшие условия осуществления процесса могут быть найдены с использованием методов математического моделирования.

В настоящей работе обсуждаются результаты экспериментального исследования кинетики дегидрирования н-бутана в бутадиен на катализаторе К-CrOx/γ-Al₂O₃; кинетическая модель дегидрирования, описывающая образование бутадиена через бутилен, образование побочных продуктов и вторичные превращения побочных продуктов, а также образование кокса и его

ДП-4

влияние на активность катализатора [1]; моделирование динамического процесса дегидрирования в адиабатическом реакторе [2].

Математическая модель адиабатического каталитического реактора учитывает протекание химических реакций и процессы тепломассопереноса по длине слоя. Зернистый слой в реакторе состоит из зерен катализатора и инерта. Тепловой баланс в реакторе описывается 3-фазной моделью с теплообменом между фазами, которая включает нестационарные уравнения теплопроводности для катализатора и инерта, стационарное уравнение режима идеального вытеснения для газовой фазы. Материальный баланс включает уравнение массового расхода газа, уравнение скорости коксообразования и уравнения для концентрации каждого компонента газовой смеси.

Проведена верификация модели по данным промышленного процесса. Расчет стадии дегидрирования исследуемого процесса проведен при следующих условиях: диаметр зерен катализатора и инерта – 3,2 мм, длина слоя – 1,0 м, порозность слоя – 0,4 м³/м³, объемная доля катализатора – 0,2 м³/м³, объемная доля инерта – 0,4 м³/м³, расход газа – 1164 кг м⁻² ч⁻¹, температура газа на входе – 620 °С, давление – 0,014 МПа, время стадии дегидрирования – 7 мин, массовая доля н-бутана и н-бутенов на входе – 0,7 и 0,3 кг/кг. Результаты моделирования показали, что средняя относительная погрешность расчета выходных концентраций для основных компонентов составляет ~15 %, для побочных достигает ~50 %. Таким образом, предложенная в настоящей работе математическая модель реактора дегидрирования н-бутана в бутadiен, с использованием разработанной кинетической модели процесса, хорошо предсказывает состав бутан-бутен-бутadiеновой фракции и удовлетворительно – состав побочных продуктов.

Список литературы

- [1] Овчинникова Е.В., Петров Р.В., Чумаченко В.А., Носков А.С. // Катализ в промышленности. 2024. Т.24. №3. С.16-28. (DOI: 10.18412/1816-0387-2024-3-16-28).
- [2] Борисова Е.С., Ханаев В.М., Чумаченко В.А., Овчинникова Е.В., Носков А.С. // Катализ в промышленности. 2024. Т.24. №3. С.29-38. (DOI: 10.18412/1816-0387-2024-3-29-38).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0037).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В РЕАКТОРАХ РАЗЛИЧНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

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

Процесс обезвреживания промышленных отходящих газов от примесей паров летучих органических соединений (ЛОС) с концентрацией менее 0.1 г/м³ требует больших энергозатрат в случае применения методов каталитического окисления. Применение адсорбционно-каталитического процесса (АКП) позволяет наиболее эффективно снизить энергопотребление. АКП подразумевает периодически сменяющие друг друга стадии адсорбции ЛОС на поверхности катализатора при естественной температуре и регенерации катализатора за счет окисления сорбированных примесей при нагреве слоя [1]. Ранее было показано, что отказ от нагрева подаваемой смеси на стадии регенерации и расположение нагревателя непосредственно во входной части слоя приводит к снижению удельных энергозатрат на 2-3 порядка [2]. В данной работе предлагаются модификации конструкций реакторов для АКП с внутренним расположением инициатора нагрева, позволяющие как понизить пиковые концентрации ЛОС и температуру газа на выходе из слоя во время регенерации, так и повысить среднеинтегральную степень очистки, которая лимитируется количеством неокисленных десорбированных примесей во время нагрева слоя.

Первая модификация заключается в разделении реактора на несколько независимых параллельных секций, каждая из которых обладает собственным нагревательным элементом для инициации регенерации, которая проводится в секциях поочередно [3]. Вторая конструкция предполагает расположение в цилиндрическом реакторе нескольких (2 или 3) внутренних стенок, которые в сечении реактора представляют собой концентрические окружности и имеют высоту несколько меньшую, чем высота слоя. Таким образом, стенки образуют несколько параллельных проходов в реакторе с возможностью задания входного и выходного сечений как в центре, так и по периферии. Материал, используемый во внутренних стенках реактора, оказывает ключевое влияние на

ДП-5

происходящие процессы в обеих конструкциях. В первом случае наименьшая теплопроводность стенок позволяет минимизировать влияние регенерируемой секции на соседние, и избежать их паразитного нагрева и последующей десорбции ЛОС. Во втором же случае за счет высокой теплопроводности стенки область одного из проходов, соседствующая с областью, в которой расположен инициатор нагрева, может быть нагрета до температуры эффективного окисления примесей, десорбирующихся во время нагрева прохода, расположенного ранее по течению.

Представлена математическая модель описанных конструкций в ПО Comsol Multiphysics с использованием трехмерной геометрии и дополнительной размерности по радиусу зерна адсорбента-катализатора. Проведен расчет для систем с 1, 2 и 5 секциями, а также с 2 и 3 внутренними проходами для второго варианта конструкции и различных материалов перегородок (Табл. 1). Показано, что предложенные модификации конструкций позволяют повысить долю обезвреживаемых примесей с 70 до 80-85 %.

Таблица 1. Среднеинтегральная степень очистки (%) для АКП в предложенных модификациях

1 секция, референсный реактор	Первая модификация		Вторая модификация	
	2 секции	5 секций	2 прохода	3 прохода
70,9	78,3	82,1	76,4	78,2

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] Zazhigalov S.V., Elyshev A.V., Zagoruiko A.N. Mathematical Modeling of the Adsorption-Catalytic Process with Internal Heater in a Multisectional Arrangement. Ind. Eng. Chem. Res. 2023. V. 62(49). Pp.21164-21172.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № FWUR-2024-0037) и Тюменского государственного университета (№ FEWZ-2024-0015).

**МОДЕЛЬ АДсорбЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА
ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ВОДОРОДА**

**Кадыров Т.Р.¹, Абдулла О.Б.¹, Лесковский Р.В.¹, 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 имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
t.r.kadyrov@utmn.ru

Рост численности населения и промышленного производства приводит к увеличению спроса на энергию. Вместе с тем наиболее широко используемое для производства энергии ископаемое топливо оказывает негативное влияние на окружающую среду из-за выбросов парниковых газов. Альтернативой ископаемому топливу могут быть возобновляемые источники энергии, такие как солнечная или ветровая энергия. Однако такие источники энергии имеют прерывистый характер действия. Водород может помочь в решении этой проблемы, так как он может быть использован не только в качестве чистого топлива, но и как вариант сохранения добываемой через возобновляемые источники энергии в виде топливных ячеек. [1]

Существует множество методов производства водорода, но наиболее эффективным является метод парового риформинга ископаемого топлива, в частности природного газа [1]. Улучшить эффективность данного метода и значительно уменьшить долю CO₂ в продуктах риформинга можно с помощью адсорбционно-каталитической системы периодического действия [2]. В такой системе одновременно с риформингом происходит адсорбция CO₂ на катализаторе, а периодичность заключается в чередовании циклов риформинга и восстановления катализатора, где десорбированный CO₂ можно утилизировать отдельно.

Возможность реализации такой технологии продемонстрирована в [3] на основе численного моделирования и сравнения с экспериментом. Применение компьютерного моделирования методом вычислительной гидродинамики (Computational Fluid Dynamics – CFD) может не только дать комплексное представление о процессе, но и помочь в оптимизации и повышении его эффективности. Разрабатываемая CFD модель адсорбционно-каталитического реактора включает учёт явлений тепломассопереноса и химических реакций

ДП-6

парового риформинга метана совместно с адсорбцией CO₂. Модель предполагает так же описание процесса десорбции CO₂ после цикла риформинга. Дальнейшая оптимизация моделируемого реактора может включать применение структурированных катализаторов, использование которых успешно продемонстрировано для паровой конверсии различных углеводородов [4][5].

Список литературы

- [1] Ishaq H., Dincer I., Crawford C. A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy* 2022, vol. 47, №62, pp. 26238-26264.
- [2] Zagoruiko A.N., Bobrova L., Vernikovskaya N., Zazhigalov S. Unsteady-state operation of reactors with fixed catalyst beds. *Reviews in Chemical Engineering* 2019, 0(0). doi:10.1515/revce-2019-0017.
- [3] Xiu G., Li P., Rodrigues A.E. Sorption-enhanced reaction process with reactive regeneration. *Chemical Engineering Science* 2002, 57(18), pp. 3893–3908. doi:10.1016/s0009-2509(02)00245-2.
- [4] Зажигалов С.В., Шилов В.А., Загоруйко А.Н., Снытников П.В. Вариация формы каталитических блоков в процессе автотермического риформинга гексадекана, пропана и метана методом математического моделирования. *Катализ в промышленности* 2024, т. 24, № 2, с. 51-58. DOI 10.18412/1816-0387-2024-2-51-58.
- [5] Шилов В.А., Зажигалов С.В., Бурматова М.А., Загоруйко А.Н., Снытников П.В. Экспериментальные исследования и математическое моделирование каталитической конверсии биодизельного топлива в синтез-газ. *Катализ в промышленности* 2024, т. 24, № 2, с. 43-50. DOI 10.18412/1816-0387-2024-2-43-50.

Благодарность

Исследование выполнено за счёт средств НИР ГЗ (FEWZ-2024-0015) «Структурированные микроволокнистые катализаторы новых геометрических форм и сорбционно-каталитические процессы одностадийного производства водорода на их основе» 2024-2026 гг.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ СЕРООЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Сальников А.В., Яшник С.А., Хайрулин С.Р.

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

Экологически безопасная эксплуатация промышленных предприятий современного топливно-энергетического и металлургического комплексов является приоритетной задачей. Наиболее токсичные компоненты газовых выбросов таких предприятий – сероводород, триоксид и диоксид серы, а одним из наиболее эффективных способов их удаления остается сорбция на твердых материалах. В качестве сорбентов чаще всего используют цеолиты, активные угли и материалы на основе оксидов переходных металлов [1]. К адсорбентам предъявляется ряд специфических требований, основными из которых являются высокая сорбционная емкость и низкая стоимость, что позволяет обеспечивать приемлемые технико-экономические показатели для очистки высокодебитных газовых потоков [1, 2]. Особый интерес представляют сорбенты, изготовленные из доступного природного сырья, в состав которого входят оксидные и гидроксооксидные соединения металлов. Таким уникальным сырьем являются железомарганцевые конкреции (ЖМК), применение которых в качестве сорбционного материала обосновано минимальными затратами для подготовки или изготовления сорбентов и проведения сорбционной очистки. Для оценки эффективности использования ЖМК в качестве сорбционных материалов проводят систематические исследования для определения вариабельности их химического состава: содержания железа и марганца, и его влияния на сорбционную способность по ряду серосодержащих компонентов [3, 4].

Целью работы является разработка гранулированных сорбентов на основе ЖМК и оптимизация условий их эксплуатации. Для исследования сорбционной емкости использовалась смесь H_2S (1,0 об.%) или SO_2 (1,0 об.%) в гелии (99.0 об.%), температуру сорбции варьировали в диапазоне от 25 до 500 °С, объемную скорость потока газа (ОСПГ) в диапазоне от 500 до 5000 ч⁻¹. Для характеристики сорбентов определяли время до проскока серосодержащего

ДП-7

соединения (breakthrough capacity) через неподвижный слой в количестве более 5 ppm и до полного насыщения сорбента, из которых рассчитывали сорбционные емкости.

Установлено, что температура прокаливания ЖМК влияет на его сорбционную способность, оптимальными характеристиками обладал сорбент прокаленный при 300 °С (см. рисунок 1). Рисунок 2 демонстрирует, что температура сорбции также влияет на сорбционную емкость ЖМК. Максимальная величина, как для H₂S, так и для SO₂, достигалась при температуре сорбции 300 °С и выше.

В докладе будут представлены результаты исследований физико-химические, включая кислотно-основные, свойства сорбентов на основе ЖМК различного химического состава до и после сорбции, приведены закономерности сорбционной способности от условий синтеза ЖМК и условий проведения сорбции.

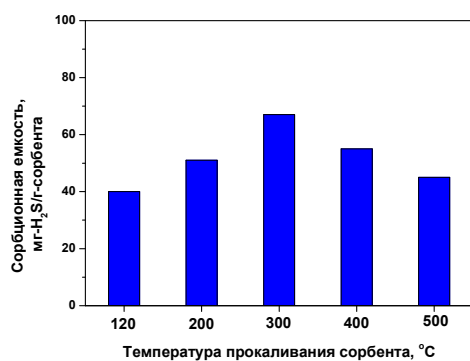


Рисунок 1. Влияние температуры прокаливания на сорбционную емкость ЖМК (T_{сорб} – 25 °С, ОСПГ – 1000 ч⁻¹)

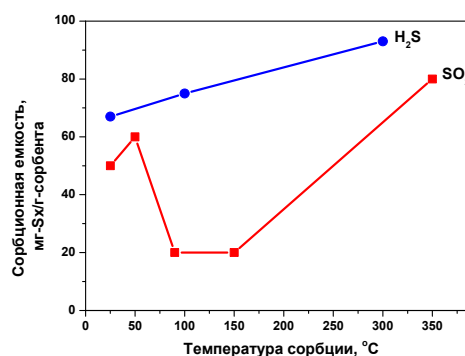


Рисунок 2. Влияние температуры сорбции на сорбционную емкость ЖМК по H₂S и SO₂ (ОСПГ – 1000 ч⁻¹)

Список литературы

- [1] Болотов, В. А. // Нефтехимия. 2019. С.160-165.
- [2] Castro P.S., Zuniga G.M., Holmes W., Buchireddy P.R., Gang D.D., Revellame E., Zappi M., Hernandez R. // Gas Science and Engineering. 2023. V.115. P.205004.
- [3] Шикина Н.В., Хайрулин С.Р., Кузнецов В.В., Рудина Н.А., Исмагилов З.Р. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т.23. №2. С.209-218.
- [4] Shikina N.V., Khairulin S.R., Rudina N., Teryaeva T., Mikhaylova E.S., Ismagilov Z.R. // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2015. V.17. P.137-143.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОСУЛЬФОКИСЛОТ В УСЛОВИЯХ ДЕЗАКТИВАЦИИ РЕАКЦИОННЫХ СРЕД

Долганова И.О., Долганов И.М., Ивашкина Е.Н.

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

Производство алкилбензосульфокислот (АБСК) как полуфабрикатов синтетических моющих средств с хорошими моющими характеристиками и высокой биологической разлагаемостью растет на мировом рынке со среднегодовым темпом 3,3 %. Ожидается, что к 2025 году он достигнет 4234,1 миллиона долларов США. Технология производства АБСК является многостадийной и включает протекающие в жидкой фазе каталитический процесс HF-алкилирования бензола олефинами и некаталитический процесс сульфирования алкилбензолов (АБ). До настоящего времени не установлены закономерности дезактивации реакционных сред в жидкофазных процессах алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ. По этой причине не предложено надежных способов повышения эффективности жидкофазных процессов получения АБСК в промышленных реакторах. Поэтому разработка научных основ и технологических принципов эффективной технологии синтеза АБСК в условиях дезактивации реакционных сред в реакторах жидкофазных процессах является актуальной задачей.

Были разработаны математические модели реакторов реакционных процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ, которые позволяют рассчитывать активность HF-катализатора алкилирования в зависимости от количества тяжелых ароматических соединений в реакторе и динамику изменения активности реакционной среды процесса сульфирования в зависимости от концентрации высоковязких компонентов.

На рис 1. представлено активное окно компьютерной моделирующей системы для расчета процессов HF-алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ.

В результате проведенного

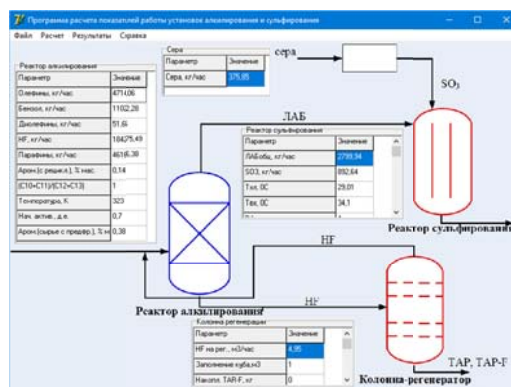


Рис. 1. Активное окно компьютерной моделирующей системы

ДП-8

исследования удалось установить закономерности дезактивации катализаторов и реакционных сред жидкофазных процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ в технологии синтеза АБСК.

Было установлено, что источником образования дезактивирующих компонентов в реакторах жидкофазных процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ являются легкие ароматические соединения, содержащиеся в сырье дегидрирования парафинов.

В соответствии с природой дезактивирующих компонентов и данными по работе оборудования на установках дегидрирования парафинов и гидрирования диолефинов, на основе результатов математического моделирования, сформулирован комплекс технических решений, обеспечивающий повышение эффективности производства АБСК, которое достигнуто за счет:

- обеспечения оптимальной активности HF-катализаторе в реакторе алкилирования бензола олефинами;
- обеспечения стабильной работы системы «реактор алкилирования - регенератор»;
- выработки максимального количества АБСК требуемой степени чистоты согласно сделанным рекомендациям по технологическим режимам;
- увеличения длительности межпромывочного цикла работы реактора сульфирования.

Эффект от внедрения ресурсоэффективной технологии синтеза АБСК состоит в увеличении дохода предприятия на 36 млн. руб. в год и заключается в дополнительной выработке 2,9 т. АБСК (на конец межпромывочного цикла), увеличении срока стабильной работы колонны-регенератора на 10 месяцев и возможности прогнозирования нарушения температурного режима с точностью до 7 суток.

Установленные в работе физико-химические закономерности жидкофазных процессов не ограничиваются технологией синтеза АБСК. Они могут быть распространены на иные жидкофазные процессы, протекающие в промышленных реакторах, к примеру, жидкофазные процессы алкилирования в технологиях синтеза этилбензола, стирола, высокооктановых компонентов бензинов, а также процессы сульфирования в технологиях производства высокотехнологичных сульфонатных присадок к моторным маслам, ПАВ для нефтяной промышленности и др.

Благодарность

Исследования выполнены за счет субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания, проект № FSWW-2023-0008.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ С УЧЕТОМ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ ЗА СЧЕТ КОКСООБРАЗОВАНИЯ

Долганов И.М.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: dolganovim@tpu.ru

В современном мире вопросы, связанные с эффективным использованием нефтяного сырья для получения полезной продукции, приобретают все большую значимость. Нефтяное сырье увеличивается в стоимости, технологии становятся менее доступными в связи с текущей макроэкономической и политической обстановкой в мире. При этом эффективность протекающих процессов нефтепереработки и нефтехимии возможно увеличить, если проводить данные процессы при оптимальных технологических параметрах. Применение цифровых технологий и инструментов позволяет определить оптимальные технологические параметры, в частности, использование математических моделей, основанных на физико-химических закономерностях протекающих процессов.

Однако, при моделировании процессов переработки возникает необходимость учитывать нестационарность, обусловленная образованием побочного продукта. В качестве примера приведем несколько процессов, позволяющих наглядно показать данное влияние.

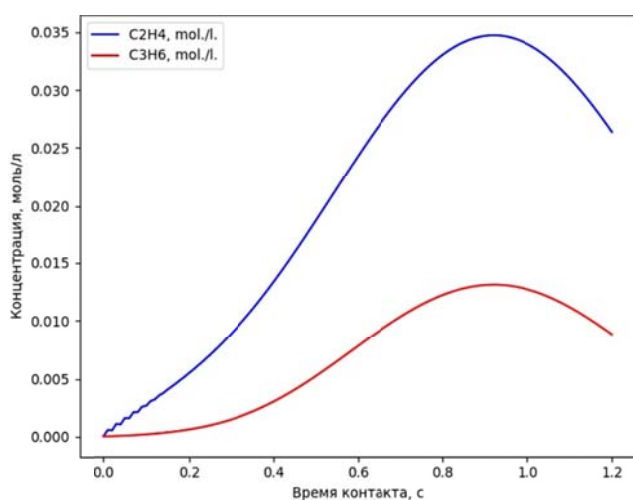


Рисунок 1. Зависимость выхода продуктов пиролиза от времени контакта

В процессе пиролиза бензиновой фракции с течением времени откладывается кокс на внутренней поверхности змеевиков, что приводит к уменьшению эффективного сечения и, как следствие, к уменьшению времени контакта и степени превращения. На рисунке 1 представлена зависимость выхода продуктов пиролиза от времени контакта.

ДП-9

Другим примером процесса является дегидрирование высших парафинов с получением моноолефинов на платиносодержащем катализаторе. В данном процессе образуется кокс и дезактивирует активные центры на катализаторе, что в свою очередь снижает выход продуктов и срок службы катализатора.

Коэффициенты дезактивации активных центров катализатора представлены ниже:

$$\begin{cases} a_M = \exp(-b_j \cdot C_{\text{КОКС}}) & \text{– для металлических} \\ a_K = G_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \beta \cdot \exp(-b_j \cdot C_{\text{КОКС}}) & \text{– для кислотных} \end{cases}$$

где b_j – кинетический коэффициент дезактивации коксом j -реакции,

$j = 1 \dots 22$, определяется на основании экспериментальных данных;

$G_{\text{H}_2\text{O}}$ – расход деминерализованной воды;

β – эмпирический коэффициент, отвечающий за промотирование кислотных центров водой;

$C_{\text{КОКС}}$ – концентрация кокса на катализаторе, % мас.

Еще одним примером является процесс замедленного коксования. Данный процесс является нестационарным и многофазным. Кокс представляет собой твердую фазу, в которой происходят процессы уплотнения и полимеризации. Кокс оказывает существенное влияние на гидродинамику процесса. Формализованная схема превращения представлена на рисунке 2.

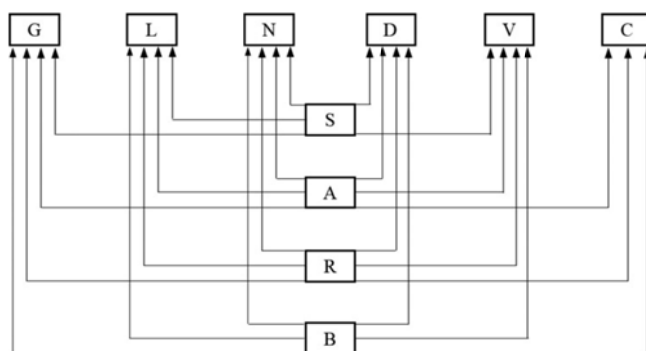


Рисунок 2. Формализованная схема превращения процесса замедленного коксования

На рисунке 2:

- G – Газ C1-C2;
- L – СУГ C3-C4;
- N – Нафта коксования C5 – 180 °С;
- D – Дизельная фракция, или легкий газойль 180-377 °С;
- V – Тяжелый газойль 377+ °С;
- C – Кокс
- S – парафины,
- A – ароматические углеводороды,
- R – смолы,
- B – асфальтены

Таким образом, моделирование процессов нефтепереработки и нефтехимии с учетом нестационарности за счет коксообразования является актуальной проблемой на сегодняшний день, задевающей множество различных процессов. Следовательно, требуется определить общие подходы к моделированию таких процессов с точки зрения влияния на них кокса.

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ПОДХОД К СТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИКЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO НА СТЕКЛОВОЛОКНИСТОМ ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Голяшова К.Е.¹, Глазов Н.А.¹, Лопатин С.А.^{1,2}, Загоруйко А.Н.^{1,2}

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

²Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

g.k.e.95@mail.ru

Цель работы – предложить кинетическую модель, описывающую реакцию восстановления оксида азота монооксидом углерода и пропаном на платиновом стекловолокнистом катализаторе в условиях бескислородной и кислородсодержащей смеси. Кинетическая модель построена с использованием экспериментальных данных восстановления NO на платиновом стекловолокнистом катализаторе, структурированном в каталитические картриджи, приведенных в [1,2]. Реакционная смесь состоит из CO, NO, C₃H₈ и газа-разбавителя (воздуха или азота).

Стандартная методика решения обратной задачи химической кинетики заключается в составлении кинетических уравнений скоростей реакций для стационарных концентраций. Нелинейность системы уравнений приводит к сложности вывода алгебраических уравнений и дальнейших расчётов, что делает проблематичным использование стандартной методики. Поэтому в данной работе был выбран подход, включающий в себя отдельные стадии взаимодействия компонентов, стационарные концентрации которых известны из опытных данных. Концентрации поверхностных промежуточных соединений при этом получаются путем численного интегрирования по времени соответствующих кинетических уравнений для отдельных стадий от исходного состояния катализатора (полностью окисленная поверхность) до достижения стационарных значений всех поверхностных концентраций.

Предложенная кинетическая модель включает следующие особенности:

- окисление пропана может протекать параллельно по каталитическому и гомогенному маршрутам, причем продуктом такого окисления может быть не только CO₂, но также и CO. Это позволяет объяснить снижение конверсии CO с ростом температуры в области высоких температур;
- в присутствии кислорода NO восстанавливается заметно быстрее, чем без кислорода. Окислителем при этом являются поверхностные

ДП-10

нитратные/нитритные комплексы $[\text{NO}_2]$, которые напрямую взаимодействуют с CO с образованием N_2 , CO_2 и восстановленных центров [2]. Эти соединения неустойчивы при температуре выше 300-400 °С, что объясняет снижение конверсии NO с ростом температуры в высокотемпературной области.

Для предложенной модели подобраны кинетические параметры, хорошо описывающие восстановление оксида азота, окисление CO и C_3H_8 в присутствии и отсутствии кислорода (рисунок 1).

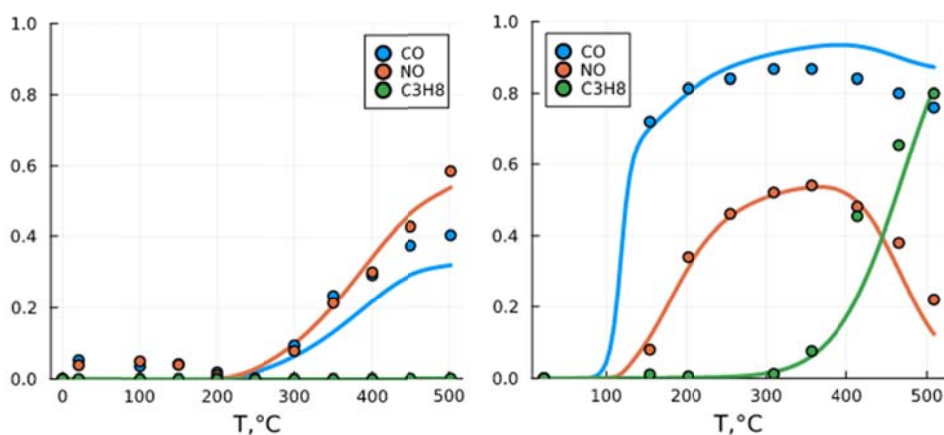


Рисунок 1. Зависимость степени превращения CO , NO и C_3H_8 от температуры в бескислородной и кислородсодержащей смеси: точки – экспериментальные данные, линии – расчётные с учётом массообмена

Данная модель может быть использована для моделирования и оптимизации каталитических реакторов при разработке технологии очистки газов, производимых при сжигании топлива, от оксидов азота, монооксида углерода и углеводородов, на основе структурированных стекловолкнистых катализаторов.

Список литературы

- [1] Голяшова К., Елышев А., Лопатин С., Загоруйко А. Катализаторы на основе стекловолкнистых носителей для очистки отходящих газов промышленных предприятий от оксидов азота. Экология и промышленность России. 2023; 27(9): 4-10.
- [2] Golyashova K., Glazov N., Lopatin S., Zagoruiko A. Glass-Fiber Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by CO and Hydrocarbons. Catalysis Communications. 2023. V.183. 106765:1-11.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания для Института катализа им. Борескова (проект FWUR-2024-0037) и Тюменского Государственного Университета (FEWZ-2024-0015).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ (СК)

РАЗРАБОТКА БЛОЧНОГО АЛЮМОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ СО СТРУКТУРИРОВАННЫМИ МАКРОКАНАЛАМИ

Вдовиченко В.А.^{1,2}, Лысиков А.И.^{1,2}, Воробьева Е.Е.¹, Полухин А.В.¹, Пархомчук Е.В.^{1,2}

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

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
vdovichenko@catalysis.ru

Формирование заданной структуры различных пористых материалов является перспективной задачей в области материаловедения. Получение носителей и катализаторов со сложной геометрией (например, адаптированных под аппаратуру процесса) позволяет достичь большей эффективности использования пористых материалов в каталитической и адсорбционной и иных сферах. Для придания катализатору необходимой структуры каналов можно использовать 3D-темплат заданной геометрии, напечатанный на 3D-принтере полимерным материалом, который в дальнейшем выжигается из конечного продукта [1]. Для улучшения диффузии можно структурировать каналы в виде поверхностей с нулевой кривизной – трижды периодических минимальных поверхностей [2] (рис. 1, гироид), получивших распространение в оптимизации геометрии теплообменников за счёт улучшенных свойств массо- и теплопереноса по сравнению с агрегатами с прямыми каналами [3].

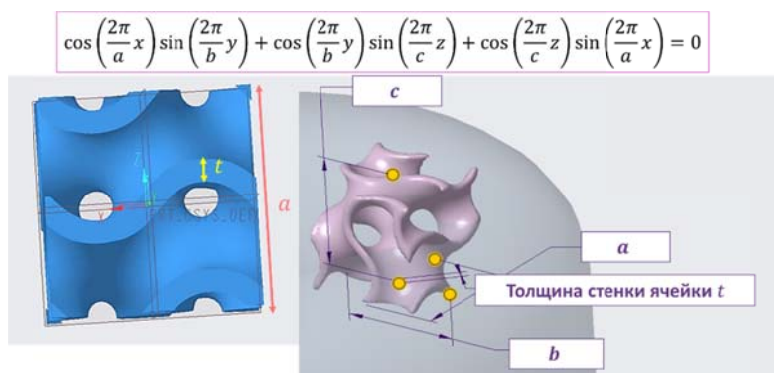


Рис. 1. Элементарная ячейка структуры типа гироид

Получение блоков состояло из следующих этапов (см. также рис. 2):

1. Создание 3D-модели с каналами структуры гироид.
2. Печать 3D-темплатов из коммерчески доступных пластиков – PLA и ABS.
3. Приготовление алюмооксидной пасты. К гидроксиду алюминия добавлялся пептизатор (HNO_3), пластификаторы ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{O}$), и парафиновое

СК-1

масло), отошающие добавки (γ -, η -оксиды алюминия, псевдобемит) для формирования пластичной массы и контроля условий сушки.

4. Интрузия пасты в 3D-печатный темплат.
5. Проявление композита и сушка.
6. Высокотемпературная обработка с изотермическими выдержками (350 °С + 700 °С) для удаления органических добавок и дегидратации гидроксида.

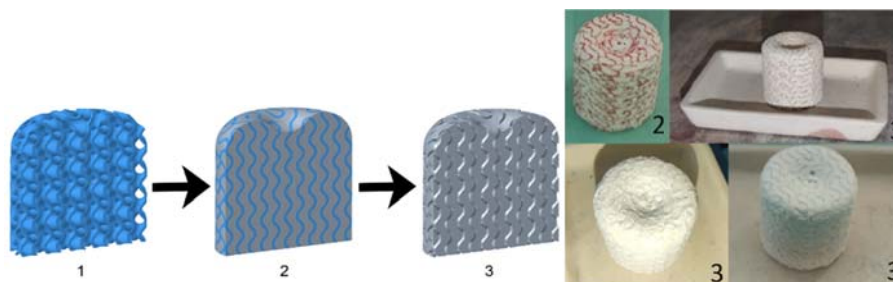


Рис. 2. Схема получения и фотографии монолита с заданной структурой каналов с использованием 3D-печатного темплата: для 1 – 3D-печатный темплат, 2 – композит 3D-темплата и пластичной массы, 3 – оксид алюминия

Обнаружено, что условия сушки композита оказывают значительное влияние на прочность получаемого алюмооксидного блока. Благодаря варьированию пластификаторов, отошающих добавок и их количества, а также подбору условий сушки, удалось значительно снизить трещиноватость, возникающую в процессе сушки, и получить связный каркас алюмооксидного блока.

Таким образом был получен блочный оксид алюминия с трижды пересекающимися макроканалами (рис. 2). Показано, что в процессе гидропереработки гудрона ($T = 410$ °С, $p(\text{H}_2) = 100$ атм, $\text{ОСПС} = 0,62$ ч⁻¹, $\text{H}_2/\text{сырьё} = 1000$) блочный катализатор проявляет бóльшую активность по сравнению с гранулированным того же состава, что может быть обусловлено изменениями в величине гидравлических торможений и внешнедиффузионных факторах протекания процесса.

Список литературы

- [1] Michorczyk P., Hędrzak E., Węgrzyniak A. // Journal of Materials Chemistry A. 2016. V. 4. No 48. P. 18753-18756.
- [2] Lysikov A.I., Vorobyeva E.E., Polukhin A.V., Lazarenko N.S., Vdovichenko V.A., Parkhomchuk E.V. // Petroleum Chemistry. 2022. V. 62. No. 10. P. 1154-1161.
- [3] Singh S., Mehta B., Kumar P., Asfer M. // Transport in Porous Media. 2023. V. 146. No 3. P. 669-701.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0036).

ИССЛЕДОВАНИЕ НИКЕЛЬ-СТЕКЛОВОЛОКНИСТОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА МЕТАНИРОВАНИЯ CO₂, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДАМИ ТЕРМОСИНТЕЗА

Михайлов Я.А.¹, Григорьев М.В.¹, Мотаев К.А.¹, Матигоров А.В.¹,
Лопатин С.А.^{1,2}, Загоруйко А.Н.^{1,2}, Елышев А.В.¹

¹Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

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

y.a.mikhajlov@utmn.ru

Эффективность процесса метанирования CO₂ зависит от особенностей катализатора, методики его создания и условий предварительной обработки его активного компонента [1]. Перспективным для этого процесса является использование стекловолокнистых катализаторов (СВК), отличающихся низким гидравлическим сопротивлением и интенсивным массообменом [2]. Для синтеза СВК используют поверхностный термосинтез (ПТ), при котором активный компонент (АК) образуется непосредственно на поверхности СВК за счет взаимодействия прекурсора и топливной добавки [2], либо импульсный поверхностный термосинтез (ИПТ), отличающийся сверхбыстрым нагревом [3]. Целью данной работы было сравнительное исследование Ni/СВК, приготовленных методами ПТ и ИПТ, и их сопоставление с традиционным промышленным катализатором.

На исходную стеклоткань предварительно наносили вторичный слой носителя SiO₂ для развития поверхности, на который пропиткой наносился прекурсор – гексагидрат нитрата никеля. СВК S1 готовили методом ПТ, образцы S2 и S3 методом ИПТ, в котором катализатор нагревался до 600 °С за 10 секунд, при этом в образец S3 в состав прекурсора дополнительно вводили топливную добавку (этилендиамин). Содержание никеля во всех СВК составило около 10 % вес. В качестве образца для сравнения использовали промышленный катализатор 16%Ni/Al₂O₃, обозначенный P1. Восстановление катализаторов проводили в токе водорода при температуре от 300 до 400 °С в течение 4-5 часов. Основные свойства восстановленных катализаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства восстановленных катализаторов

№	d _{NiO} , nm	d _{Ni} , nm	S _{БЕТ} , м ² /г	S _{EXT} , м ² /г	V _{tot} , см ³ /г	D _{pore} , nm
S1	21,95±1,50	71,42±2,29	43,42	42,14	0,044	3,56
S2	10,58±1,50	63,41±1,91	65,31	64,71	0,075	3,99
S3	6,98±0,78	31,83±1,41	53,94	53,58	0,049	3,18
P1	29,73±3,02	74,45±3,63	22,68	19,81	0,093	15,58

Каталитическую активность катализаторов в реакции метанирования CO₂ оценивали в вертикальном проточном реакторе с неподвижным слоем в заданном диапазоне температур (250-400 °С) и при давлении 1 Бар. Смесь 80 об.% H₂ и 20 об.% CO₂ без разбавления вводили в слой катализатора через регулятор массового расхода со скоростью 50 мл/мин газовой смеси (40 мл/мин H₂ и 10 мл/мин CO₂). Результаты испытаний представлены на рис. 1.

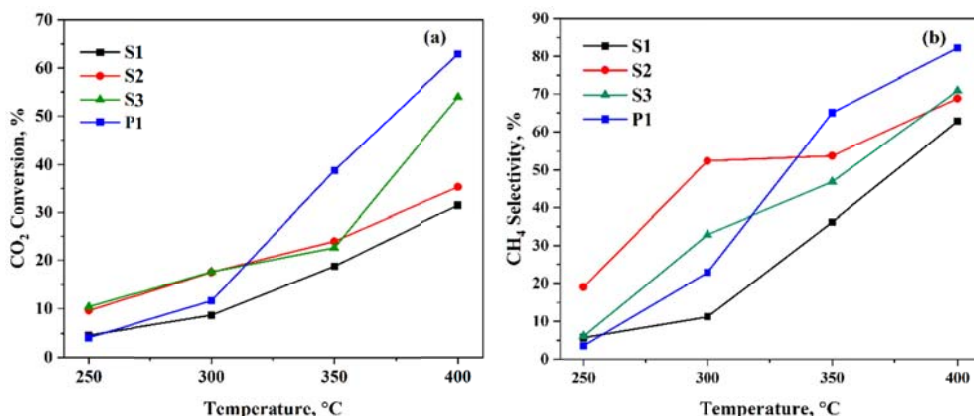
Видно, что среди СВК образец S3 характеризуется наибольшей конверсией CO₂ (53,9 %) и селективностью по CH₄ (71 %) при высокой температуре, несколько уступая по этим показателям традиционному промышленному катализатору. Такое отставание может быть связано с большим содержанием никеля в традиционном катализаторе и большей массой его загрузки в реактор из-за более высокой плотности и большего объема слоя. Для корректного сопоставления каталитических свойств различных катализаторов использовались удельные константы скоростей (в предположении 1-го порядка реакции по CO₂ и режима идеального вытеснения в реакторе) на единицу массы катализатора k_m, на единицу массы никеля k_{mNi} и на единицу объема слоя k_v.

$$k_m = \frac{Q}{m_{cat}} \ln \left(\frac{CO_{2,in}}{CO_{2,out}} \right), \text{ (норм. м}^3\text{г}^{-1}\text{сек}^{-1}\text{)}$$

$$k_{mNi} = \frac{Q}{m_{Ni}} \ln \left(\frac{CO_{2,in}}{CO_{2,out}} \right), \text{ (норм. м}^3\text{г}^{-1}\text{сек}^{-1}\text{)}$$

$$k_v = \frac{Q}{V} \ln \left(\frac{CO_{2,in}}{CO_{2,out}} \right), \text{ (сек}^{-1}\text{)}$$

где Q – расход газовой смеси, (норм.м³/сек), m_{cat} – масса катализатора (г), m_{Ni} – масса активного компонента (г), V – объем слоя, (м³), C_{CO2} – концентрации CO₂ (м.д.), индексы in и out соответствуют входу и выходу реактора.



СК-2

Рисунок 1. Зависимость конверсии CO₂ (a) и селективности по CH₄ (b) от температуры

Расчет удельных констант проводился для температуры 400 °С – при этой температуре наблюдаемая конверсия достаточно высока и хорошо различима для разных катализаторов. Видно, что СВК S3, полученный методом ИПТ с топливной добавкой, демонстрирует существенно более высокую удельную активность как на единицу массы никеля и массы катализатора, так и на единицу объема слоя, чем другие СВК и промышленный аналог. При этом удельная активность никеля хорошо коррелирует с его дисперсностью: активность растет с уменьшением размера частиц (таблица 2).

Таблица 2. Значения удельных констант скорости реакции метанирования при 400 °С

	m_{cat}, g	$W_{(\text{Ni})}, \text{mass\%}$	m_{Ni}, g	$Q, \text{m}^3 \cdot \text{n} \cdot \text{s}^{-1}$	V, m^3	$k_m, \text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{m,\text{Ni}}, \text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	k_v, s^{-1}
S1	0,204	9,91±0,30	2,02·10 ⁻²	7,63·10 ⁻⁷	2,6·10 ⁻⁷	14,18·10 ⁻⁷	14,31·10 ⁻⁶	0,111
S2	0,210	10,29±0,31	2,10·10 ⁻²	7,63·10 ⁻⁷	2,6·10 ⁻⁷	15,85·10 ⁻⁷	15,41·10 ⁻⁶	0,128
S3	0,201	9,33±0,28	1,97·10 ⁻²	7,63·10 ⁻⁷	2,7·10 ⁻⁷	29,44·10 ⁻⁷	31,55·10 ⁻⁶	0,219
P1	0,400	16,2	6,16·10 ⁻²	7,63·10 ⁻⁷	4,9·10 ⁻⁷	18,93·10 ⁻⁷	11,69·10 ⁻⁶	0,154

В целом можно заключить, что Ni-содержащие СВК перспективны для использования в процессе метанирования оксидов углерода, при этом наиболее эффективным способом их синтеза является метод ИПТ с горючей топливной добавкой.

Литература

- [1] Marconi E., Tuti S., Luisetto I. //Catalysts. – 2019. – Т. 9. – №. 4. – С. 375.
- [2] А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.
- [3] Russian Patent No. № 2549906, 2014.

Благодарности

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ СТЕКЛОВОЛОКНИСТОГО КАТАЛИЗАТОРА ИК-12-С111 ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО СЖИГАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ

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

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

В промышленности, для производства электроэнергии, обогрева помещений и для транспорта используются различные углеводородные топлива. При их сжигании в окружающую среду выделяются токсичные продукты. На сегодняшний день на рынке существуют каталитические системы отечественного и зарубежного производства. Современные реалии, связанные с санкционными ограничениями создают необходимость поиска альтернатив, для импорто-замещения зарубежных катализаторов, для сокращения вредных выбросов в окружающую среду. Одним из решений данной проблемы является применение каталитических систем на основе стекловолоконистых катализаторов (СВК) [1].

Целью данной работы является анализ способности катализатора ИК12-С-111 к окислению толуола, по сравнению с катализаторами зарубежных производителей, для процессов экологически чистого сжигания углеводородных топлив.

Для достижения цели были сформулированы задачи исследования:

Исследование наблюдаемой активности катализаторов зарубежных производителей, при окислении толуола; сравнение наблюдаемой константы скорости реакции отнесенной к единице объема катализатора.

Для исследования сравнительной активности катализаторов был изготовлен (рис. 1) картридж СВК ИК12-С-111 с плетением ткани типа «сатин» и высотой канала 5 мм, а так же было изготовлено 2 каталитических картриджа из керамического катализатора для автомобиля марки Peugeot 307 и автомобильного катализатора неустановленной зарубежной марки; размеры всех типов каталитических картриджей составляли 44x44x52 мм. Автомобильные катализаторы имели сотовую структуру с прямоугольной ячейкой 1x1 мм. Для катализатора неустановленной марки содержание платины составило 0,37 %; палладия 0,1 %. В катализаторе Peugeot 307 содержание платины и палладия было ниже порога чувствительности системы анализа, что, вероятно, связано с использованием других драгметаллов (например, рутения и/или родия) в качестве активного компонента. В ИК-12-С111 содержание платины составило порядка 0,08 % масс. Анализ текстуры по методу БЭТ показал величину 0,5 м²/г. для СВК, что примерно соответствует площади поверхности стеклянных микроволокон. Для автомобильных катализаторов площадь поверхности составила ~ 18 м²/г. Масса образцов составила 42,6; 39,7; 12,1 г. для 0,37 % Pt, Peugeot 307 и ИК-12-С-111 соответственно.

Исследования наблюдаемой активности проводили на лабораторной установке в реакторе сечением 44x44 мм. Реакционную смесь получали в результате смешения воздушного потока и воздушной смеси толуола из сатуратора. Состав реакционной смеси на входе и выходе из реактора анализировали на газовом хроматографе Crystal-2000M. Концентрация толуола в смеси на входе в реактор поддерживалась на уровне ~200 ppm. Вариация

СК-3

температур была 100-350 °С, с подъемом температуры и снижением. Расход смеси на входе в реактор составлял 30 л/мин для всех образцов.

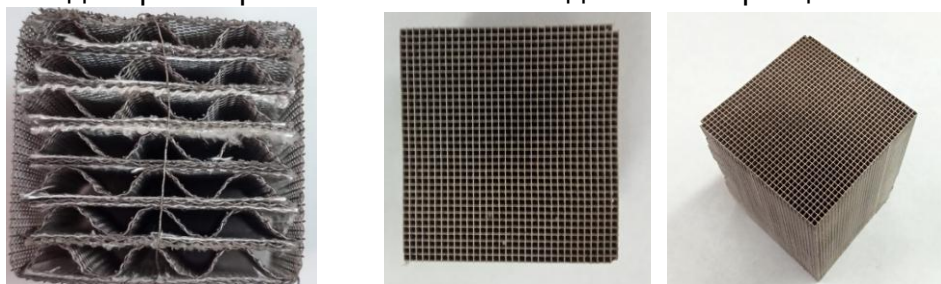


Рис. 1. Слева направо: структурированный каталитический картридж СВК, керамические автомобильные каталитические картриджи (геометрия автомобильных картриджей идентична)

Учитывая разные параметры катализаторов (такие как масса катализатора и масса активного компонента), прямое сравнение конверсии окисления толуола было бы не корректным. Поэтому были рассчитаны удельные константы скорости реакции на единицу объема слоя катализатора.

На графиках рисунка 2 видно, что катализатор ИК-12-С111 несколько превосходит катализатор «0,37 % Pt» при температурах 125-200 °С, в дальнейшем их активности практически сопоставимы. Для катализатора Peugeot 307 наблюдается выраженный рост константы скорости, при повышении температуры от 225 до 325 °С, что может быть связано с использованием при его изготовлении не платины, а другого металла платиновой группы.

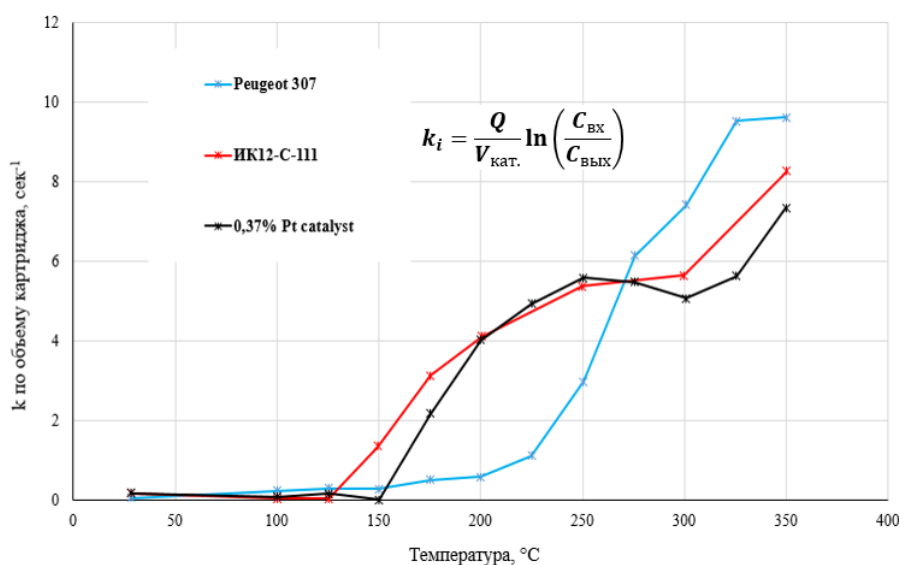


Рис. 2. Результаты сравнения удельной константы скорости реакции по объему катализатора

Анализируя полученные данные, можно заключить, что катализатор ИК-12-С111, как минимум не уступает зарубежным аналогам по активности. Следует отметить, что данный катализатор проявляет более выраженную активность в низкотемпературной области, что, в частности, может быть критичным при использовании его в автомобилях, в странах с холодным климатом в зимнее время.

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>

ИССЛЕДОВАНИЕ РИФОРМИНГА МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА БЛОЧНЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Бурматова М.А.^{1,2}, Шилов В.А.^{1,2}, Шигаров А.Б.¹, Рогожников В.Н.¹,
Потёмкин Д.И.¹, Снытников П.В.¹

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

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

burmatova@catalysis.ru

Развитию водородной энергетики препятствует отсутствие инфраструктуры для получения, транспортировки и хранения водорода, включая водородные заправки. Традиционная схема получения чистого водорода в масштабе водородной заправки включает этапы риформинга природного газа, паровой конверсии СО и короткоцикловой адсорбции – стадии выделения чистого водорода.

Для питания высокотемпературных топливных элементов предпочтительным методом получения водорода является паровоздушная конверсия. Однако этот метод не подходит для водородных заправок, поскольку наличие азота в продуктах реакции существенно увеличивает стоимость сепарации целевого продукта. Поэтому для водородных заправок предпочтительнее использовать парокислородную конверсию.

В данной работе были разработаны и исследованы высокоактивные структурированные каталитические системы типа «наночастицы металлов / наночастицы активного оксида / структурный оксидный компонент / структурированная металлическая подложка». Структурированная металлическая подложка (FeCrAl сетки, сформированные в цилиндрические блоки) обеспечивает эффективный отвод и подвод тепла для экзо- и эндотермических реакций, обладает хорошими гидродинамическими характеристиками и облегчает масштабирование системы. Структурный оксидный компонент (оксид алюминия) обеспечивает термическую и коррозионную устойчивость, а также 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

СК-4

благодаря сильному взаимодействию металл-носитель. Наночастицы металлов размером 1-2 нм участвуют в активации молекул-субстратов.

В данной работе показана высокая эффективность катализатора Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.2}Gd_{0.05}O_{2-δ}-θ-Al₂O₃/FeCrAl в парокислородной и паровоздушной конверсии метана в синтез-газ. На основе экспериментальных данных была разработана математическая модель реакции с учетом процессов тепло- и массопереноса. Определены оптимальные условия проведения процессов паровоздушной и парокислородной конверсии метана, в которых, с одной стороны, минимизирован подвод тепла и не образуется углерод, а с другой – состав продуктов реакции подходит для использования в дальнейшей технологической схеме.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 24-79-10268.

КАПИЛЛЯРНЫЙ МИКРОРЕАКТОР С БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ ПЛЕНКАМИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛ-3-БУТИН-2-ОЛА

Охлопкова Л.Б., Петрова Е.Ю., Просвирин И.П., Хайрулин С.Р.

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

Большим потенциалом в решении проблемы разработки селективного способа получения продуктов тонкого органического синтеза обладают капиллярные микрореакторы, поскольку данная технология позволяет существенно сократить выбросы и отходы от производства за счет уменьшения габаритов аппарата и регулируемого управления временем контакта [1]. Для достижения высоких выходов енолов, которые используются для получения витаминов А и Е, необходим контроль за степенью гидрирования и предотвращение полного гидрирования связей $C\equiv C$ до связей $C-C$. Для получения высококачественной продукции предлагается использовать биметаллические каталитические пленки на основе палладия на внутренней поверхности микрокапиллярного реактора непрерывного действия. Катализаторы на основе нанесенных одноатомных сплавов с максимальной атомной эффективностью способны обеспечить преобразование желаемых продуктов с высокой селективностью и одновременно увеличить эффективность использования металлов [2]. Данная работа посвящена разработке и сравнительному исследованию биметаллических каталитических покрытий для полугидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола, а также влиянию второго металла (Ag и Zn) и состава Pd_xM_{1-x}/TiO_2 пленок для установления оптимального состава активных, селективных и стабильных покрытий.

Коллоидным методом была получена серия биметаллических Pd-Ag с широким диапазоном мольных соотношений Pd/M. Средний размер частиц находился в диапазоне от 2 до 3 нм и от 5 до 9 нм для PdZn и PdAg, соответственно. Согласно данным РФА и РФЭС внедрение и восстановление биметаллических наночастиц при 300 °С привело к образованию сплавов PdZn и PdAg. Для исследования активности образцов в микрокапиллярном реакторе коллоиды Pd_xM_{1-x} были внедрены в золь TiO_2 и нанесены на внутреннюю поверхность кварцевого микрокапилляра. Добавление серебра улучшало

СК-5

селективность алкенолов при изменении x от $0.5 \leq x \leq 0.9$, но снижало активность и селективность катализатора при соотношении $x < 0.5$. Поверхностная сегрегация Pd была продемонстрирована для PdAg/TiO₂ при реакции с H₂ в реакционном растворе. Оптимизированное каталитическое покрытие продемонстрировало высокую стабильность при длительных испытаниях в течение 100 часов. Добавление цинка и серебра с соотношением Pd/M, равным 1, увеличило селективность по алкену при конверсии 99 % с 93 % для Pd-катализатора до 97 % и 98 % для PdZn и PdAg катализаторов, соответственно (Рис. 1). Этот результат объясняется разбавлением палладиевых активных центров и модификацией электронных свойств Pd. Результаты показывают, что разработанные каталитические покрытия с внедренным наносплавом PdM (M = Zn, Ag) обладают высокой активностью и селективностью, сравнимыми с катализатором Линдлара, и может быть эффективным катализатором полугидрирования ацетиленовых спиртов в микрокапиллярном реакторе.

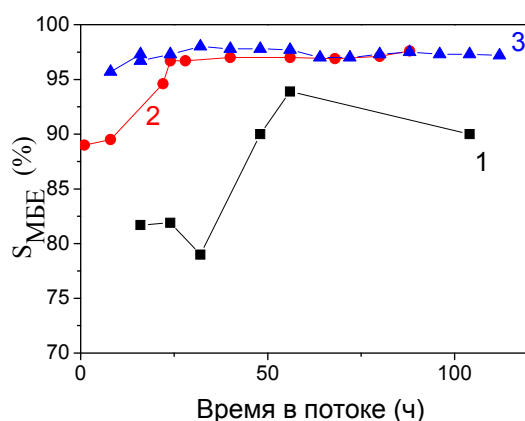


Рис. 1. Селективность по 2-метил-3-бутен-2-олу от времени в потоке: Pd/TiO₂ (1), Pd_{0.5}Zn_{0.5}/TiO₂ (2), Pd_{0.5}Ag_{0.5}/TiO₂ (3)

Список литературы

- [1] K.-M.L. Kashid M., Renken A., *Microstructured Devices for Chemical Processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2014. <https://doi.org/10.1002/9783527685226>.
- [2] V.B. Saptal, V. Ruta, M.A. Bajada, G. Vilé, *Single-Atom Catalysis in Organic Synthesis*, *Angew. Chemie*. 135 (2023). <https://doi.org/10.1002/ange.202219306>.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

**ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ В СФЕРЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ИНЖИНИРИНГА
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (ПО)**

РОССИЙСКОЕ ЦИФРОВОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ НАУЧНО-ИНЖЕНЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ

Ивашкина Е.Н., Боев А.С., Чузлов В.А., Назарова Г.Ю., Долганов И.М.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия. E-mail: ivashkinaen@tpu.ru*

Внедрение и активное использование цифровых инструментов в практику инженерной деятельности является основной тенденцией развития промышленных предприятий как в России, так и за рубежом. Нефтеперерабатывающая отрасль не является исключением, т.к. использование строгих инженерных моделей и цифровых двойников процессов получения моторных топлив на НПЗ позволяет существенно повысить эффективность операционной деятельности предприятий. Это позволяет проводить оценку качества и выхода продукции на НПЗ, рассчитывать сценарии работы установок, оптимизировать параметры технологического режима объектов. С помощью инженерных моделей установок формируются данные для планирования производства.

В ТПУ разрабатывается программный комплекс (ПК) PROGRESS для научно-инженерного моделирования процессов переработки нефти и газа. Данный программный продукт представляет собой web-приложение, следовательно, пользователь осуществляет работу через интернет браузер. Данный подход обеспечивает программе кроссплатформенность и легкость обновления версий математических моделей процессов.

Разработанные модели данного комплекса уже сейчас используются для решения наукоемких задач научного инжиниринга сложных химических процессов. Это задачи инжиниринга химических реакторов и вспомогательного оборудования, прогнозирования межремонтных пробегов промышленных установок. В частности, на основании результатов выполненных комплексных экспериментальных и численных исследований разработаны математические модели важнейших технологий углубленной переработки нефтяного сырья – процессов гидроочистки, каталитического крекинга и гидрокрекинга вакуумных газойлей, а также процесса замедленного коксования гудрона.

ПО-1

Использование ПК PROGRESS дает возможность создания строгих инженерных моделей установок нефтепереработки.

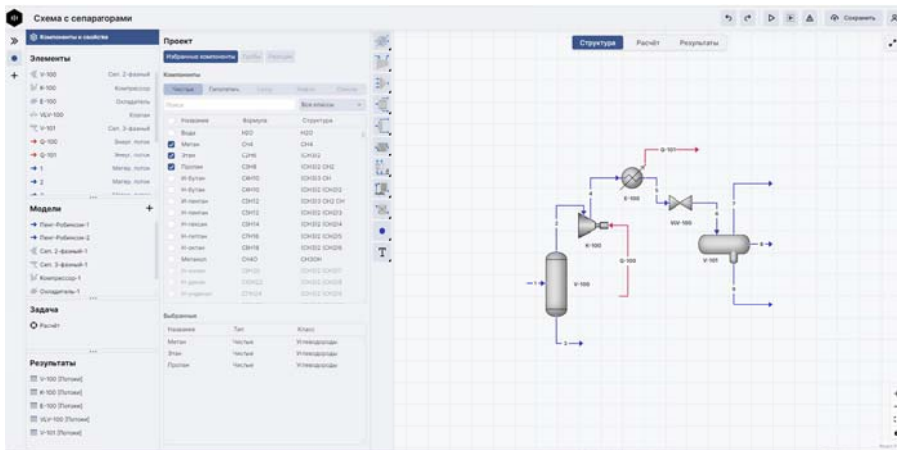


Рисунок 1. Окно программного комплекса PROGRESS: схема сепарации газа

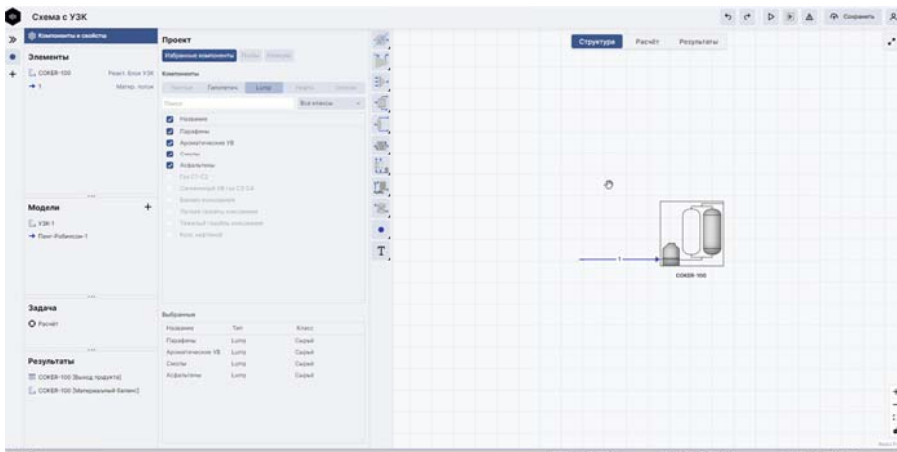


Рисунок 2. Схема установки замедленного коксования гудрона в ПК PROGRESS

На рисунке 1 представлено окно программы, включающая в себя область графического конструирования и свойств элементов схемы. Здесь показана простейшая схема подготовки газа, на рисунке 2 представлена установка замедленного коксования, реализованная в ПК PROGRESS.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках проекта Национального исследовательского Томского политехнического университета «Передовые инженерные школы», соглашение Минобрнауки России № 075-15-2022-1146 от 07.07.2022 (ПИШ-НИР-2024-002).

ВЫСОКОТОЧНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Дозорцев В.М., Сластеннов И.В.

ООО «Центр цифровых технологий», Москва, Россия

islastenov@cdt.su

Высокоточное моделирование (VTM) технологических установок позволяет рассчитывать неизвестные параметры выходных и внутренних потоков (расходы, температуры, давления, компонентный состав, показатели качества) при заданных параметрах входных потоков и характеристиках оборудования. VTM основано на фундаментальных физико-химических законах и применяется на всем жизненном цикле производства: на стадии проектирования (расчет характеристик оборудования, поиск «узких мест», оптимизация капитальных затрат, проверка инженерных решений и операционных процедур); на стадии эксплуатации (анализ работы установки, прогнозирование отказов и диагностика состояния важного оборудования, расчет балансов, отсеечение несостоятельной информации); на стадии оптимизации (оптимизация режимов, построение виртуальных анализаторов, обновление моделей планирования производства). VTM применяется также для построения цифровых двойников технологических процессов и оборудования, а также компьютерных тренажеров для обучения оперативного персонала установок.

Чрезвычайно важна роль VTM в задачах конструирования, управления и инжиниринга, связанных с каталитическими процессами: проектирование и реконструкция установок, генерация LP-векторов, оптимизация управления в реальном времени. Особенно строги требования к моделированию каталитических реакторов: оно должно обеспечивать точность кинетики (зависимость равновесных концентраций и степени конверсии от температуры и давления), учитывать групповой состав поступающего сырья, наличие примесей, оказывающих влияние на саму реакцию и на отравление катализатора, а также снижение активности катализатора по мере его эксплуатации.

В течение нескольких последних десятилетий для решения вышеобозначенных задач российские научно-исследовательские, проектные и промышленные организации имели возможность использовать системы VTM от мировых производителей (Aspen Tech., Honeywell, Invensys, др.). Внезапный уход вендоров в 2022 г. привел к «замораживанию» лицензий, отключению поддержки производителя, трудностям переноса инсталлированных систем на

ПО-2

новую вычислительную технику и даже к риску потерять их при возможном запрете на использование ОС Windows. На таком фоне неслучайна активизация российских разработчиков ВТМ-решений. Перед ними стоит чрезвычайно масштабная задача (создание мировых аналогов потребовало многолетних усилий больших многопрофильных команд), и с учетом описанных рисков она должна быть решена в сжатые сроки. В таких условиях лучшие шансы на успех у команд-преемниц российских подразделений мировых вендоров, сохранивших опыт разработки, реализации проектов и поддержки систем ВТМ.

В ООО «Центр цифровых технологий», кадрово наследующем АО «Хоневелл», разрабатывается отечественная ВТМ-платформа ДельтаМод, обладающая гибкой клиент-серверной архитектурой и развитой функциональностью. Система имеет модульную структуру, обеспечивающую взаимодействие между модулями через открытые интерфейсы с возможностью выделения модулей в отдельные библиотеки (например, DLL). На стороне сервера располагается библиотека базовых и специализированных моделей технологических аппаратов подготовки нефти и газа, нефтепереработки, химии и нефтехимии; база химических компонентов, термодинамические пакеты, алгоритмы расчета гидравлических сетей, менеджер нефтей, оптимизатор и пр. утилиты и расширения. Система может запускаться в режиме автономного пользователя, с единого сервера или в составе вычислительной сети. Предусмотрен импорт/экспорт данных, шина данных для интеграции со сторонним ПО, генерация отчетов. Обеспечивается интуитивно понятный переход с традиционных систем точного технологического моделирования типа HYSYS и UniSim Design.

На настоящий момент реализован базовый прототип системы (пакет термодинамики, набор базового технологического оборудования, библиотека логических элементов и псевдокомпонентов). В программе 2024-25 гг. – процессы подготовки нефти и газа, нефтепереработки (менеджер нефтей, модели равновесных и кинетических реакторов, строгие модели реакторов для установок изомеризации, риформинга, гидроочистки, крекинга, гидрокрекинга, алкилирования, висбрекинга, замедленного коксования). Для реализации столь амбициозной программы представляется необходимой кооперация разработчиков ВТМ-платформы ДельтаМод с научными и проектными организациями, особенно в части каталитических процессов нефтепереработки.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ CFD МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ И БИОРЕАКТОРАХ

Ермолаев В.С.¹, Гарифуллин А.Р.², Макеич А.А.¹

¹ООО «Оргнефтехим Айти», Москва, Россия

²ООО «Оргнефтехим Айти», Иннополис,
Республика Татарстан, Российская Федерация

info@onh-it.ru; v.ermolaev@onh-it.ru

При разработке новых химических и биохимических технологий возникает необходимость масштабирования аппаратного оформления технологического процесса от лабораторного уровня до опытно-промышленного и промышленного масштаба. При этом, для ряда процессов классических инженерных подходов при масштабировании оказывается недостаточно. Одним из возможных путей является физическое моделирование процесса с постепенным увеличением масштаба установки или использование современных методов компьютерного CFD моделирования наиболее ответственных элементов технологии.

В настоящем докладе представлен опыт математического CFD моделирования ряда технологических процессов: парокислородной конверсии природного газа, синтеза Фишера-Тропша, ароматизации углеводородов C1-C4, олигомеризации этилена, гидролиза бензил хлорида, биореакторов и др.

Математическое моделирование осуществлялось с учетом:

- гидродинамических процессов во внутренних устройствах с учетом реальной геометрии аппаратов;
- решения сопряженной задачи в трубном и межтрубном пространстве в теплообменниках и реакторах, в том числе лучистого теплообмена (задачи охлаждения каталитических реакторов трубного типа кипящим теплоносителем и нагрева в трубчатых реакционных печах);
- гомогенной кинетики и процессов тепло- и массопереноса;
- гетерогенной кинетики и процессов тепло- и массопереноса в слое катализатора с учетом продольной и поперечной дисперсии и диффузии в порах.

Осуществлялась оценка эффективности работы аппаратов в зависимости от принятых инженерных решений, выданы рекомендации по оптимизации конструктива и режимов работы аппаратов.

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ НЕСТАНДАРТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СОСТАВЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ

Макеич А.А.¹, Гарифуллин А.Р.², Ермолаев В.С.¹

¹ООО «Оргнефтехим Айти», Москва, Россия

²ООО «Оргнефтехим Айти», Иннополис, Республика Татарстан, Россия
info@onh-it.ru, v.ermolaev@onh-it.ru

При расчете технологических схем часто возникает необходимость прогнозирования работы проприетарных или нестандартных аппаратов, конструкция которых не может быть описана существующими инструментами математических пакетов для проведения инженерных расчетов.

Для решения этой проблемы разрабатываются математические модели и дополнительные модули, описывающие поведение технологического оборудования и позволяющие осуществлять полноценный расчет технологических схем с учетом реальной конструкции будущих аппаратов.

В настоящем докладе представлен опыт разработки такого рода моделей и блоков для расчета промышленных реакторов процессов: автотермического и парового риформингов, синтеза Фишера-Тропша, ароматизации углеводородов C1-C4, олигомеризации этилена, гидролиза бензил хлорида и др. Для реакторов с каталитическим слоем учитывалась потеря каталитической активности, определялся рост перепада давления в результате изменения порозности слоя катализатора, исследовалась неравномерность и регламент изменения температуры для поддержания стабильного выхода продуктов. Осуществлялась разработка циклов работы реакторов с учетом режима и времени восстановления катализатора. Для реакторов периодического действия проводилась оценка времени процесса для обеспечения заданной степени превращения.

Расчет технологических схем для процессов периодического действия практически никак не представлен в пакетах для инженерных расчетов материально-теплого баланса. Что затрудняет выбор оборудования, а также разработку регламента эксплуатации технологического оборудования. С этой целью необходима разработка нестационарных моделей аппаратов с учетом динамики изменения характеристик ведения технологического процесса.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И КОМПЛЕКСОВ

Сафронов С.Ю., Галкин Д.В., Белый М.А.

ООО «РИОС-Инжиниринг», Омск, Россия, s.safronov@rios.center

Современные нефтеперерабатывающие заводы сталкиваются с множеством сложных задач. Ключевые из них включают внедрение новых процессов в рамках существующих мощностей, повышение качества продукции, улучшение энергетической эффективности и оптимизацию производственных процессов. Немаловажным фактором также является соответствие более строгим стандартам охраны окружающей среды и промышленной безопасности. В таких условиях программное обеспечение становится важным инструментом, позволяющим проводить моделирование, анализ и оптимизацию химико-технологических процессов, обеспечивая эффективное решение этих задач.

На рынке существует множество программных продуктов, предназначенных для моделирования технологических процессов в химической и нефтехимической промышленности. Однако текущая внешнеэкономическая ситуация, включая санкции и ограничения, стимулирует спрос на отечественные решения и создает значительные возможности для российских разработчиков программного обеспечения. Использование отечественного ПО снижает зависимость от иностранных технологий, что не только укрепляет национальную безопасность, но и способствует развитию внутренней IT-индустрии.

Отечественное программное обеспечение адаптировано к особенностям российского рынка и полностью соответствует национальной нормативной базе. Это позволяет гибко настраивать решения и быстро адаптировать их под нужды конкретных проектов, обеспечивая эффективность и соответствие требованиям заказчиков.

Практический опыт использования программного решения для технологического моделирования МиР ПиА Процесс+ демонстрирует его высокую эффективность в моделировании и масштабировании технологических процессов. В компании РИОС-Инжиниринг началом многих инициатив является проведение пилотных испытаний для определения оптимальных

ПО-5

технологических режимов катализаторных систем и систем разделения. На основе полученных данных создаются модели процессов, начиная с реакторной системы и заканчивая системой разделения, теплообменными сетями и потребностью во внешних энергоносителях, с использованием методики луковичной диаграммы. Мы активно применяем методы пинч-анализа для поиска оптимальных решений в области теплообмена. Далее выполняются детальные расчеты материального и теплового балансов, а также уточнение геометрии основного технологического оборудования. Это позволяет получить более точную картину компоновочных решений и оценить капитальные затраты перед реализацией проектов.

Использование MiP PiA Процесс+ значительно сокращает время на проектирование, повышает точность моделирования и улучшает общую эффективность технологических процессов. Опыт компании РИОС-Инжиниринг подтверждает успешное внедрение этого отечественного программного обеспечения в проектах, что способствует достижению высоких показателей энергоэффективности и снижению производственных затрат. Такие технологии предоставляют необходимую гибкость для адаптации к изменяющимся условиям рынка и требований заказчиков.

МНОГОУРОВНЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПИРОЛИЗОМ МЕТАНА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

Деминский М.А.¹, Лебедев А.В.¹, Кофанова Е.Д.^{1,2}, Книжник А.А.¹,
Полынская Ю.Г.¹, Сеница А.С.¹, Потапкин Б.В.¹

¹ООО «Кинтех Лаб», Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Москва, Россия
potapkin@kintechlab.com

Метод пиролиза метана привлекает широкий интерес благодаря своему потенциалу для производства водорода с минимальными выбросами углекислого газа. Углерод, который получается в этом процессе в твердой форме, можно не только существенно проще секвестрировать, чем углекислый газ, но и использовать в качестве товарного продукта в различных отраслях промышленности. В условиях глобального перехода к низкоуглеродной экономике, этот процесс рассматривается как один из ключевых элементов для создания экологически чистых и одновременно энергоэффективных технологий. В этой связи последние десятилетия большое внимание уделяется технологии получения пиролитического водорода из метана в барботажных реакторах с металлическим расплавом [1]. Преимуществом данной технологии является возможность поддержания однородности и стабильности параметров реакции в объеме реактора при одновременном разделении продуктов реакции и непрерывном удалении образующегося углерода [2]. Добавление каталитически активных металлов таких как никель, кобальт, в расплав способствует разложению метана при более низких температурах по сравнению с чисто термическим пиролизом, что снижает энергозатраты процесса. При этом присутствие металлического расплава обеспечивает не только равномерное распределение тепла и реакционных компонентов по объему реактора, что в свою очередь приводит к более эффективной конверсии метана в водород и минимизирует образование побочных продуктов, но и позволяет избежать закоксовывания катализатора [2]. В целом эти преимущества и делают использование каталитических расплавов перспективными для экологически чистого и энергоэффективного производства водорода [3].

ПО-6

В данной работе представлены результаты моделирования процесса пиролиза метана в рамках многомасштабного подхода, использование которого позволяет более глубоко исследовать механизмы реакции и одновременно оптимизировать на этой основе условия ее протекания и конструкцию реактора для повышения эффективности процесса. На первом этапе был проведен скрининг биметаллических систем на основе олова и каталитически активных металлов с использованием методов квантовой химии. Методом теории функционала плотности выполнены расчёты энергий реакций и энергетических барьеров диссоциации метана на биметаллических системах, с целью выявления наиболее каталитически активных материалов. Полученные результаты легли в основу разработки детального кинетического механизма пиролиза метана, охватывающего как процессы в газовой фазе, так и на границе раздела фаз жидкость-газ.

Влияние смешения фаз в пилотном реакторе с расплавленным металлом и барботажем для каталитического разложения метана было оценено с использованием трехмерной двухфазной газодинамической модели, учитывающей взаимодействие фаз и химическую кинетику. Модель была верифицирована на основе экспериментальных данных и использована для анализа влияния сверхзвуковой подачи газа на равномерность распределение газа в расплаве, а также для оценки газонаполненности в зависимости от условий подачи. Полученные результаты хорошо согласуются с предыдущими оценками газонаполненности расплава (в пределах 20-25 %). Моделирование показало, что эффективность реактора сильно зависит от метода введения газа в расплав. Доказано, что использование нескольких индукционных сопел, равномерно распределенных по дну реактора, более эффективно, чем одно сопло с сверхзвуковым потоком. Рекомендуется учитывать этот эффект при проектировании реальных установок для производства водорода, чтобы обеспечить равномерное распределение газового потока по объему реактора и максимизировать его эффективность.

Список литературы

- [1] M. Msheik, S. Rodat, S. Abanades, *Energies* 14 (2021) 3107.
- [2] C. Palmer et al., *Nat. Cat.* 3 (2020) 83.
- [3] N.S.N. Hasnan, S.N. Timmiati, K.L. Lim *et al.*, *Mater Renew Sustain Energy* 9, 8 (2020).

ПРЕДСКАЗАТЕЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ: ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПОДХОДЫ И ПРОГРАММНЫЕ ИНСТРУМЕНТЫ КОМПАНИИ КИНТЕХ ЛАБ

Деминский М.А., Заев И.А., Лебедев А.В., Книжник А.А., Окунь М.В., Хорьков В.С., Кедало Е.М., Потапкин Б.В.

ООО «Кинтех Лаб», Москва, Россия
zaev@kintech.ru

Оптимизация крупнотоннажных химических и нефтехимических процессов, разработка новых технологических схем, а также импортозамещение являются актуальными задачами современной химической и нефтехимической промышленности России. В связи со значительными материальными затратами, связанными с разработкой, обоснованием, и внедрением новых решений на действующих предприятиях, в настоящее время существует потребность в предсказательных инструментах математического моделирования технологических процессов и, в частности, каталитических.

При моделировании каталитических процессов и реакторов в составе технологических схем часто используются или достаточно грубые допущения о достижении равновесия в ходе химических реакций, или эмпирические глобальные кинетические механизмы, установленные экспериментально для достаточно узкого диапазона условий осуществления процесса. Для повышения предсказательных возможностей моделирования каталитических процессов необходимо использовать многоуровневый подход к моделированию каталитических процессов. Суть данного подхода состоит в последовательном использовании методов физико-химического и математического моделирования, которые позволяют понять механизм изучаемого процесса на фундаментальном уровне (квантовая химия, теория элементарных процессов), рассчитать физико-химические свойства реагирующей среды (статистическая теория и теория элементарных процессов), выполнить валидацию, а при необходимости, необходимое уточнение на имеющихся экспериментальных данных с лабораторных установках разработанной физико-химической модели и механизма процесса. Полученная информация может быть использована при моделировании химических процессов и технологических аппаратов.

ООО «Кинтех Лаб» развивает методы предсказательного моделирования физико-химических, в том числе каталитических, процессов. Среди них стоит

ПО-7

отметить многоуровневые методы построения химических механизмов и расчета кинетики гетерогенных процессов на основе комбинации первопринципных данных, методов формальной кинетики и методов вычислительной газодинамики. Данные многоуровневые методы были использованы для моделирования промышленных каталитических процессов (таких, как процессы синтеза аммиака, риформинга углеводородов, газификации угля и тп.). Разработанные методы после апробации реализуются в виде программных библиотек и программных продуктов, которые могут быть использованы при решении прикладных задач. Программный комплекс Khimera позволяет выполнить расчет термодинамических свойств, а также константы скоростей элементарных реакций в газе, жидкости и на поверхности раздела фаз на основе результатов квантовохимических расчетов и других доступных данных, в том числе полученных экспериментально, о молекулярных свойствах веществ. Программный комплекс Fluid Workbench позволяет провести расчет термодинамических и транспортных свойств многокомпонентных идеальных и неидеальных газов в широком диапазоне условий, что часто необходимо для расчета числа подобия, используемых при расчете процессов массо- и теплопереноса в химических аппаратах. Программный комплекс Chemical Workbench позволяет выполнять термодинамическое и кинетическое моделирование процессов в газах и на поверхности (в том числе каталитических), проводить разработку, валидацию, анализ и редуцирование кинетических механизмов, в рамках концептуального моделирования технологических схем выполнять анализ типа «что, если».

Программные библиотеки, лежащие в основе перечисленных программных продуктов, могут быть независимо использованы при разработке новых программных комплексов. Например, ООО «Кинтех Лаб» разработан программный комплекс для 3D-CFD моделирования каталитических реакторов. Основываясь на структуре данных и базовых функциях библиотеки с открытым исходным кодом OpenFOAM, реализованы алгоритмы решения уравнений гидродинамики многокомпонентного реагирующего потока с широким использованием собственных моделей для расчета свойств реагирующей многокомпонентной среды. Разработанные физико-химические модели и программные комплексы использованы для анализа и оптимизации процессов парового и авто-термического риформинга метана.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ (ТО)**

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ЗОЛЬКЕТАЛЯ ИЗ ГЛИЦЕРИНА И АЦЕТОНА

Коваленко О.Н., Сименцова И.И., Панченко В.Н., Тимофеева М.Н.

ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия, E-mail: oven@catalysis.ru

Золькеталь (C5) является перспективной добавкой к дизельному топливу, которая способствует снижению вязкости топлива. Его синтезируют из глицерина и ацетона в присутствии кислотных катализаторов (рис. 1). Продуктами реакции являются ацеталь с пятичленным циклом (золькеталь), кеталь с шестичленным циклом (C6) и вода.

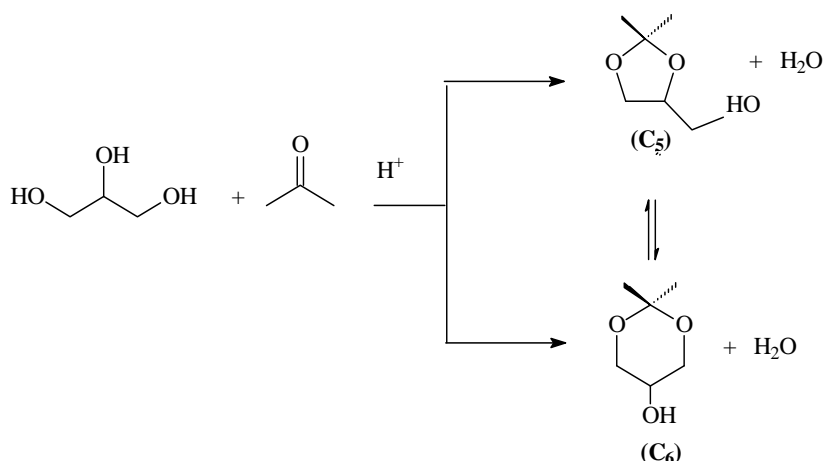


Рисунок 1. Реакция циклоконденсации глицерина с ацетоном

Кавитационное воздействие на реакционную массу может способствовать интенсификации массообменных процессов и может позволить эффективно воздействовать на скорость и селективность процесса за счет механохимической активации компонентов реакционного раствора.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния гидродинамической кавитации на скорость и селективность реакции синтеза золькетала из глицерина и ацетона в присутствии гетерогенного катализатора – цеолита FAU с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 14.9. Реакцию проводили при мольном соотношении ацетон/глицерин 2.5, загрузке катализатора 1.6 мас. % (по отношению к количеству загруженного глицерина) при 25 °С в термостатируемых реакторах периодического действия трех типов: стеклянном реакторе (СР), реакторе с роторным генератором гидродинамических колебаний (РГК) и реакторе «ротор-статор»,

ТО-1

обеспечивающем пенный режим (PPC). В качестве растворителя применяли метанол (1 мл MeOH на 1 г глицерина).

Изучение влияния интенсивности перемешивания реакционной массы на скорость реакции и селективность по золькеталю показало, что трехкратное увеличение скорости перемешивания реакционного раствора (900 об/мин → 2800 об/мин) приводит к незначительному увеличению начальной скорости реакции (с 35.2 % до 45.1 % без изменения селективности реакции по C₅ (85 %) (рис. 2).

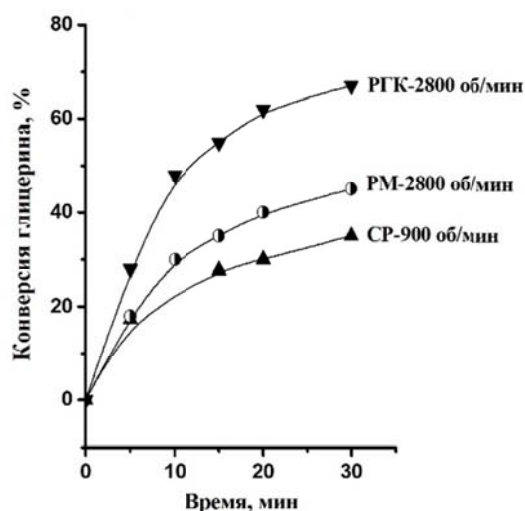


Рисунок 2. Кинетические кривые конверсии глицерина и селективности золькеталю

Найдено, что кавитационное воздействие приводит к увеличению конверсии глицерина. При проведении реакции в кавитационном режиме (2800 об/мин) конверсия глицерина возростала в 1.9 раза (с 35.2 % до 66.8 %) за 30 мин реакции без изменений селективности по золькеталю (86 %).

Установлено, что влияние гидродинамической кавитации на реакцию связано с активацией глицерина, за счет перевода его в газовую фазу и разрыву водородные связи между молекулами глицерина.

С помощью комплекса спектральных методов (ИКС, ЭСДО) установлено, что в результате воздействия гидродинамической кавитации структура цеолита частично разрушается, что способствует росту селективности по золькеталю.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0035).

СПОСОБ ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ СИНТЕЗА ГАЗОВОГО ГИДРАТА SF₆

Мелешкин А.В.¹, Сагидуллин А.К.^{1,2}, Марасанов Н.В.¹, Глезер В.В.¹,
Климов Б.А.¹, Князьков В.А.¹, Щемелева Е.Е.¹

¹*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
Новосибирск, Россия, mav@itp.nsc.ru*

²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия*

В связи с высоким ростом населения нашей планеты и загрязнением источников воды растёт потребность в очищенной от соли пресной воды. Поэтому в настоящее время существует множество технологических предложений различных технологий опреснения. Обратный осмос является наиболее широко используемой технологией опреснения воды в мире, он требует больших затрат энергии (30 % от общей стоимости опреснения воды). То есть можно говорить о том, что 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. В отличие от классического метода вымораживания, образовывать гидрат можно при положительных температурах воды.

Коллектив авторов разработал метод синтеза гидратов, основанный на самоорганизующимся циклическом процессе кипения и конденсации гидратообразующего газа в объеме воды. Метод выгодно отличается от остальных высокой скоростью образования газогидрата, которая связана с набором критериев, которые приводят к интенсификации процесса: сжиженное состояние газа позволяет ввести в реакционную среду сразу значительный объем газа; при кипении сжиженный газ создает развитую обновляемую поверхность контакта газа и воды на всплывающих пузырьках; максимальное переохлаждение реакционной среды относительно термобарических условий

ТО-2

образования гидрата позволяет уменьшить время индукции и существенно ускорить скорость роста газового гидрата. Одновременное наложение этих факторов значительно сокращает время образования гидрата. Особенностью метода, применительно к опреснению и очистке воды, является возможность быстро 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. Девять опытов были выполнены на дистиллированной воде с варьируемой температурой стенки 253, 258 и 263 К и с одновременным нагревом дна интенсивностью 400, 1000 и 1500 Вт/м². В качестве гидратообразующего газа использовался гексафторид серы (SF₆). Из Рис. 1 видно, что содержание NaCl существенно ингибирует процесс образования гидрата SF₆ исследуемым методом, а варьирование параметров нагрева и охлаждения стенок значительного влияния на процесс не оказывает. При этом наилучший результат получался при большем нагреве дна лабораторной установки. Это связано с тем, что интенсивный нагрев дна ускоряет процесс кипения сжиженного газа.

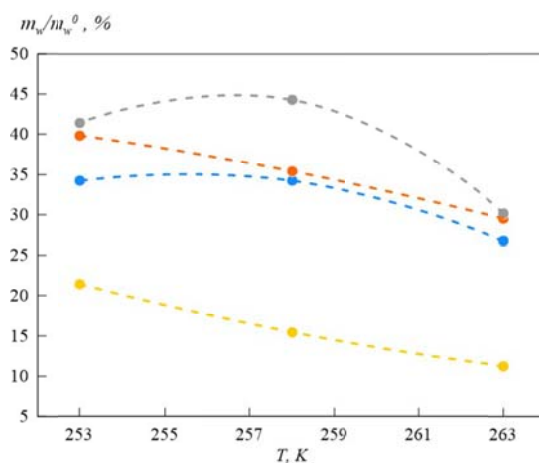


Рис. 1. Влияние интенсивности нагрева дна, охлаждения стенок и массового содержания NaCl в растворе на массу прореагировавшей воды относительно начальной массы раствора.
(Синие символы - 15 В, оранжевые символы - 20 В, серые символы - 25 В, жёлтые символы - соленая вода 25 В)

Благодарность

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

Ссылка на информацию о проекте: <https://rscf.ru/project/22-79-10330/>

ТЕПЛООБМЕН НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ НАТЕКАНИИ ИМПАКТНОЙ СТРУИ

Лукашов В.В., Леманов В.В., Тупикин А.В., Федоренко В. А., Шаров К.А.

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия
sharov_konstantin@rambler.ru

Известно, что каталитические материалы, нанесённые на твердую поверхность, оказывают влияние на горение не только непосредственно на стенке, но и внутри объёма газовой фазы. Так в работе [1] на примере воспламенения гомогенных смесей газообразных углеводородов с окислителем было показано, что наличие металлической платины в бомбе постоянного объёма подавляет пульсации давления и стабилизирует процесс горения. Для управления процессами горения струи газообразного топлива возможно использование крупномасштабных когерентных структур [2, 3]. Следует отметить, что структура поверхности катализатора динамически отслеживает поведение температуры и давления в реакторе [4]. В связи с этим для проектирования новых окислительных катализаторов важно спрогнозировать изменение структуры и химического состава катализатора в реальных условиях реакции, когда идет изменения давления и температуры в потоке реагентов.

В настоящей работе представлены результаты изучения тепловой динамики при натекании водородосодержащей струи топлива на каталитическую поверхность. В опытах струя топлива истекала в неподвижный воздух и натекала на нагретую пластину под углом 90° , на которой поддерживалась постоянная температура. В ходе экспериментов температура каталитической поверхности изменялась в диапазоне $T_w = 40\text{--}300^\circ\text{C}$. Катализатор, используемый для формирования покрытия на металлическом диске, представляет собой гамма-оксид алюминия, модифицированный редкоземельными металлами и содержащий активный каталитический компонент палладий (Pd), имеет состав $2\%Pd/10\%CeO_{0,4}ZrO_{0,4}LaO_{0,2}/Al_2O_3$. Представленная геометрия течения позволяет, в частности, моделировать протекание поверхностной гетерогенной реакции на поверхности подложки в условиях конвективного обтекания реагентами. В качестве топлива использовались: смесь водорода с азотом, смесь водорода с аргоном, водородно-воздушная смесь, чистый водород.

ТО-3

Экспериментально установлено, что при взаимодействии водородосодержащей струи топлива с каталитической поверхностью наблюдается различный пространственно-временной характер тепловых процессов на катализаторе в зависимости от состав топливной смеси, режима течения в топливной струе, расстояния от начала струи до поверхности катализатора. Так при натекании струи чистого водорода общий уровень температур на поверхности катализатора, резко снижается даже по сравнению со случаем смеси H_2/Ar содержащей всего 20 % водорода. Заметим, что в режиме ламинарно-турбулентного перехода возникают крупномасштабные когерентные структуры, которые вызывают флуктуации тепловых параметров в области критической точки. При этом одним из фактором, влияющим на динамику теплообмена, по-видимому, является изменение кинетики гетерогенной реакции при определённом уровне концентрации топлива на стенке. О чем свидетельствует снижение уровня температуры стенки при большом содержании водорода и изменение пространственного распределения температуры по поверхности, на которую набегают импактная топливная струя.

Список литературы

- [1] Troshin K.Y., Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I. The influence of noble metals on thermoacoustic vibrations and boundaries of the region of a negative temperature coefficient during combustion of n-pentane-air mixtures // Russian J. of Physical Chemistry B. 2022. Vol. 16. P. 39–46.
- [2] Renard P.-H., Thévenin D., Rolon J.C., Candel S. Dynamics of flame/vortex interactions // Prog. Energy Combustion Science. 2000. Vol. 26. P. 225–282.
- [3] Ginevsky A.S., Vlasov Y.V., Karavosov R.K. Acoustic control of turbulent jets. Berlin/Heidelberg: Springer, 2004.
- [4] Van Spronsen M.A., Frenken J.W.M., Groot I.M.N. Observing the oxidation of platinum // Nature Communications. 2017. Vol. 8. Art. 429.

Благодарность

Результаты получены при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-79-30075).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПНГ НА КАТАЛИЗАТОРАХ СИСТЕМЫ Ni-Cu В КАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Курмашов П.Б., Гудыма Т.С., Баннов А.Г.

*Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, Россия*

E-mail: kurmaschov@gmail.com

Технология переработки попутного нефтяного газа (ПНГ) в настоящее время проявляет высокий интерес с точки зрения решения экологических проблем, с которыми сталкиваются многие нефтедобывающие компании. Сущность метода заключается в реализации технологии разложения ПНГ в широком диапазоне температур и давлений в присутствии катализаторов системы Ni-Cu в соответствии с каталитической реакцией [1].



Преимуществом рассматриваемой технологии является ее простота, экологичность, отсутствие в продуктах реакции оксидов углерода (COx-free), с образованием вторичных продуктов реакции водорода и наноструктурированного углерода, которые имеют широкую область применения [2], за счет чего могут быть снижены затраты на этапе добычи и переработки нефти.

Эффективность технологии переработки ПНГ заключается в обеспечении дешевого катализатора, который будет обеспечивать высокую каталитическую активность. Перспективным катализатором для рассматриваемой технологии является катализатор, синтезированный по методу горения раствора (solution combustion).

Данный метод является одностадийным и основан на протекании окислительно-восстановительной реакции между кристаллогидратами активных металлов никеля, меди и алюминия (являющиеся окислителями) и органическими восстановителями (мочевина, сахароза и щавелевая кислота). Процесс реализуется в муфельной печи, в результате нагревания исходных компонентов катализатора, сопровождающейся стадией образования концентрированного раствора с последующим инициированием самоподдерживающейся реакции горения.

ТО-4

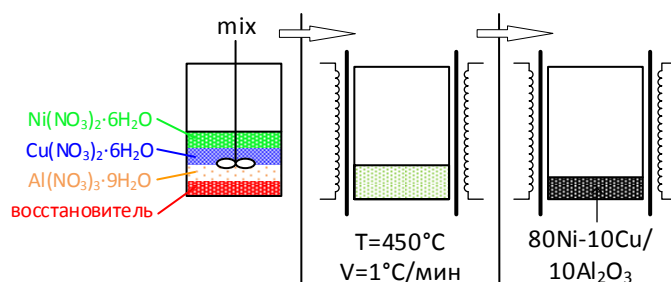


Рис. 1. Схема получения катализатора методом горения растворов (solution combustion synthesis)

Синтезированные образцы катализатора были исследованы на каталитической установке Autoclave Engineers BTRS-Jn в широком диапазоне температур (550-700 °C) и давлении в системе 1-5 атм. По результатам каталитических реакций было определено оптимальное соотношение коэффициента избытка топлива для рассматриваемых систем катализатора, который обеспечивает максимальную каталитическую активность катализатора в реакции разложения метана на водород и нановолокнистый углерод.

Список литературы

- [1] COx-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.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код 24-29-00661).

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА И УГЛЕРОДА

Чудакова М.В., Андреев Д.С., Попов М.В., Коровченко П.А.

ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург, Россия

Chudakova.mv@gazprom-neft.ru

В настоящее время промышленные лидеры по всему миру находятся на стадии активной разработки и внедрения технологий получения, хранения и транспортировки водорода, поскольку климатическая повестка становится значимым фактором изменений в мировой экономике и энергетике.

Процесс декарбонизации в системе нефтегазовой отрасли снижает её углеродоемкость и энергетику в целом, в том числе за счёт сокращения эмиссии природного газа. Согласно Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 г (распоряжение Правительства РФ № 1523-р), одной из приоритетных задач, несмотря на санкционное давление, является развитие сектора производства и потребления водорода, в том числе за счет монетизации метана. Из комплекса ключевых мер, направленных на решение поставленной задачи, выделяют необходимость разработки отечественных низкоуглеродных технологий производства водорода.

В настоящее время основным промышленным способом производства водорода является паровая конверсия метана, однако, из-за значительного выделения диоксида углерода (до 13,7 кг CO₂ на 1 кг H₂) данная технология не укладывается в современную парадигму низкоуглеродной энергетики. Возможность дальнейшего использования паровой конверсии метана предполагает необходимость применения технологий CCUS (улавливания, утилизации и хранения углерода), что сопряжено с дополнительными затратами. В связи с этим поиск альтернативных способов получения водорода является крайне актуальной задачей.

В настоящее время существует несколько направлений развития технологий получения водорода из метана: термический, каталитический, плазмохимический и в жидких средах (расплавы металлов/солей).

Среди различных способов производства водорода каталитический пиролиз метана заслуживает особого внимания благодаря трём важным факторам. Применение катализатора позволяет проводить процесс при сравнительно

ТО-5

низких температурах, что повышает энергоэффективность. Отсутствие эмиссии парниковых газов и CO_2 делает процесс привлекательным с экологической точки зрения. В качестве дополнительного продукта в процессе каталитического разложения метана образуется структурированный углеродный материал, который является востребованным продуктом с высокой добавленной стоимостью. Учитывая стремительное развитие рынка углеродных материалов, получение углерода с заданными свойствами является весьма привлекательным направлением.

В работе рассмотрен процесс разложения метана в расплавах металлов и в плазмохимическом реакторе. Приведены результаты исследования конверсии метана в присутствии никельсодержащих катализаторов, промотированных медью, калием. Показано критическое влияние способа формирования катализаторов (метод сплавления солей, метод горения растворов) на конверсию метана и выход водорода.

Продемонстрировано, что углеродный продукт, получаемый в условиях каталитического разложения метана, позволяет формировать наноразмерные углеродные волокна, структуру и размер которых возможно регулировать подбором условий проведения процесса.

АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЭТАНОЛА НА ЦЕОЛИТЕ P/HZSM-5 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Ковеза В.А., Юртаева А.С., Потапенко О.В.

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия
kovezavlad@ihcp.ru

Многокомпонентные макрокинетические модели химических реакций находят широкое применение для моделирования процесса каталитического крекинга на цеолитных катализаторах [1].

Основное преимущество этих моделей заключается в том, что они позволяют рассматривать не отдельные компоненты, а группы соединений, объединённых по определённым признакам, таким как состав или свойства. Это значительно упрощает систему кинетических уравнений и делает процесс подбора параметров значительно более быстрым.

Однако для применения этих моделей, как правило, необходимо большое количество данных. Не всегда можно получить точные значения констант скоростей химических реакций, кроме того, необходим тщательный подбор модели превращения.

В кинетических моделях, в которых присутствует большое количество компонентов, число реакций может значительно увеличиваться и, как правило, количество компонентов обычно меньше числа реакций. Поэтому в таких исследованиях часто требуется уменьшить количество реакций, оставив только самые значимые, вклад которых в конечное распределение наибольший, при этом сохранив предсказательную способность модели и её интерпретируемость [2]

В этой работе мы рассматриваем процесс превращения этанола в основные компоненты нефтехимии с использованием цеолитного катализатора ZSM-5. Этот пример демонстрирует, как можно получать ценные соединения для современной нефтехимии из возобновляемого сырья.

В данной работе представлен метод, который позволяет сократить количество химических реакций в модели кинетического превращения этанола на цеолитном катализаторе, для чего используется L1-регуляризация, в

ТО-6

дополнение её введение не допускает необоснованного увеличения констант скоростей химических реакций.

В результате предложенный метод применен к моделированию каталитических реакций в виде макрокинетической модели с применением L1-регуляризации. Ошибка в предложенной модели не превышала 10%. Данный подход позволяет первоначально составить модель химического превращения, в данном случае это различные реакции олигомеризации, циклизации и переноса водорода для наблюдаемых продуктов и реагентов из 44 реакций. В результате применения предложенного подхода количество реакций было сокращено до 22 реакций, что достаточно для полного описания превращений (схема 1).

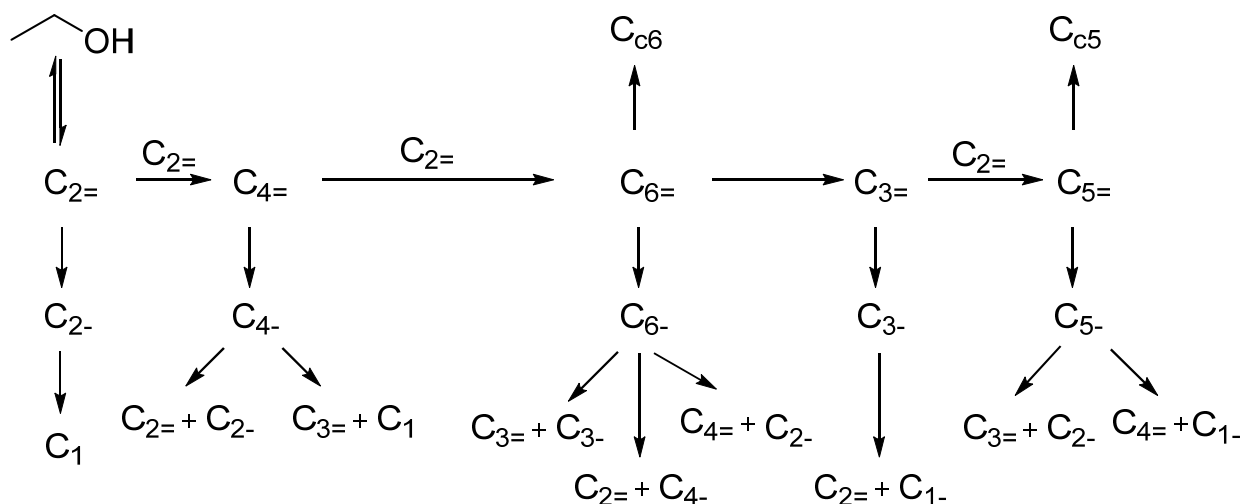


Схема 1. Конечная схема превращения этанола на цеолите ZSM-5 C₂₌ – этилен, C₄₌ – бутены, C₆₌ – гексены, C₃₌ – пропилен, C₅₌ – пентены, C_{5c5} – циклопентан, C_{6c6} – циклогексан, C₁ – метан, C₂₋ – этан, C₄₋ – бутаны, C₆₋ – гексаны, C₃₋ – пропан

В качестве наиболее значимых реакций были определены: дегидратация этанола, олигомеризация этилена и пропилена с образованием олефинов до гексенов включительно, циклизация олефинов с образованием циклопентанов и циклогексана, перенос водорода и крекинг алканов.

Список литературы

- [1] Sani A.G., Ebrahim H.A., Azarhoosh M.J. // Fuel. 2018. Vol. 225. P. 322–335.
- [2] Yang Q., Sing-Long C.A., Reed E.J. // MRS Adv. 2016. Vol. 1, № 24. P. 1767–1772.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

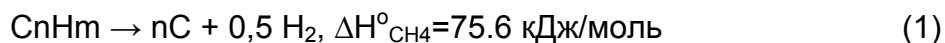
ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ ДЛЯ СИНТЕЗА Ni/Cu/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ

Гудыма Т.С.^{1,2}, Курмашов П.Б.¹, Баннов А.Г.¹

¹Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, Россия

²Новосибирский химико-технологический колледж им. Д.И. Менделеева,
Новосибирск, Россия. E-mail: gudymatan@mail.ru

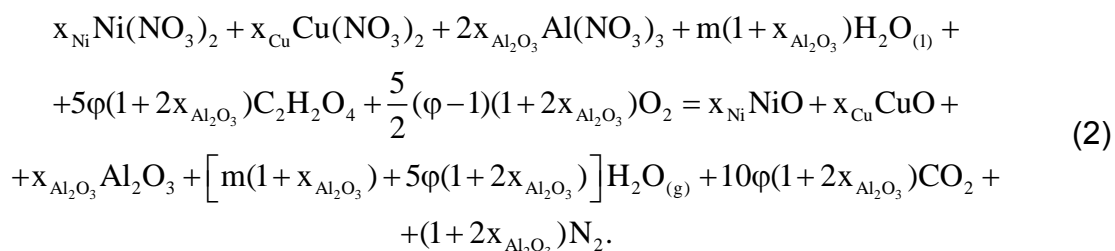
Разложение попутного нефтяного газа (ПНГ) с использованием металлических катализаторов – актуальное направление исследований в области повышения экологичности процессов нефтедобычи. В диапазоне температур 500–1000°C разложение ПНГ протекает с образованием водорода и углеродных материалов в соответствии с реакцией [1]:



В состав катализаторов, используемых для данного процесса входят металлы подгруппы железо. Представляют интерес углеродные материалы, образующиеся в результате разложения ПНГ. Продуктами реакции могут являться нановолокна и нанотрубки [2].

На сегодняшний день активно исследуется возможность приготовления катализаторов методом горения раствора (solution combustion). Ранее сообщалось о совместном растворении кристаллогидратов солей соответствующих металлов и органических восстановителей в дистиллированной воде и последующей термообработке раствора в муфельной печи [3]. Однако стадия совместного растворения в воде может быть исключена. В данной работе предложено смешивание кристаллогидратов солей цинка, меди и алюминия, а также органических восстановителей (сахароза, мочевины, щавелевая кислота) и последующая термообработка сухой смеси при температуре ~500 °С.

Реакция синтеза в случае, например, щавелевой кислоты протекала в соответствии с реакцией:



где x_{Ni} , x_{Cu} , $x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – мольная доля компонента катализатора;

ТО-7

ϕ – коэффициентом избытка топлива по отношению к стехиометрическому содержанию.

Были проведены исследования процессов синтеза катализатора при коэффициенте избытка топлива, равном 0,05-1. Результаты ИК-спектроскопии показали, что отсутствие следов органических соединений наблюдается только в случае использования щавелевой кислоты в качестве топлива. Анализ образцов, синтезированных с использованием сахарозы, показал присутствие остаточного углерода. На спектрах катализаторов, синтезированных с использованием мочевины, присутствовали пики, характерные для азотсодержащих групп.

Наиболее высокий удельный выход углерода в предварительных экспериментах наблюдался при использовании сахарозы в качестве восстановителя (более 25 г углерода на 1 г катализатора при $\phi = 0,25$). Также для данного катализатора наблюдался наиболее высокий удельный выход водорода.

Список литературы

- [1] Synthesis of Ni-based catalysts by hexamethylenetetramine-nitrates solution combustion method for co-production of hydrogen and nanofibrous carbon from methane / Kuvshinov D.G., Kurmashov P.B., Bannov A.G, Popov M.V., Kuvshinov G.G. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2019.04.179 // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44, iss31. – P. 16271-16286.
- [2] Effect of potassium in catalysts obtained by the solution combustion synthesis for co-production of hydrogen and carbon nanofibers by catalytic decomposition of methane / Chudakova M.V, Popov M.V., Korovchenko P.A, Pentsak E.O., Latypova A.R. Kurmashov P.B., Pimenov A.A., Tsilimbaeva E.A., Levin I.S., Bannov A.G., Kleymenov A.V. // Chemical Engineering Science - 2024. - Vol. 284, - P. 119408. - DOI: 10.1016/j.ces.2023.119408.
- [3] Estimation of the Efficiency of Oxalic Acid in the Solution Combustion Synthesis of a Catalyst for Production of Hydrogen and Carbon from Methane / Kurmashov P.B., Popov M.V., Brester A.E., Ukhina A.V., Bannov A.G. // Chemical Technology - 2023. - Vol. 511, - P. 68-76. - DOI: 10.1134/s0012500823600426.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код 24-29-00661).

ПРИМЕНЕНИЕ АЛГОРИТМОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ МИКРОФОТОГРАФИЙ ТЭМ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Титова Ю.Ю.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия
ytitova60@gmail.com

На сегодняшний день методология машинного обучения так или иначе вносит определенный вклад в развитие большинства областей науки и техники, включая трансмиссионную электронную микроскопию (ТЭМ). Данный метод является единственным способом визуального наблюдения наноразмерных структур, в том числе, формирующихся и/или функционирующих в каталитически активных многокомпонентных системах. К сожалению, сама методика приготовления ТЭМ образцов может способствовать получению «зашумленных» микрофотографий, которые сложны для обработки, особенно с помощью методик автоматического количественного анализа изображений (например, соответствующих инструментов в программе ImageJ).

В докладе обсуждается возможность улучшения «зашумленных» ТЭМ микрофотографий, полученных для многокомпонентных систем гидрирования ненасыщенных углеводородов [1], через усиление контраста и повышение четкости деталей с помощью нескольких предварительно обученных моделей, а именно, U-Net, U-net (small), Fully Convolutional Neural Network (FCNN), affine и unet-v0.2.1. Установлено, что наилучшие результаты соответствуют простой модели с линейным шумоподавлением affine для конкретных микрофотографий ТЭМ, описанных в [1]. Для улучшенных микрофотографий, с помощью метода пакетной обработки, был проведен сбор данных о частицах и построение гистограмм распределения в автоматическом режиме. Показано, что отклонение результатов от данных, опубликованных в [1], не более 5 %.

Список литературы

[1] Titova Y.Y., Sukhov B.G., Schmidt F.K. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 925. 121485.

Благодарность

Автор выражает благодарность Байкальскому аналитическому центру коллективного пользования СО РАН (Иркутск), Байкальскому нанотехнологическому центру (Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск), а также Фонд Потанина и Школу интеллектуального анализа экспериментальных данных ИГУ.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ SBA-15, СОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДЫ Al ИЛИ Zr

Новикова С.А.¹, Зайцева Ю.Н.¹, Еремина А.О.¹, Кирик С.Д.^{1,2}, Таран О.П.^{1,2}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН,
Красноярск, Россия, chem@icct.ru

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия,
snovik.chem@gmail.com

Мезоструктурированные диоксиды кремния не первое десятилетие привлекают внимание исследователей благодаря их уникальному сочетанию структурных и текстурных свойств, высокой гидротермальной стабильности и высокой плотности силанольных групп на поверхности. Особое внимание уделяется разработке методов синтеза и модификации этих материалов с целью улучшения их каталитических свойств, повышения стабильности и создания материалов с оптимальными характеристиками для конкретных приложений. Изучение внедрения дополнительных компонентов, например, оксидов металлов, в пористую структуру SBA-15 представляет перспективный подход для улучшения функциональных свойств таких материалов.

Цель настоящего исследования заключается в проведении синтеза композитов на основе SBA-15 с модификацией оксидами металлов Al или Zr и изучением их влияния на структуру, текстуру и морфологию носителя. Полученные композиты охарактеризованы рентгенофазовым анализом, газовой адсорбцией, ИК-Фурье спектроскопией, СЭМ, ПЭМ и РФЭС.

Композит Zr-SBA-15 представлен пластинчатыми частицами диаметром около 2,5 мкм и толщиной ~0,4 мкм, формирующими пакеты размером до 7×7 мкм. Композит Al-SBA-15 состоит из вытянутых частиц размером ~3 мкм и диаметром приблизительно 500 нм, образующих пакеты размером 10×10 мкм (рисунок).

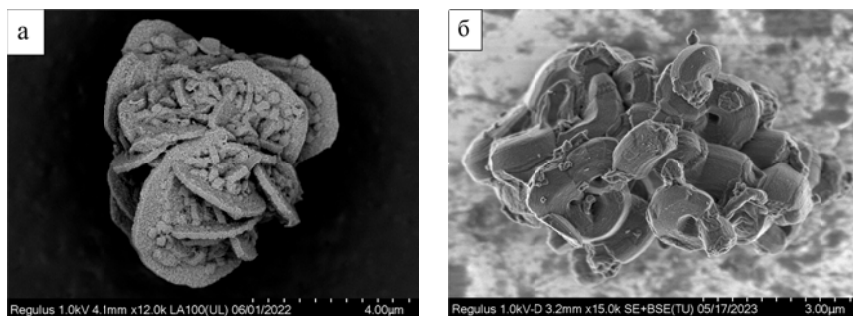


Рисунок. Снимки СЭМ
для композитов:
а) Zr-SBA-15,
б) Al-SBA-15

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №21-73-20269).

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ТРАНСПОРТ ВОДЫ В МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛАХ SBA-15 И MCM-41

Зайцева Ю.Н.¹, Новикова С.А.¹, Морозов Е.В.^{1,2}, Кирик С.Д.^{1,3}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

j-n-zaitseva@yandex.ru

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

³Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Интерес к мезопористым материалам, таким как SBA-15 и MCM-41, вызван их особыми морфологическими характеристиками, которые влияют на диффузию растворенных веществ конечного размера в мезопорах. Система пор SBA-15 и MCM-41 представляет собой гексагонально упакованные цилиндрические поры. Основное различие между ними заключается в размерах пор (примерно 10 нм для SBA-15 и около 4 нм для MCM-41) при сходной толщине стенок. Кроме того, стенки SBA-15 содержат микропоры, соединяющие цилиндрические поры, в то время как в MCM-41 такие микропоры отсутствуют. Транспорт жидких сред и, в частности, воды в пористых материалах – играет фундаментальную роль, определяя эффективность всех протекающих в системе процессов (катализ, сорбция и т.д.). В литературе имеется информация об исследованиях процессов диффузии жидких сред в различных пористых материалах, включая мезоструктурированные. Однако, все еще отсутствует всестороннее понимание взаимосвязи параметров транспорта воды и свойств мезопористой матрицы. Целью работы являлось проведение сравнительного исследования и установления закономерностей молекулярного транспорта воды в мезоструктурированных материалах SBA-15 и MCM-41 методом ЯМР спектроскопии с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП).

В работе исследована зависимость коэффициента диффузии воды в мезопористых материалах (SBA-15, MCM-41). Показано, что изотропный вклад в диффузию зависит от коэффициента заполнения (ϕ) сложным образом. При значениях ϕ до 0,7 диффузия воды преимущественно происходит с участием газовой фазы в пористой матрице, а после этого переходит к конденсированному состоянию, достигая значений, характерных для объемной воды. Полученная информация может быть полезна для применения мезопористых материалов в процессах, где используются водные растворы реагентов.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект 121031500209-6 с использованием приборов КРЦКП КИЦ СО РАН.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОГЕННОГО ГИДРИРОВАНИЯ НАПРЯЖЕННЫХ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ АЛКЕНОВ И ДИЕНОВ

Флид В.Р., Замалютин В.В.

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: vitaly-flid@yandex.ru

Химия соединений норборненового ряда вызывает неослабевающий интерес у исследователей. Их уникальная напряженная карбоциклическая структура открывает широкие синтетические возможности. В частности, продукты гидрирования норборненов обладают высокими энергетическими показателями для применения в качестве компонентов моторных топлив [1, 2]. Селективное получение насыщенных карбоциклических структур, сохраняющих напряженный углеродный каркас, является важнейшей фундаментальной и прикладной задачей. Для ее решения требуется разработка селективных катализаторов и подбор мягких условий гидрирования на основе детальных кинетических исследований. Нами использован мезопористый корочковый палладиевый катализатор (0.25 % Pd/ γ -Al₂O₃), применяемый для селективного гетерогенного гидрирования ацетиленов и диенов.

Дополнительная энергия напряжения, заключенная в норборненовых структурах, частично передается на двойную связь, что определяет ее более высокую реакционную способность по сравнению с двойными С=C-связями другой природы. В таких системах часто наблюдается нестационарность поведения катализаторов, обусловленная как кинетическими, так и адсорбционными причинами [3].

Исследованы маршруты протекания жидкофазного гидрирования норборнадиена (ND), (эндо/экзо)-5-винил-2-норборненов (VNE) и эндо-дициклопентадиена (DCPD) в интервале температур 25-80 °С при варьировании парциальных давлениях водорода [4-7]. Во всех случаях происходит селективное гидрирование норборненовой связи с сохранением карбоциклического каркаса. Гидрирование ND и VNE являются сложными последовательно-параллельными процессами. В случае ND механизм реакции усложняется образованием минорного продукта – нортрициклана, а для VNE – миграцией двойной связи с участием винильной группы. Для DCPD наблюдается последовательное его превращение в трициклоалкан. По строению продуктов можно судить о вариативности способов координации (адсорбции) ненасыщенных субстратов на активном центре катализатора.

Монодентатная координация VNE и DCPD приводит к образованию изомерных алкенов, сохраняющих структуру субстратов. Их координация на активном центре катализатора происходит исключительно по более напряженной двойной связи норборненового фрагмента, но никак не с участием двойных связей другой природы. Стадии всех рассматриваемых процессов четко разделены во времени. Пока в системе присутствует диен, гидрирование алкена полностью подавляется. Это связано с предпочтительной адсорбцией диенов по сравнению с остальными компонентами системы на активном палладиевом центре.

В ходе кинетических исследований показано, что гидрирование норборненов протекает практически с одинаковыми скоростями, при этом кинетический порядок близок нулю в широком интервале начальных концентраций. При варьировании парциальных давлений водорода установлен первый кинетический порядок. Практически количественное гидрирование норборненовой связи не затрагивает другие двойные связи – циклопентеновую, винильную и этилиденовую. Показано, что пространственный фактор субстрата (*экзо/эндо*-изомеры VNE и DCPD) мало влияет на активность катализатора [7]. Для всех рассматриваемых диенов обнаружено, что скорость их гидрирования мало зависит от температуры.

На основании совокупности экспериментальных и теоретических данных с использованием подхода Ленгмюра – Хиншелвуда для каждого соединения разработана подробная кинетическая модель. Адекватность описания данных достигается только при допущении множественной адсорбции субстратов на одном активном центре гетерогенного катализатора.

Список литературы

- [1] Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.Sh. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 1169.
- [2] Shorunov S.V., Zarezin D.P., Samoilov V.O., Rudakova M.A., Borisov R.S., Maximov A.L., Bermeshev M.V. // Fuel. 2021. V. 283. P. 118935.
- [3] Zamalyutin V.V., Okuneva E.V., Moskvichev S.S., Flid V.R. // Kataliz v promyshlennosti. 2024. V. 24. № 4. P.35-59.
- [4] Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Nichugovskii A.I., Skryabina A.Yu., Tkachenko O.Yu., Flid V.R. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 70 – 75.
- [5] Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Solomakha E.A., Katsman E.A., Flid V.R., Tkachenko O.Yu., Shpinyova M.A. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 1204 – 1208.
- [6] Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Ryabov A.V., Skryabina A.Y., Shpinyova M.A., Danyushevsky V.Y., Flid V.R. // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 2. P. 234 – 242.
- [7] Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Flid V.R. // Pet. Chem. 2023. V. 63. P. 277 – 288.

Благодарность

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

ЛОКАЛИЗАЦИЯ РЕШЕНИЙ-УТОК В ЖЕСТКИХ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Чумаков Г.А.¹, Чумакова Н.А.²

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

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

E-mail: ¹chumakov@math.nsc.ru, ²chum@catalysis.ru,

Для ряда гетерогенных каталитических реакций характерно наличие стадий с различным масштабом скорости химических превращений. При этом в кинетических моделях возникают один или даже несколько малых параметров, что может приводить к существованию быстрых, умеренных и медленных переменных. Возникают решения, обладающие настолько высокой параметрической чувствительностью к начальным условиям (так называемые *решения-утки*), что при математическом моделировании таких систем очень сложно оценить глобальную погрешность вычислений и выполнить численный эксперимент с достаточной точностью [1–2]. Известно выражение “жизнь уток коротка”.

В работе рассматривается жесткая система двух нелинейных дифференциальных уравнений с малым параметром ε , в которой возникают *решения-утки* (*canards*), обладающие высокой параметрической чувствительностью к начальным условиям. Целью работы является построение кривых, определяемых алгебраическими уравнениями, которые на фазовой плоскости ограничивают области, внутри которых расположены решения-утки.

Сначала идея метода демонстрируется на уравнении Ван-дер-Поля с параметром $a \in (-1, 1)$. Особенностью фазового портрета этого уравнения является наличие *быстрых* и *медленных* движений, причем, при $a = 1$ зарождаются гармонические автоколебания, которые переходят в релаксационные. В ходе такой эволюции цикла возникают *утки-циклы* (*canards*).

Метод основан на построении однопараметрического семейства изоклин с наклоном φ и определения множества точек соприкосновения изоклин с векторным полем. Далее строятся прямые с наклоном φ , проходящие через точку касания соответствующей изоклины и векторного поля, и огибающая этого однопараметрического семейства прямых. Доказана теорема, что огибающая является кривой без контакта. Рассмотрен пример *живой утки*, для

которой решение задано аналитически. Выполнена локализация этого решения с помощью огибающих, причем полученное приближение имеет порядок ε .

При рассмотрении основной задачи – жесткой нелинейной кинетической модели гетерогенной каталитической реакции окисления водорода, в которой учитывается влияние реакционной среды на активность катализатора, в фазовом пространстве локализован *пучок траекторий* типа *тоннеля*, в котором находится как устойчивый цикл, соответствующий *утке с головой*, так и неустойчивый цикл, соответствующий *утке без головы*.

Список литературы

- [1] Chumakov G.A., Chumakova N.A. Relaxation oscillations in a kinetic model of catalytic hydrogen oxidation involving a chase on canards // Chem. Eng. J. 2003. V. 91. P. 151–158.
- [2] Chumakov G.A., Chumakova N.A. Localization of an unstable solution of a system of three non-linear ordinary differential equations with a small parameter // J. Appl. Ind. Math. 2022. Vol. 16, No. 4. P. 606–620. DOI: 10.1134/S1990478922040032.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий Института математики им. С.Л. Соболева (проект FWNF-2022-0005) и Института катализа им. Г.К. Борескова (проект FWUR-2024-0037).

**ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ К
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ ПРИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
РЕКОНСТРУКЦИИ СОСТАВОВ ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

Глазов Н.А., Загоруйко А.Н.

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

Для моделирования химической кинетики зачастую требуется информация о составе реагирующих веществ. Если состав достаточно простой, то эта задача решается методами аналитической химии, однако, для ряда важных нефтехимических процессов получение детального состава не представляется возможным за разумное время. К таким процессам относятся процессы с тяжёлыми нефтяными фракциями. Для моделирования которых часто прибегают к псевдокомпонентам.

Альтернативой введению псевдокомпонентов являются методы молекулярной реконструкции. Такие подходы (в частности, методы, основанные на стохастической реконструкции) способны использовать любые данные о составе, которые возможно оценить при наличии детального состава [1].

Это, с одной стороны, позволяет достаточно легко использовать любые аналитические данные для определения состава, и не налагает никаких ограничений на методы анализа. Но, с другой стороны, не до конца ясно, на сколько можно доверять получаемому составу.

Важно заметить, что разные измеряемые характеристики в разной степени ограничивают возможные значения параметров модели. Например, рассматривая модельную смесь нормальных парафинов C_{10} - C_{20} , и параметризовав гамма распределение через среднее значение и дисперсию, можно видеть (Рис. 1), что, средняя молекулярная масса смеси почти всегда уникально определяет среднюю длину цепи, тогда как значение дисперсии почти никак не ограничено. Похожим образом работают многие другие усреднённые характеристики, например, массовая доля углерода в смеси.

Совместное использование таких данных для оценки параметров гамма-распределения может привести к ситуации, когда кажущийся большим объём экспериментальных данных никак не помогает установить значения параметров модели. Что усложнится ещё больше, при учёте погрешности измерений.

ТО-13

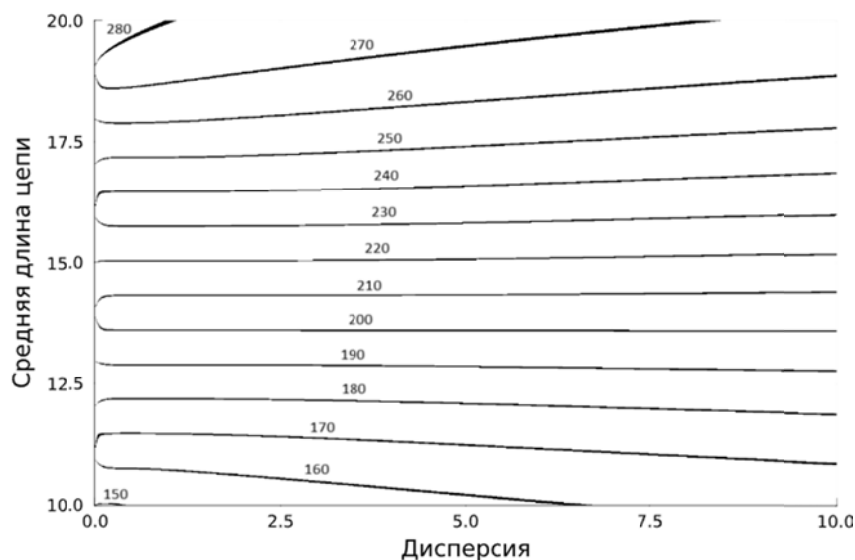


Рис. 1. Возможные значения параметров гамма распределения для разных средних молекулярных масс модельной смеси

В данной работе проведена попытка установить количественные закономерности между точностью измеряемых свойств и точностью находимых параметров, а также выявить какие экспериментальные данные в большей степени сказываются на тех или иных данных.

Для этого оценивается ковариационная матрица параметров исходя из якобиана и ковариационной матрицы экспериментальных данных. Диагональные элементы позволяют заключить точность находимых параметров, а недиагональные элементы несут информацию о том насколько разные параметры коррелируют между собой.

Проведения такого анализа позволяет в достаточно общем случае установить ценность тех или иных методов анализа для реконструкции разных фракций/нахождения параметров распределений определённых структурных атрибутов, а также предсказывать какие экспериментальные данные могут пригодиться для уточнения состава.

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.

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Молокеев М.С.^{1,2}, Мотаев К.А.¹, Елышев А.В.¹, Загоруйко А.Н.^{1,3}

¹Тюменский Государственный Университет, Тюмень, Россия

²Институт Физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
zagor@catalysis.ru

Каталитические процессы переработки нефтяных фракций являются основой современных технологий переработки нефти, обеспечивающих производство современных топлив и ценных углеводородных полупродуктов для нужд нефтехимии. Такие технологии включают в себя большое количество различных реакций с участием большого числа реакционных компонентов, поэтому успешное решение этих задач возможно только на основе активного применения математического моделирования на базе кинетических моделей, описывающих скорости протекающих реакций [1,2].

В настоящее время активно развивается применение методов машинного обучения для решения научных и технических задач. В данной работе была сделана попытка применить такие подходы для описания экспериментальных результатов кинетических экспериментов для процесса риформинга.

Для построения модели взаимосвязи между входными параметрами X (исходный состав и условия) и выходными параметрами Y (конечный состав) был применен метод Случайного Леса. Этот метод является непараметрическим и используется в Машинном Обучении с Учителем. Для построения модели данные были случайным образом разделены на обучающий и тестовый наборы в соотношении 80:20. Затем из обучающего набора были исключены случайные эксперименты и случайные входные параметры X . На основе полученного нового и уменьшенного набора данных X^* и Y^* было построено Дерево Решений (ДР). Это дерево шаг за шагом разделяет данные на группы с похожими значениями Y^* в каждой группе путем применения уравнений к X^* . Обученное Дерево Решений сохраняется, после чего происходит новый цикл случайного удаления экспериментов и параметров из исходных данных X , Y , для построения второго ДР. В данном случае этот

цикл повторялся 10 раз, в результате чего был получен Случайный Лес из 10 ДР.

В качестве обучающей выборки был использован экспериментальный массив, содержащий данные 51 эксперимента при различных условиях с отдельным описанием составов исходного жидкого сырья, жидкого и газообразного продуктов. На рис. 2 представлено сопоставление предсказаний по этому методу с экспериментальными данными. Видно, что достигается весьма хорошее совпадение, как в плане группового состава, так и в плане детального состава различных групп.

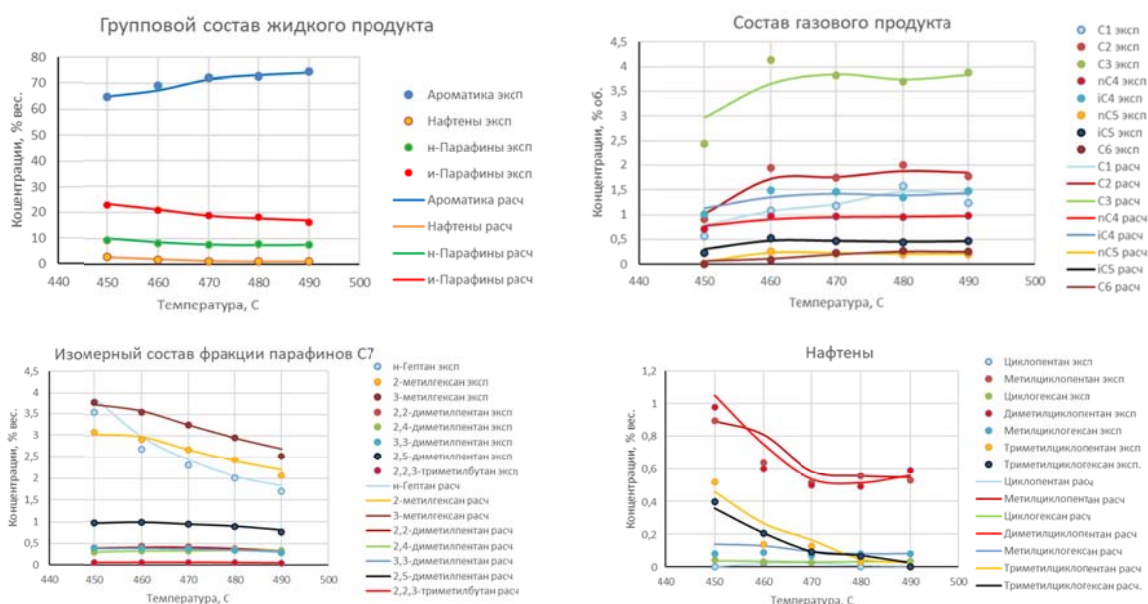


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных данных и предсказаний, полученных методом Случайного Леса

В нынешнем виде такой метод способен предсказывать составы продуктов только в области, ограниченной существующим экспериментальным массивом, кроме того, он не может обеспечить возможность межмасштабного переноса экспериментальной информации. Можно предположить, для решения этих задач требуется разработка комбинированных подходов, сочетающих принципы содержательного моделирования и машинного обучения.

Литература

[1] A. Zagoruiko, A. Belyi, M. Smolikov, A. Noskov. *Catalysis Today*, 2014, 220–222, pp.168–177.
 [2] G. Froment, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 5(2014), pp.1-6.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания для Института катализа им. Борескова (проект FWUR-2024-0037) и Тюменского государственного университета (проект Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3)).

NI-СОДЕРЖАЩИЙ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНОЛИЗА ПРОПАНА: ВЗАИМОСВЯЗЬ АКТИВНОСТИ И РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА

Сибба Мохамд^{1,*}, Харитонцев В.Б.¹, Загоруйко А.Н.^{1,2}, Елышев А.В.¹

¹Тюменский государственный университет,
625003, Россия, Тюмень, ул. Перекопская, 15А

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, 5

*E-mail: m.sibaa@utmn.ru

Повышение эффективности переработки углеводородного сырья является актуальной научной и практической задачей в сфере рационального использования сырьевых ресурсов РФ. Месторождения углеводородов не всегда обладают нужной инфраструктурой для их транспортировки и дальнейшей переработки. Одним из перспективных решений данной проблемы является переработка углеводородов (УВ), а частности газового конденсата (ГК) с применением процесса гидрогенолиза (ГЗ). Гидрогенолиз УВ считается прототипом структурно-чувствительной реакции для которой скорости реакции, зависит от размера кристаллитов активного компонента (АК) в применяемом катализаторе [1].

В данной работе представлены результаты влияния размеров кристаллитов АК никельсодержащих структурированных стекловолнистых катализаторов (Ni/CBK) для процесса ГЗ пропана в транспортируемые компоненты природного газа. В качестве носителя в нашей работе использовалась высокосиликатная стеклоткань КТ-11-ТО, модифицированная пористым слоем вторичного носителя на основе SiO₂. Исходный образец Ni/CBK приготовлен методом поверхностного термосинтеза [2], в качестве прекурсора использовался нитрат никеля. Массовое содержание никеля в катализаторе 10 %. Источником УВ для процесса ГЗ применялась газовая смесь N₂/C₃H₈ с содержанием C₃H₈ равным 3 %. Условия проведения эксперимента: атмосферное давление; диапазон исследуемых температур 25-450 °С; соотношения потоков газов H₂/C₃H₈ : 10/1; общий расход смесь – 45,5 мл/мин; масса катализатора 0,2 г. Характеристики кварцевого реактора: длина 25 см; внутренний диаметр 0,9 см. Предварительно катализаторы восстанавливали в потоке H₂ (150 мл/мин, 5 ч) при различных температурах (400, 500, 550 и 600 °С) для определения зависимости размеров

образующихся частиц металлического никеля на поверхности катализатора от условий восстановления (Табл. 1). Видно, что с ростом температуры восстановления катализатора происходит укрупнение кристаллитов АК.

Таблица 1. Размер кристаллитов АК в зависимости от температуры восстановления

Образец	1	2	3	4
Температура восстановления (°C)	400	500	550	600
Размер кристаллитов (нм)	36,8	43,9	49,5	54,3

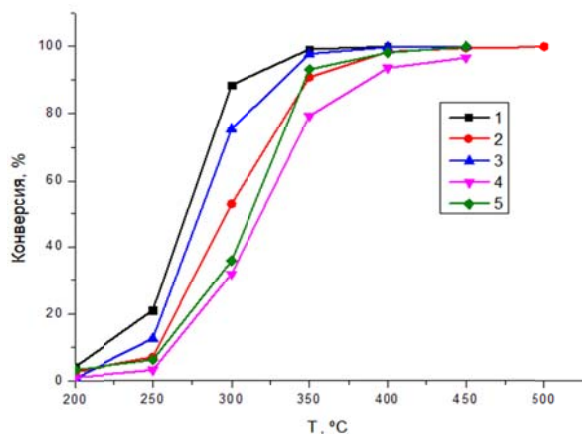


Рисунок 1. Зависимость конверсии пропана от температуры на 10 % Ni/CVK восстановленных при разных температурах

В ходе эксперимента установлено, что активность катализатора прямо связана с размерами кристаллитов Ni в катализаторе. Наилучшую каталитическую активность среди СВК продемонстрировал катализатор №1 с размером кристаллитов Ni 36,8 нм, полученный при минимальной температуре восстановления 400 °C (рис. 1). Для сравнения был также использован традиционный промышленный гранулированный катализатор (16 % Ni/Al₂O₃), восстановленный при 400 °C, средний размер кристаллитов АК в котором составил 18,1 нм. Видно, что несмотря на существенно меньшее содержание никеля, большинство образцов СВК показали более высокую активность, чем промышленный катализатор (обозначен как №5 на рис. 1). Это может указывать как на более предпочтительное состояние никеля в СВК, так и на большую доступность активных центров для реагентов за счет более эффективного массообмена в микроволокнистом катализаторе.

Литература

- [1] Flaherty, David W., and Enrique Iglesia. // Journal of the American Chemical Society. 2013. 135.49. P. 18586–18599.
- [2] А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–73–10015, <https://rscf.ru/project/22-73-10015/>.

ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА HZSM-5, ПРОМОТИРОВАННОГО ОКСИДАМИ НИКЕЛЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА

Тиссен Е.А., Харитонцев В.Б., Елышев А.В.

*Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия,
e.a.tissen@utmn.ru*

Пластиковые отходы становятся одной из главных причин трех мировых проблем: загрязнения окружающей среды, изменения климата и истощения природных ресурсов [1]. В связи с этим необходимо активно искать экологически и экономически эффективные методы переработки пластиковых отходов. Химическая переработка и, в частности, каталитический пиролиз открывают новые возможности для превращения пластика в продукты с высокой добавленной стоимостью, такие как мономеры для реполимеризации, крекингосое сырье для топлива и функциональные углеродные материалы [2].

Для изучения эффективности катализаторов в процессе пиролиза *in-situ* использовали пиролитическую газовую хроматографию с моноквадропульным масс-детектором. В качестве образца сравнения использовался образец чистого полиэтилена высокой плотности (ПЭ). Преимущественно продуктами пиролиза ПЭВП являются легкие олефины, а содержание ароматических соединений минимально [3]. Для эксперимента использовался коммерческий катализатор HZSM-5, с нанесённым на него нитратом никеля с концентрацией 10 % мас., а в случае нанесения оксида никеля совместно с РЗМ, готовили раствор нитрата никеля 10 % мас. и нитрата РЗМ с концентрацией 0,01 % мас.

Согласно литературным данным, кислотность цеолитов по Бренстеду стимулирует разложение макромолекул полимера и процесс ароматизации. В продуктах пиролиза ПЭ с применением цеолита HZSM-5 в качестве катализатора содержание ароматических соединений наибольшее, что связано с высоким значением кислотности по Бренстеду [4]. Уменьшение кислотности по Бренстеду подавляет процесс передачи водорода и способствует дегидрирующему крекингу, что в результате увеличивает выход легких олефинов.

Стоит отдельно отметить снижение температуры полной деструкции ПЭ приблизительно на 50 °С для всех образцов катализаторов в сравнении с

ТО-16

образцом чистого ПЭ, согласно результатам термогравиметрического анализа. Лучший результат показал катализатор ПЭ-HZSM-5 (Ni-10%-La), температура полной деструкции которого составила 464 °С (у чистого ПЭ 509 °С).

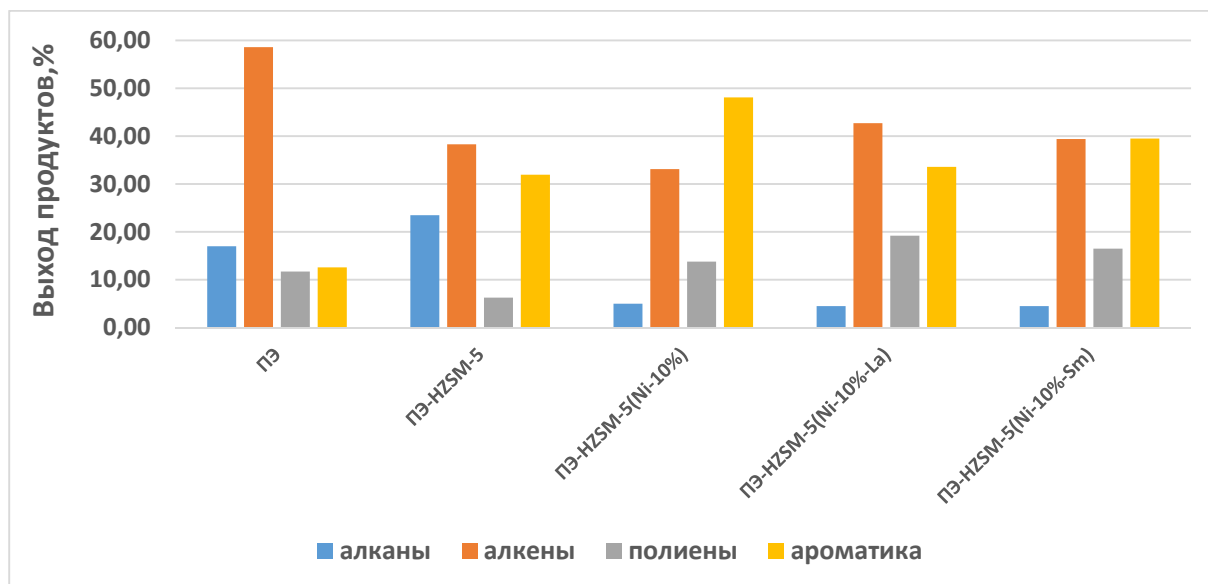


Рис. 1. Процентный выход продуктов пиролиза в присутствии катализатора HZSM-5

Наблюдается максимальный выход ароматических соединений при использовании катализатора HZSM-5 (Ni-10 %) за счет фактора формоселективности и влияния Льюисовской кислотности благодаря нанесенному оксиду никеля на цеолит (рис. 1.). Добавление редкоземельных элементов (La, Sm) стимулирует выход полиароматических соединений (рис. 1.), что косвенно говорит о более полном протекании процесса пиролиза и уменьшению закоксовывания катализатора. Использование катализаторов также привело к значительному снижению температуры деструкции ПЭ. Уменьшение энергозатрат делает процесс пиролиза более экономически привлекательным, что свидетельствует о высокой эффективности данных катализаторов для процесса пиролиза.

Литература

- [1] Biakhmetov B., Dostiyarov A., Ok Y.S., You S. // WIREs Energy and Environment. 2023. V.12.P.1-34.
- [2] Dong Z., Chen W., Xu K., Liu Y., Wu J., Zhang F. // ACS Catalysis. 2022, V. 12, P. 14882–14901.
- [3] Харитонцев В.Б., Тиссен Е.А., Матвеев Е.С., Михайлов Я.А., Третьяков Н.Ю., Загоруйко А.Н., Елышев А.В. // Катализ в промышленности. 2023. Т. 23, № 2.С. 58-65.
- [4] Wong S.L., Ngadi N., Abdullah T.A., Inuwa, I.M. // Renew. Sust. 2018. V.1. P. 5-14.

Благодарность

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

РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОСТРУКТУР ВИДА ЯДРО-ОБОЛОЧКА НА ОСНОВЕ CsPbBr₃@TiO₂ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО И СТАБИЛЬНОГО ФОТОКАТАЛИЗА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Дмитриева А.П.¹, Юань Юань², Тальянов П.М.², Зеленков Л.Е.^{1,2}, Хубежов С.А.², Макаров С.В.^{1,2}, Кривошапкин П.В.¹, Кривошапкина Е.Ф.¹

¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, pressa@itmo.ru

²Харбинский инженерный университет, Циндао, Китай
dmitrieva@scamt-itmol.ru

Разработка эффективных и стабильных фотокатализаторов для очистки воды и воздуха от загрязнений является актуальной задачей современной науки и техники. Одним из перспективных направлений в этой области являются гетероструктуры типа ядро-оболочка на основе CsPbBr₃@TiO₂.

Принцип действия этих гетероструктур заключается в том, что под воздействием света происходит генерация свободных электронов и дырок, которые затем участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, приводящих к разложению органических загрязнителей. Селективность и стабильность фотокатализа обусловлены особенностями структуры и состава гетероструктур. Оболочка из TiO₂ обеспечивает защиту ядра от внешних воздействий и способствует эффективному разделению зарядов, что повышает эффективность фотокатализа, в то время, как перовскит CsPbBr₃ в свою очередь обеспечивает большой окислительно-восстановительный потенциал благодаря своей зонной структуре (запрещенная зона от 2,30 до 3,82 эВ).

Для создания гетероструктур был использован модифицированный метод горячего инжектирования. После синтеза полученные образцы были нанесены на подложку из медной пены путем ее пропитывания в растворе перовскитного прекурсора и последующей сушки в атмосферных условиях. Наночастицы имеют размер около 10-50 нм и имеют структурную композицию типа ядро-оболочка, где ядро представляет собой перовскит состава CsPbBr₃, а оболочка - TiO₂. Формирование оболочки было подтверждено оптическими методами (абсорбционная и люминесцентная спектроскопии) методом просвечивающей электронной микроскопии, а также при помощи рентгеновской дифракционной спектроскопии. Предпосылки к

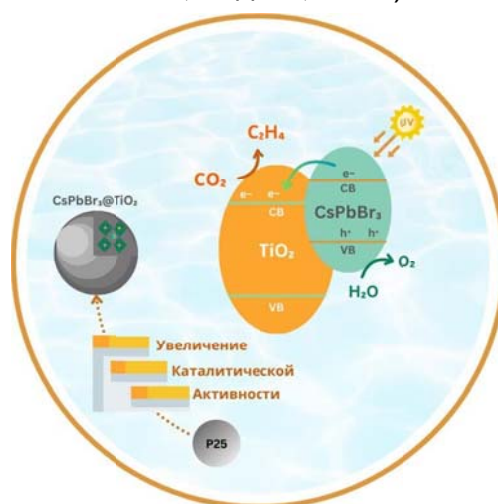


Рисунок 1. Концептуальное изображение исследования

ТО-17

каталитической активности были подтверждены определением квантового выхода. Наличие тренда уменьшения значения квантового выхода обусловлено процессом рекомбинации зарядов, что подтверждает эффективность разработанного каталитического материала (Рисунок 2 а,б,в).

По результатам каталитического эксперимента по разложению метиленового синего материалы показали активность, сопоставимую с коммерческим катализатором P25. Это подтверждает потенциал использования гетероструктур типа ядро-оболочка на основе $\text{CsPbBr}_3@\text{TiO}_2$ в качестве эффективных фотокатализаторов для очистки воды и воздуха от органических загрязнителей. Активность материала была определена относительно реакции CO_2RR путем фотоэлектрохимического исследования в неразделенной ячейке с противозлектродом из платины, референсным хлорсеребряным электродом и рабочим электродом, состоящим из медной пены с нанесенным разработанным катализатором. В результате проведенного исследования материалы продемонстрировали значительный выход ацетилена (55,2 мол. %), этилена (15 мол. %), метана (7,2 мол. %), и 22,6 мол. % $\text{C}_3\text{-C}_4$ продуктов (Рисунок 2 г).

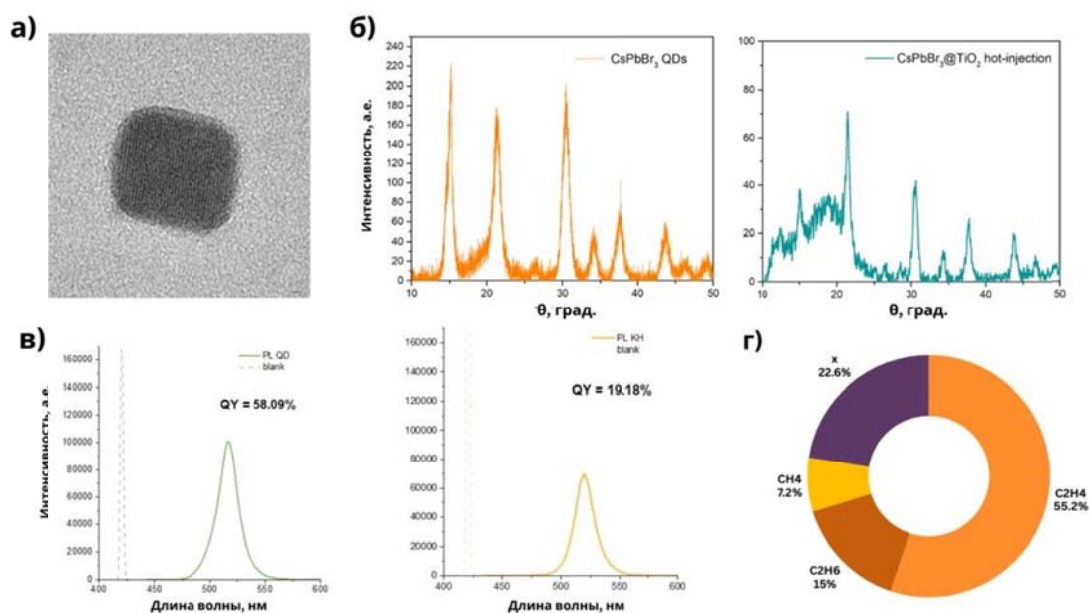


Рисунок 2. Результаты исследования: а) снимки просвечивающей электронной микроскопии; б) результаты рентгеновской дифракционной спектроскопии; в) результаты квантового выхода CsPbBr_3 и $\text{TiO}_2@\text{CsPbBr}_3$; г) распределение продуктов фотоэлектрохимической конверсии CO_2

Разработанные гетероструктуры могут найти широкое применение в различных областях, включая производство «зеленого» топлива и ценных химических веществ из отходов, а также в других областях ресурсосберегающей энергетики и химической промышленности.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке государственного задания № FSER-20220002 в рамках национального проекта «Наука и университеты».

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

**РАЗРАБОТКА И ИНЖИНИРИНГ ПРОМЫШЛЕННЫХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ (РИ)**

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ НА СЕТЧАТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ПАРОВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПРОМВЫБРОСАХ

Тушканов И.М., Гунич С.В., Сидорук К.Н.

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

Каталитическая газоочистка паров органических растворителей для снижения загрязнения окружающей среды является актуальной проблемой для всех отраслей энергетики и химической промышленности в современном мире. Одним из направлений ее решения является применение реакций глубокого окисления на стекловолкнистых катализаторах [2,3]. В работах [1,4,5] получены высокие показатели активности таких систем (более 80 %).

Целью данной работы является изучение зависимости гидравлического сопротивления блоков катализаторов на основе кремнеземных носителей (ткани КТ и КС) совместно с активированными полиметаллическими сетками из нержавеющей стали, нихрома и фехрала с нанесением группы благородных металлов от различного расположения слоев (продольное, поперечное) по отношению к потоку реакционной смеси в процессе глубокого окисления толуола кислородом в среде воздуха.

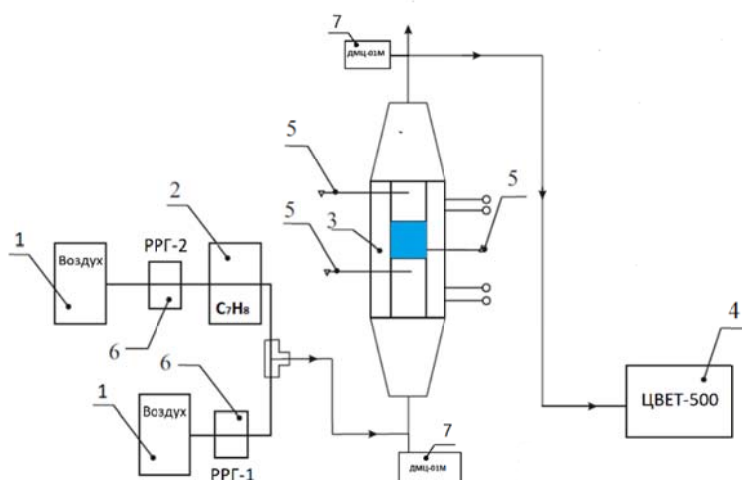


Рисунок 1. Схема лабораторной установки: 1 – воздух системы, 2 – сатуратор толуола, 3 – реактор, 4 – газовый хроматограф, 5 – термодатчики в нижней и верхней зоны реактора и в картридже с катализатором, 6 – регуляторы расхода газа (РРГ), 7 – дифференциальные цифровые манометры

РИ-1

Испытания гидравлического сопротивления блоков/картриджей катализаторов проводились на лабораторной установке (Рисунок 1) в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора, который представляет собой прямоугольный параллелепипед с квадратным сечением 44x44 мм с использованием дифференциальных цифровых манометров «ДМЦ-01М». Каталитический картридж помещался по центру между двумя точками измерений, на входе в картридж и после него. Условия проведения процесса соответствовали: температуре 24 °С, расходу модельной смеси в диапазоне измерений от 3 до 30 л/мин, с шагом 3 л/мин. Значения фиксировались после прекращения колебаний.

Установлено, что перепад давления в каталитических картриджах с поперечным течением потока газа в 20 раз больше, чем в структурированных с продольным, благодаря упорядоченной геометрической структуре блоков и существенно более высокой доли свободного объема и проницаемости последних. Для всех типов катализаторов удельное гидравлическое сопротивление картриджей с продольным течением потока возрастает с ростом скорости движения воздуха в картридже со степенным порядком зависимости $\Delta P/L$ от скорости около 1.6-1.7, в упаковках с поперечным течением потока он составляет 1.3–1.4. Экспериментально установлена зависимость коэффициента гидравлического сопротивления ξ от критерия Рейнольдса и проведен расчет гидравлического сопротивления для всех типов каталитических упаковок.

Список литературы

- [1] Тушканов И.М., Гунич С.В. Применение сетчатых нанесенных катализаторов для термокatalитического окисления летучих органических соединений в промышленных выбросах // Сборник тезисов XXV Международной конференции по химическим реакторам. – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2023. – ISBN 978-5-906376-53-4. – С. – 96.
- [2] Eom H. et al. Thermal catalytic device for toluene decomposition via direct heating //Environmental Engineering Research. – 2023. – V. 4. – P. 28.
- [3] Loccufier E. et al. Fibrous Material Structure Developments for Sustainable Heterogeneous Catalysis—An Overview //ChemCatChem. – P. e202301563.
- [4] Lopatin S., Elyshev A., Zagoruiko A. Fibrous catalyst flexibility as a source of mass transfer intensification //Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. – 2024. – V. 196. – P. 109654.
- [5] Yuan J. et al. Catalytic Oxidation of BTX (Benzene, Toluene, and Xylene) Using Metal Oxide Perovskites //Advanced Functional Materials. – 2024. – C. 2401281.

РИ-2

УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ БИЦИКЛАР

Ечевский Г.В.

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

egv@academ.org

Разработанная в Институте катализа технология Бициклар (совместная конверсия углеводородов C_3-C_4 с метаном) позволяет:

- использовать неподвижный слой специально разработанного цеолитного катализатора за счет замедления скорости его закоксования;
- увеличить выход ароматических углеводородов до 90 % мас. в расчете на жирные компоненты сырья за счет подавления реакции метанирования. В отдельных случаях метан вовлекается в реакцию;
- значительно упростить процесс регенерации катализатора за счет образования кокса практически одинаковой структуры по всему слою и объему катализатора;
- значительно снизить капитальные и эксплуатационные затраты на процесс.

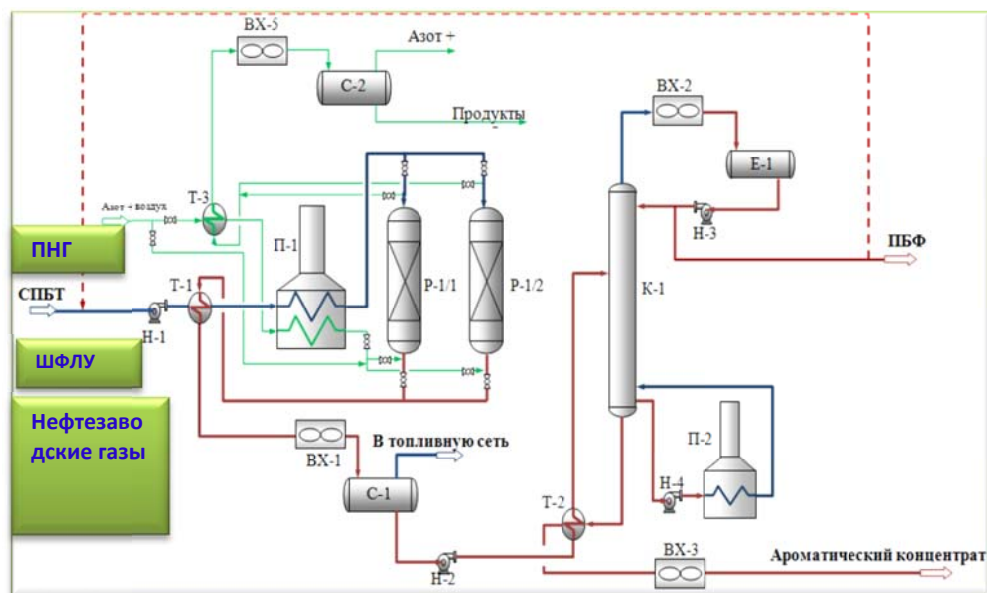


Рис. 1. Технология Бициклар (не имеет аналогов в мире)

- Катализатор не содержит благородных металлов и регенерируется обычной окислительной регенерацией;
- Процесс ароматизации проводится в режиме с подъемом температуры в интервале 490-530 °С;

РИ-2

- Давление процесса – 0,3-1 Мпа;
- Прогнозируемая производительность до 8,5 тонн БТК-фракции на тонну катализатора в сутки.

В настоящее время производство катализатора перенесено на производственную площадку ООО «Скат3» (г. Салават). Производительность новой линии производства катализатора может варьироваться до 1000 тонн в год. В соответствии с СТО катализатор имеет название **GP-CAT IK-17M**.

В усовершенствованной технологии БИЦИКЛАР выделенную низколиквидную водородсодержащую ПБФ, далее направляют в блок каталитического деструктивного гидрирования для получения метана и уменьшения содержания в нем водорода, присутствие которого в сырье в количестве более 0,25 % снижает выход ароматических углеводородов из фракции углеводородов C₃-C₄. При этом в блок каталитического деструктивного гидрирования можно дополнительно подавать широкую фракцию лёгких углеводородов, представляющую собой фракцию углеводородов C₃-C₄. Далее часть полученного метана направляют на рецикл, а излишнее количество используют в качестве топливного газа или для получения электричества

Катализатором процесса деструктивного гидрирования служит НИАП-07-05. При температуре восстановления металлического компонента катализатора 300°C, весовой скорости подачи водородсодержащей ПБФ 5 ч⁻¹ и скорости подачи водорода 300 ч⁻¹ реакция деструктивного гидрирования протекает до конца, т.е. в продуктах наблюдаются только метан и остаточный водород в количестве менее 0,25 %. Реакция полностью протекает в узком лобовом слое катализатора, и может проводиться в режиме со ступенчатым подъемом температуры до 400 °С. Совмещенная технология прошла стадию пилотных испытаний.

В настоящее время в Салавате ведется строительство промышленной установки переработки в ароматические углеводороды бутан-бутиленовой фракции, отходящей с установки крекинга FCC ООО «Газпром нефтехим Салават» по технологии БИЦИКЛАР с использованием дополнительного блока каталитического деструктивного гидрирования.

Благодарность

Значительная часть работы выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0035).

ИЗОДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ГРАНУЛИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ SAPO-11

Малунов А.И.¹, Коледина К.Ф.^{1,2}, Аглиуллин М.Р.¹, Губайдуллин И.М.^{1,2}

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

²Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Уфа, Россия, malunovv@mail.ru

В настоящее время наиболее селективными в гидроизомеризации высших *n*-парафинов являются каталитические системы на основе молекулярных сит с одномерной канальной пористой структурой такие как SAPO-11. В промышленных каталитических процессах изодепарафинизации SAPO-11 используют в виде гранул, которые получают, формируя порошкообразный цеолит со связующими материалами, такими как бемит [1]. В процессе формирования гранул может происходить частичная блокировка каналов цеолита частицами связующего материала, что приводит к снижению активности системы и усилению побочных реакций гидрокрекинга.

В работе проведено исследование каталитических свойств Pt-содержащих (0.5 % масс) гранулированных молекулярных сит SAPO-11 с различным содержанием связующего (от 0 до 60 % масс) на основе псевдобемита в гидроизомеризации *n*-гексадекана и дизельной фракции.

Обнаружено снижение активности с селективности гранулированных Pt-содержащие молекулярных сит SAPO-11 с увеличением содержания связующего от 0 до 60 %, что обусловлено частичной блокировкой микропор цеолита. Образцы гранулированных молекулярных сит SAPO-11 без связующего обеспечивают более высокую активность и селективность, по сравнению гранулированными материалами.

Список литературы

- [1] Agliullin, M.R., Khairullina, Z.R. & Kutepov, B.I. Crystallization of a Pelletized High-Crystallinity SAPO-11 Molecular Sieve with a Hierarchical Pore Structure. Catal. Ind. 12, 273–279 (2020). <https://doi.org/10.1134/S2070050420040029>.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНК УФИЦ РАН (тема № FMRS-2024-0012 «Молекулярно-ситовые бифункциональные каталитические системы получения низкозастывающих дизельных топлив»).

УСТАНОВКИ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЗАВОДСКИХ УСЛОВИЯХ

Воловиков А.Ю.

ООО «АРСКА ТЕК», Санкт-Петербург, Россия

arska@arskatech.com

В настоящее время в промышленности наблюдается уход проверенных поставщиков катализаторов и реагентов, что создает существенные проблемы для нефтехимических процессов. Отсутствие проверенных отечественных аналогов усиливает эти проблемы, увеличивая риски при использовании непроверенных катализаторов. Это вызывает необходимость в создании и испытании новых катализаторов и реагентов в условиях реального производства для обеспечения стабильности и эффективности производственных процессов. Актуальность разработки также подкрепляется необходимостью минимизации финансовых потерь и рисков, связанных с использованием новых, не проверенных и не испытанных ранее катализаторов и реагентов.

Проблема заключается в необходимости оценки влияния составов сырья и реагентов на качество конечных продуктов, а также в подборе оптимальных катализаторов и реагентов для нефтехимических процессов. Современные исследования в области испытаний катализаторов в заводских условиях достаточно ограничены. Необходимость проведения испытаний в условиях непрерывного режима, который можно обеспечить только на территориях крупных производств, остается недостаточно изученной. Основные направления исследований включают разработку методов испытаний катализаторов и реагентов в реальных производственных условиях и оптимизацию параметров технологического режима.

Целью данной работы является разработка и внедрение компанией «АРСКА ТЕК» собственных установок для испытаний катализаторов в заводских условиях, которые позволят минимизировать риски и финансовые потери при использовании новых катализаторов и реагентов.

ООО «АРСКА ТЕК» специализируется на разработке химических технологий, производстве пилотных и опытно-промышленных установок, сервисе катализаторных систем. Компания предоставляет комплексные

РИ-4

решения для проведения испытаний катализаторов и реагентов в реальных производственных условиях.



Задачи работы включают:

1. Оценку влияния составов сырья и реагентов на качество конечных продуктов.
2. Подбор катализаторов и реагентов и наработка продукта для проведения испытаний и аналитических исследований.
3. Определение материального и энергетического балансов.
4. Оптимизацию параметров технологического режима.
5. Сбор исходных данных для проектирования установок.

Объектом исследования являются катализаторы и реагенты, используемые в нефтехимических процессах. Предметом исследования является методика испытаний этих катализаторов и реагентов в заводских условиях, а также разработка и оптимизация установок для проведения таких испытаний.

Новизна разработки заключается в создании мобильных установок, которые могут перемещаться между различными заводами и подключаться к технологическим трубопроводам предприятия. Установки позволяют проводить непрерывный анализ сырья и продуктов, а испытания ведутся автономно с минимальным привлечением операционного персонала. Важным аспектом является возможность кастомизации оборудования установки и параметров работы под потребности конкретного клиента. Вклад компании-разработчика включает разработку данных установок, внедрение их в производственные процессы и оптимизацию параметров испытаний, что значительно повышает эффективность и безопасность производств.

На данный момент наши установки находятся в стадии апробации на ведущих нефтехимических предприятиях, где они демонстрируют высокую эффективность и надежность.

РАЗРАБОТКА И РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЕКТОВ БЛОЧНО-МОДУЛЬНЫХ УСТАНОВОК МАЛОЙ МОЩНОСТИ

Голинский Д.В., Галкин Д.В., Белый М.А.

ООО «РИОС-Инжиниринг», Омск, Россия, office@rios.center

Использование блочно-модульных установок при проектировании нефтеперерабатывающих производств позволяет существенно снизить стоимость и сроки строительно-монтажных работ благодаря поставке оборудования в виде готовых блоков. Блоки включают необходимую технологическую обвязку для оборудования внутри блока и межблочные связи. В докладе будут представлены примеры поэтапной реализации проектов блочно-модульных установок нефтепереработки малой мощности «под ключ». Стартом многих проектов является проведение пилотных испытаний, в ходе которых проводится анализ сырья, продуктов, составление материальных балансов и определение оптимальных технологических параметров процесса. На основании данных пилотных испытаний разрабатывается будущая модель процесса с основными технологическими решениями, которые включают в себя PFD-схемы с описанием, материальные и тепловые балансы, спецификацию на основное технологическое оборудование, компоновку оборудования.

Следующим этапом является разработка базового проекта в границах технологических блоков и секций. На данном этапе осуществляется компоновка оборудования с учетом блочно-модульного исполнения.

На основе базового проекта разрабатывается проектная документация, которая проходит государственную экспертизу и экологическую экспертизу.

Следующая стадия работ включает разработку рабочей документации с подготовкой «нулевого цикла» для строительства объекта. Одновременно производится контроль за комплектацией и монтажом отдельных блоков и модулей на заводе-изготовителе. После поставки оборудования на строительную площадку осуществляется его монтаж с полным авторским надзором.

Завершающий этап работ – это комплексные пусконаладочные работы, включающие обучение персонала и передачу технологической установки в эксплуатацию заказчику.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ БЕНЗИНОВ С ЦЕЛЬЮ МИНИМИЗАЦИИ ВЫБРОСОВ CO₂

Губайдуллин И.М.^{1,2}, Ахмадияров Р.Р.², Якупов М.М.¹, Рахимов М.Н.²

¹ФГБНУ УФИЦ РАН «Институт нефтехимии и катализа», Уфа,
Республика Башкортостан, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический», Уфа,
Республика Башкортостан, Российская Федерация

На глобальное потепление климата существенное влияние оказывают выбросы парниковых газов. CO₂ – основной парниковый газ, который выделяется при сжигании ископаемых видов топлива. Глобальное сотрудничество становится неотъемлемой частью борьбы за будущее нашей планеты. Логическим доказательством тому является Парижское соглашение, которое было принято в 2015 г. Присоединение РФ в 2019 г. к соглашению играет большую роль в развитии научных исследований и практических действий в области охраны окружающей среды [1].

Основными источниками выбросов углекислого газа в атмосферу являются энергетика, транспорт, промышленность, эксплуатация зданий. Транспорт на втором месте по выбросам CO₂ и в 2020 году эмиссия достигла 7,1 млрд. тонн – 20,4 %, соответственно в данной области требуется разработать мероприятия по снижению выбросов CO₂.

Исследование мирового опыта перехода к низкоуглеродной модели развития транспортного сектора позволяет сделать вывод о том, что большинство инновационных методов снижения выбросов CO₂ в автомобильном транспорте имеют существенный недостаток – высокую стоимость инфраструктуры для реализации данных проектов [2].

Выполнен анализ удельных выбросов основных компонентов автомобильных бензинов, таких как бензин каталитического крекинга, риформат, алкилат и изомеризат. Показано, что среди данных компонентов максимальные удельные выбросы у риформата, далее следуют бензин каталитического крекинга, алкилат и изомеризат [3].

Следовательно, оптимизацию химического состава моторных топлив следует считать, как один из возможных и экономичных вариантов снижения углеродного следа от автотранспорта.

На НПЗ компаундирование бензина представляет собой важным, заключительным этапом полной технологической цепи процесса, его

подготовка и проведение обуславливают качество товарной продукции и соответствие требованиям стандартов [4].

На сегодняшний день в области планирования, производства продукции и управления процессом компаундирования бензинов выполняется с использованием разработок различных компаний: Aspen Tech, ABB, Honeywell, Emerson, Yokogawa, МЦЭ-Инжиниринг, Центр Цифровых Технологий и др. [5,6,7]

Проведен анализ зарубежных и отечественных специализированных программных комплексов, применяемых в процессе приготовления товарных автомобильных бензинов и определяющих оптимальную рецептуру смешения компонентов для получения продукта требуемого качества. С точки зрения глобальной проблемы современности данные программные продукты моделируют оптимальный состав бензина без учета минимальных выбросов CO₂. Таким образом, создание информационно-вычислительной аналитической системы моделирования, направленной на решение данной проблемы на сегодняшний день приобретает особую актуальность.

Для решения данной проблемы осуществляется разработка нового программного обеспечения (ПО), которое способно рассчитать оптимальный состав бензина с учётом минимальных выбросов CO₂ и соответствия стандартам качества. ПО включает 3 основных этапа разработки: определение целевой функции, основанной на возможности объемов производства; реализацию кода на языке программирования Python с применением библиотеки PuLP; создание пользовательского интерфейса на платформе Qt Designer и PyQt5 с возможностью регулирования входными и выходными параметрами по качеству.

Список литературы

- [1] Декарбонизация нефтегазовой отрасли: международный опыт и приоритеты России. URL: https://energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO_EneC_Decarbonization_of_oil_and_gas_RU_22032021.pdf (дата обращения: 14.03.2024).
- [2] Куданова А.И., Яковлева Е.Ю. // Экологизация автомобильного транспорта // Вестник Московского университета. Серия 6: Экономика. 2021. № 2. С. 176-198.
- [3] Рахимов М.Н., Вильданов Ф.Ш., Фаррахов С.В., Якупов М.М. // Анализ теплотворной способности высокооктановых компонентов бензинов // 2023. Т.30, № 3. С. 91-96.
- [4] Singh A. et al. Model-based real-time optimization of automotive gasoline blending operations // Journal of process control. – 2000. – Т. 10. – №. 1. – С. 43-58.
- [5] Кувыкин, В.И. Согласование баланса при смешении бензинов / В. И. Кувыкин // Инновации в науке. – 2016. – № 8(57). – С. 22-27.
- [6] Хохлов, А.С. Реализация систем класса APS для НПЗ / Управление развитием крупномасштабных систем : Москва, 26–28 сентября 2023 года. – Москва, 2023. – С. 94-103.
- [7] Развернутое описание программного комплекса [Электронный ресурс] // URL: <https://msee.ru/programmnyj-kompleks-planirovaniya-i-optimizaczii-reczeptur-benzinov> (дата обращения 09.03.2024).

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

Сессия-форум

**КОМПЬЮТЕРНЫЙ ИНЖИНИРИНГ В ТРАНСФОРМАЦИИ
ТРАДИЦИОННЫХ ИНДУСТРИЙ (П)**

MODELING CATALYST DEACTIVATION BY COKE AND METAL DEPOSITION DURING HEAVY OIL HYDROTREATING

Jorge Ancheyta^{1,2}

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

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

A quasi-dynamic one-dimensional pseudohomogeneous trickle-bed reactor (TBR) model for hydrotreating (HDT) of heavy oil was developed. The model includes catalyst deactivation based on the concentration of impurities in heavy oil, as well as coke and vanadium deposition on catalyst surface during time-on-stream (TOS). Concentration of sulfur and vanadium in products and on catalyst surface were considered in the objective function based on squared differences between

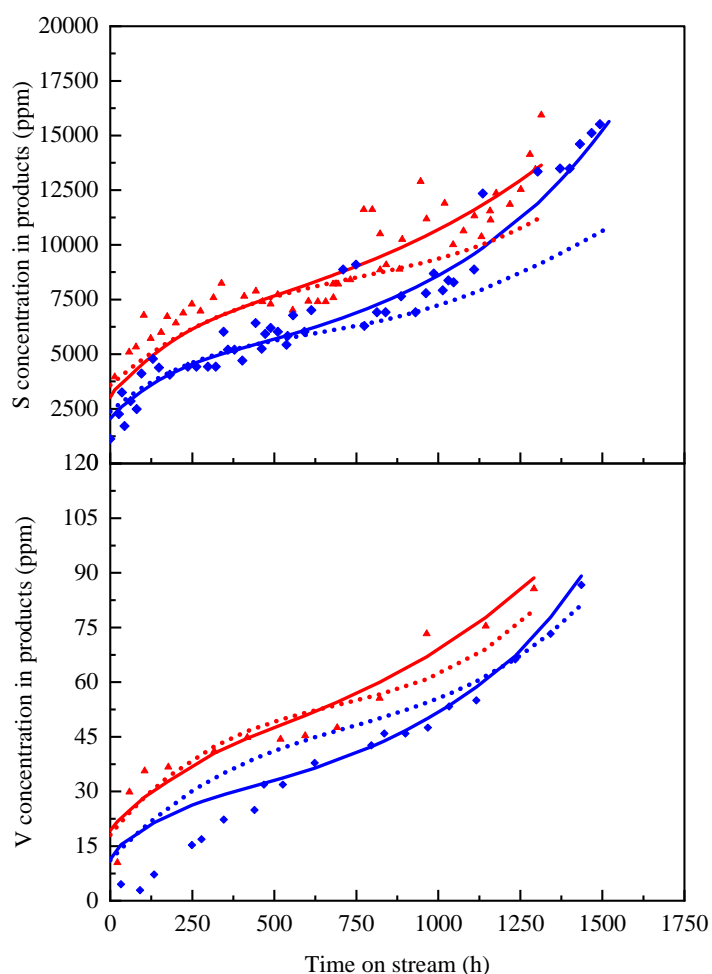


Figure 1. Comparison of profiles of V and S content in products vs TOS. (solid lines) proposed model, (dotted lines) literature model (symbols) experimental data. (▲) 400 °C, (◆) 415 °C.

calculated and experimental values to determine the model parameters. Literature and own experimental data of heavy oil hydrotreating were used for model validation. The proposed model predicted well the typical “S” shape profiles during time-on-stream due to catalyst deactivation for heavy oil hydrotreating.

A comparison of predictions with the proposed model and a literature model is shown in Figure 1 for the concentration of sulfur and vanadium profiles at 400 °C and 415 °C. The curve corresponding to the first stage of catalyst deactivation for sulfur profiles is the same

for both models till 500 h of TOS. Calculated and experimental vanadium concentration at short TOS (500 h) show higher deviations at 415 °C as compared with 385 °C and 400 °C, although the deviations are lower than the literature model.

For TOS longer than 500 h, the literature model tends to underpredict the experimental data, which is more notorious for sulfur than for vanadium concentration. The proposed model corrects all these deviations and matches with more accuracy with experimental data.

The proposed model represents a useful tool to make predictions for the HDT of petroleum residues. The model parameters were estimated using a sequential method that assure their optimal values and accurately represent the typical concentration profiles during TOS. It means that the model can predict the effect of temperature and time-on-stream on catalyst deactivation by proper calculation of metals and coke deposition. Changes in feed properties (sulfur and vanadium content) can also be evaluated so that different feeds nature can be correlated with catalyst deactivation. In summary, with some properly designed experiments for new catalyst and feed, the proposed model can be useful for:

- Screening of HDT catalysts for heavy oil feeds
- Deactivation of catalyst
- Selection of operating conditions
- Design of new reactors
- Economy.

References

- [1] J. Jurado, J. Ancheyta, Reactor Model for Heavy Oil Hydrotreating with Catalyst Deactivation Based on Vanadium and Coke Deposition, *Energy Fuels* 38 (2022) 11132-11141.
- [2] J. Jurado, J. Ancheyta, V. Samano, Application of a deactivation model for hydrotreating of heavy crude oil in bench-scale reactor, *Fuel* 371 (2024) 131665.

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).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Загоруйко А.Н.

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

zagor@catalysis.ru

Доклад посвящен разработке новых каталитических и электрохимических технологий производства водорода на основе современных методов математического моделирования.

Рассматриваются методические основы построения моделей каталитических и электрохимических устройств, основные типы моделей – от упрощенных до детальных гидродинамических. В основе современных методов моделирования и оптимизации каталитических и электрохимических процессов лежат стратифицированные (многоуровневые) модели, сочетающие физически содержательную физико-химическую основу, обеспечивающую высокую прогностическую силу модели, и эмпирические элементы, позволяющие существенно упрощать модели без потери их качества. В настоящее время в качестве эмпирических могут использоваться элементы, построенные с помощью методов машинного обучения.

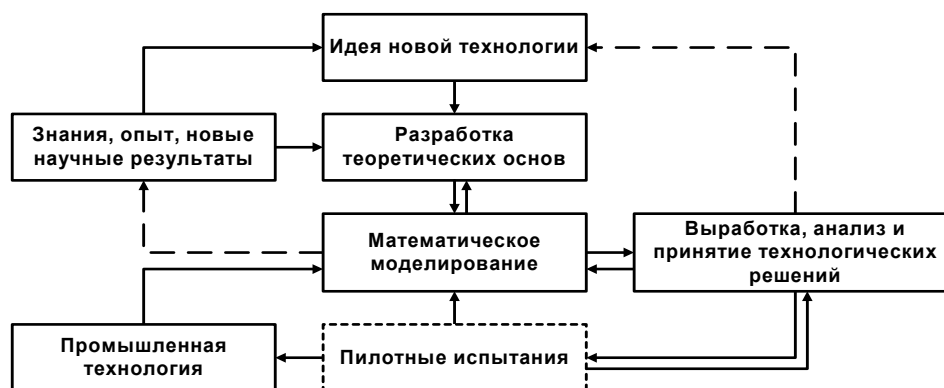


Рис. 1. Схема межмасштабного переноса информации на основе математического моделирования

Обсуждаются вопросы 3-мерного моделирования сложных каталитических структур и динамические процессы в слоях катализаторов [1]. В качестве модельных систем рассматриваются процессы конверсии углеводородных топлив в структурированных катализаторах [2] и в микротрубчатых твердооксидных топливных элементах [3], глубокого окисления органических

П-2

соединений и низкотемпературного разложения сероводорода, окислительной регенерации зауглероженных катализаторов.

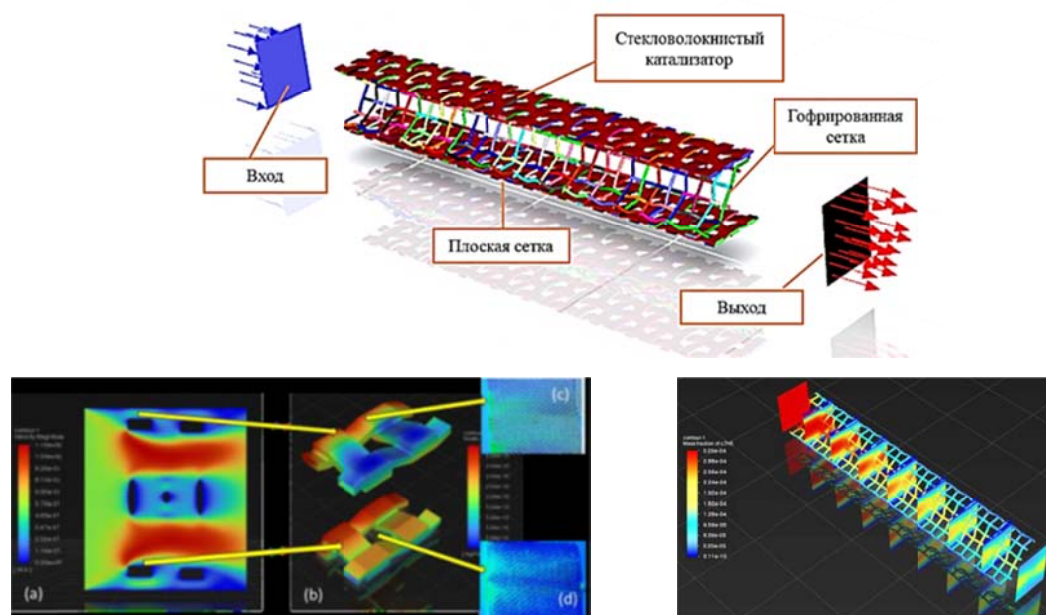


Рис. 2. Модель и пример моделирования элемента структурированного каталитического картриджа

Кроме этого, математическое моделирование, особенно в условиях быстрого развития методов детального гидродинамического моделирования, позволяет проводить наиболее правдоподобную и обоснованную реконструкцию явлений в различных химических, каталитических и электрохимических системах различного масштабного уровня, которые не могут непосредственно наблюдаться с помощью даже наиболее современных экспериментальных методов. В этом смысле можно говорить о том, что современное моделирование, по сути, выполняет функцию создания «дополненной реальности» в отношении исследуемых систем.

Литература

- [1] A. Zagoruiko, L. Bobrova, N. Vernikovskaya, S. Zazhigalov. // *Reviews in Chemical Engineering*, 2021; 37(1), pp.193–225S.
- [2] V. Zazhigalov, V.A. Shilov, V.N. Rogozhnikov, D.I. Potemkin, V.A. Sobyenin, A.N. Zagoruiko, P.V. Snytnikov // *Catalysis Today*, Volume 378, 2021, Pages 240-248.
- [3] Зажигалов С.В., Попов М.П., Немудрый А.П., Белоцерковский В.А., Загоруйко А.Н. // *Теоретические основы химической технологии*. 2020. Т.54. №4. С.521-528.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания для Института катализа им. Борескова (проект FWUR-2024-0037).

КРАТКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ХИМИИ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Молокеев М.С.^{1,2}, Елышев А.В.¹

¹*Тюменский Государственный Университет, Тюмень, Россия*

²*Институт Физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия
msmolokeev@mail.ru*

В 21 веке значительный объем собранных данных и их цифровизация, а также улучшение производительности и памяти вычислительных устройств, позволили выйти в свет новым математическим моделям статистики, известных как Машинное Обучение (МО). Недавно были представлены генеративные модели для создания текста (GPT-4), изображений и видео, однако в области физики и химии прогресс не так заметен. Препятствия в этом процессе включают в себя закрытость научных статей, отсутствие стандартизации, сложности в векторизации данных, наличие ошибок, а также относительную непопулярность методов Машинного Обучения в научном сообществе из-за сложностей перехода к новой парадигме [1].

В данной работе совершен значительный шаг в систематизации и кратком изложении основных методов Машинного Обучения, собранных за длительный период времени. Наиболее важным является то, что эти модели представлены не абстрактно, а с примерами их успешного применения на реальных объектах в областях, таких как физика, химия и материаловедение [2-3].

Особое внимание уделяется тому факту, что методы Машинного Обучения с Учителем суть новый вид аппроксимирующих функций. Ученые постоянно используют подобные аппроксимации, например, метод наименьших квадратов (МНК), для обработки данных, однако для его применения необходимо знать вид аппроксимирующей функции, в то время как в Машинном Обучении это не требуется, что значительно упрощает задачу. Некоторые модели Машинного Обучения могут быть созданы также быстро, как и МНК, однако их применение и знание не так широко распространены.

Также в докладе отмечается, что хотя наиболее популярные нейронные сети в настоящее время действительно полезны для генерации текста, изображений и распознавания образов, они относительно мало применимы для задач научной работы. Эти задачи требуют ясного определения правил

использования, прозрачности в работе, понимания того, когда модель может допустить ошибку, а когда нет, и так далее.

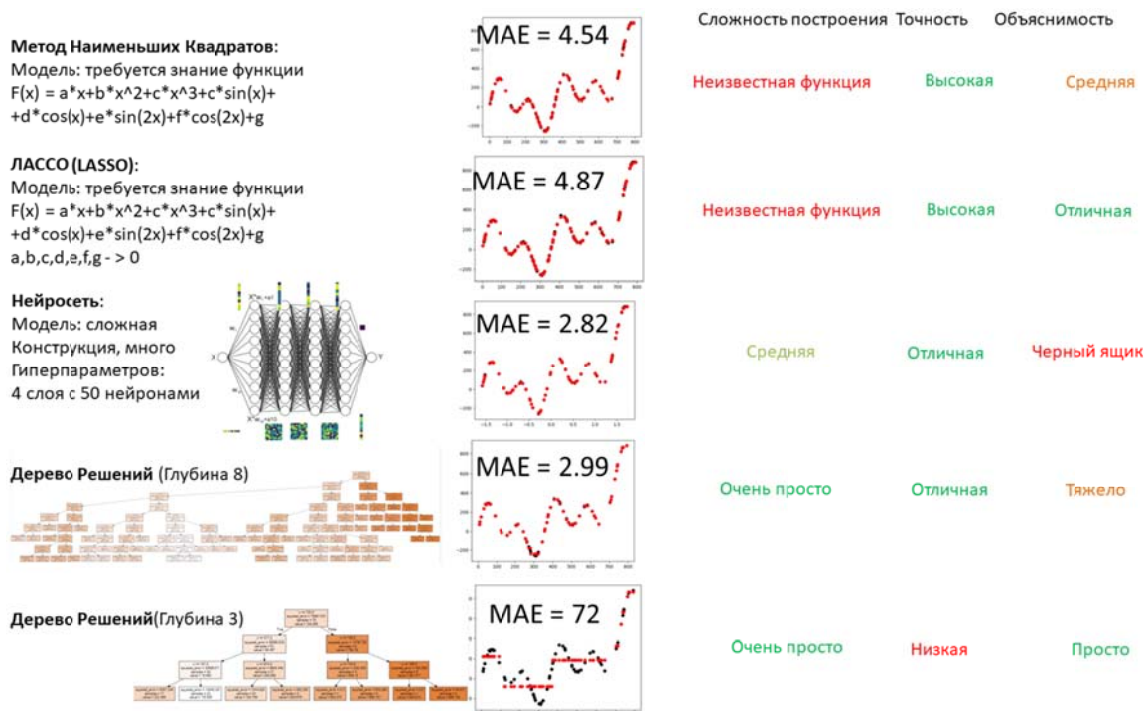


Рис. 1. Примеры аппроксимации одномерных данных методами МНК, ЛАССО, Нейросетью и Деревьями Решений. MAE – ошибка подгонки модели к реальным данным

Для таких задач более подходят Деревья Решений, которые, в силу широкой популярности нейронных сетей, остаются практически неизвестными широкому кругу ученых. Деревья Решений позволяют выводить правила и работать с дискретными параметрами, обработка которых в нейронных сетях требует адаптации и не всегда может быть выполнена корректно. В области химии и физики такие параметры чрезвычайно важны, и эти случаи раскрываются в данной работе.

Литература

- [1] R. Suresh, H. Bishnoi, A.V. Kuklin, A. Parikh, M.S. Molokeevev, H. R., Sarvesh Gharat, P. Hiba. Revolutionizing Physics: A Comprehensive Survey of Machine Learning Applications. *Frontiers in Physics*, 12, (2024) 1322162 1-34.
- [2] K. Motaev, M. Molokeevev, B. Sultanov, V. Kharitontsev, A. Matigorov, M. Palianov, N. Azarapin, A. Elyshev. Application of Machine Learning to Fischer–Tropsch Synthesis for Cobalt Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(48) (2023) pp.20658-20666.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Тюменского государственного университета (проект Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3)).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения о предоставлении гранта в форме субсидии из федерального бюджета на осуществление государственной поддержки создания и развития научных центров мирового уровня, выполняющих исследования и разработки по приоритетам научно-технологического развития № 075-15-2022-314 от 21.04.2022.

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ОСНОВЕ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Елышев А.В.¹, Загоруйко А.Н.²

¹Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
a.v.elyshev@utmn.ru

Использование многоуровневого геометрического структурирования каталитических систем открывает путь для создания новых высокоэффективных типов катализаторов с улучшенной наблюдаемой активностью, высокой эффективностью массопереноса и низким перепадом давления. В течение последних 20 лет прорыв в этой области был достигнут за счет применения микроволокнистых, в частности, стекловолоконных катализаторов (СВК) (рис. 1).

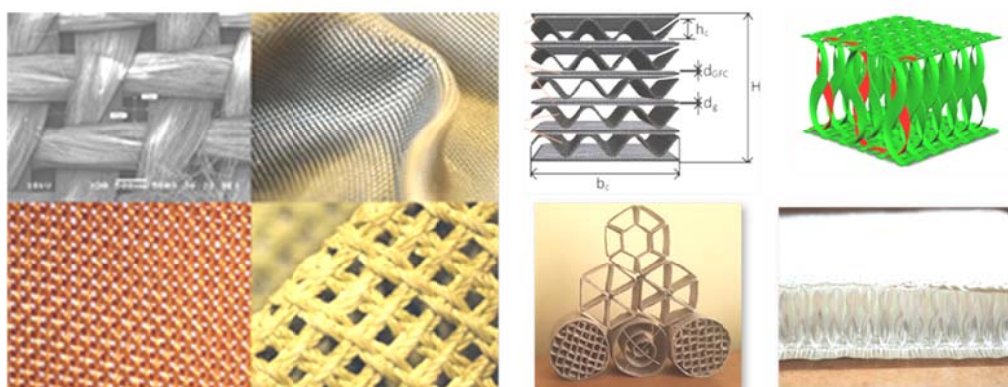


Рис. 1. Различные СВК (слева) и структурированные системы на их основе (справа)

В качестве активных компонентов в таких катализаторах могут использоваться различные благородные металлы (Pt, Pd и др.). В частности, СВК на основе платины демонстрируют высокую активность и стойкость к дезактивации в различных каталитических реакциях, таких как глубокое окисление летучих органических соединений, окисление SO₂ и др. [1].

Помимо этого, в СВК в качестве активных компонентов могут использоваться оксиды переходных металлов (Cu, Fe, V, Ni и пр.). В этом случае, для нанесения значительных количеств активного компонента (до 10 % мас.) разработан метод развития удельной поверхности за счет нанесения вторичного слоя пористого диоксида кремния на внешнюю поверхность стеклянных микроволокон [2]. Такие катализаторы на основе никеля и других переходных металлов могут применяться для гидрогенолиза легких парафинов, метанирования оксидов углерода, процесса Фишера-Тропша.

В основе синтеза СВК лежит методом поверхностного термосинтеза, в котором предшественник активного компонента наносится на стекловолоконный носитель пропиткой вместе с топливной добавкой, которая при термообработке окисляется с выделением энергии, что способствует диспергированию частиц активного компонента и их более прочного крепления к поверхности носителя. При синтезе СВК на основе

П-4

никеля наиболее высокая дисперсность частиц металлического никеля и, соответственно, наиболее высокая активность наблюдаются при использовании метода импульсного поверхностного термосинтеза, в котором используют сверхбыстрый (более 100 °С в секунду) нагрев пропитанного носителя. Удельная активность таких катализаторов может заметно превышать активность наиболее эффективных промышленных катализаторов.

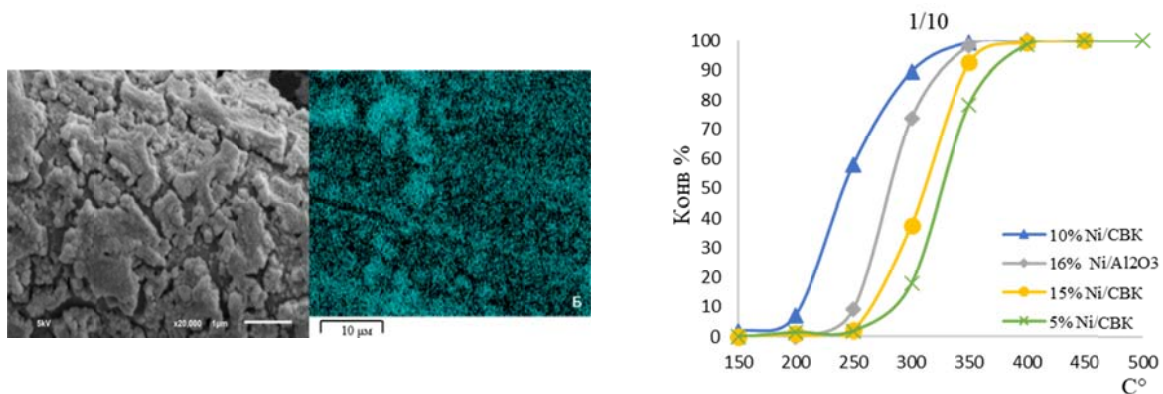


Рис. 2. Морфология и распределение никеля на поверхности 10 % Ni/CBK (слева) и зависимость конверсии пропана в реакции гидрогенолиза от температуры на Ni/CBK и традиционном промышленном катализаторе Ni/Al₂O₃ (справа)

Важным инженерным достоинством СВК является возможность их структурирования в виде картриджей с однородной структурой, интенсивным тепло-и массообменом, низким гидравлическим сопротивлением. Экспериментально показано [1], что по совокупности практически важных характеристик (интенсивность массопереноса, использование потенциала активных компонентов, удельный перепад давления) картриджи на основе СВК представляются одной из наиболее эффективных форм катализаторов среди всех известных типов каталитических структур. При этом полезные характеристики СВК напрямую связаны с их механической гибкостью: под действием движущегося реакционного потока ткань катализатора может подвергаться механическим колебаниям, что приводит к большей турбулизации потока и, как следствие, лучшему массообмену. Такие явления принципиально невозможны в случае традиционных твердых катализаторов. Наиболее перспективными областями применения таких катализаторов являются быстрые реакции в газовой и жидкой фазах, а также реакции, в которых селективность чувствительна к диффузионным ограничениям.

В докладе обсуждаются существующие и перспективные применения каталитических процессов на основе СВК.

Литература

- [1] А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.
- [2] P. Mikenin, S. Zazhigalov, A. Elyshev, S. Lopatin, T. Larina, S. Cherepanova, D. Pisarev, D. Baranov, A. Zagoruiiko // *Catalysis Communications*, 2016, v.87, pp.36–40.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10015, <https://rscf.ru/project/22-73-10015/>.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОМОДЕЛИ «КЕРН-НА-ЧИПЕ» ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ ХМУН

Иванова Н.А., Флягин В.М., Губкин А.С.

ФГАОУ ВО Тюменский госуниверситет, НЦМУ «Передовые цифровые технологии» Лаборатория исследования процессов микрофльтрации, Тюмень, Россия, n.a.ivanova@utmn.ru

Повышение нефтеотдачи пластов с применением физико-химических методов требует контроля эффективности разрабатываемых композиций. Традиционно в качестве моделей для фильтрационных испытаний применяют керны или насыпные модели. Однако такие эксперименты являются дорогостоящими и трудоемкими и не дают понимания физических процессов фильтрации и взаимодействия флюидов в масштабе пор. Применение микромоделей породы «кern-на-чипе», представляющих собой микрофлюидные 2D устройства, воспроизводящие поровую структуру, ФЭС и геохимические свойства породы [1-3], позволяет не только визуализировать движение флюидов при заводнении, но также проводить оценку эффективности химических композиций увеличения нефтеотдачи с целью их отбора для дальнейших тестов на кернах.

В данной работе представлены основные этапы технологии изготовления двумерных микромоделей кернов, приведены их основные характеристики, а также представлены результаты тестовых фильтрационных экспериментов модельных реагентов и композиций, разрабатываемых для российских месторождений. Микрофлюидную модель керна изготавливают методом фотополимерной 3D печати высокого разрешения (воксель 10 мкм) с последующей модификацией ее порового пространства керновым материалом. Цифровой образ микромоделей с заданными пористостью и проницаемостью генерируется методом наложения дисков [4]. Фильтрационные эксперименты на микромоделях проводят на стенде, позволяющем в реальном времени отслеживать особенности движения фронта вытеснения и оценивать эмульгирующую способность нефтевытесняющих композиций. На рисунке 1(а) приведено изображение микромоделей с подводными/отводящими каналами, (б) кадр фильтрационного эксперимента раствором ПАВ в микрофлюидной модели.

П-5

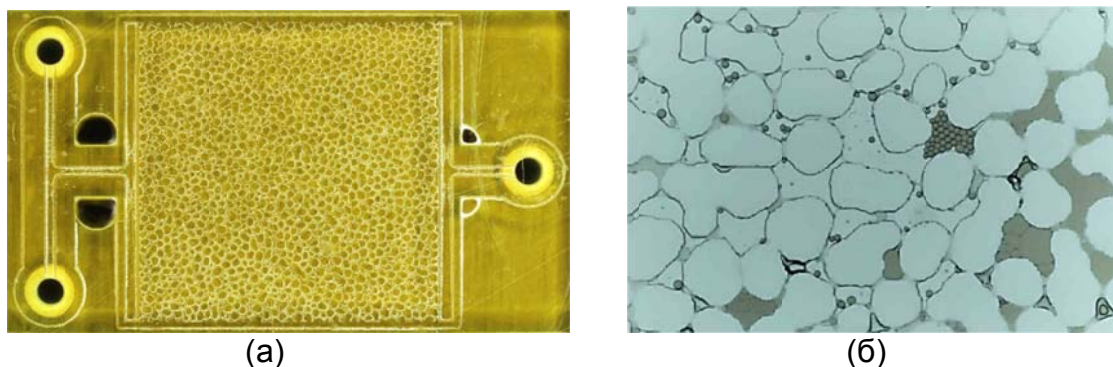


Рисунок 1. (а) Керна-на-чипе (вид сверху): протяженность поровой структуры 10 мм, $\phi = 20\%$.
(б) Кадр фильтрации нефти раствором SDS 1ккм, $\Delta P = 500$ мбар.
Покрывание чипа: SiO_2 + частицы диатомита ($d < 1$ мкм)

На основе растворов различных ПАВ и микрофлюидных чипов, покрытых модельными частицами различной смачиваемости отработана методика оценки эффективности нефтewытесняющих композиций и расчета Квыт.

Проведены тестовые фильтрационные опыты на микрофлюидных чипах по отбору композиций, разрабатываемых для месторождений Западной Сибири. В опытах использовали модели пластовой воды и нефть с месторождений, поверхность чипов модифицировали керновым материалом (частицы керна).

Применение технологии «керна-на-чипе» позволяет проводить быструю и малозатратную оценку влияния структуры и свойств порового пространства на движение флюидов, а также проводить отбор эффективных композиций ХМУН для тестирования на кернах.

Список литературы

- [1] Yang W., Lu J., Wei B., Yu H., Liang T. Micromodel studies of surfactants flooding for enhanced oil recovery: A review // ACS Omega, 6, 2021. pp. 6064-6069.
- [2] Lifton V.A. Microfluidics: an enabling screening technology for enhanced oil recovery (EOR) // Lab Chip, 16, 2016. pp. 1777–1796.
- [3] AlOmier A., Cha D., Ayirala S., Al-Yousef A., Hoteit H. Novel fabrication of mixed wettability micromodels for pore-scale studies of fluid-rock interactions // Lab Chip, 24, 2024. pp. 882–895.
- [4] Gubaidullin A.A., Gubkin A.S., Igoshin D.E., Ignatev P.A. Permeability of model porous medium formed by random discs // AIP Conference Proceedings. 1939, 2018. no. 020035.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках программы НЦМУ "Передовые цифровые технологии" (контракт № 075–15–2022–314). Образцы композиций, флюиды и керновый материал предоставлен ЦКП «Рациональное природопользование и физико-химические исследования», ТюмГУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОВЫХ КАНАЛОВ ТЕРРИГЕННЫХ ПОРОД

Григорьев Б.В.¹, Важенин Д.А.²

^{1,2}*Тюменский государственный университет,
Школа Естественных Наук, Тюмень, Россия, b.v.grigorev@utmn.ru*

Наибольший интерес для нефтедобывающих компаний представляет поровое пространство горной породы. Его изучение и моделирование позволяет подобрать оптимальные технологии по повышению рентабельности работы добывающих скважин. В связи с этим изучение течения флюидов по поровым каналам представляет прикладной и научный интерес.

Ключевыми характеристиками порового пространства являются суммарный объем пор и их размеры за что отвечают такие свойства как пористость, проницаемость и распределение пор по размерам. И хотя приборы для измерения таких свойств уже давно разработаны, но они направлены на определение характеристик объекта в целом, что не позволяет перейти на уровень отдельных пор, и, следовательно, не дает понимания того, как движется двухфазный флюид в отдельно выбранной поре, каков характер течения при сужении – расширении поры или при подводе – отводе массы при объединении - разделении поровых каналов. Понимание таких принципов не позволяет делать интерполяции и экстраполяции свойств горной породы на удалении от области изученности, затрудняет прогноз добычи при обводнении пласта или иных внешних воздействиях. Сложности этой задаче добавляет огромное разнообразие вариаций поровых каналов, диаметров, извилистости, их взаимных пересечений и т.п. поэтому кажется вполне закономерным создание модельных ситуаций, где единичная пора является объектом изучения, с созданием в ней контролируемого расхода и составов смеси флюидов, воссоздание внешних условий и даже ситуаций объединения или разделения 2-х и более пор.

В качестве исходного объекта для изготовления поровых каналов были использованы стеклянные капилляры с внутренним диаметром 0,7 мм и длиной 240 мм. Такой материал выбран из-за близкой величины краевого угла смачивания стекла и терригенной породы, состоящей из минералов преимущественно алюмосиликатного состава. К тому же прозрачные стенки

капилляров позволяют проводить визуальное и видеонаблюдение за режимом течения.

Для определения базовых форм каналов была проведена аналитическая оценка томографических снимков образцов керн. Из всего многообразия выявлены простейшие формы: стандартные - прямолинейные, с сужением и S-образные [1]. Получение указанных форм каналов достигалось с помощью контролируемого нагрева исходных капилляров газовой горелкой с одновременной деформацией до достижения заданной формы. Важно отметить, что даже при 10 кратном и более сужении внутреннего диаметра канала при вытягивании не наблюдалось «слипания» проходного сечения и создание микрокапилляров ограничивалось лишь хрупкостью стекла.

В качестве флюидов использовались вода дистиллированная, дизельное топливо и модель пластовой воды с содержанием NaCl - 20 г/л [2].

Описание и принцип работы установки по исследованию течений флюидов приводится в работе [3]. Лабораторная установка позволяет задавать расход, фиксировать перепад давления на капилляре и производить фотофиксацию процессов течения через окуляр микроскопа. Параметры расхода сопоставимы со скоростями течений флюидов в пластовых условиях.

Заключение: Разработанная лабораторная установка позволяет исследовать движение флюидов при разных расходах и геометрии каналов микрокапилляров, создавать различные тела обтекания в потоке, имитировать гидрофобную и гидрофильную поверхности и комбинировать капилляры разных форм между собой.

Список литературы

- [1] Агеев А.А. и др. Гидродинамика движения жидкости в капиллярах пористого тела // Вестник МНЭПУ. – 2015. – Т. 7. – С. 8-18.
- [2] Bell J.M., Cameron F.K. The flow of liquids through capillary spaces // The Journal of Physical Chemistry. – 2002. – Т. 10. – №. 8. – С. 658-674.
- [3] Велижанин А.А., Григорьев Б.В., Никулин С.Г., Ваденин Д.А., Вахнина Д.В. Разработка установки для изучения течения жидкости в микрокапиллярах // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2022. Том 8. № 4 (32). С. 66-80.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения о предоставлении гранта в форме субсидии из федерального бюджета на осуществление государственной поддержки создания и развития научных центров мирового уровня, выполняющих исследования и разработки по приоритетам научно-технологического развития № 075-15-2022-314 от 21.04.2022.

**СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ
С УСТНОЙ ФЛЭШ-ПРЕЗЕНТАЦИЕЙ**

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ПРОЦЕССА В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Губайдуллин И.М.^{1,2}, Язовцева О.С.³, Лапшин И.Г.²

¹*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия,*

irekmars@mail.ru

²*Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Уфа, Россия*

³*Математический институт им. В.А. Стеклова Российской академии наук,
Москва, Россия*

В настоящее время возрастает актуальность разработки численных моделей химических процессов. Подчиненные принципу иерархичности они сложны в программной реализации ввиду своей многомасштабности, как временной, так и пространственной [1]. Переход к математическому описанию предполагает в первую очередь оценку вклада различных факторов и явлений в общую картину. Традиционно, моделирование нестационарных процессов включает в себя описание следующих процессов: диффузионные процессы в зерне, вынужденную конвекцию, химические превращения, тепломассоперенос в газе в слое катализатора [2]. Разработка эффективных вычислительных алгоритмов для подобных моделей является нетривиальной задачей.

Настоящее исследование посвящено численному моделированию нестационарного процесса в неподвижном слое катализатора. В основе численной модели лежит принцип расщепления по физическим процессам [3], широко применяемый для моделирования различных сложных систем [4, 5] и ранее апробированный авторами для модели окислительной регенерации зерна катализатора в одномерной и двумерной постановке [6, 7]. Задачи химии решены отдельно трехстадийным методом Рунге-Кутты пятого порядка точности [8]. Расчет вынужденной конвекции ведется с использованием балансной вычислительной схемы, составленной для замыкания системы концентраций газовой фазы. Расчет диффузии проведен с использованием интегро-интерполяционного метода [9]. Уравнения переноса для описания движения газа в слое катализатора проинтегрированы неявно. Программная реализация алгоритма выполнена с использованием технологии параллельных вычислений OpenMP. Алгоритм показал достаточно хорошее быстродействие и приемлемое ускорение при расчете на CPU с четырьмя двухпоточными ядрами.

СДФ-1

Для апробации было проведено сравнение расчетных данных с экспериментальными, полученными на лабораторной установке в УГНТУ (г. Уфа). Анализ выявил хорошую согласованность, что позволяет использовать разработанную параллельную программу для подбора режима реакций в лабораторных условиях на персональном компьютере.

Список литературы

- [1] Боресков Г.К., Слинько М.Г. Моделирование химических реакторов // Теоретические основы химической технологии. 1967. Т. 1. № 1. С. 5-16.
- [2] Слинько М.Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1968. 95 с.
- [3] Марчук Г.И. Методы расщепления. М.: Наука, 1988. 263 с.
- [4] Борисов В.Е., Якуш С.Е. Численное моделирование распространения метанового пламени в зазоре между параллельными пластинами // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2019. № 4. 20 с. DOI: 10.20948/prepr-2019-4. URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2019-4>.
- [5] Peskova E.E., Yazovtseva O.S. Application of the Explicitly Iterative Scheme to Simulating Subsonic Reacting Gas Flows // Computational Mathematics and Mathematical Physics. 2024. Vol. 64, No. 2. P. 326-339. DOI 10.1134/s0965542524020106.
- [6] Gubaydullin I.M., Peskova E.E., Yazovtseva O.S., Zagoruiko A.N. Numerical Simulation of Oxidative Regeneration of a Spherical Catalyst Grain // Mathematical Models and Computer Simulations. 2023. V. 15. P. 485–495. DOI: 10.1134/S2070048223030079.
- [7] 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. Vol. 11, No. 3. P. 669. DOI: 10.3390/math11030669.
- [8] Hairer E., Wanner G. Solving Ordinary Differential Equations II. Springer-Verlag. 1996.
- [9] Самарский А.А. Введение в теорию разностных схем. М.: Наука, 1971.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Института нефтехимии и катализа Российской академии наук (тема № FMRS-2022-0078).

ПРИМЕНЕНИЕ ДОПИРОВАННОЙ МЕТАЛЛАМИ БЕНТОНитОВОЙ ГЛИНЫ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА

Зубенко П.А., Григорьев М.В., Тиссен Е.А., Русейкина А.В.,
Харитонцев В.Б., Елышев А.В.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
p.a.zubenko@utmn.ru

В настоящее время проблема переработки пластика особенно актуальна, пластмассы окружают нас во всех сферах жизнедеятельности, ведь главное их преимущество – долговечность – является и главной проблемой. Для переработки пластиков используются различные типы катализаторов, в данной работе исследовалась эффективность катализатора с использованием в качестве носителя бентонитовой глины с нанесенными на нее активными компонентами NiO и CeO₂ различной концентрации. При высокотемпературном воздействии оксид никеля способствует закоксовыванию катализатора, что приводит к его дезактивации. Для предотвращения данного процесса на поверхность катализатора также наносится оксид церия, который уменьшает химическое взаимодействие никеля с глинистым материалом, что повышает стабильность катализатора.

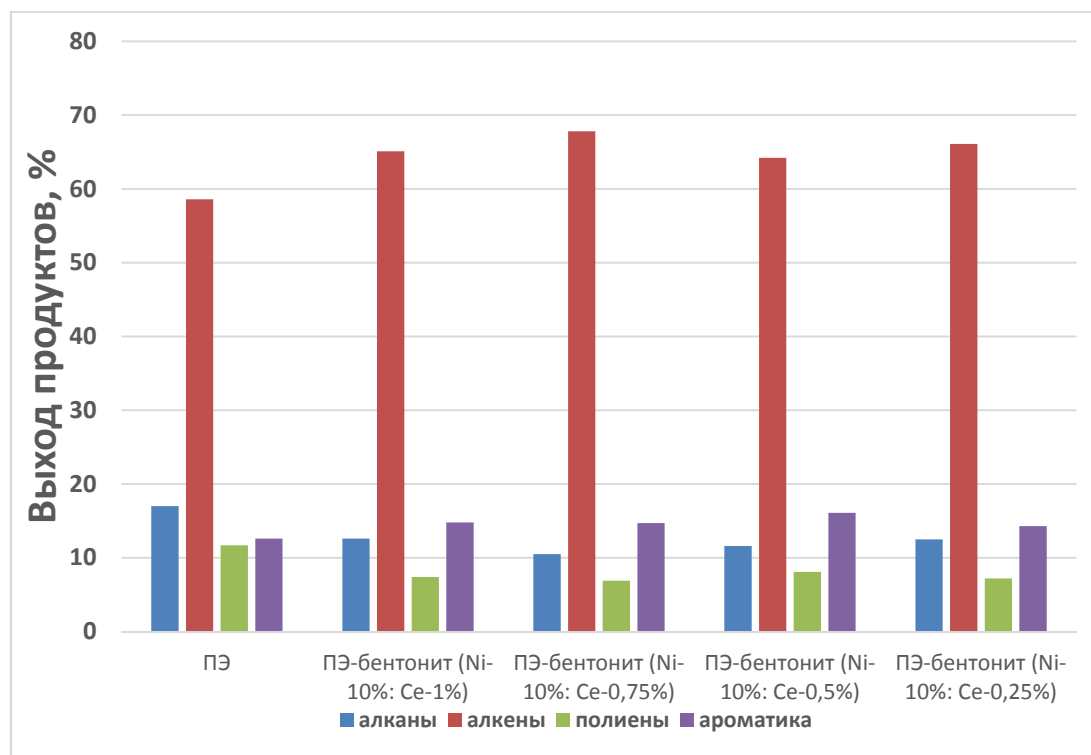


Рисунок 1. Процентный выход продуктов пиролиза с использованием различных катализаторов

СДФ-2

Как видно из рисунка 1, с использованием глинистых катализаторов уменьшается выход алканов и полиенов за счет того, что они переходят в алкены и ароматические соединения, что является хорошим показателем. При использовании бентонитового катализатора с концентрациями никеля и церия 10 % и 0,75 % соответственно выход алкенов увеличивается на 9,2 %, что является наибольшей разницей. Результаты эксперимента с использованием различных концентраций металлов, нанесенных на бентонитовую глину, различаются незначительно, что говорит о необходимости подбора более выгодного соотношения.

Благодарность

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

**СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО СЖИГАНИЯ ГАЗОВЫХ ТОПЛИВ ДЛЯ
ТЕРМООБРАБОТКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

Куликов А.В., Загоруйко А.Н.

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

Каталитические процессы сжигания газообразных углеводородов являются перспективной основой для экологически чистой тепловой энергетике различного назначения [1]. В этой области особенно интересно применение структурированных катализаторов, демонстрирующих важные технологические достоинства, которые наиболее ярко проявляются при применении в компактных устройствах небольшой мощности [2], таких как бытовые водонагреватели и воздухонагреватели [3], а также источники тепла для приготовления пищевых продуктов.

Это, например, может быть конфорка на основе спирального слоя структурированного стекловолоконистого катализатора (рис. 1а) или металлических сеток (рис. 1б). В таких конфорках обеспечивается беспламенное сжигание топлива (пропан-бутана) с минимальным образованием токсичных продуктов (углеводородов, СО) и максимальной эффективностью использования топлив. При беспламенном горении также предотвращается образование оксидов азота за счет более низкой температуры процесса, чем при традиционном горении. Помимо прямого нагрева посуды при приготовлении пищи, может быть реализован нагрев за счет теплового излучения, который можно использовать как для разогрева пищи (рис. 1в), так и ее приготовления в режиме гриля (рис. 1г).

Другим примером является каталитическая шашлычница (рис. 1д) [4], использующая цилиндрические каталитические блоки на основе металлических сеток с нанесенным активным компонентом. В этом устройстве термообработка мяса и иных продуктов проводится в закрытом объеме, что, помимо умеренной температуры, также создает повышенную влажность, благодаря этому продукт получается более сочный и равномерно прожаренный. Важно, что жир при этом стекает в холодный приёмник в нижней части устройства, за счет чего исключается пиролиз жира, приводящий к образованию вредных и

СДФ-3

потенциально канцерогенных продуктов, как это происходит на углях в обычных шашлычниках.

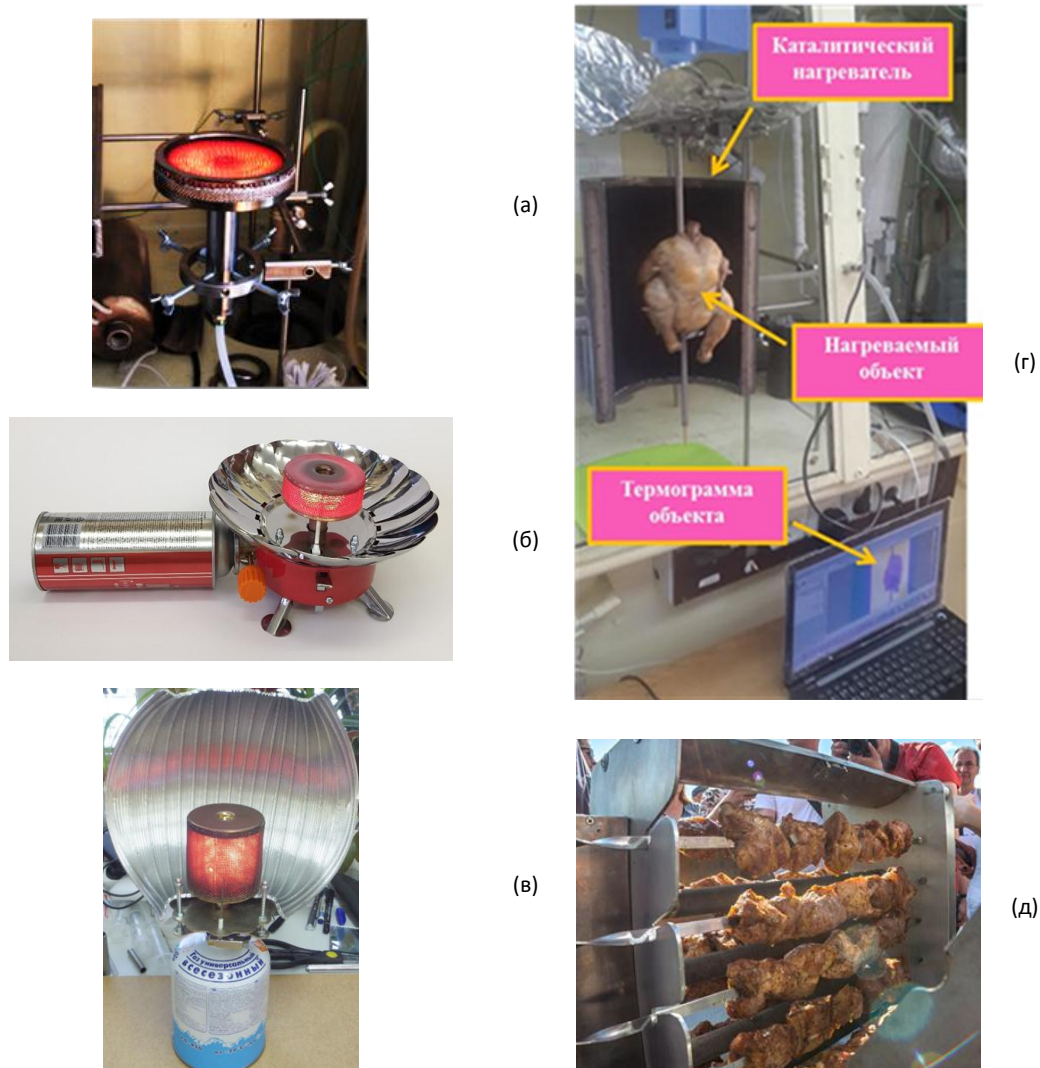


Рис. 1. Каталитические устройства на основе структурированных катализаторов: каталитические конфорки (а,б), подогреватель пищи (в), каталитический гриль (г), каталитическая шашлычница (д)

Структурированные катализаторы компактны и могут располагаться в любой пространственной ориентации, что открывает широкие возможности для разработки многочисленных устройств различной конструкции самого разного назначения и масштаба в сфере термообработки пищевых продуктов.

Литература

- [1] Z.R. Ismagilov, Catalysis and environment, Appl. Catal. A: Gen., 84(2), 1992, pp. N14-N17.
- [2] А.В. Куликов, А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин, А.В. Порсин. Каталитический нагревательный элемент на основе платинового стекловолоконистого катализатора ИК-12-С111. Научный Вестник НГТУ, т.58, № 1, 2015, с. 257–270.
- [3] S. Lopatin, P. Mikenin, A. Elyshev, S. Udovichenko, A. Zagoruiko. Catalytic device on the base of glass-fiber catalyst for environmentally safe combustion of fuels and utilization of toxic wastes. Chemical Engineering Journal, Volume 373, 2019, Pages 406-412.
- [4] Интеллектуальный шашлык. <https://ngs.ru/text/gorod/2022/05/21/71348450/>

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕЩЕННЫХ ПО ТЕПЛУ ПРОЦЕССОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ И ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В СТРУКТУРИРОВАННЫХ МИКРОРЕАКТОРАХ ПЛАСТИНЧАТОГО ТИПА

Шеболтасов А.Г.^{1,2}, Верниковская Н.В.^{1,2}, Андреев Д.В.¹, Грибовский А.Г.¹,
Чумаченко В.А.¹

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

²НГТУ, Новосибирск, Россия, asheb@catalysis.ru

Исследование микрореакторных систем в настоящее время является одним из ведущих научных трендов, который в совокупности с активным развитием малотоннажной химии в отечественной промышленности обуславливает пристальный интерес к практическому применению таких систем.

В данной работе с целью создания автономного топливного процесса проводится исследование одновременного протекания экзо- и эндотермических реакций в совмещенных по теплу микроканальных реакторах. В работе проведено экспериментальное изучение процессов для получения кинетических параметров, а также численное моделирование автотермической микроканальной системы (МКС) в целом.

В качестве натуральных и модельных процессов рассмотрены экзотермическая реакция полного окисления метанола (ПОМ) на алюмоплатиновом катализаторе Pt/Al₂O₃ и эндотермическая реакция паровой конверсии метанола (ПКМ) на низкоселективном по монооксиду углерода цинк-титановом катализаторе Zn/TiO₂. Реактор с микроканальной системой состоял из двух отсеков с общей стенкой, в которых размещались прессованные пенометаллические пластины из меди и никеля с закрепленными внутри катализаторами (рис. 1). Такая конструкция реактора дает возможность регулировать тепловой баланс системы путем варьирования расхода реагентов (CH₃OH и O₂) в реакции ПОМ, что позволяет исключить или существенно уменьшить поступление тепла от внешнего источника для проведения процесса ПКМ [1].

В ходе проведения экспериментов было исследовано влияние расхода смеси CH₃OH + O₂ на изменение температуры разогрева при отсутствии реакции ПКМ. При совместном протекании реакций ПОМ и ПКМ в режимах параллельной и встречной подачи реакционных смесей исследовано влияние объемного расхода водно-метанольной смеси на конверсию CH₃OH, выход H₂ и температуру микрореакторных пластин при фиксированном расходе смеси в реакции ПОМ.

Для проведения моделирования МКС были определены наблюдаемые кинетические параметры ПКМ на Zn/TiO₂ катализаторе по экспериментам,

СДФ-4

проводимым в микрореакторе с аналогичными геометрическими и структурными характеристиками. Кинетические параметры ПОМ на Pt/Al₂O₃ были взяты из работы [2].

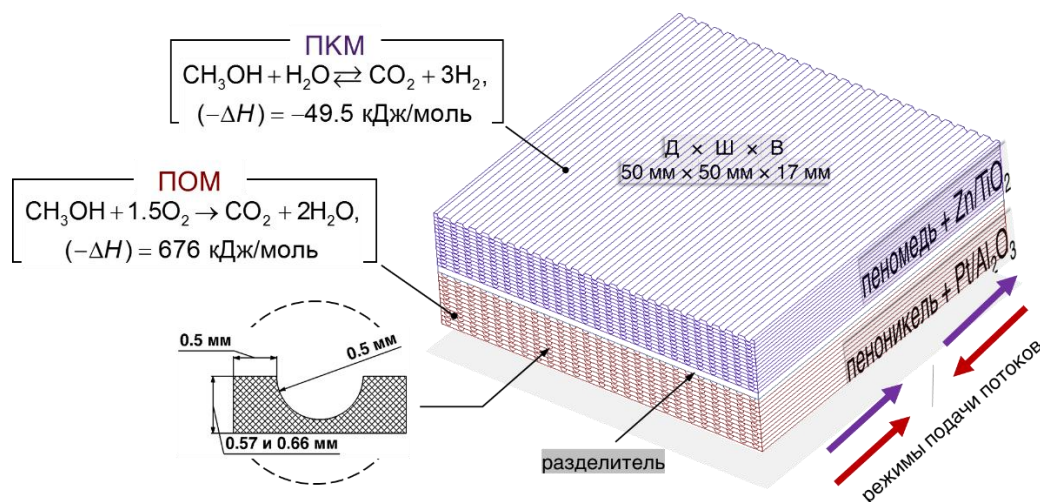


Рис. 1. Общая схема микрореакторной системы и протекающих процессов

Математическое моделирование МКС проводилось по двухфазной модели типа сплошной среды, учитывающей процессы в газовой фазе каналов: аксиальный конвективный и диффузионный тепло- и массоперенос; в твердой фазе каталитических пластин: теплоперенос тепла теплопроводностью, реакции и выделение/поглощение тепла в результате протекания реакций; а также межфазный тепло- и массоперенос.

Результаты численных расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными; они показали, что по мере увеличения входного потока в реакции ПКМ конверсия метанола значительно уменьшается, что связано не только с увеличивающейся нагрузкой на катализатор, но и с уменьшением температуры в зоне реакции ПОМ из-за увеличивающегося эндотермического эффекта реакции ПКМ. При параллельном режиме работы значение конверсии метанола выше, чем при встречном. Это объясняется наличием градиента температуры вдоль реактора.

Дальнейшее исследование совмещенных по теплу процессов ПОМ и ПКМ в термически интегрированной микрореакторной системе будет направлено на модернизацию лабораторной установки на основе полученных результатов моделирования.

Список литературы

- [1] Д. В. Андреев, Ползуновский вестник, 4 (2021) 123–128.
- [2] J. Pasel, B. Emonts, R. Peters, D. Stolten, Catal Today, 69 (2001) 193–200.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0037).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ H_2 КАТАЛИЗАТОРАМИ Pt/CeO₂

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

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

Катализаторы Pt/CeO₂ находят широкое применение в различных областях катализа, таких как окислительный катализ, гидрирование непредельных углеводородов, реакции гидрирования CO₂, метанирования, восстановления NO_x и т.д. Одной из основных черт катализаторов Pt/CeO₂ является наличие сильного химического взаимодействия металл-носитель, приводящее к большому разнообразию дисперсных форм платины.

Для установления реакционной способности кислородных форм катализаторов наиболее информативным методом является метод температурно-программированного восстановления/реакции водородом (ТПР-Н₂). Характеристиками ТПР-Н₂ спектров являются пики поглощения водорода, площадь под которыми пропорциональна количеству реакционноспособного кислорода. Эти пики поглощения водорода катализаторами Pt/CeO₂ могут иметь различный профиль и находиться в широкой области температур.

В данной работе проведено исследование динамики поглощения водорода катализаторами Pt/CeO₂, которые были приготовлены методом соосаждения нитратов платины и церия с последующей прокалкой на воздухе. Кривые ТПР-Н₂ были получены для катализаторов с различным содержанием платины в широком диапазоне 1 – 20 % вес. Данные катализаторы были ранее изучены комплексом различных физико-химических методов в совокупности с каталитическими исследованиями в работах [1, 2]. Было установлено, что наиболее интересной и необычной особенностью было наблюдение чрезвычайно узких ТПР-Н₂ пиков с полушириной в несколько градусов.

Для описания полученных в результате экспериментов зависимостей поглощения H₂ от температуры рассмотрена математическая модель проточного реактора идеального смешения с учетом брутто-стадий восстановления водородом различных окисленных центров платины на поверхности CeO₂. Учитывая Аррениусовскую зависимость скорости поглощения водорода от температуры, в работе выведено соотношение между

СД-1

предэкспоненциальным множителем и энергией активации. В предположении стандартных брутто-реакций предложен критерий, устанавливающий ограничения на полуширину пика не менее 10 °С. Аномально узкие пики поглощения (АУПП-Н₂) с полушириной 5 °С и меньше могут быть описаны в рамках автокаталитических представлений взаимодействия Н₂ с кластерными окисленными центрами двумерной или трехмерной структуры. В отличие от взаимодействия водорода с кластерными окисленными формами, автокатализ на центрах изолированных ионов платины не реализуется, что приводит к стандартно широким пикам в ТПР. Происхождение АУПП-Н₂ обусловлено существенной разницей в реакционной способности кислорода фрагментов Pt-O-Pt и Pt-O-Ce, что может быть осуществлено за счет кластерных форм PtO_x на поверхности оксида церия. Полученные результаты устанавливают фундаментальные аспекты взаимодействия водорода с гетерогенными катализаторами, и представляют значительный интерес в свете различных практических задач водородной энергетики.

Список литературы

- [1] A.I. Boronin, E.M. Slavinskaya, A. Figueroba, A.I. Stadnichenko, T.Y. Kardash, O.A. Stonkus, E.A. Fedorova, V.V. Muravev, V.A. Svetlichnyi, A. Bruix, K.M. Neyman, CO oxidation activity of Pt/CeO₂ catalysts below 0 °C: platinum loading effects, *Appl. Catal. B: Environ.*, 286 (2021) 119931.
- [2] E.M. Slavinskaya, A.I. Stadnichenko, J.E. Quinlivan Domínguez, O.A. Stonkus, M. Vorokhta, B. Šmíd, P. Castro-Latorre, A. Bruix, K.M. Neyman, A.I. Boronin, States of Pt/CeO₂ catalysts for CO oxidation below room temperature, *J. Catal.*, 421 (2023) 285-299.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания для Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (проект FWUR-2024-0032).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ РЕАКТОРА И ДАВЛЕНИЯ В МОДЕЛИ АДсорбЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

Лесковский Р.В.¹, Кадыров Т.Р.¹, Загоруйко А.Н.^{1,2}, Елышев А.В.¹

¹Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

²Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
r.v.leskovskij@utmn.ru

Водород является ключевым сырьем для нефтяной промышленности. На нефтеперерабатывающих заводах многие каталитические процессы очистки (например, гидроочистка, гидрокрекинг и гидрообессеривание) потребляют водород. В частности, в процессе гидроочистки водород используется для превращения олефинов в парафины, а в процессе гидрокрекинга водород используется для расщепления сигма-углерод-углеродных связей; эти процессы очистки служат одной и той же цели – увеличению соотношения водорода и углерода в реагентах последующих технологических процессов, что позволяет повысить эффективность этих последующих технологических процессов [1]. Паровой риформинг метана это основной метод для производства водорода [2], который обеспечивает значительную часть водорода, производимого во всем мире [3].

При паровом риформинге метана ключевые реакции процесса являются эндотермическими и обратимыми, и поэтому влияние температуры в реакторе играет значительную роль на равновесие процесса паровой конверсии, конверсию метана, углекислого и угарного газов в водород [4]. Также в работе исследовалось влияние давления в реакторе на адсорбцию углекислого газа на адсорбенте.

В ходе данной работы была построена CFD (Computational fluid dynamics) модель реактора паровой конверсии метана, основанная на результатах эксперимента [5]. Реактор представляет собой трубку длиной 2 метра и диаметром 0,0125 м, упрощенная схема которого представлена на рисунке 1.

СД-2

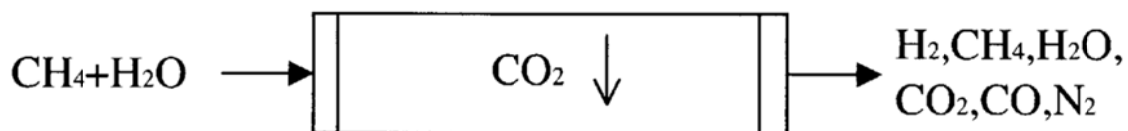


Рисунок 1. Упрощенная схема адсорбционно-каталитического процесса паровой конверсии метана

Результаты данного исследования позволят подобрать оптимальные условия по температуре и давлению для проведения дальнейших экспериментов и подтверждения данной модели. В ходе расчетов было обнаружено, что увеличение температуры реактора приводит к увеличению конверсии метана. Также было обнаружено, что увеличение давления способствует адсорбции углекислого газа, но в тоже время негативно сказывается на конверсии метана.

Список литературы

- [1] Tran A., Aguirre A, Crose M., Durand H., Christofides P, Temperature balancing in steam methane reforming furnace via an integrated CFD/data-based optimization approach, *Computers & Chemical Engineering* 2017, vol 104, pp 185-200. doi:10.1016/j.compchemeng.2017.04.013.
- [2] J.R. Han, J.J. Urm, S. Lee, J.M. Lee, Simultaneous analysis of hydrogen productivity and thermal efficiency of hydrogen production process using steam reforming via integrated process design and 3D CFD modeling, *Chemical Engineering Research and Design* 2022, vol 178, pp 466–477. doi:10.1016/j.cherd.2021.12.036.
- [3] Ewan B, Allen R. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 2005, vol 30, pp 809–819. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.02.003.
- [4] Xu J., Froment G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics // *AIChE journal* 1989, vol 35, pp 88-96. doi:abs/10.1002/aic.690350109.
- [5] Sircar S. Applications of Gas Separation by Adsorption for the Future. *Adsorption Science & Technology* 2001, vol 19, pp 347-366. doi:10.1260/0263617011494222.

Благодарность

Исследование выполнено за счёт средств НИР ГЗ (FEWZ-2024-0015) «Структурированные микроволокнистые катализаторы новых геометрических форм и сорбционно-каталитические процессы одностадийного производства водорода на их основе» 2024-2026 гг.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССООБМЕНА В СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Сергей Лопатин^{1,2}, Андрей Елышев², Андрей Загоруйко^{1,2}

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

²Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия, isa@catalysis.ru

Целью данного исследования являлось построение геометрических и математических моделей для гидродинамического моделирования картриджей на основе стекловолокнистых катализаторов (СВК) с осевым потоком, моделирование таких систем и верификация модели на основе ранее полученных экспериментальных данных [1,2]. Объектом моделирования стали структурированные каталитические картриджи двух конструкций: с простыми и гофрированными сетками (рис. 1а) и только с простыми сетками (рис. 1б).

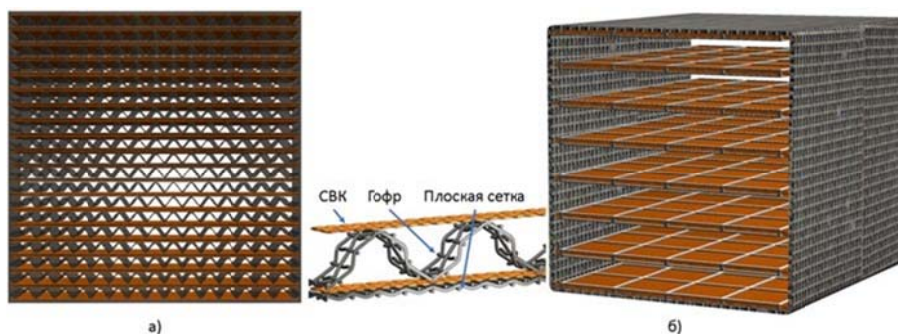


Рис. 1. Структурированные картриджи со стекловолокнистым катализатором: а) с гофрированными и плоскими структурирующими сетками и б) только с плоскими сетками. Стрелки показывают направление движения потока газа

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).

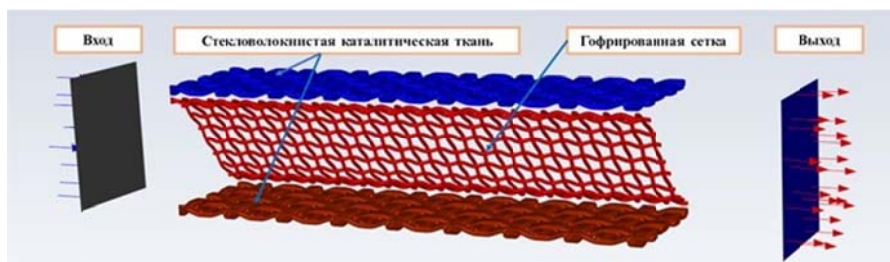


Рис. 2. Моделируемая часть канала

СД-3

Моделирование проводилось для потока со 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 [3].

На рис. 3 приведено сопоставление расчетных и экспериментальных [1,2] данных, подтверждающее высокую точность моделирования и позволяющее считать предложенную модель верифицированной.

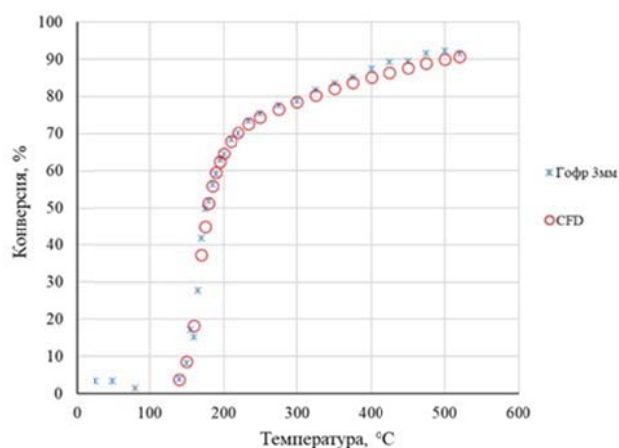


Рис. 3. Зависимость расчетной и экспериментальной конверсии толуола от температуры

Также с помощью CFD моделирования были впервые теоретически объяснены

необычные экспериментально обнаруженные явления, такие как двустороннее обтекание реакционным потоком каталитической ткани, что приводит к росту омываемой поверхности (до 1.7 раза), что связано с ростом скорости реакционного потока и с наличием конвективных потоков во внутреннем объеме нитей СВК, что в свою очередь, возможно только в случае применения гибкой ткани в качестве носителя катализатора и не реализуется в случае применения традиционных твердых катализаторов.

Список литературы

- [1] А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.
- [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.
- [3] Lopatin S., Elyshev A., Zagoruiko A. CFD Modelling of the Structured Cartridges with Glass-Fiber Catalysts. Chemical Engineering Research and Design. 2023, v.190, pp.255-267.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания для Института катализа им. Борескова (проект FWUR-2024-0037) и Тюменского Государственного Университета (FEWZ-2024-0015).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДЕРЕВА РЕШЕНИЙ ПРИ РАЗРАБОТКЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА МЕТАНИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

Мотаев К.А.¹, Михайлов Я.А.¹, Азарапин Н.О.¹, Молокеев М.С.¹,
Загоруйко А.Н.^{1,2}, Елышев А.В.¹

¹Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

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

k.a.motaev@utmn.ru

Поскольку мир сталкивается с проблемами изменения климата и насущной необходимостью сокращения выбросов парниковых газов, поиск эффективных и устойчивых методов снижения уровня углекислого газа (CO₂) имеет первостепенное значение [1]. Среди различных предложенных стратегий преобразование CO₂ в метан (CH₄) является одним из наиболее эффективных методов снижения уровня углекислого газа (CO₂). стала многообещающим направлением с многочисленными экологическими и экономическими выгодами [2]. Никелевые (Ni) катализаторы продемонстрировали потенциал в облегчении реакций метанирования благодаря их высокой реакционной способности и экономической эффективности [3]. Однако на сегодняшний день не ясны основные параметры, влияющие на эффективность никелевых катализаторов для использования в реакции метанирования. На эффективность катализатора может влиять целый ряд параметров, начиная от давления подаваемого газа и заканчивая способом приготовления катализатора. По этой причине в данной статье предлагается использовать машинное обучение для определения основных параметров.

Общая цель - найти наилучшие правила, которые приведут к наибольшему выходу, т.е. интерпретацию прогноза, так называемый «белый ящик». Хорошо известно, что метод дерева решений (decision tree - DT) является одним из лучших методов получения интерпретации. Для этого хорошо подходит метод дерева решений.

Набор данных из 576 экспериментов с 16 характерными параметрами (BET (м²/г), d (мм), Ni (%), Al₂O₃ (%), CeO₂ (%), ZeO₂ (%), Ceol (%), TiO₂ (%), Co (%); SiO₂ (%), YMnO₃ (%); Cr₂O₃ (%), другие (%), T (K), GHSV (L·h⁻¹·g⁻¹), m_{cat} (г)) и 2 параметра свойств (CO₂ (%), CH₄ (%)) были выбраны для анализа.

СД-4

Для упрощения задачи был использован ДТ с глубиной, равной 3. Одно из основных правил - $T, C > 265$, которое позволяет выделить 420 образцов с большим выходом = $55,5 \pm 23$ из 156 образцов с низким выходом = $15,9 \pm 20$ (рис. 1). Дополнительным правилом к этому является $SiO_2 > 73,85$, что исключает 77 плохих образцов из этого набора, и при высоком содержании никеля $Ni > 55$ мы получаем значение выхода = $84,9 \pm 10,2$. Второе правило, на которое можно обратить особое внимание, - это $Ni < 65$, которое выделяет 5 образцов с выходом = $79,6 \pm 5$ при высоких температурах $T, C < 240$ из относительно плохого набора данных из 142 образцов с выходом = $11,7 \pm 15,6$ (рисунок 1).

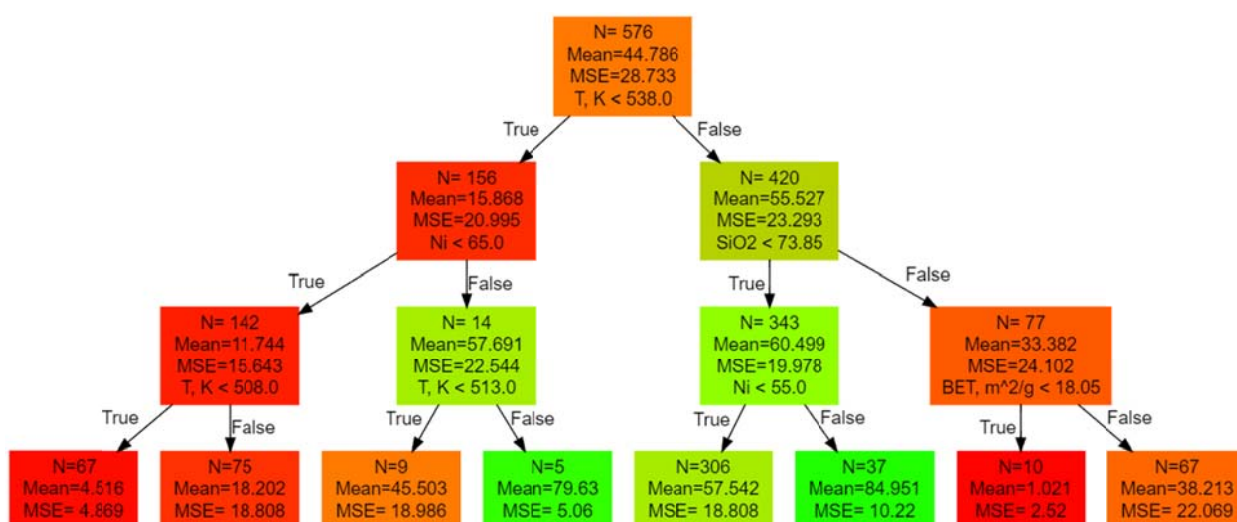


Рисунок 1. Структура дерева решений, полученная из всего набора данных из 576 экспериментов. Все столбцы, которые изображают корень, узлы или листья дерева, имеют цвета от зеленого (самый высокий Yield) до красного (наименьший Yield) и оранжевого (средний Yield)

Список литературы

- [1] Mac Dowell N. et al. The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change //Nature climate change. – 2017. – Т. 7. – №. 4. – С. 243-249.
- [2] Lee J. C. et al. Biological conversion of CO₂ to CH₄ using hydrogenotrophic methanogen in a fixed bed reactor //Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2012. – Т. 87. – №. 6. – С. 844-847.
- [3] Gac W. et al. Effects of support composition on the performance of nickel catalysts in CO₂ methanation reaction //Catalysis Today. – 2020. – Т. 357. – С. 468-482.

Благодарность

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

**СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ФИШЕРА-ТРОПША С
ПРИМЕНЕНИЕМ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ Ni и Co**

**Султанов Б.Ф.¹, Харитонцев В.Б.¹, Сибая М.¹, Андреев О.В.¹,
Загоруйко А.Н.^{1,2}, Елышев А.В.¹**

¹Тюменский государственный университет,
625003, Россия, Тюмень, ул. Перекопская, 15А

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, 5
E-mail докладчика: b.f.sultanov@utmn.ru

Синтез Фишера-Тропша (ФТ) является одним из перспективных способов преобразования углеродсодержащих ресурсов, таких как уголь, природный газ и биомасса в различные топлива, такие как бензин, дизельное и реактивное топливо. Также синтез ФТ является источником химические вещества, таких как олефины и ароматические соединения для нужд химической промышленности [1].

Уникальные возможности для получения катализаторов, используемых в процессе ФТ, создают стекловолоконистые материалы. Использование стекловолоконистых материалов позволяет создавать новые каталитические системы с уникальными характеристиками, такими как сниженное гидравлическое сопротивление и высокая степень теплообмена [2]. В качестве носителя в нашей использовалась высокосиликатная стеклоткань КТ-11-ТО, модифицированная пористым слоем вторичного носителя на основе SiO₂.

В данной работе рассмотрено влияние температуры и давления на состав продуктов в процессе ФТ с применением стекловолоконистых катализаторов, содержащих кобальт 10 % масс. (Co10%/КТ-11-ТО) и никель 10 % масс. (Ni10%/КТ-11-ТО).

Эксперимент проводился с применением тандемного μ -реактор (ячейкой ФТ), установленного на газовой хроматограф для быстрого качественного определения продуктов каталитической реакции методом масс-спектрометрии (ГХ/МС). Тандемный μ -реактор состоит из печи и каталитического реактора, представляющего собой кварцевую трубку длиной 78 мм с внутренним диаметром 3 мм.

СД-5

Состав продуктов синтеза определяли с помощью газового хроматографа Agilent 7890В, оснащенного моноквадрольным масс-спектрометром Agilent 5977В GC/MS. Масс-спектры электронного удара (EI) получены при энергии ускорения 70 эВ. Фрагментарные ионы анализировались в диапазоне масс 15-500 m/z при полном сканировании. Время задержки нити накала - 1 мин.

Установлен состав продуктов для процесса ФТ с использованием катализаторов Co10%/КТ-11-ТО и Ni10%/КТ-11-ТО. Условия эксперимента: синтез-газ ($H_2/CO = 2$); диапазон температур 200-250 °С, диапазон давлений 10-25 атм, скорость потока синтез-газа 15 мл/мин; масса катализатора 200 мг.

Хромато-масс-спектры проанализированы по m/z сериям ионов характерным для алканов и олефинов с помощью программного обеспечения Agilent MassHunter Workstation v10. 2018, идущего в комплекте с масс-детектором. Состав продуктов синтеза представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав продуктов синтеза

№	Катализатор	Условия эксперимента	Состав продуктов синтеза
1	Co10%/КТ-11	250 °С, 15 атм	н-алканы состава C_6-C_{15} и их изомеры
		250 °С, 17 атм	н-алканы состава C_6-C_{17} и их изомеры
		250 °С, 25 атм	н-алканы состава C_6-C_{25} и их изомеры
2	Ni10%/КТ-11	200 °С, 10 атм	CH_4
		240 °С, 10 атм	CH_4 ; следовые количества н-алканов $C_{11}-C_{25}$

Основными продуктами процесса ФТ с применением катализатора Co10%/КТ-11 являются н-алканы, при том с увеличением давления в реакторе, возрастает молекулярная масса продуктов. Для катализатора Ni10%/КТ-11 единственным продуктом синтеза является метан. Но с повышением температуры процесса в небольших количествах в продуктах появляются н-алканы состава C_{10+} .

Список литературы

- [1] Valero-Romero M.J. et al. Fischer-Tropsch synthesis over lignin-derived cobalt-containing porous carbon fiber catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2023. – Т. 321. – С. 65-78.
- [2] А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.

Благодарности

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

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, ПРОМОТИРОВАННЫХ NiO И FeO В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА

Тимурбулатов Э.А., Григорьев М.В., Тиссен Е.А., Харитонцев В.Б., Елышев А.В.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
emil.timurbulatov22@gmail.com

Вместе с повышением темпов производства полимерных материалов растет и количество их отходов. Объем неутилизованных отходов по некоторым данным составляет 30 % [1]. Одним из целесообразных методов утилизации является переработка отходов с помощью каталитического пиролиза. В этом процессе применяются катализаторы, обладающие пористой структурой. Использование глины как носителя значительно снижает стоимость. В данном случае была использована бентонитовая глина с нанесенными оксидами никеля и железа в соотношении 4:1. При использовании железа повышается долговечность катализатора, так как значительно снижается коксование частиц никеля.

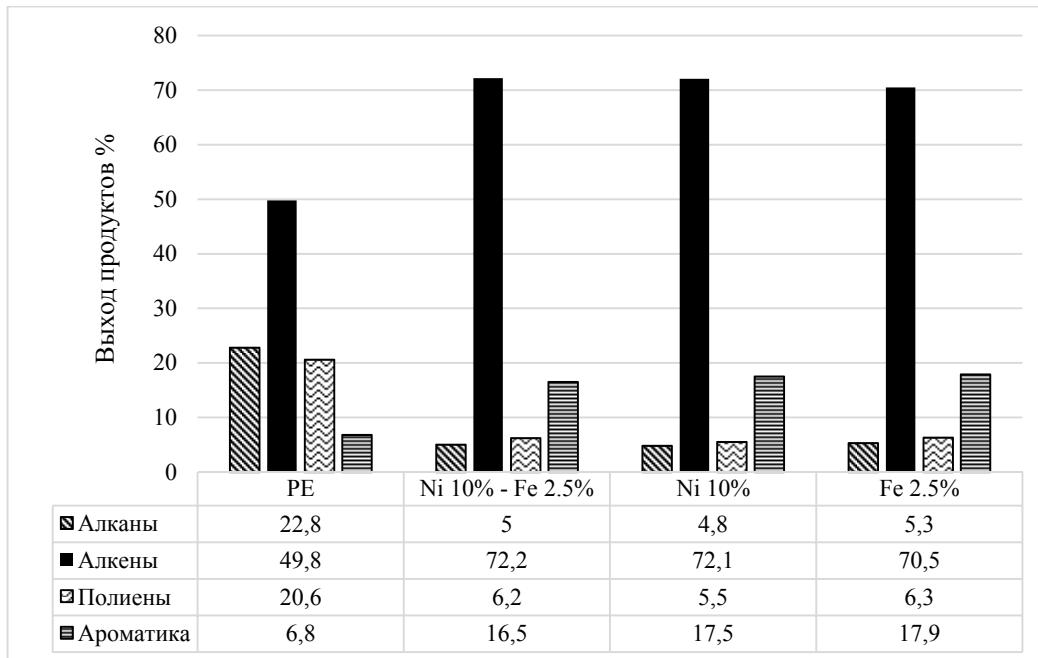


Рис. 1. Доля продуктов пиролиза в присутствии и отсутствии катализатора

Используя катализатор, содержащий Ni 10 % и Fe 2.5 %, уменьшается доля алканов и полиенов, что приводит к увеличению доли алкенов и ароматических соединений (Рисунок 1). Доля тетрадецена-1 увеличивается на 14.17 %, как и

СД-6

доля 4,4-диметилгексен-2 увеличивается в 10.9 раз (с 0.71 % до 7.74 %). Вместе с этим наблюдается повышение выхода ароматических соединений на 9.7 %.

Список литературы

- [1] Geyer R. Chapter 2 Production, use, and fate of synthetic polymers // Plastic Waste and recycling / Ed. by Letcher T.M. – 2020. P. 13-32.

Благодарность

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

ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГАЗОДИФфуЗИОННЫХ СЛОЁВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Розов И.В.¹, Лопатин С.А.², Титов С.В.¹, Спиленкова О.В.¹, Загоруйко А.Н.^{1,2}

¹Сибирский государственный университет водного транспорта,
Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
svtcom@bk.ru

Актуальной задачей в области охраны окружающей среды является переход водного транспорта на экологически чистые двигательные установки на основе топливных элементов (ТЭ). Важными компонентами для обеспечения эффективной работы ТЭ являются газодиффузионные слои (ГДС) – пористые материалы, которые часто изготавливают из углеродной бумаги или углеродной ткани. Современные ГДС должны обладать хорошими газопроницаемостью, электропроводностью и каталитическими свойствами для ускорения электрохимической реакции [1].

В настоящей работе представлены результаты исследований различных структурированных катализаторов, нанесённых на газодиффузионные слои, применяющиеся для работы топливных элементов. В ходе работ были проведены испытания модифицированных ГДС на созданном в лаборатории научно-исследовательской службы СГУВТ испытательном стенде (рис. 1), в котором используется увлажнение газовых реагентов (водорода и воздуха).

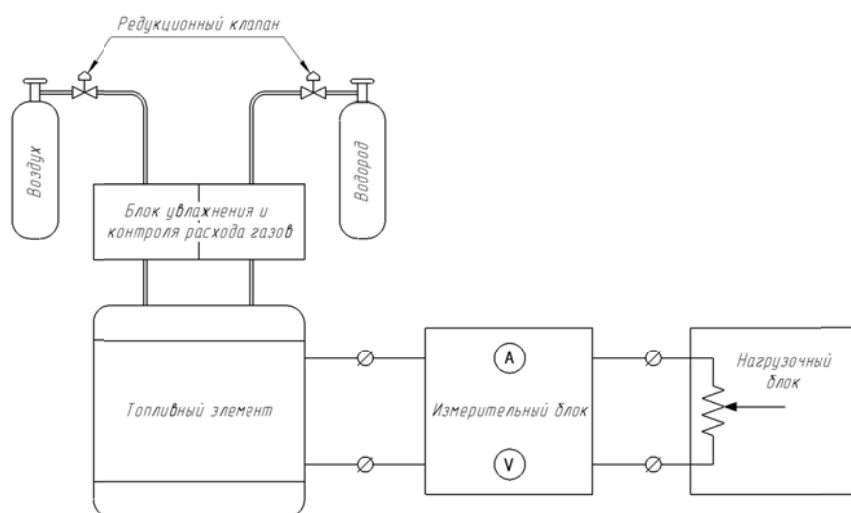


Рисунок 1. Схема стенда для проведения исследований с ТЭ

Испытания проводились с использованием образца единичного ТЭ производителя марки J23022802 с площадью выработки электроэнергии: 25 мм × 25 мм, в котором проводили замену штатных ГДС на модифицированные, после чего проводили регистрацию вольт-амперной характеристики (ВАХ). Для испытаний были синтезированы образцы ГДС на основе различных

СД-7

структурированных носителей: на основе углеродной бумаги HCP125 и на основе зауглероженных стеклотканей (рис. 2). Нанесение платины на эти носители осуществлялось по методу поверхностного термосинтеза [2].



Рисунок 2. ГДС на основе углеродной бумаги (слева) и зауглероженной стеклоткани (справа)

На рис. 3 показаны сравнительные электрохимические характеристики для испытанных образцов. Видно, что ГДС, синтезированные методом поверхностного термосинтеза на структурированных носителях, отличаются более высоким КПД и мощностью, чем традиционный ГДС, штатно используемый в составе данного ТЭ иностранного производства.

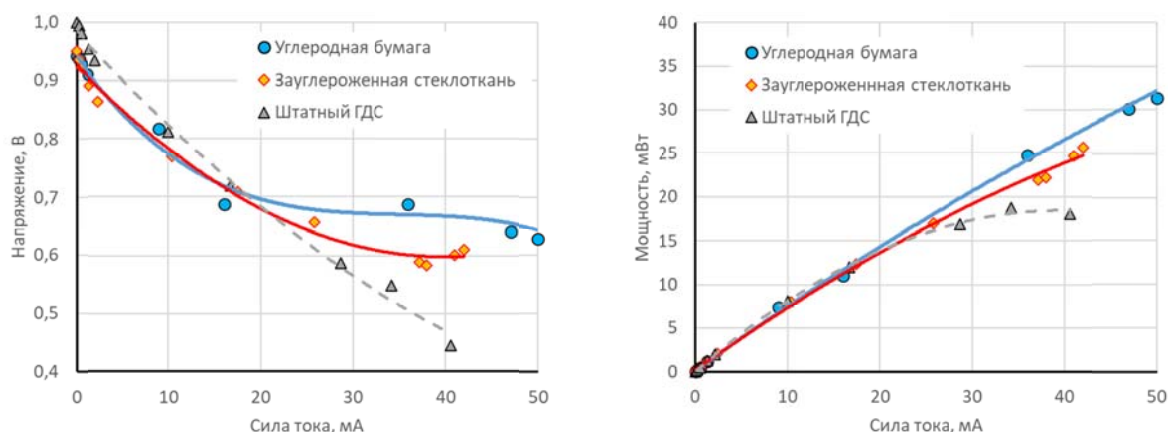


Рисунок 3. Сравнительные ВАХ (слева) и зависимость мощности о силы тока для штатного ГДС и синтезированных ГДС на основе структурированных носителей

Предложенная технология синтеза полностью основана на отечественных материалах и технологиях, она открывает путь к созданию недорогих и эффективных материалов для ГДС со сверхмалым содержанием платины (менее 0.1 % вес.) на основе недорогих и доступных на рынке носителей.

Список литературы

- [1] И.В. Розов, С.В. Титов, Е.В. Черных. Проблемы производства судовых энергетических установок на базе топливных элементов в Российской Федерации // Научные проблемы водного транспорта. – 2023. – № 76. – С. 120-131. – DOI 10.37890/jwt.vi76.401.
- [2] А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолнистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства морского и речного транспорта в рамках государственного задания на НИР по теме «Разработка систем хранения и использования водородного топлива на судах».

МИНИФОТОРЕАКТОРНАЯ КАРУСЕЛЬ ДЛЯ СКРИНИНГА И ОПТИМИЗАЦИИ

Авдин В.В., Ханов М.Е., Тарасова Н.М., Воробьев Д.В., Миронова А.Т.,
Большаков О.И.

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: bolshakovoi@susu.ru

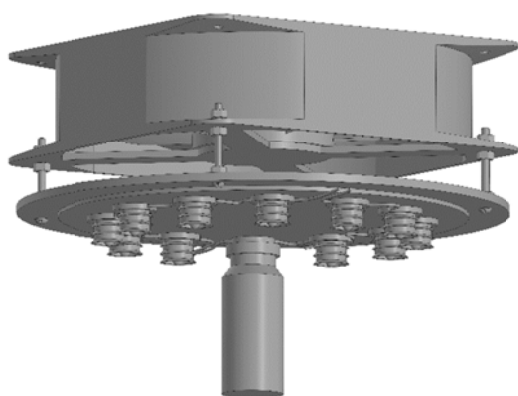
Стремительное развитие гетерогенного фотокатализа в области органического синтеза обуславливает необходимость всестороннего изучения данного направления. Установление кинетических закономерностей и оптимизация фотокаталитических реакций требует проведения большого количества серийных экспериментов. Для решения задачи скрининга большого числа условий фотокатализа и для проверки серий образцов фотоактивных материалов была разработана минифотореакторная карусель, обеспечивающая возможность проводить до 12 экспериментов одновременно. Карусельный фотооблучатель представляет собой расположенные по окружности с 3 Вт УФ-светодиоды ($\lambda_{\text{макс}} = 360$ нм), вмонтированные в крышки флаконов, которые в свою очередь закреплены на металлической пластине. Для охлаждения диодов с обратной стороны пластины закреплён вентилятор. Оценку эффективности работы фотореакторной карусели осуществляли актинометрически, исходя из степени фотоизомеризации 2-нитробензальдегида (НБ).[1],[2] Методика основана на фотоактивируемой изомеризации НБ в 2-нитробензойную кислоту при облучении фотонами с длиной волны менее 410 нм, с квантовый выходом $0,41 \pm 0,02$. [1]

С целью определения наиболее эффективного материала были исследованы однотипные фотореакторы одного форм-фактора (пенициллиновый флакон ГОСТ 10781-64) четырех различных типов: стекло, стекло с внешним серебряным покрытием, кварц, кварц с внешним серебряным покрытием. Эксперимент проводился при комнатной температуре, постоянном перемешивании и облучении в течении 30 минут с интервалом отбора проб в 5 минут в растворах НБ (100 ммоль/л) в ацетонитриле. В фотоячейку помещалось 3 мл раствора НБ, после чего она закреплялась на облучателе. Каждый эксперимент проводился не менее трех раз. Количественный анализ концентрации НБ проводился методом ВЭЖХ. Кинетические кривые нулевого

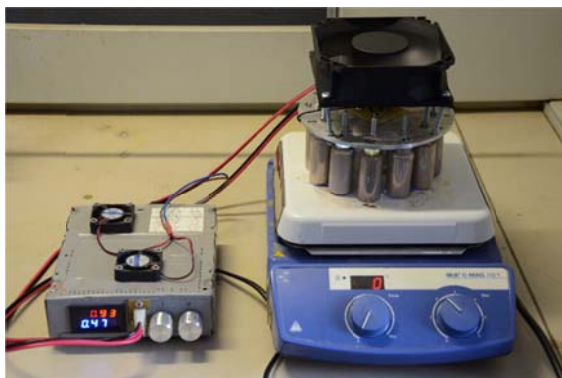
СД-8

порядка фотоизомеризации отчетливо демонстрируют преимущество кварцевых флаконов с внешним серебрением. (рис. 1в)

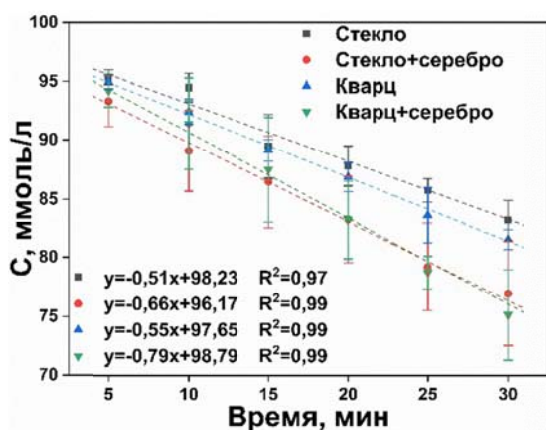
Исследование активности диодов в зависимости от заполнения раствором НБ одинаковой концентрации выявил оптимальный объем реакционной массы для данного форм-фактора флакона равный 5 мл.



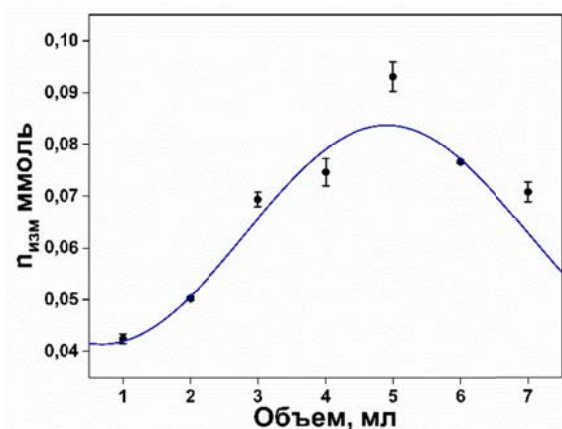
1а



1б



1в



1г

Рисунок. 1а - эскиз фотореакторной карусели, **1б** – фото работающей минифотореакторной карусели, **1в** - кинетические кривые фотоизомеризации 2-нитробензальдегида, **1г** – зависимость количества фотоизомеризованного НБ в зависимости от наполнения кварцевого флакона после 30 мин. облучения

Список литературы

- [1] E. S. Galbavy, K. Ram, C. Anastasio, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, *209*, 186–192.
- [2] Y. Ji, D. A. DiRocco, C. M. Hong, M. K. Wismer, M. Reibarkh, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2156–2159.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (договор №075-15-2022-1135) и Южно-Уральского государственного университета.

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА

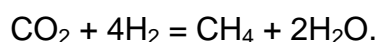
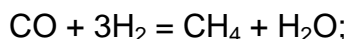
Чемакина И.С.¹, Иванцов М.И.², Куликова М.В.², Елышев А.В.¹

¹Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

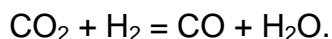
²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия

i.s.chemakina@utmn.ru

Стремление к уменьшению воздействия на окружающую среду и развитию экологически безопасных методов получения энергии стимулирует учёных искать альтернативы ископаемому топливу. Одним из многообещающих подходов к решению этой задачи является получение синтетического метана из оксидов углерода [1]. Преобразование диоксида углерода (CO₂) в метан возможно благодаря реакции Сабатье, заключающейся в селективном гидрировании оксидов углерода в присутствии катализатора:



Характерной побочной реакцией для данного процесса является реакция конверсии водяного газа (RWGS) [2]:



Поскольку получение синтетического метана – каталитический процесс, актуальной задачей остаётся поиск эффективного и доступного катализатора, отличающегося высокой степенью конверсии CO₂ и селективностью по CH₄. Типичные катализаторы реакции метанирования – никельсодержащие системы на оксидных подложках. Ввиду того, что частицы никеля подвержены спеканию из-за сильной экзотермичности реакции, актуальным остаётся поиск подходящей подложки [3]. В последние годы интерес исследователей вызывает синтез каталитических систем на углеродсодержащих материалах. Целью данной работы является исследование процесса каталитического гидрирования диоксида углерода в присутствии никелевого катализатора на основе углеродсодержащей подложки – микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), сформированного методом гидротермального синтеза (ГТС).

Метод ГТС заключался в обработке в автоклаве носителя субкритической водой при 230 °С в инертной атмосфере для дополнительной

функционализации углеродного скелета. При таком методе синтеза активная каталитическая фаза возникает за счёт использования раствора нитрата никеля в качестве источника субкритической воды. В процессе синтеза возникает структура, состоящая из сферических частиц. Микрофотография образца представлена на Рис. 1.

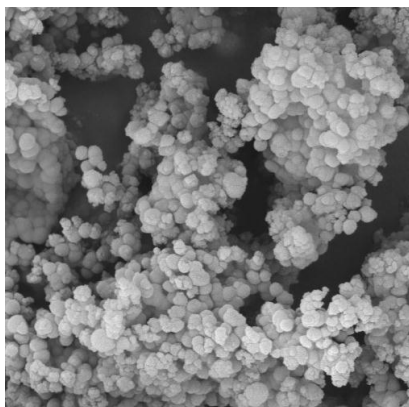


Рисунок 1. Микрофотография никельсодержащего катализатора, сформированного на МКЦ методом ГТС

Образец был охарактеризован рядом физико-химических методов – рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, ИК-Фурье спектроскопия. Реакцию селективного гидрирования CO_2 проводили в реакторе со стационарным слоем катализатора в диапазоне 270-390 °С при атмосферном давлении и нагрузке по сырью 5000ч^{-1} . Показано, что в присутствии образца конверсия диоксида углерода достигает 100 %, селективность по метану 90 %, а выход метана 129 г/м^3 , что составляет 73 % от теоретического.

Таким образом, полученный образец демонстрирует удовлетворительную каталитическую активность в реакции селективного гидрирования CO_2 , а значит использованный углеродсодержащий носитель – МКЦ – является пригодной подложкой для такого типа каталитических систем.

Список литературы

- [1] Tommasi M. et al. Advancements in CO_2 methanation: A comprehensive review of catalysis, reactor design and process optimization // Chemical Engineering Research and Design. 2024. Vol. 201. P. 457–482.
- [2] Cañada-Barcala A. et al. Synthetic natural gas production through biogas methanation using a sorption-enhanced reaction process // Sep Purif Technol. Elsevier, 2024. Vol. 331. P. 125714.
- [3] Ahmad K.N. et al. Rare earth metal doped nickel catalysts supported on exfoliated graphitic carbon nitride for highly selective CO and CO_2 methanation // Appl Surf Sci. 2022. Vol. 571. P. 151321.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно–Сибирского межрегионального научно–образовательного центра № 89–ДОН (3) и в рамках Госзадания ИНХС РАН.

ВОЗДУШНЫЕ ПРОЦЕССОРЫ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ СИСТЕМ ОТОПЛЕНИЯ

Лопатин С.А.^{1,2}, Баранов Д.В.¹, Загоруйко А.Н.^{1,2}

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

²ООО «Утокс», Новосибирск, Россия

E-mail: zagor@catalysis.ru

Каталитическое сжигание топлива и различных органических веществ создает экологически эффективную основу для новых технологий в области производства энергии и утилизации вредных отходов. Стекловолоконные катализаторы (СВК), которые активно разрабатываются в течение последних двух десятилетий, очень перспективны для таких применений из-за их низкого перепада давления, интенсивного массообменного переноса и высокой термической стабильности [1,2].

В предложенном воздушном процессоре [3,4] исходное топливо окисляется в горелке при ограниченном количестве подачи воздуха в зону пламени. Кислородная недостаточность в этой зоне дает возможность минимизировать или полностью исключить образование оксидов азота. Затем продукты сгорания смешиваются с воздухом и подаются в картридж на основе СВК, где СО, несгоревшие углеводороды и органические вещества каталитически окисляются до безвредных продуктов: СО₂ и воды.

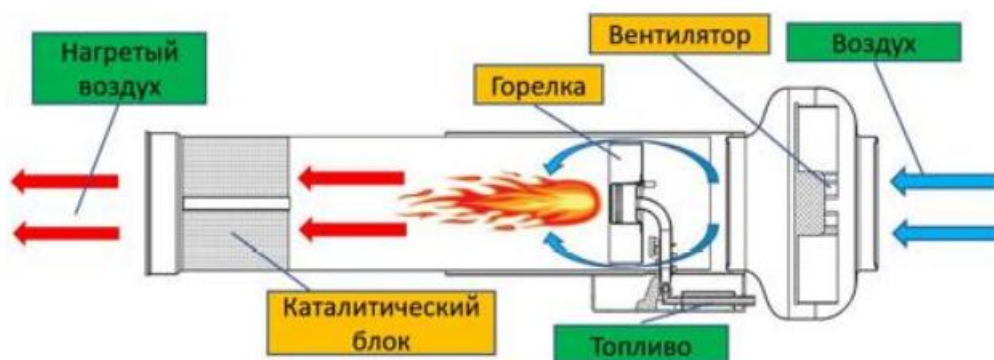


Рисунок 1. Принципиальная конструкция каталитического нагревателя воздуха на основе стекловолоконного катализатора

Горячий воздух может использоваться для прямого нагрева в различных помещениях и зданиях. Если исходный воздух содержит некоторые органические соединения, то они также будут окисляться, поэтому устройство может очистить атмосферу в помещении, а не загрязнить ее. Дополнительной

СД-10

функцией может быть также дезинфекция воздуха за счет окисления биопатогенов, содержащихся в воздухе. Воздух может подаваться извне, поэтому устройство комбинирует функции систем воздушного отопления и вентиляции.



Рисунок 2. Каталитические воздухонагреватели на жидком топливе (дизельное топливо) 30 кВт и на газе (пропан-бутан) 15 кВт

Полученная экологическая эффективность предлагаемого устройства выше, чем у всех известных аналогов (см. Табл. 1).

Таблица 1. Сравнительные показатели работы каталитического воздухонагревателя

Компонент	Содержание компонентов в продуктах сгорания				Предел по ПДК _{рз}
	Исходный воздух в помещении	Воздухо-нагреватель без катализатора	Воздухо-нагреватель с СВК	Воздухо-нагреватель с традиционным катализатором ¹	
O ₂ (% об.)	21.0	16.6	20.8	нет данных	-
CO ₂ (% об.)	0	3.0	0.3	нет данных	0.9
CO (мг/м ³)	0	10	4	13	20
NO _x (мг/м ³)	0	23	0	3	5
C _x H _y (мг/м ³)	9	24	11	30	300

¹По данным сайта http://www.catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION_ID=1480

Список литературы

- [1] А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолнистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.
- [2] A.N. Zagoruiko, S.A. Lopatin, et al. Chem. Eng. Proc: Proc. Intensification, 2017, v. 122, pp. 460-472.
- [3] S. Lopatin, P. Mikenin, A. Elyshev, S. Udovichenko, A. Zagoruiko. Chem. Eng. J., 2019, v. 373, pp. 406-412.
- [4] S. Lopatin, A. Elyshev, A. Zagoruiko. Catalysis Today, 383, 2022, pp. 259-265.

Благодарности

Данная работа проводилась при поддержке Российского фонда поддержки инноваций (СТАРТ) No 2462ГС1/39055) для ООО «Утокс» и при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания для Института катализа им. Г.К. Борескова (проект FWUR-2024-0037).

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РОСА: СИНТЕЗ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ НАПЫЛЕНИЯ

Сергей Лопатин, Дмитрий Баранов, Андрей Загоруйко

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

Применение структурированных катализаторов на основе микроволокнистых носителей, в том числе стекловолокнистых катализаторов (СВК), является перспективным способом создания новых каталитических систем с повышенной интенсивностью массообмена [1]. Важными задачами при создании новых типов СВК является обеспечение высокой дисперсности активных компонентов и высокой однородности их распределения на поверхности.

В настоящей работе был предложен новый способ синтеза стекловолокнистых катализаторов, в котором раствор предшественника диспергировался до состояния аэрозоля - «холодного тумана», затем в него погружался стекловолокнистый носитель и происходило равномерное напыление полученного тумана на поверхность микроволокон, подобное осаждению росы.

Разница в СВК, полученных пропиткой и осаждением раствора прекурсора, видна на изображениях (Рис. 1). Данные СЭМ показывают явные неоднородности в размере и расположении активного компонента в пропитанном образце и более равномерное распределение прекурсора при напылении.

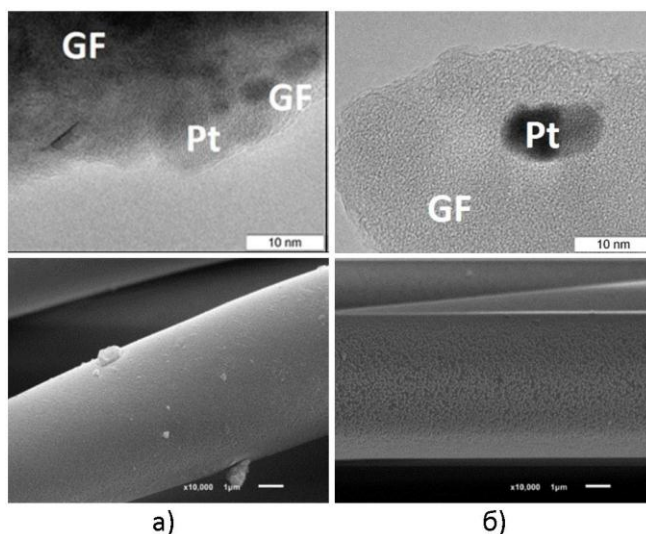


Рис. 1. СЭМ-изображения Pt/СВК, полученные методами пропитки(а) и осаждения(б)

СД-11

Статистический анализ СЭМ изображений [2] показывает (Рис. 2а), что количество мелких частиц Pt (до 5-6 нм) в образце, полученном пропиткой, очень мало и основная часть металла содержится в виде более крупных частиц. В «напыленных» образцах картина противоположная - основная часть Pt присутствует здесь в виде высокодисперсных (до 5-6 нм) и дисперсных (до 10-15 нм) частиц.

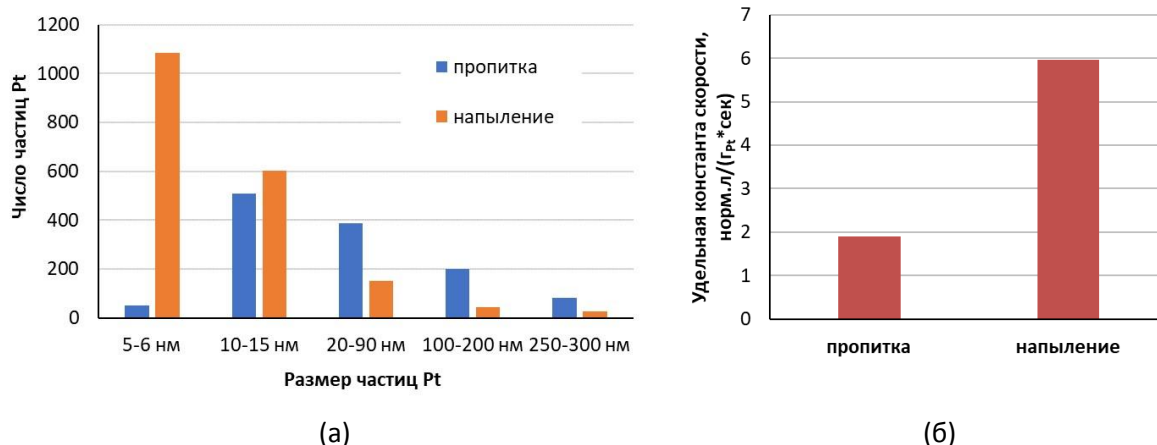


Рис. 2. Распределение по размерам частиц Pt в Pt/GFC, полученных методами пропитки и напыления (а) и их удельная активность в реакции окисления толуола

Наблюдаемая удельная активность синтезированных СВК в модельной реакции глубокого окисления толуола в пересчете на единицу массы платины приведена на рис. 2б. Видно, что удельная активность образца, синтезированного методом напыления, существенно выше, чем у СВК, синтезированного традиционным пропиточным способом.

Таким образом, новый метод синтеза, включающий стадию нанесения активного компонента с помощью напыления аэрозольной «росы» его прекурсора на микроволокнистый носитель, позволяет достигать большей дисперсности частиц активного компонента и их более равномерного распределения по поверхности носителя, что в итоге обеспечивает более высокую наблюдаемую удельную активность катализатора.

Список литературы

- [1] А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолокнистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.
- [2] Lopatin S., Mikenin P., Elyshev A., Udovichenko S., Zagoruiko A. Chemical Engineering Journal. 2019. V.373. P.406-412.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания для Института катализа им. Г.К. Борескова (проект FWUR-2024-0037).

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ВКЛАДОВ В АДсорбЦИЮ МИКРО- И МЕЗОПОР В СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Мельгунова Е.А., Мельгунов М.С.[†]

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

Для обеспечения оптимальных условий протекания каталитических реакций и создания структурированных катализаторов для нестационарных и динамических процессов необходимо количественно оценивать вклад пор различного размера в текстуру катализаторов. В современных методах обработки изотерм адсорбции часто используются решения интегральных уравнений Фредгольма II рода:

$$n(p) = \int_{X_{\min}}^{X_{\max}} f(X) \theta(X, p) dX$$

относительно функции распределения $f(X)$ по независимому параметру X , который характеризует размер пор или энергию адсорбции в порах. Например, распределение по размерам может быть получено из экспериментальной изотермы адсорбции путем ее разложения на набор корневых изотерм, рассчитанных для определенной химии и геометрии поверхности. Так как данная задача относится к классу математически некорректных задач, то в функционал минимизации вносятся регуляризационные члены, которые влияют на форму кривой распределения пор по размерам, особенно в области микропор. В случае отсутствия экспериментальной возможности измерения изотерм на начальном участке при низких давлениях приходим к ситуации, когда невозможно однозначно разделить вклады микропор различного размера.

В данной работе были проанализированы особенности решений уравнений Фредгольма II рода для углеродных носителей при использовании в качестве корневых функций $\theta(X, p)$ локальных изотерм адсорбции: (а) рассчитанных в приближении классической теории функционала нелокальной плотности (QSDFТ) для углеродной поверхности и щелевого канала и (б) модельных изотерм адсорбции, рассчитанных по уравнению Дубинина-Радушкевича (Д-Р). На Рисунке 1 показан пример сравнения полученных решений, где в качестве параметра X использованы: а) размер пор в нм (QSDFТ) и б) величина

СД-12

обратная характеристической энергии адсорбции $1/E$ в моль/кДж (Д-Р, преобразование сделано для визуального удобства сравнения). Распределение пор по размерам демонстрирует наличие двух типов микропор с характерными размерами в области 0.5 и 1 нм, при этом однозначно количественно разделить вклады этих пор затруднительно. С другой стороны, распределение величины $1/E$ демонстрирует два четко разрешенных пика, которые по значению характеристической энергии можно отнести к микропорам.

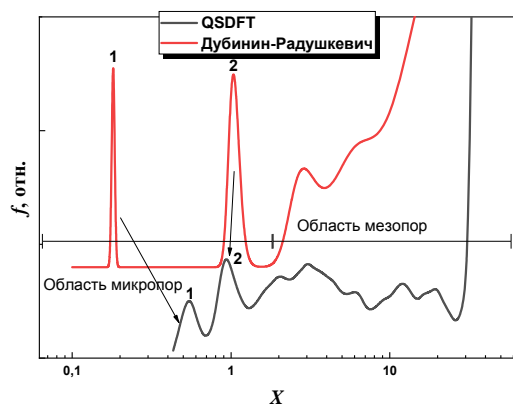


Рис. 1. Распределение объема адсорбированного азота по энергии адсорбции и по размерам пор

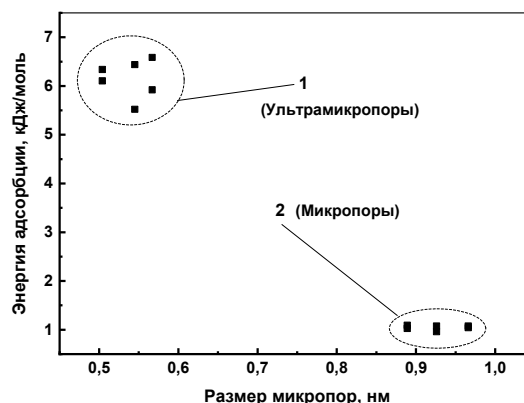


Рис. 2. Сопоставление значений энергии адсорбции и размеров пор

Для ряда углеродных мезо- микропористых носителей найдена корреляция положений пиков на обоих распределениях по параметрам d и E (Рисунок 2). Порам, размером 0.5-0.6 нм соответствует энергия адсорбции 5.5-6.5 кДж/моль, порам размером 0.8-1.0 нм - ~ 1 кДж/моль. Для области мезопор (малых энергий адсорбции) корреляции отсутствуют. Полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность разделения вклада ультрамикропор (<0.7 нм) и микропор (0.7 нм $< d < 2$ нм) в общую пористость носителей и катализаторов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа (проект FWUR-2024-0034).

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА $(\text{LnSr})_2\text{TiO}_4$ ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА

Павлова С.Н., Золотарский И.А., Исупова Л.А.

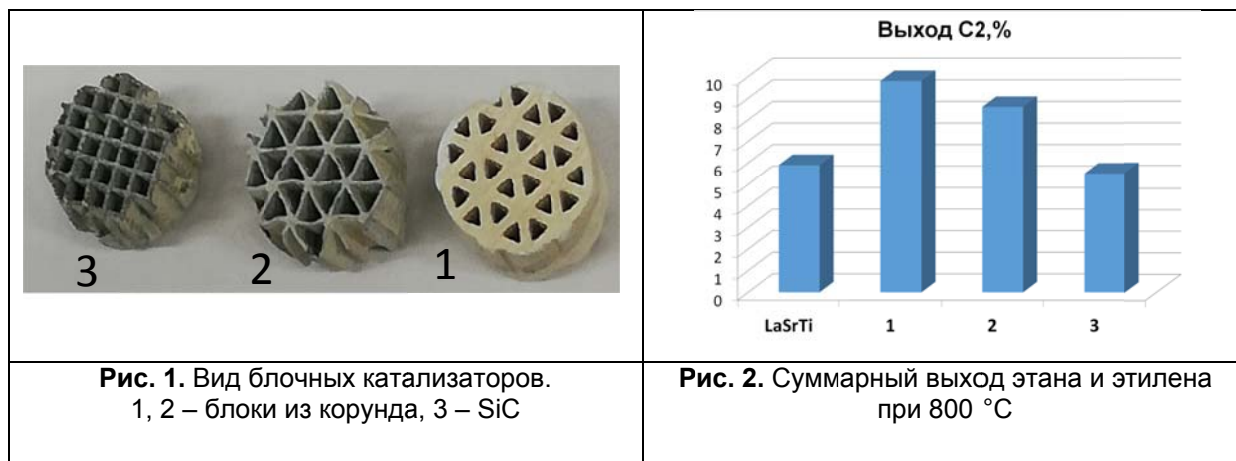
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
isupova@catalysis.ru

В настоящее время для получения олефинов из метана – основного компонента природного газа, используются не прямые методы синтеза через стадию получения синтез-газа. Альтернативой многостадийным процессам являются более дешевые прямые методы получения этана и этилена (C_2) из метана, в частности, весьма перспективна реакция окислительной конденсации метана (ОКМ) [1]. Однако, проведение высоко экзотермического процесса ОКМ, протекающего по сложному гомогенно-гетерогенному механизму, в обычных проточных реакторах на гранулированных катализаторах не позволяет решать проблемы оптимизации реакции для получения высоких выходов C_2 , связанные с тепло- и массо-переносом. Структурированные блочные катализаторы могут быть перспективной альтернативой для решения этих проблем [2]. Они имеют низкое гидравлическое сопротивление, что позволяет осуществлять реакцию при высоких скоростях потока, которые способствуют контролю и получению максимальной селективности по C_2 . Кроме того, более эффективный теплоперенос по сравнению с гранулированными катализаторами препятствует образованию «горячих» точек в реакторе с блочными катализаторами и позволяет проводить реакцию в автотермическом режиме с оптимальным использованием тепла реакции, что способствует экономии энергоресурсов. В предыдущих работах было показано, что перспективными катализаторами для ОКМ являются перовскитоподобные слоистые титанаты стронция, промотированные лантанидами [3]. Такие системы имеют высокую термостабильность, обеспечивают достаточно высокую стабильную активность и селективность по целевым C_2H_6 и C_2H_4 .

В настоящей работе были приготовлены и изучены в реакции ОКМ структурированные катализаторы на различных блочных носителях с прямыми каналами: блоки из корунда, различающиеся размером каналов, толщиной стенок и их порозностью, блоки из SiC (Рис. 1). Активный компонент (АК) –

СД-13

допированный слоистый титанат стронция $\text{Ln}_{0.1}\text{Sr}_{1.9}\text{TiO}_4$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$), полученный полимерным золь-гель методом, наносили на фрагменты блоков ($d \sim 1$ см, высота ~ 1 см) из суспензии в изопропиловом спирте с добавлением ПАВ. Полученные образцы сушили и повторяли процедуру нанесения и сушки, после чего образцы прокаливали при 900°C . Количество нанесенного АК составляло 7-15 % масс. в зависимости от носителя.



Каталитическую активность полученных блочных катализаторов в реакции ОКМ изучали в проточном трубчатом реакторе при температуре $750\text{-}900^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении в реакционной смеси 45 % CH_4 в воздухе ($\text{CH}_4:\text{O}_2 \sim 4$) при скорости потока 10-20 л/час. Изучение параметров реакции (конверсии реагентов, селективности по продуктам, выход целевых этана и этилена) показало, что активность структурированных катализаторов наряду с природой носителя, определяется его геометрическими и текстурными характеристиками. Так, при температуре 800°C наибольшую эффективность показал образец на корундовом блоке 1 с пористыми стенками (Рис. 2), при повышении температуры до $850\text{-}900^\circ\text{C}$ более эффективен и стабилен образец на непористом корунде 2.

Список литературы

- [1] J.Liu, J.Yue, M.Lv, F.Wang, Y.Cui, Z.Zhang, G.Xu, Carbon Res. Conv. 5 (2022) 1–14.
- [2] A. Cruellas, T. Melchiori, F. Gallucci, and M. S. Annaland, Catal.Rev. 59 (2017) 234-294
- [3] S.N. Pavlova, A.S. Gorkusha, S.V. Tsybulya, A.V. Nartova, V.A. Rogov, L. A. Isupova, Asian Symposium on Advanced Materials, 2023, Novosibirsk, Russia. Book of Abstracts, 384–385.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0038).

**ПУБЛИКАЦИЯ В ЭЛЕКТРОННОМ СБОРНИКЕ
(ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ)**

О НЕСТАЦИОНАРНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКСИКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Гусейнова Э.А.

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (АГУНП), Баку, Азербайджан, elvira_huseynova@mail.ru

Каталитический оксикрекинг (ОКК) – это принципиально новый процесс, представляющий собой каталитический крекинг тяжелых нефтяных фракций в присутствии кислорода [1,2]. Процесс оксикрекинга ВГ проводился в присутствии 13 каталитических систем: промышленного катализатора крекинга ОМНИКАТ (производство фирмы «Grace») и 10 его модифицированных аналогов. В качестве модификаторов были задействованы 10 оксидов переходных металлов: Cu, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni; Cd, Mo, W. Выбор кадмия (Cd), который формально является непереходным металлом с заполненной *d*-оболочкой, был основан на эмпирических соображениях. Модифицированные образцы были получены методом пропитки по влагоемкости (из расчета 2 % мас. на ЦСК).

Результаты, полученные методом отдельного калориметрирования (рис.) позволили установить, что процесс ОКК вакуумного газойля (ВГ) протекает по гетерогенно-гомогенному механизму, причем в первые 200 с происходящий разогрев поверхности цеолитсодержащего катализатора (ЦСК) указывает на

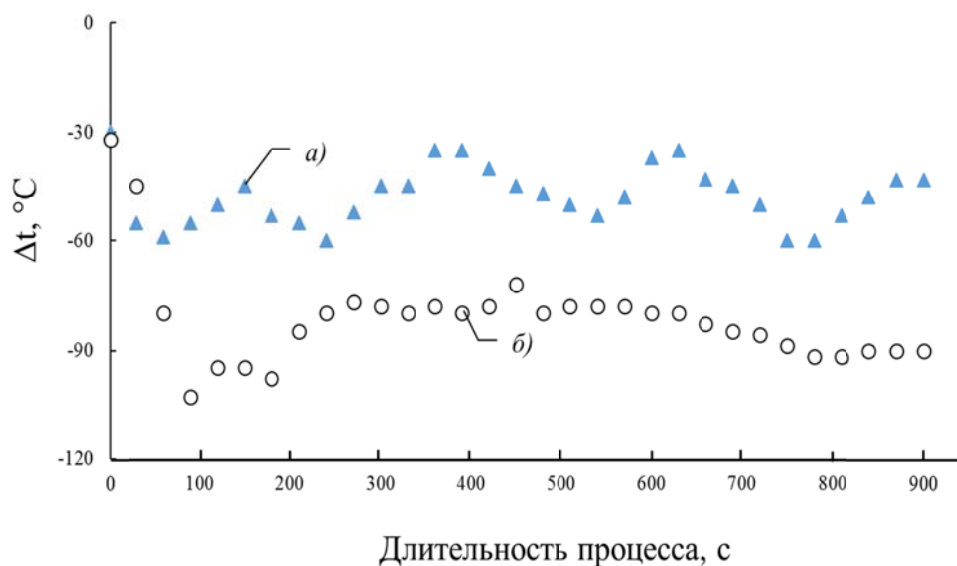


Рис. Изменение Δt от длительности процесса ОКК ВГ и места ввода кислорода:
а – ввод кислорода сверху, наличие свободного объема над слоем;
б – ввод кислорода в середину слоя катализатора

ПС-1

превалирование гетерогенных стадий процесса, тогда как при длительности свыше 200 с наблюдается практически экспоненциальное повышение Δt (разогрев объема газа), что свидетельствует о росте вклада гомогенных стадий. При вводе кислорода через боковой штуцер характер происходящего идентичен 1 % ОКК, но с тем лишь отличием, что разница температур реакционного свободного объема и слоя катализатора почти двукратная. Характер кривой указывает на гетерогенное окисление, но, протекающее с меньшей интенсивностью. Температурные показатели, снятые в 3-х зонах: в свободном объеме над слоем катализатора, в центре и в нижней части его слоя), указывают на то, что в ходе каталитического окисления ВГ катализатор находится в нестационарном состоянии - колебательная дезактивация сменяется периодом активности. Результаты, полученные методом отдельного калориметрирования позволили установить сильные отличия Δt у различных катализаторов. Так, разогрев поверхности уменьшался в ряду:



Это позволяет сделать вывод о том, что доля гетерогенной стадии при окислении ВГ в присутствии этих катализаторов сильно отличается, а именно доля гетерогенной стадии при окислении, в присутствии первых 5-ти металлов (Ni, Co, Fe, V, Cd) превышает таковую в присутствии последующих 2-х (Mo, W). Доля гетерогенной стадии в присутствии Ti вероятнее всего сведена к минимуму, а для Cu и Cr – вообще отсутствует. Ввод хрома методом механического смешения также приводит к смене гомогенной стадии на гетерогенную. По нашему мнению, количество температурных пульсаций в основном определяется нестационарностью поверхности катализатора.

Эти результаты позволяют предположить, что вероятно именно «выключенная» поверхность является причиной относительно низкой каталитической активности Cu- и Cr/ЦСК в процессе окисления ВГ [3,4].

Список литературы

- [1] Гусейнова Э.А., Мурсалова Л.А., Багирова Н.Н. и др. / Нефтехимия – 2019, Т. 59, №2, – С. 172-177.
- [2] Гусейнова Э.А., Мурсалова Л.А., Мамедханова С.А. и др. / Журнал химических проблем – 2017, (15). 3, – С.283-290.
- [3] Гусейнова Э.А., Расулов С.Р. / Химия и технология топлив и масел, – 2(642) 2024. – С.3-8.
- [4] Гусейнова Э.А., Расулов С.Р. // Химия и технология топлив и масел, – 3(642) 2024. – в печати.

ОСОБЕННОСТИ ВЫБОРА КОМПОНОВКИ СЛОЕВ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКТОРЕ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Кифятов В.Р.¹, Зайнуллин Р.З.², Губайдуллин И.М.²

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Уфа, Россия

²Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия
kifyatov_vitaliy@mail.ru

Ужесточение требований к качеству нефтепродуктов, увеличение доли сернистых и высокосернистых нефтей, а также углубление переработки нефти, требует разработки новых подходов к процессу гидроочистки с неподвижными слоями катализатора.

В настоящий момент на рынке представлено большое количество вариантов, как катализаторов, так и защитных слоев катализатора. При их использовании для существующих реакторов необходимо провести дополнительные технологические расчёты по укладке неподвижных слоев катализаторов учитывая при этом имеющейся объем и конструкционные особенности.

Использование существующего оборудования накладывает ряд особенностей.

Выделен ряд следующих особенностей:

1. Каталитические системы существующих реакторов не рассчитаны на использование защитных слоев материалов.

Ранее спроектированные реактора не рассчитаны на объемы каталитических систем с предполагаемым использованием защитных материалов (реактора рассчитаны только на слой основного катализатора). На рисунке 1 представлен реактор аксиального типа со сплошным слоем катализатора. Применение защитных слоев необходимо в связи с изменением состава сырья установки (утяжеления сырья, вовлечение продуктов вторичных процессов). Добавление защитных материалов в качестве компонентов в существующие реактора, приводит

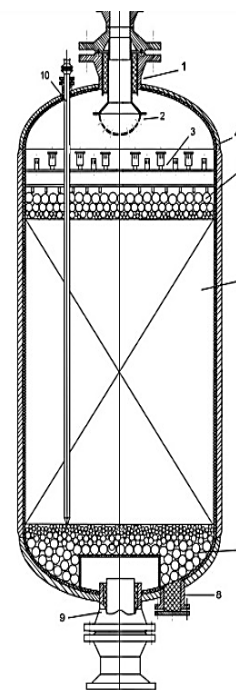


Рисунок 1. Реактор аксиального типа со сплошным слоем катализатора

к уменьшению объема основной каталитической системы необходимой для обеспечения целей установки.

2. Отсутствует информация по основным критериям работы реакторов при применении новых защитных материалов.

В настоящий момент отсутствует информация по отложениям и перепаду давления при применении новых специализированных защитных материалов. Так как с увеличением «забивки» защитных слоев, возрастает перепад давления, что определяет срок службы катализатора.

3. Необходимость равномерного распределения потока по сечению аппарата при различных режимах работы реактора ГО.

С момента проектирования до ввода в эксплуатацию и в период эксплуатации часто наблюдаются изменения условия различного характера. К примеру, качество сырья и количество сырья, на которое спроектирована установка изменилось или заложен реактор с большим сечением на определенный средний расход сырья, а в настоящий момент данного количества сырья для равномерного распределения сырья по сечению аппарата отсутствует.

Неэффективное распределение приводит к тому, что не весь катализатор контактирует с сырьем. Или контактирует, но с меньшим количеством сырья, чем другие участки, в данном случае возможен перегрев участков катализатора. Как итог, не эффективное использование ресурса катализатора.

Эффективным и мало затратным способом решения вышеуказанных проблем является использования современных информационных технологий. Первым этапом является разработка база данных по катализаторам (свойства, геометрические формы и размеры, способы укладки и формирования слоев катализатора, информация по кинетике гидроочистки, гидро-газодинамические параметры и т.д.). В настоящий момент проводятся работы по проектированию, разработке и реализации база данных «Катализаторы гидроочистки», программного комплекса, позволяющего проводить оптимизацию выбора компоновки слоев катализатора с целью получения необходимого значения по перепаду давления в реакторе.

Список литературы

- [1] Будуква С.В., Уваркина Д.Д., Климов О.В., Носков А.С. Дезактивация катализаторов гидроочистки (обзор) // Катализ в промышленности. 2022. Т.22, С. 38-65.
- [2] Котельникова А.Ю., Смольникова Т.В., Шерсткина Е.М., Хафизов Э.А., Руднева Н.Н. Моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива с помощью вычислительной гидродинамики // Нефтегазовое дело. 2022. № 3. С. 112-134.

**ИСПЫТАНИЯ КИСЛОРОД-ПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН НА
ОСНОВЕ $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$ В УСЛОВИЯХ
ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА**

Ковалев И.В.¹, Попов М.П.¹, Беляев В.Д.², Бадмаев С.Д.², Немудрый А.П.¹

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

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия,
E-mail: kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com*

Перовскитоподобные оксиды со смешанной ион-электронной проводимостью, известные своими высокими показателями проводимости и каталитической активности, могут быть использованы во многих высокотемпературных технологиях, таких как: каталитическое окисление и конверсия углеводородов, утилизация углекислого газа, получение высокочистого кислорода и т.д. [1-3]. Их использование в каталитических мембранных реакторах позволяет обеспечивать одновременную сепарацию кислорода из воздуха и конверсию углеводородов, а также контролировать подачу кислорода в зону реакции, обеспечивая необходимое соотношение реагентов и, соответственно, значительно повышая конверсию [4, 5]. На данный момент, согласно анализу литературы, оптимальными составами, совмещающими в себе высокие ион-транспортные свойства и долговременную стабильность в условиях использования считаются оксиды $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M = Mo, W, Nb, Ta) [6].

Метан, являясь основной составляющей природного газа, все чаще рассматривается в качестве энергетического сырья, что обусловлено его такими преимуществами, как: экологичность, простота транспортировки, возможность использования в качестве топлива в электрохимических генераторах. Последнее особенно актуально для территорий России, малопригодных для централизованной энергетики (Сибирь, Дальний Восток и арктическая зона). Использование кислородпроницаемых мембран в каталитических мембранных реакторах, обеспечивающих одновременную сепарацию кислорода из воздуха и парциальное окисление метана может снизить себестоимость синтез газа на 30 %.

ПС-3

Таким образом, работа посвящена исследованию процессов каталитической конверсии на микротрубчатых кислородпроницаемых мембранах $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$.

Для изготовления и характеристики экспериментальных мембран были использованы метод твердофазного синтеза, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, метод фазовой инверсии. Окисление метана в синтез-газ исследовали в реакторе с использованием микротрубчатых мембран. Реактор представлял собой трубку диаметром 3 мм и длиной 50-70 мм. Среднюю часть трубки нагревали электрическим нагревателем, питаемым от потенциостата, что позволяло регулировать скорость нагрева микрореактора в широком диапазоне. Во время экспериментов нагреватель накрывали теплоизолирующим материалом. Поток газов через трубку подавали при помощи регуляторов расхода газов.

На первой стадии экспериментов определили кислородную проницаемость мембран. Для этого образец в токе аргона медленно нагревали до рабочей температуры с одновременным анализом выходящих газов при помощи масс-спектрометра. Далее в поток аргона добавляли метан, и в выходящей газовой смеси определяли оксиды углерода, водород и воду. На следующем этапе получали синтез-газ в микротрубках с использованием катализатора на основе Pt, нанесенной на смешанный оксид церия и циркония, помещенного внутрь мембран.

В работе было показано, что микротрубчатый мембранный реактор из предложенных материалов с Pt катализатором способен генерировать водородсодержащий газ с высокой производительностью.

Список литературы

- [1] Marques F.M.B. et al. *Solid State Ion.* **2006**, 177, 1697-1703.
- [2] Mahato N. et al. *Prog. Mater. Sci.* **2015**, 72, 141-337.
- [3] Leo A., Liu S. and Diniz da Costa J.C. *Int. J. Greenh. Gas Con.* **2009**, 3, N4, 357-367.
- [4] Ten Elshof J.E., van Hassel B.A. and Bouwmeester H.J.M. *Catal. Today* **1995**, 25, N3-4, 397-402.
- [5] Pei S. et al. *Catal. Lett.* **1994**, 30, N1, 201-212.
- [6] Sunarso J. et al. *J. Membr. Sci.* **2008**, 320, N1-2, 13-41.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30051).

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Макаров А.С., Скудин В.В., Тарасенко М.А., Филимонов М.Е.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, 190748@muctr.ru*

Мембранный катализатор (МК) – устройство, представляющее инертную пористую мембрану с распределенным на ней катализатором, который существенно ускоряет термодинамически разрешенную реакцию, и позволяет осуществлять массоперенос через его поровую структуру под действием различных движущих сил [1]. Для реактора с мембранным катализатором (РМК) недавно было установлено явление интенсификации углекислотной конверсии метана, причиной которого стал активированный массоперенос в поровой структуре МК. Физической основой активированного массопереноса в поровой структуре МК, как было доказано, является тепловое скольжения.

Тепловое скольжение позволило обосновать кинетическую схему и математическое описание процесса, позволяющее устанавливать константы на промежуточных стадиях (УКМ), и анализировать режимы РМК.

УКМ осуществляли на МК, активным компонентом в которых использовали карбиды молибдена и вольфрама, обладающие высокой термической и химической устойчивостью, а также каталитической активностью. В условиях УКМ Mo_2C более активен, но менее устойчив, чем WC . Это указывает на возможность изучения и создания различных стабильных и активных Mo-W -карбидных катализаторов [2].

Цель данного исследования заключается в проведении сравнительного кинетического анализа мембранных катализаторов различного состава на основе карбидов вольфрама, молибдена при температуре 850 °С. Сравнение МК с разными активными компонентами проводили в режиме контактора. Все катализаторы были получены методом осаждения из газовой фазы (CVD-метод).

Все образцы исследовались в одинаковых условиях в реакции УКМ: температура 850 °С, объемный расход реагентов – 40-320 нсм³/мин,

ПС-4

соотношение $[\text{CH}_4]:[\text{CO}_2] = 1:1$). Промежуточные стадии УКМ представлены четырьмя реакциями, а каждая реакция принималась, как обратимая.

Таблица 1. Удельные константы скорости промежуточных стадий УКМ

Реакция	$k \frac{\text{см}^3}{\text{г} \cdot \text{с}}$	Мембранный реактор		
		WC	Mo ₂ C	Mo ₂ C/WC
		850	850	850
$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$	$k_1 \rightarrow$	6,4	40	90
	$k_2 \leftarrow$	14,4	0	0
$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$	$k_3 \rightarrow$	0,2	15	45
	$k_4 \leftarrow$	0	0	0
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$k_5 \rightarrow$	1,9	1,8	15
	$k_6 \leftarrow$	1,1	1,5	15
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$	$k_7 \rightarrow$	28	15	70
	$k_8 \leftarrow$	0	0	2,7

Как видно из таблицы 1, равновесие реакции крекинга метана на МК с WC смещено в сторону образования реагента, а реакция углекислотной газификации углеродных отложений практически отсутствует. Наибольшее значение констант скорости на данном катализаторе наблюдается для реакции паровой газификации углеродных отложений, а наименьшее - при крекинге метана. Это указывает на то, что лимитирующей стадией в данных условиях процесса является крекинг метана. В то же время на МК с Mo₂C лимитирующей стадией процесса являются реакции углекислотной и паровой газификации углеродных отложений. Все гетерогенные реакции на МК с Mo₂C необратимы, а наибольшая константа скорости наблюдается при крекинге метана. На бинарном катализаторе (Mo₂C/WC) наблюдается эффект синергизма, означающий, что данный катализатор является не механической смесью двух карбидов, а биметаллическим соединением карбидов.

Список литературы

- [1] A. Seidel-Morgenstern, Membrane reactors. Distributing reactants to improve selectivity and yield, Wiley-VCH, 2010, P. 295.
- [2] Gavrilova N. N. et al. Kinetic Analysis of Dry Reforming of Methane on Traditional and Membrane Catalysts //Membranes and Membrane Technologies. – 2023. – Т. 5. – №. 6. – С. 440-453.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант ФССМ-2023-0004.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ГАЗОВОГО БЕНЗИНА НА КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

**Мамедова М.Т., Абасов С.И., Искендерова А.А.,
Иманова А.А., Алиева А.А., Насибова А.Р.**

*Институт Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева
Министерство Науки и Образования Азербайджана, Баку, Азербайджан
E-mail: memmedova-melahet@mail.ru*

В настоящей работе изучена изомеризационная конверсия газового бензина на каталитической системе, состоящей из сульфатированного диоксида циркония и металломодифицированного цеолита HMOR (табл. 1).

Таблица 1. Состав синтезированных катализаторов

Катализатор	Состав
М-1	0.4%Co/HMOR ₁₇
М-2	0.4%Co/HMOR ₁₇ /10%ZrO ₂
М-3	HMOR ₁₇ /10%ZrO ₂ - SO ₄ ²⁻ (6%)
М-4	0.4%Co/HMOR ₁₇ /10%ZrO ₂ - SO ₄ ²⁻ (6%)
М-5	0.4% Ni/HMOR ₁₇ /10%ZrO ₂ - SO ₄ ²⁻ (6%)

Изомеризация газового бензина (ГБ) на отдельных компонентах синтезированных композиционных катализаторов не происходит. Co/MOR₁₇ при 140-200 °С не активен, а SO₄²⁻-ZrO₂ (SZ) очень быстро дезактивируется.

Морденитные катализаторы изомеризации n-алканов являются наиболее активными среднетемпературными цеолитными катализаторами изомеризации. Использование таких катализаторов для изомеризации газового бензина показало, что на них газовый бензин в основном превращается в изо-C₅ (небольшое количество и-C₆) и n-C₅. Включение в состав этих катализаторов переходных металлов (Co), ZrO₂ и сульфат анионов позволяет снизить температуру процесса и повысить изомеризирующую активность каталитической системы (табл. 2).

Результаты, приведенные в таблице 2, показывают, что наибольшей изомеризирующей активностью среди этих катализаторов обладает катализатор М-4. При этом отношение селективности по нормальному C₅H₁₂ к селективности по изо-C₅-C₆ самое низкое (n-C₅/изо-C₅-C₆ = 0.02 – 0.08).

Следует отметить, что во всех исследованных случаях в процесс эффективно вовлекаются низкомолекулярные C₄-алканы, исходное содержание которых в составе ГБ составляет около 5.5 %. Количество этих компонентов снижается до 1 %.

ПС-5

Таблица 2. Превращение ГБ в контакте с катализаторами на основе морденита.
 $H_2:C_4H=1:3$; объёмная скорость ГБ = 2 ч^{-1}

Т, °С	Состав сырьё, %						
	$\sum C_{4-}$	и-С ₅	С ₅	и-С ₆	С ₆	и-С ₇	$\sum C_{7+}$
	5.5	25.2	19.2	18	8.4	5.4	18
	Конверсия С ₄₋ и С ₇₊ компонентов ГБ, %		Селективность по изо-С ₅ -С ₆ , %		н-С ₅ /изо-С ₅ -С ₆		
М-1							
300	39		51		1		
320	32.2		46.5		1.2		
М-2							
160	96		69		0.5		
180	84.8		78.4		0.28		
200	94.8		73.5		0.36		
М-4							
180	49		97.8		0.02		
200	49.7		92.4		0.08		

Из полученных данных можно сделать вывод, что основными конвертируемыми компонентами при конверсии ГБ на выше приведенных катализаторах являются углеводороды С₄₋ и С₇₊, а образующиеся продуктами - н-С₅, изо-С₅ и изо-С₆. Следовательно, в процессе превращения ГБ его С₄₋ и С₇₊ компоненты образуют бимолекулярный интермедиат [С₄₋ - С₇₊] в последующем которая расщепляется на изо-С₅ и С₆ или до н-С₅ и изо-С₆.

Анализ полученных результатов показывает также, что высокомолекулярные и низкомолекулярные компоненты ГБ превращаются в среднемолекулярные компоненты. Такое усреднение обусловлено преимуществом получения изомеров над SZ-модифицированными катализаторами.

Таким образом, морденитсодержащие катализаторы способны превращать н-алканы и их природную смесь ГБ в алканы С₅-С₆ с высоким содержанием разветвленных изомеров при низких температурах.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ФЛЮИДА В ХИМРЕАКТОРЕ СО СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Поляков С.В.^{1,2}, Тарасов Н.И.¹

¹Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Москва, Россия

²Лаборатория математической химии Института нефтехимии и катализа
УФИЦ РАН, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация
polyakov@imamod.ru

В последнее время возобновился интерес к исследованию сложных нелинейных процессов в химических реакторах. Причиной этому стала разработка новых технологий переработки углеводородного сырья и синтеза продуктов с заданными свойствами. В связи с этим появилась необходимость развития аппарата математического моделирования, опирающегося на компьютерные и суперкомпьютерные вычисления. Основным требованием к моделированию теперь стал учет в моделях множества дополнительных физических факторов (в том числе, многофазности и многокомпонентности протекания многостадийных химических реакций) и реальной геометрии химической установки. Также необходимым стало 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. Для ее решения предложено использовать в качестве модели квазигидродинамическую систему уравнений [1], записанную с учетом пористости, а также уравнения конвекции-диффузии, описывающие многокомпонентный трехфазный состав флюида (жидкость, газ, твердый пористый скелет). При этом предполагалось, что основной движущейся фазой является многокомпонентная жидкость, включающая источники и продукты реакции (гексадекан в виде нескольких его изомеров). Газовая фаза (в основном водород и метан) рассматривалась как слабосжимаемая добавка. Химический блок сопрягался с блоком расчета течения флюида в рамках численной методики расщепления по физическим процессам. Задача рассматривалась в предположении аксиальной симметрии. Численный

ПС-6

алгоритм опирался на сеточный метод конечных объемов [2] и распараллеливание вычислений. В качестве сеток использовались квазиравномерные декартовы сетки. Распараллеливание базировалось на методе декомпозиции расчетной области. Итогом этой методологии стал комплекс расчетных программ и проблемно-ориентированная веб-среда для проведения массовых компьютерных экспериментов.

С помощью разработанного комплекса программ были проведены предварительные компьютерные эксперименты в рамках следующей модельной задачи. В ней в качестве источника реакции рассматривался гексадекан, в качестве продукта реакции – изо-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 близки эксперименту при условии правильного задания материальных параметров среды.

В заключение отметим, что данная работа предваряет этап трехмерного 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 лабораторных и промышленных установок, 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.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Попов М.П., Гонгола М.И., Гуськов Р.Д., Ковалев И.В., Немудрый А.П.

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия*
popov@solid.nsc.ru

Нестехиометрические оксиды $ABO_{3-\delta}$ со смешанной ионной и электронной проводимостью (СИЭП) на протяжении последних десятилетий являются актуальной областью для химии твердого тела, катализа и химического материаловедения. Аномально высокая подвижность кислорода и высокая электронная проводимость СИЭП оксидов позволяет рассматривать их 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 [1–3].

Отличительной чертой 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.

Анализ свойств СИЭП оксидов зачастую подразумевает то, что они являются веществами, имеющими фиксированную кислородную стехиометрию. Такой подход является традиционным и справедлив для веществ с практически 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 гомологическими рядами, корреляции между различными свойствами (константами скорости реакции, энергией реакции Гиббса, характеристиками электронной структуры) оксидов с различными δ

ПС-7

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 [4] и кинетических [5-7] свойств СИЭП оксидов от δ . Разработанная установка и методика позволяет проводить анализ транспортных характеристик электродных материалов в экспресс режиме, что может быть применено для сравнительных тестов широкого ряда соединений.

В настоящей работе обобщены результаты изучения кинетики кислородного обмена в СИЭП оксидах, которые обладают яркой прикладной значимостью в области их применения в ТОТЭ.

Список литературы

- [1] J. Yoo, C.-Y. Yoo, J.-H. Yu, A.J. Jacobson, J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 2690-2699.
- [2] 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.
- [3] H. Ikeda, S. Nikata, E. Hirakawa, A. Tsuchida, N. Miura, Chem. Eng. Sci. 147 (2016) 166-172.
- [4] I. Starkov, S. Bychkov, A. Matvienko, A. Nemudry, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 5527-5535.
- [5] S. F. Bychkov, I. I. Gainutdinov, S. A. Chizhik, A. P. Nemudry, Solid State Ionics, 2018, 320, 297-304.
- [6] S.A. Chizhik, A.P. Nemudry, Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 18447-18454.
- [7] 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/>.

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АВТОКОЛЕБАНИЙ В ОДНОЙ МОДЕЛИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ПАЛЛАДИИ

Гайнова И.А.¹, Лашина Е.А.²

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

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
gajnova@math.nsc.ru

Известно, что при проведении гетерогенных каталитических реакций обнаруживаются различные нелинейные явления. Автоколебания в реакции окисления метана были обнаружены на палладии, никеле, кобальте. В этом случае возникает задача изучения природы автоколебаний и определения возможного механизма реакции в этих условиях, которая эффективно решается с применением методов математического моделирования. Так в работе [1] предложена математическая модель, описывающая в терминах системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) неизотермические автоколебания, с учетом растворения углерода и кислорода в объем палладия. Кроме того, в этой модели делается предположение о зависимости константы скорости адсорбции кислорода от концентрации растворенного кислорода. С учетом таких предположений данная модель позволила качественно описать автоколебания парциальных давлений метана и кислорода, продуктов реакции: CO, CO₂, H₂ и H₂O, а также температуры катализатора.

Целью нашей работы является параметрический анализ автоколебаний в этой модели, и, в частности, изучается возможность описания автоколебаний в изотермических условиях. Кроме того, нами рассмотрены условия появления автоколебаний в отсутствие влияния растворенного кислорода на скорость адсорбции кислорода.

Для изучения автоколебаний нами применяется пакет программ Step+ [2,3], который позволяет предсказывать возможные нелинейные эффекты в исследуемых моделях, такие как гистерезис, множественность решений, сильная параметрическая чувствительность, возникновение автоколебаний и т.д. Численное исследование с помощью пакета Step+ включает в себя:

- интегрирование автономной системы ОДУ (многоступенчатый метод Гира для жестких задач переменного порядка точности). В случае выхода на

ПС-8

предельные циклы имеется возможность графического представления их проекций на плоскость или трехмерное фазовое пространство;

- построение диаграммы стационарных решений методом продолжения по параметру. Построение диаграммы сопровождается определением устойчивости стационарных решений в зависимости от параметра по методу Годунова-Булгакова (в пакете использованы оригинальные вычислительные методы, разработанные в Институте математики им. С.Л. Соболева);
- 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.

Список литературы

- [1] N. V. Peskov, M. M. Slinko, V. Yu. Bychkov, and V. N. Korchak, Chem. Eng. Sci. 84, 684 (2012).
- [2] <http://math.nsc.ru/AP/step/main.htm>
- [3] С. И. Фадеев, С. А. Покровская, А. Ю. Березин, И. А. Гайнова. Пакет программ STEP для численного исследования систем нелинейных уравнений и автономных систем общего вида. Описание работы пакета STEP на примерах задач из учебного курса «Инженерная химия каталитических процессов». Учебное пособие, Изд-во НГУ, Новосибирск (1998).

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания для Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (проект FWUR-2024-0032) и Института математики им. С.Л. Соболева СО РАН (проект FWNF-2022-0015).

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА H_Y и CuBr₂/H_Y

Усманова А.А.¹, Коледина К.Ф.^{1,2}, Губайдуллин И.М.^{1,2}

¹*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация*

²*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация*
aausmanova@yandex.ru

В данной работе рассматривается подход межмолекулярной дегидратации трет-бутилового и метилового спиртов с использованием микро-, мезо- и макропористого цеолитного катализатора H_Y_{mmm}, а также каталитической системы на основе CuBr₂, нанесенного на цеолит H_Y_{mmm} [1], путем построения кинетической модели на основе решений прямых и обратных задач с использованием пакета прикладных программ MatLab.

В связи с высоким спросом использования МТБЭ из-за увеличения потребления бензина в странах Восточной Европы и Азиатско-Тихоокеанского региона [2], актуальным является построение математических моделей получения МТБЭ с использованием цеолитных катализаторов.

Математическое описание прямой задачи нестационарной химической кинетики представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) с начальными данными, т.е. задачу Коши [3] – уравнение (1). Уравнение, учитывающее изменение количества молей реакционной смеси N, имеет вид (2) [4].

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^J v_{ij} \omega_j, i = 1, \dots, I, t = 0, x_i(0) = x_i^0 \quad (1) \quad \frac{dN}{dt} = \sum_{i=1}^I \frac{dx_i}{dt}; \quad N(0) = N^0; \quad (2)$$

где x_i – концентрация реагентов реакции, мол. дол.; t – время, мин; v_{ij} – стехиометрические коэффициенты; J – количество стадий; I – количество веществ; ω_j – скорость j -й стадии, 1/с.

В связи с тем, что рассматривается гетерогенная реакция и принимается, что компоненты адсорбируются на поверхности катализатора, а по окончании реакции происходит десорбция образованных веществ [5], то необходимо учитывать доли поверхности катализатора, занятой реагентами, в результате процессов адсорбции и десорбции (3).

ПС-9

$$\omega_j = k_j \prod_{i=1}^I (x_i)^{\alpha_{ij}} \prod_{i=1}^I (\theta_i)^{|\alpha_{ij}|} - k_{-j} \prod_{i=1}^I (\theta_i)^{\beta_{ij}} \prod_{i=1}^I (x_i)^{\beta_{ij}}, \quad k_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad (3)$$

где θ_i – доля поверхности, занятая i -м компонентом; α_{ij} – отрицательные элементы матрицы (v_{ij}); β_{ij} – положительные элементы (v_{ij}); k_j, k_{-j} – константа скорости j -й стадии, 1/с; k_j^0 – предэкспоненциальные множители, 1/с; E_j – энергии активации прямой и обратной реакций, ккал/моль; R – 2 ккал/(моль К); T – температура, К;

Схема химических превращений и кинетические уравнения скоростей с использованием формул (1)-(3) представлена в таблице 1, где X_i – это исходные компоненты реакции и продукты, Z_i – промежуточные компоненты.

Таблица 1. Стадии химических превращений и кинетические уравнения каталитического синтеза МТБЭ

N	Стадия	Кинетические уравнения
1	$\text{HY} (Z_1) + (\text{CH}_3)_3\text{COH} (X_1) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH}_2\text{Y} (Z_2)$	$\omega_1 = \frac{k_1 x_1 \theta_1}{N^2}$
2	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2\text{Y} (Z_2) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 (X_2) + \text{H}_2\text{O} (X_3) + \text{HY} (Z_1)$	$\omega_2 = \frac{k_2 \theta_2}{N}$
3	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 (X_2) + \text{HY} (Z_1) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CY} (Z_3)$	$\omega_3 = \frac{k_3 x_2 \theta_1}{N^2}$
4	$(\text{CH}_3)_3\text{CY} (Z_3) + \text{MeOH} (X_4) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COMe} (X_5) + \text{HY} (Z_1)$	$\omega_4 = \frac{k_4 x_4 \theta_3}{N^2}$

Предложенная схема химических превращений является основой разрабатываемой кинетической модели с нахождением параметров модели с использованием генетического алгоритма глобальной оптимизации при решении обратной задачи. Представленная модель позволяет оценить влияние температуры на каталитическую активность катализаторов HY и CuVr_2/HY , и наблюдать изменение скоростей расходования (образования) ключевых веществ.

Список литературы

- [1] Байгузина А.Р., Галлямова Л.И., Хуснутдинов Р.И. // Вестник Башкирского университета. 2020. Т. 25. №4. С. 748–755. DOI: <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2020.4.8>
- [2] Mahdi H.I., Muraza O. // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. N 43. P. 11193–11210. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02533>.
- [3] Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М. // Наука и образование: Научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2013. № 7. С. 385.
- [4] Enikeeva L.V., Koledina K.F., Gubaydullin I.M., Faskhutdinov A.G. et al. // Reaction kinetics, mechanisms and catalysis, 2021. Т. 133. № 2 С. 879-895 DOI: 10.1007/s11144-021-02020-w.
- [5] Вэйлас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. М.: Химия, 1967. 416 с.

СПИСОК УЧАСТНИКОВ

ANCHEYTA Jorge

Mexican Petroleum Institute
Mexico City, Mexico

E-mail: jancheyt@imp.mx;
JorgeAncheytaJuarez@imp.mx

WANG Wei

Institute of Process Engineering,
Chinese Academy of Sciences
Beijing, China

E-mail: wangwei@ipe.ac.cn

АБДУЛЛА Осман Бырмагамбетович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: o.b.abdulla@utmn.ru

АБИЕВ Руфат Шовкетович

Санкт-Петербургский технологический институт
(Технический университет)
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: abiev.rufat@gmail.com

АЗАРАПИН Никита Олегович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: n.o.azarapin@utmn.ru

АЛБАУТ Светлана Викторовна

АНО Центр «Прямая связь»
Новосибирск, Россия

E-mail: albaut.nsk@yandex.ru

АНДРЕЕВ Дмитрий Сергеевич

ПАО «Газпром нефть»
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: andreev.dsergeev@gazprom-neft.ru

БАРАНОВ Дмитрий Васильевич

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

E-mail: dmitriy.bdv@gmail.com

БЕЛЫЙ Михаил Александрович

ООО «РИОС-Инжиниринг»
Омск, Россия

E-mail: office@rios.center

БУРКО Екатерина Александровна

ПАО Сбербанк
Тюмень, Россия

E-mail: katreenjones@gmail.com

БУРМАТОВА Мария Антоновна

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

E-mail: burmatova@catalysis.ru

ВДОВИЧЕНКО Всеволод Александрович

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

E-mail: vdovichenko@catalysis.ru

ВЕРНИКОВСКАЯ Надежда Викторовна

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

E-mail: vernik@catalysis.ru

ВОЛОВИКОВ Артём Юрьевич

ООО «АРСКА ТЕК»

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: arska@arskatech.com

ГАЙНОВА Ирина Алексеевна

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

E-mail: gajnova@math.nsc.ru

ГАЛКИН Дмитрий Викторович

ООО «РИОС-Инжиниринг»
Омск, Россия

E-mail: office@rios.center

ГАРИФУЛЛИН Азат Ришатович

ООО «Оргнефтехим-Айти»
Иннополис, Россия

E-mail: a.garifullin@onh-it.ru

ГЛАЗОВ Никита Александрович

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

E-mail: n.a.glazov@gmail.com

ГОЛИНСКИЙ Дмитрий Владимирович

ООО «РИОС-Инжиниринг»
Омск, Россия

E-mail: office@rios.center

ГОЛЯШОВА Ксения Евгеньевна

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

E-mail: g.k.e.95@mail.ru

ГРИГОРЬЕВ Борис Владимирович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: b.v.grigorev@utmn.ru

ГУБАЙДУЛЛИН Ирек Марсович

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Уфа, Россия

E-mail: irekmars@mail.ru

ГУДЫМА Татьяна Сергеевна

Новосибирский государственный технический университет (НГТУ) НЭТИ
Новосибирск, Россия

E-mail: gudymatan@mail.ru

ГУСЕЙНОВА Эльвира Анверовна

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
Баку, Азербайджан

E-mail: elvira_huseynova@mail.ru

ДЕМИНСКИЙ Максим Александрович

ООО «КИНТЕХ ЛАБ»

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: de_minsky_m@kintechlab.com

ДМИТРИЕВА Анастасия Павловна

Университет ИТМО

Москва, Россия

E-mail: dmitrieva@scamt-itmo.ru

ДОЗОРЦЕВ Виктор Михайлович

ООО «Центр цифровых технологий»

Москва, Россия

E-mail: vdozortsev@cdt.su

ДОЛГАНОВ Игорь Михайлович

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Томск, Россия

E-MAIL: DOLGANOVIM@TPU.RU

ДОЛГАНОВА Ирэна Олеговна

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Томск, Россия

E-mail: dolganovaio@tpu.ru

ЕЛЫШЕВ Андрей Владимирович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: a.v.elyshev@utmn.ru

ЕРМАКОВ Андрей Александрович

Научный центр мирового уровня
«Передовые цифровые технологии» ТюмГУ
Тюмень, Россия

E-mail: a.a.ermakov@utmn.ru

ЕРМОЛАЕВ Вадим Сергеевич

ООО «Оргнефтехим-Айти»
Москва, Россия

E-mail: v.ermolaev@onh-it.ru

ЕЧЕВСКИЙ Геннадий Викторович

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

E-mail: egv@academ.org

ЖУКОВ Арсений Владимирович

Научный центр мирового уровня
«Передовые цифровые технологии» ТюмГУ
Тюмень, Россия

E-mail: 72arseny@mail.ru

ЗАГОРУЙКО Андрей Николаевич

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

E-mail: zagor@catalysis.ru

ЗАЕВ Иван Александрович

ООО «КИНТЕХ ЛАБ»

Москва, Россия

E-mail: zaev@kintech.ru

ЗАЖИГАЛОВ Сергей Валерьевич

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

E-mail: zazhigalov@gmail.com

ЗАЙЦЕВА Юлия Николаевна

Институт химии и химической технологии СО РАН
Красноярск, Россия

E-mail: j-n-zaitseva@yandex.ru

ЗАМУЛИНА Татьяна Владимировна

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

E-mail: zam@catalysis.ru

ЗУБЕНКО Полина Артемовна

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: p.a.zubenko@utmn.ru

ИВАНОВА Наталья Анатольевна

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: n.ivanova@utmn.ru

ИСУПОВА Любовь Александровна

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

E-mail: isupova@catalysis.ru

КАДЫРОВ Тагир Равилович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: t.r.kadyrov@utmn.ru

КАЗАНЦЕВ Егор Александрович

АО «СКТБ «Катализатор»
Новосибирск, Россия

E-mail: kazantsev@catalyst.su

КИФЯТОВ Виталий Радисович

Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Уфа, Россия

E-mail: kifyatov_vitaliy@mail.ru

КЛЕЙМЕНОВ Андрей Владимирович
ПАО «Газпром нефть»
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: kleymenov.av@gazprom-neft.ru

КОВАЛЁВ Евгений Викторович
АО «СКТБ «Катализатор»
Новосибирск, Россия
E-mail: kovalev@catalyst.su

КОВАЛЕВ Иван Вячеславович
Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com

КОВАЛЕНКО Ольга Николаевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: oven@catalysis.ru

КОВЕЗА Владислав Анатольевич
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
E-mail: koveza.vladislav@yandex.ru

КУЛИКОВ Александр Владимирович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: kulikov@catalysis.ru

КУРМАСОВ Павел Борисович
Новосибирский государственный технический
университет (НГТУ) НЭТИ
Новосибирск, Россия
E-mail: kurmaschov@gmail.com

ЛАШИНА Елена Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: lashina@catalysis.ru

ЛЕСКОВСКИЙ Родион Владимирович
Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
E-mail: r.v.leskovskij@utmn.ru

ЛОПАТИН Сергей Алексеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: lsa@catalysis.ru

МАКЕИЧ Александр Анатольевич
ООО «Оргнефтехим-Айти»
Москва, Россия
E-mail: a.makeich@onh-it.ru

МАКСИМОВ Антон Львович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
E-mail: director@ips.ac.ru

МАЛУНОВ Артур Игоревич
Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Уфа, Россия
E-mail: malunovv@mail.ru

МАМЕДОВА Малахат Таги
Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева, Министерство Науки и
Образования Азербайджана
Баку, Азербайджан
E-mail: memmedova-melahet@mail.ru

МЕЛЕШКИН Антон Викторович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: ameleshkin@mail.ru

МЕЛЬГУНОВА Елена Александровна
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе
СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: melena@catalysis.ru

МИХАЙЛОВ Яков Александрович
Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
E-mail: y.a.mikhajlov@utmn.ru

МОЛОКЕЕВ Максим Сергеевич
Тюменский государственный университет
Красноярск, Россия
E-mail: msmolokeev@mail.ru

МОТАЕВ Кирилл Анатольевич
Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
E-mail: motaev99@mail.ru

НОВИКОВА Светлана Андреевна
Институт химии и химической технологии СО РАН
Красноярск, Россия
E-mail: snovik.chem@gmail.com

ОВЧИННИКОВА Елена Викторовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: evo@catalysis.ru

ОХЛОПКОВА Людмила Борисовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: lokhlopkova@yandex.ru

ПЕТРАЧУК Кристина Александровна
Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
E-mail: k.a.petrachuk@utmn.ru

ПОЛЯКОВ Сергей Владимирович
Институт прикладной математики
им. М.В. Келдыша РАН
Москва, Россия
E-mail: polyakov@imamod.ru

ПОПОВ Михаил Петрович

Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: popov@solid.nsc.ru

ПОТАПКИН Борис Васильевич

ООО «КИНТЕХ ЛАБ»
Москва, Россия

E-mail: potapkin@kintech.ru

РЕБРОВ Евгений Викторович

Университета Уорик
Ковентри, графство Уэст-Мидленд,
Великобритания

E-mail: E.Rebrov@warwick.ac.uk

РОГОЖНИКОВ Владимир Николаевич

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

E-mail: rvn@catalysis.ru

РОЗОВ Илья Владимирович

Сибирский государственный университет
водного транспорта
Новосибирск, Россия

E-mail: ilya_rozov@mail.ru

РУСЕЙКИНА Анна Валерьевна

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: adeschina@mail.ru

САЛЬНИКОВ Антон Васильевич

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

E-mail: salnikov@catalysis.ru

САФРОНОВ Станислав Юрьевич

ООО «РИОС-Инжиниринг»
Омск, Россия

E-mail: office@rios.center

СИБАА Мохамд

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: m.sibaa@utmn.ru

СИНЕВ Михаил Юрьевич

ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия

E-mail: mysinev@yandex.ru

СЛАСТЕНОВ Игорь Владимирович

ООО «Центр цифровых технологий»
Москва, Россия

E-mail: islastenov@cdt.su

СОБОЛЕВ Анатолий Константинович

АО «СКТБ «Катализатор»
Новосибирск, Россия

E-mail: sobolev@catalyst.su

СОЗОНОВ Максим Викторович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: m.v.sozonov@yandex.ru

СПИРЕНКОВА Ольга Владимировна

Сибирский государственный университет
водного транспорта
Новосибирск, Россия

E-mail: olga_spirenkova@mail.ru

СУЛТАНОВ Булат Фаизович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: b.f.sultanov@utmn.ru

ТИМУРБУЛАТОВ Эмиль Азатович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: stud0000244415@study.utmn.ru

ТИССЕН Екатерина Артуровна

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: e.a.tissen@utmn.ru

ТИТОВ Сергей Владиленович

Сибирский государственный университет
водного транспорта
Новосибирск, Россия

E-mail: titov@nsawt.ru; svtcom@bk.ru

ТИТОВА Юлия Юрьевна

Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН
Иркутск, Россия

E-mail: ytitova60@gmail.com

ТОМАШЕВСКАЯ Юлия Александровна

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: y.a.tomashevskaya@utmn.ru

ТУШКАНОВ Игорь Михайлович

ООО «Экострим»
Москва, Россия

E-mail: k.sidoruk@ecostream.tech

УСМАНОВА Арина Александровна

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Уфа, Россия

E-mail: ausmanova@yandex.ru

ФИЛИМОНОВ Матвей Евгеньевич

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

E-mail: 190748@muctr.ru

ФЛИД Виталий Рафаилович

МИРЭА - Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова
Москва, Россия

E-mail: vitaly-flid@yandex.ru

ХАЙРУЛИН Сергей Рифович

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

E-mail: sergk@catalysis.ru

ХАНОВ Михаил Евгеньевич

Южно-Уральский государственный университет
(ЮУрГУ)
Челябинск, Россия

E-mail: mikhail_khanov@mail.ru

ХАРИТОНЦЕВ Владимир Борисович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: v.b.kharitoncev@utmn.ru

ЧЕМАКИНА Ирина Сергеевна

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: i.s.chemakina@utmn.ru

ЧУДАКОВА Мария Владимировна

ПАО «Газпром нефть»
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Chudakova.MV@gazprom-neft.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

ШАРОВ Константин Александрович

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

E-mail: sharov@itp.nsc.ru

ШЕБОЛТАСОВ Артем Геннадьевич

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

E-mail: asheb@catalysis.ru

БАЧУРИН Роман Михайлович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

E-mail: r.m.bachurin@utmn.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	7
ПЛ-1 Член-корр. РАН, д.х.н., профессор РАН Максимов Антон Львович ЭВОЛЮЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ: ОТ МАКРОДИНАМИКИ К ФОРМИРОВАНИЮ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ РЕАКЦИИ.....	9
ПЛ-2 Professor Wei Wang, Bona Lu, Fei Li, Yanpei Chen, Yujie Tian MULTISCALE CFD MODELING OF FLUIDIZED BED CATALYTIC REACTORS	11
ПЛ-3 Профессор Ребров Евгений Викторович ОПТИМИЗАЦИЯ ГИДРОДИНАМИКИ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ ДЛЯ ФИКСАЦИИ АТМОСФЕРНОГО АЗОТА	13
КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ	15
КЛ-1 Д.х.н. Синев Михаил Юрьевич "РЕШЁТЧНЫЙ" КИСЛОРОД: ТЕРМОХИМИЯ, ПОДВИЖНОСТЬ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И РОЛЬ В СТАЦИОНАРНЫХ И ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ	17
КЛ-2 К.х.н. Хайрулин Сергей Рифович, Яшник С.А., Исмагилов З.Р.[†] БЛОЧНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ АКТУАЛЬНЫХ ЗАДАЧ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	19
КЛ-3 К.т.н. Верниковская Надежда Викторовна МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ	21
КЛ-4 Д.т.н. Абиев Руфат Шовкетович МИКРОРЕАКТОРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ И ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ И СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	23
КЛ-5 К.х.н. Рогожников Владимир Николаевич, Потемкин Д.И., Снытников П.В. СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРИЛОЖЕНИЙ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	25
КЛ-6 К.т.н. Чумакова Наталия Алексеевна, Чумаков Г.А. ЯЗЫК ФОРМ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	27
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ Динамические и нестационарные каталитические процессы	29
ДП-1 Загоруйко А.Н. ДИНАМИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ: ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОЕ СОЗДАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЙ В СЛОЯХ КАТАЛИЗАТОРОВ КАК ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	31
ДП-2 Созонов М.В., Зажигалов С.В., Сибая М., Харитонцев В.Б., Загоруйко А.Н., Елышев А.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕВЕРС-ПРОЦЕССА АВТОТЕРМИЧЕСКОГО ГИДРОГЕНОЛИЗА ПРОПАНА	33
ДП-3 Абдулла О.Б., Загоруйко А.Н., Зажигалов С.В., Елышев А.В. ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ КОКСА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРООЧИСТКИ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ДВУХ ФОРМ КОКСА	35
ДП-4 Борисова Е.С., Петров Р.В., Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ n-БУТАНА В БУТАДИЕН-1,3 В АДИАБАТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ	37
ДП-5 Зажигалов С.В., Елышев А.В., Загоруйко А.Н. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В РЕАКТОРАХ РАЗЛИЧНЫХ КОНСТРУКЦИЙ	39
ДП-6 Кадыров Т.Р., Абдулла О.Б., Лесковский Р.В., Созонов М.В., Зажигалов С.В., Загоруйко А.Н., Елышев А.В. МОДЕЛЬ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА	41
ДП-7 Сальников А.В., Яшник С.А., Хайрулин С.Р. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ СЕРООЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ	43

ДП-8	Долганова И.О., Долганов И.М., Ивашкина Е.Н. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОСУЛЬФОКИСЛОТ В УСЛОВИЯХ ДЕЗАКТИВАЦИИ РЕАКЦИОННЫХ СРЕД.....	45
ДП-9	Долганов И.М. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ С УЧЕТОМ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ ЗА СЧЕТ КОКСООБРАЗОВАНИЯ	47
ДП-10	Голяшова К.Е., Глазов Н.А., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н. НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ПОДХОД К СТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИКЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO НА СТЕКЛОВОЛОКНИСТОМ ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ.....	49
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ		
	Структурированные катализаторы	51
СК-1	Вдовиченко В.А., Лысыков А.И., Воробьева Е.Е., Полухин А.В., Пархомчук Е.В. РАЗРАБОТКА БЛОЧНОГО АЛЮМООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ СО СТРУКТУРИРОВАННЫМИ МАКРОКАНАЛАМИ.....	53
СК-2	Михайлов Я.А., Григорьев М.В., Мотаев К.А., Матигоров А.В., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н., Елышев А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ НИКЕЛЬ-СТЕКЛОВОЛОКНИСТОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА МЕТАНИРОВАНИЯ CO ₂ , ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДАМИ ТЕРМОСИНТЕЗА	55
СК-3	Баранов Д.В., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ СТЕКЛОВОЛОКНИСТОГО КАТАЛИЗАТОРА ИК-12-С111 ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО СЖИГАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ.....	58
СК-4	Бурматова М.А., Шилов В.А., Шигаров А.Б., Рогожников В.Н., Потёмкин Д.И., Снытников П.В. ИССЛЕДОВАНИЕ РИФОРМИНГА МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА БЛОЧНЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	60
СК-5	Охлопкова Л.Б., Петрова Е.Ю., Просвирин И.П., Хайрулин С.Р. КАПИЛЛЯРНЫЙ МИКРОРЕАКТОР С БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ ПЛЕНКАМИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛ-3-БУТИН-2-ОЛА.....	62
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ		
	Импортозамещение в сфере профессионального программного обеспечения для инжиниринга каталитических процессов	65
ПО-1	Ивашкина Е.Н., Боев А.С., Чузлов В.А., Назарова Г.Ю., Долганов И.М. РОССИЙСКОЕ ЦИФРОВОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ НАУЧНО-ИНЖЕНЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ	67
ПО-2	Дозорцев В.М., Сластенов И.В. ВЫСОКОТОЧНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСТАНОВОК	69
ПО-3	Ермолаев В.С., Гарифуллин А.Р., Макеич А.А. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ CFD МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ И БИОРЕАКТОРАХ	71
ПО-4	Макеич А.А., Гарифуллин А.Р., Ермолаев В.С. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ НЕСТАНДАРТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СОСТАВЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ	72
ПО-5	Сафронов С.Ю., Галкин Д.В., Белый М.А. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И КОМПЛЕКСОВ	73
ПО-6	Деминский М.А., Лебедев А.В., Кофанова Е.Д., Книжник А.А., Польшинская Ю.Г., Синица А.С., Потапкин Б.В. МНОГОУРОВНЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПИРОЛИЗОМ МЕТАНА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ.....	75
ПО-7	Деминский М.А., Заев И.А., Лебедев А.В., Книжник А.А., Окунь М.В., Хорьков В.С., Кедало Е.М., Потапкин Б.В. ПРЕДСКАЗАТЕЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ: ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПОДХОДЫ И ПРОГРАММНЫЕ ИНСТРУМЕНТЫ КОМПАНИИ КИНТЕХ ЛАБ	77

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

	Теоретические основы динамических процессов в каталитических структурах	79
ТО-1	Коваленко О.Н. , Сименцова И.И., Панченко В.Н., Тимофеева М.Н. ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ЗОЛЬКЕТАЛЯ ИЗ ГЛИЦЕРИНА И АЦЕТОНА	81
ТО-2	Мелешкин А.В. , Сагидуллин А.К., Марасанов Н.В., Глезер В.В., Климов Б.А., Князьков В.А., Щемелева Е.Е. СПОСОБ ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ СИНТЕЗА ГАЗОВОГО ГИДРАТА SF ₆	83
ТО-3	Лукашов В.В., Леманов В.В., Тупикин А.В., Федоренко В. А., Шаров К.А. ТЕПЛООБМЕН НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ НАТЕКАНИИ ИМПАКТНОЙ СТРУИ.....	85
ТО-4	Курмашов П.Б. , Гудыма Т.С., Баннов А.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПНГ НА КАТАЛИЗАТОРАХ СИСТЕМЫ Ni-Cu В КАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ.....	87
ТО-5	Чудакова М.В. , Андреев Д.С., Попов М.В., Коровченко П.А. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА И УГЛЕРОДА	89
ТО-6	Ковеза В.А. , Юртаева А.С., Потапенко О.В. АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЭТАНОЛА НА ЦЕОЛИТЕ P/HZSM-5 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	91
ТО-7	Гудыма Т.С. , Курмашов П.Б., Баннов А.Г. ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ ДЛЯ СИНТЕЗА Ni/Cu/Al ₂ O ₃ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ	93
ТО-8	Титова Ю.Ю. ПРИМЕНЕНИЕ АЛГОРИТМОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ МИКРОФОТОГРАФИЙ ТЭМ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ	95
ТО-9	Новикова С.А. , Зайцева Ю.Н., Еремина А.О., Кирик С.Д., Таран О.П. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ SBA-15, СОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДЫ Al ИЛИ Zr	96
ТО-10	Зайцева Ю.Н. , Новикова С.А., Морозов Е.В., Кирик С.Д. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ТРАНСПОРТ ВОДЫ В МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛАХ SBA-15 И MSM-41.....	97
ТО-11	Флид В.Р. , Замалютин В.В. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОГЕННОГО ГИДРИРОВАНИЯ НАПРЯЖЕННЫХ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ АЛКЕНОВ И ДИЕНОВ	98
ТО-12	Чумаков Г.А. , Чумакова Н.А. ЛОКАЛИЗАЦИЯ РЕШЕНИЙ-УТОК В ЖЕСТКИХ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ВТОРОГО ПОРЯДКА.....	100
ТО-13	Глазов Н.А. , Загоруйко А.Н. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ К ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ ПРИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ СОСТАВОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ	102
ТО-14	Молокеев М.С. , Мотаев К.А., Елышев А.В., Загоруйко А.Н. КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ.....	104
ТО-15	Сибба Мохамд , Харитонцев В.Б., Загоруйко А.Н., Елышев А.В. Ni-СОДЕРЖАЩИЙ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНОЛИЗА ПРОПАНА: ВЗАИМОСВЯЗЬ АКТИВНОСТИ И РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА	106
ТО-16	Тиссен Е.А. , Харитонцев В.Б., Елышев А.В. ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА HZSM-5, ПРОМОТИРОВАННОГО ОКСИДАМИ НИКЕЛЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА	108
ТО-17	Дмитриева А.П. , Юань Юань, Тальянов П.М., Зеленков Л.Е., Хубежов С.А., Макаров С.В., Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф. РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОСТРУКТУР ВИДА ЯДРО-ОБОЛОЧКА НА ОСНОВЕ CsPbBr ₃ @TiO ₂ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО И СТАБИЛЬНОГО ФОТОКАТАЛИЗА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ	110

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

	Разработка и инжиниринг промышленных каталитических технологий	113
РИ-1	Тушканов И.М. , Гунич С.В., Сидорук К.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ НА СЕТЧАТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ПАРОВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПРОМВЫБРОСАХ	115
РИ-2	Ечевский Г.В. УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ БИЦИКЛАР	117
РИ-3	Малунов А.И. , Коледина К.Ф., Аглиуллин М.Р., Губайдуллин И.М. ИЗОДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ГРАНУЛИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ SAPO-11	119
РИ-4	Воловиков А.Ю. УСТАНОВКИ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЗАВОДСКИХ УСЛОВИЯХ.....	120
РИ-5	Голинский Д.В. , Галкин Д.В., Белый М.А. РАЗРАБОТКА И РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЕКТОВ БЛОЧНО-МОДУЛЬНЫХ УСТАНОВОК МАЛОЙ МОЩНОСТИ	122
РИ-6	Губайдуллин И.М. , Ахмадияров Р.Р., Якупов М.М., Рахимов М.Н. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ БЕНЗИНОВ С ЦЕЛЬЮ МИНИМИЗАЦИИ ВЫБРОСОВ CO ₂	123

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

	Сессия-форум КОМПЬЮТЕРНЫЙ ИНЖИНИРИНГ В ТРАНСФОРМАЦИИ ТРАДИЦИОННЫХ ИНДУСТРИЙ	125
П-1	Professor Jorge Ancheyta MODELING CATALYST DEACTIVATION BY COKE AND METAL DEPOSITION DURING HEAVY OIL HYDROTREATING.....	127
П-2	Д.т.н. Загоруйко Андрей Николаевич МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ.....	129
П-3	К.ф.-м.н. Молокеев Максим Сергеевич , Елышев А.В. КРАТКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ХИМИИ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ	131
П-4	К.х.н. Елышев Андрей Владимирович , Загоруйко А.Н. НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ОСНОВЕ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	133
П-5	К.ф.-м.н. Иванова Наталья Анатольевна , Флягин В.М., Губкин А.С. ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОМОДЕЛИ КЕРН-НА-ЧИПЕ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ ХМУН.....	135
П-6	К.т.н. Григорьев Борис Владимирович , Важенин Д.А. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОВЫХ КАНАЛОВ ТЕРРИГЕННЫХ ПОРОД.....	137
	СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ с УСТНОЙ ФЛЭШ-ПРЕЗЕНТАЦИЕЙ	139

СДФ-1	Губайдуллин И.М. , Язовцева О.С., Лапшин И.Г. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ПРОЦЕССА В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА.....	141
СДФ-2	Зубенко П.А. , Григорьев М.В., Тиссен Е.А., Русейкина А.В., Харитонцев В.Б., Елышев А.В. ПРИМЕНЕНИЕ ДОПИРОВАННОЙ МЕТАЛЛАМИ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА.....	143
СДФ-3	Куликов А.В., Загоруйко А.Н. СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО СЖИГАНИЯ ГАЗОВЫХ ТОПЛИВ ДЛЯ ТЕРМООБРАБОТКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ	145
СДФ-4	Шеболтасов А.Г. , Верниковская Н.В., Андреев Д.В., Грибовский А.Г., Чумаченко В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕЩЕННЫХ ПО ТЕПЛУ ПРОЦЕССОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ И ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В СТРУКТУРИРОВАННЫХ МИКРОРЕАКТОРАХ ПЛАСТИНЧАТОГО ТИПА.....	147

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	149
СД-1 Лашина Е.А. , Славинская Е.М., Боронин А.И. ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ H_2 КАТАЛИЗАТОРАМИ Pt/CeO ₂	151
СД-2 Лесковский Р.В. , Кадыров Т.Р., Загоруйко А.Н., Елышев А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ РЕАКТОРА И ДАВЛЕНИЯ В МОДЕЛИ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА.....	153
СД-3 Лопатин С.А., Елышев А.В. , Загоруйко А.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССООБМЕНА В СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	155
СД-4 Мотаев К.А. , Михайлов Я.А., Азарапин Н.О., Молокеев М.С., Загоруйко А.Н., Елышев А.В. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДЕРЕВА РЕШЕНИЙ ПРИ РАЗРАБОТКЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА МЕТАНИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА	157
СД-5 Султанов Б.Ф. , Харитонцев В.Б., Сибая М., Андреев О.В., Загоруйко А.Н., Елышев А.В. СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ФИШЕРА-ТРОПША С ПРИМЕНЕНИЕМ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ Ni и Co.....	159
СД-6 Тимурбулатов Э.А. , Григорьев М.В., Тиссен Е.А., Харитонцев В.Б., Елышев А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, ПРОМОТИРОВАННЫХ NiO и FeO В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА	161
СД-7 Розов И.В., Лопатин С.А., Титов С.В. , Спиренкова О.В., Загоруйко А.Н. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГАЗОДИФфуЗИОННЫХ СЛОЕВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	163
СД-8 Авдин В.В., Ханов М.Е. , Тарасова Н.М., Воробьев Д.В., Миронова А.Т., Большаков О.И. МИНИФТОРЕАКТОРНАЯ КАРУСЕЛЬ ДЛЯ СКРИНИНГА И ОПТИМИЗАЦИИ	165
СД-9 Чемакина И.С. , Иванцов М.И., Куликова М.В., Елышев А.В. СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА	167
СД-10 Лопатин С.А., Баранов Д.В., Загоруйко А.Н. ВОЗДУШНЫЕ ПРОЦЕССОРЫ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ СИСТЕМ ОТОПЛЕНИЯ	169
СД-11 Лопатин С.А., Баранов Д.В. , Загоруйко А.Н. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РОСА: СИНТЕЗ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ НАПЫЛЕНИЯ	171
СД-12 Мельгунова Е.А. , Мельгунов М.С. [†] МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ВКЛАДОВ В АДСОРБЦИЮ МИКРО- И МЕЗОПОР В СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	173
СД-13 Павлова С.Н., Золотарский И.А., Исупова Л.А. СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА (LnSr) ₂ TiO ₄ ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА.....	175
ПУБЛИКАЦИЯ В ЭЛЕКТРОННОМ СБОРНИКЕ (ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ)	177
ПС-1 Гусейнова Э.А. О НЕСТАЦИОНАРНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКСИКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ	179
ПС-2 Кифятов В.Р. , Зайнуллин Р.З., Губайдуллин И.М. ОСОБЕННОСТИ ВЫБОРА КОМПОНОВКИ СЛОЕВ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКТОРЕ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА.....	181
ПС-3 Ковалев И.В. , Попов М.П., Беляев В.Д., Бадмаев С.Д., Немудрый А.П. ИСПЫТАНИЯ КИСЛОРОД-ПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8-x} Fe _{0.2} Mo _x O _{3-δ} В УСЛОВИЯХ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА	183
ПС-4 Макаров А.С., Скудин В.В., Тарасенко М.А., Филимонов М.Е. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	185

ПС-5	Мамедова М.Т. , Абасов С.И., Искендерова А.А., Иманова А.А., Алиева А.А., Насибова А.Р. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ГАЗОВОГО БЕНЗИНА НА КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ	187
ПС-6	Поляков С.В. , Тарасов Н.И. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ФЛЮИДА В ХИМРЕАКТОРЕ СО СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА.....	189
ПС-7	Попов М.П. , Гонгола М.И., Гуськов Р.Д., Ковалев И.В., Немудрый А.П. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА	191
ПС-8	Гайнова И.А. , Лашина Е.А. ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АВТОКОЛЕБАНИЙ В ОДНОЙ МОДЕЛИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ПАЛЛАДИИ	193
ПС-9	Усманова А.А. , Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА Ni и CuBr_2/H_2	195
СПИСОК УЧАСТНИКОВ		197
СОДЕРЖАНИЕ		202

Научное издание

**Международная конференция
ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ
ДПКС 2024**

Под редакцией:

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: Н.Ф. Потеряева

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: 6,7 МБ. Подписано к размещению: 18.10.2024.

Адрес размещения:

<http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2024/ДПКС-2024.pdf>

Системные требования: i486; Adobe® Reader® (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-62-6