Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Тюменский государственный университет»

На правах рукописи

ЕЛЫШЕВ АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ И АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТРУКТУРИРОВАННЫХ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Специальность

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

доктора технических наук

Научный консультант:
доктор технических наук,
старший научный сотрудник,
Загоруйко А.Н.

Тюмень – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ..... 6
ГЛАВА 1. ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ..... 21
1.1. Перспективы разработки, исследования и практического применения микроструктурированных каталитических систем..... 21
1.2. Природовдохновлённый химический инжиниринг..... 23
1.3. Микроволокнистые катализаторы..... 28
1.3.1. Методы синтеза микроволокнистых катализаторов..... 30
1.3.2. Типы упаковок микроволокнистых катализаторов..... 33
1.3.3. Массообмен в упаковках микроволокнистых катализаторов..... 38
1.3.3.1. Общие закономерности массопереноса в микроволокнистых системах..... 39
1.3.3.2. Внутридиффузионный массоперенос в микроволокнистых системах..... 39
1.3.3.3. Внешнедиффузионный массоперенос в микроволокнистых системах..... 39
1.3.3.4. Влияние геометрии упаковки на интенсивность массообмена в микроволокнистых системах..... 40
1.3.3.5. Критериальное описание массообмена в микроволокнистых системах..... 41
1.3.3.6. Роль механической подвижности волокнистой структуры в микроволокнистых системах..... 44
1.4. Процессы и катализаторы каталитической конверсии углеводородов..... 44
1.4.1. Процесс паровой и окислительной конверсии углеводородов..... 44
1.4.2. Синтез Фишера-Тропша..... 47
1.4.3. Процесс метанирования оксидов углерода..... 54
1.4.4. Процесс гидрогенолиза компонентов газового конденсата..... 57
1.5. Нестационарные каталитические и адсорбционно-каталитические процессы..... 60
1.5.1. Основы автотермичных процессов в неподвижных слоях катализатора..... 60
1.5.2. Каталитические технологии, основанные на тепловой нестационарности неподвижных слоёв катализатора..... 62
1.5.3. Каталитический реверс-процесс..... 63
1.5.3.1. Принцип работы технологии реверс-процесса..... 64
1.5.3.2. Схемы процессов с реверсом потока..... 67
1.5.3.3. Сравнение с конкурирующими технологиями..... 71
1.5.3.4. Современное состояние технологии реверс-процесса..... 73
1.5.4. Периодическое изменение давления в каталитических реакторах..... 73
1.5.5. Периодическое изменение состава в каталитических реакторах..... 74
1.5.6. Существующие и перспективные каталитические процессы с нестационарным состоянием катализатора..... 76

1.5.7. Адсорбционно-каталитическая паровая конверсия углеводородов 77
1.6. Современные методы разработки катализаторов и каталитических процессов 80
1.6.1. Кинетическое моделирование 80
1.6.2. Гидродинамическое моделирование 81
Выводы по главе 1 82
ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ, ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 86
2.1. Методы синтеза микроволокнистых катализаторов 86
2.2.1. Метод импульсного поверхностного термосинтеза 87
2.2.2. Метод сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза 89
2.2. Методы физико-химического исследования микроволокнистых каталитических систем 90
2.2.1. Метод синхронного термического анализа 91
2.2.2. Метод рентгенофазового анализа 92
2.2.3. Метод сканирующей электронной микроскопии 93
2.2.4. Метод физической сорбции 95
2.2.5. Метод газохроматографического исследования 96
2.3. Экспериментальные стенды и методики испытаний каталитических систем 97
2.3.1. Экспериментальный стенд гидрогенолиза газовых углеводородных смесей 98
2.3.2. Экспериментальный стенд метанирования оксидов углерода 99
2.3.3. Экспериментальный стенд синтеза Фишера-Тропша 101
2.3.4. Экспериментальный стенд адсорбционно-каталитических процессов одностадийного получения водорода 103
2.4. Программное обеспечение для математического моделирования и численного решения инженерных задач 107
2.4.1. Comsol Multiphysics 108
2.4.2. ANSYS CFD 109
Выводы по главе 2 110
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ, ОХАРАКТЕРИЗОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ 112
3.1. Синтез и исследование физико-химических свойств микроволокнистых каталитических систем 112
3.1.1. Микроволокнистые каталитические системы на основе кобальта и железа для процесса синтеза Фишера-Тропша 113
3.1.2. Микроволокнистые каталитические системы на основе никеля для процесса гидрогенолиза газовых углеводородных смесей 116

3.1.3. Микроволокнистые каталитические системы на основе никеля для процесса метанирования оксидов углерода 121
3.2. Исследование каталитических свойств микроволокнистых каталитических систем в процессах переработки углеводородного сырья 127
3.2.1. Гидрогенолиз газовых углеводородных смесей 127
3.2.1.1. Сопоставление активности катализаторов гидрогенолиза парафинов 132
3.2.1.2. Экспериментальное исследование и определение кинетических параметров . 134
3.2.2. Метанирование углекислого газа 137
3.2.2.1. Кинетическая модель метанирования CO_2 на Ni/СВК 141
3.2.2.2. Построение уравнений материального баланса и численный метод решения . 145
3.2.2.3. Методика определения кинетических параметров 147
3.2.2.4. Сопоставительный анализ кинетических моделей 149
3.2.3. Синтез Фишера-Тропша 157
Выводы по главе 3 159
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ КАРТРИДЖЕЙ НА ОСНОВЕ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ 161
4.1. Моделирование процессов массообмена в структурированных слоях микроволокнистых катализаторов методом вычислительной гидродинамики 161
4.1.1. Математическая модель каталитического стекловолокнистого картриджа 162
4.1.2. Описание математической модели каталитического стекловолокнистого картриджа 163
4.1.3. Область вычислительного моделирования 164
4.1.4. Геометрия моделируемого каталитического стекловолокнистого картриджа 164
4.1.5. Описание модельной реакции глубокого окисления паров толуола 166
4.1.6. Описание канала каталитического стекловолокнистого картриджа с гофрированной структурирующей сеткой 167
4.1.7. Влияние формы волокнистого материала каталитического стекловолокнистого картриджа 170
4.1.8. Описание канала каталитического стекловолокнистого картриджа без гофрированной структурирующей сетки 172
4.1.9. CFD-модель двухстороннего обтекания стеклоткани каталитического стекловолокнистого картриджа реакционным потоком 175
4.1.10. Конвективное течение в волокне каталитического стекловолокнистого картриджа 178
4.1.11. Общая характеристика массообмена в каталитическом стекловолокнистом картридже 180

Выводы по главе 4 182
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ И РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ И РЕШЕНИЯ ПРИРОДООХРАННЫХ ЗАДАЧ. ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ 184
5.1. Автотермические процессы гидрогенолиза лёгких парафинов 186
5.1.1. Стационарная математическая модель реакторов с неподвижным слоем 186
5.1.2. Реакторы с неподвижным слоем с одноходовой и многоходовой схемой 188
5.1.3. Автотермический реверс-процесс гидрогенолиза лёгких парафинов 194
5.1.3.1. Подача водорода на вход реактора 195
5.1.3.2. Подача водорода в центральную часть реактора 197
5.1.3.3. Изменение концентраций компонентов входной смеси 199
5.1.4. Технологическая схема гидрогенолиза лёгких парафинов 200
5.2. Технологическая схема метанирования оксидов углерода 201
5.3. Адсорбционно-каталитический процесс получения водорода из метана 202
5.3.1. Технологическая схема адсорбционно-каталитической переработки метана 202
5.3.2. Математическое моделирование адсорбционно-каталитической переработки метана 205
5.3.3. Вариация геометрических параметров слоя 214
5.3.4. Вариация физико-химических параметров слоя и подаваемой смеси 216
5.4. Гидродинамическое моделирование трубчатого реактора с неподвижным слоем катализатора для процесса синтеза Фишера-Тропша 219
5.4.1. Химизм процесса и кинетика протекающих реакций 220
5.4.2. Исследование расчётной сетки 223
5.4.3. Исследование влияния теплопроводности 224
Выводы по главе 5 227
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 230
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ 232
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 234
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 235
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. КОПИИ ПОЛУЧЕННЫХ ПАТЕНТОВ, АКТОВ И СПРАВОК О ВНЕДРЕНИИ 273

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования:

В горизонте ближайшего десятилетия, в соответствии со Стратегией научно-технологического развития[1], для Российской Федерации приоритетными являются задачи обеспечения технологического лидерства в области высокоэффективной переработки углеводородного сырья и решения задач переработки побочных, отходящих и техногенных углеводородсодержащих потоков, а также экологических (природоохранных) задач нефтегазового комплекса. Актуальность указанных приоритетов обусловлена усложнением геолого-технических условий добычи и устойчивым ростом глобального спроса на продукты переработки. Решение этих задач требует разработки научных основ и нового аппаратурного оформления каталитических процессов, обеспечивающих высокую ресурсную, энергетическую и экологическую эффективность [1].

Ключевым сопутствующим углеводородным ресурсом для нефте- и газодобывающих компаний являются: попутный нефтяной газ (смесь газообразных углеводородов C_1-C_5, N_2, кислых газов (CO_2 и H_2S)) и газовый конденсат (смесь жидких фракций C_{5+}), которые, с одной стороны, представляют собой ценное сырьё для газо- и нефтехимической переработки, а с другой стороны относятся к технологически сложным для рационального использования побочным и отходящим потокам, особенно в условиях удалённых и распределённых объектов добычи. К числу таких потоков относятся также углеродсодержащие газовые выбросы и иные углеводородные отходы, вовлечение которых в переработку имеет важное ресурсосберегающее и природоохранное значение.

Традиционные процессы газофазной конверсии газового конденсата, попутного нефтяного и природного газа, реализуемые в реакторах с неподвижным слоем гранулированных или блочных керамических катализаторов, подвержены диффузионным ограничениям и низкой теплопроводности слоя, что усложняет тепловой контроль, повышает капитальные затраты на аппаратуру и может снижать рентабельность и экологическую эффективность. Для подобных систем также характерны сложности подвода и отвода тепла, ограничения по производительности и селективности, а также затруднения при создании компактных модульных установок. В связи с этим ключевой научно-технической задачей становится не только разработка активных катализаторов, но и создание нового аппаратурного оформления процессов переработки углеводородного сырья и отходов [2].

---

[1] Указ Президента Российской Федерации от 28 февраля 2024 г. № 145 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации»

Рациональное использование газового конденсата включает процесс гидрогенолиза до легких парафинов, таких как метан, который можно транспортировать с природным газом. Такой подход представляет интерес прежде всего для удалённых объектов, где особое значение имеют компактность, энергоэффективность, технологическая простота и надёжность реакторных систем.

Важной экологической и технологической задачей является каталитическая переработка углеродсодержащих отходящих потоков, включая CO_2, в ценные и технологически полезные продукты. В этом отношении значительный интерес представляет метанирование диоксида углерода, позволяющее одновременно решать задачи утилизации углеродсодержащих выбросов и получения синтетического метана.

В настоящее время эффективная утилизация попутного нефтяного газа рассматривается как одно из приоритетных направлений газохимической переработки. Особый интерес представляет его использование для получения синтез-газа, являющегося сырьём процесса синтеза Фишера-Тропша, в котором могут быть получены синтетические углеводороды состава от C_6 до C_{20}, востребованные в качестве компонентов жидких топлив и других ценных продуктов нефтехимии, а возможность получения синтез-газа с низким соотношением $H_2/CO = 1$ позволит получать ценный продукт – диметиловый эфир. Однако практическая реализация таких процессов, особенно в малотоннажных и распределённых схемах, требует интенсификации тепло- и массообмена и снижения капиталоёмкости реакторных систем.

Существующий подход на основе технологии синтеза Фишера-Тропша (вторая стадия конверсии любого углеродсодержащего сырья в синтетические жидкие углеводороды) для конверсии попутного нефтяного газа, несмотря на давнюю историю, характеризуется высокими капитальными затратами и низкой экономической эффективностью из-за сложностей с управлением тепловыми режимами в традиционных реакторах, ограниченной производительностью и связанных с этим высокими капитальными затратами. Следовательно, повышение эффективности таких процессов непосредственно связано с разработкой новых структурированных каталитических систем и соответствующего аппаратурного оформления реакторов.

Сопутствующей задачей для ряда рассматриваемых процессов является получение и использование водородсодержащих газов в составе единой технологической цепочки переработки углеводородного сырья и отходов, что также требует разработки более компактных и энергоэффективных реакторных решений.

Одним из наиболее перспективных путей решения указанных задач является применение структурированных микроволокнистых катализаторов и реакторных систем на их основе. Благодаря развитой доступной поверхности, малым диффузионным сопротивлениям, высокой

проницаемости для потока, механической гибкости и возможности формирования каталитических картриджей различной геометрии такие системы создают предпосылки для интенсификации тепло- и массообмена, повышения управляемости процесса и снижения металло- и энергоёмкости аппаратурного оформления.

Особую значимость приобретают исследования, направленные на установление закономерностей протекания процессов в структурированных микроволокнистых каталитических слоях, разработку научных основ их расчёта и оптимизации, а также создание реакторов для переработки углеводородного сырья и отходов в стационарных и нестационарных режимах.

Результаты, положенные в основу диссертации, выполнены в рамках исследований, поддержанных Российским научным фондом (проекты №18-73-00285, №22-73-10015, №22-73-10015-П), Программами Государственного задания «Наука» (проекты №075–03-2021-151/8, № FEWZ-2023-0006, № FEWZ-2024-0015), мегагрантом Тюменской области (№89-ДОН) и грантом в форме субсидии НОЦ мирового уровня на основе интеграции образовательных организаций ВО и НО (№075-15-2021-822).

Степень разработанности темы исследования:

Современные технологии переработки углеводородного сырья, утилизации углеродсодержащих отходящих потоков и решения природоохранных задач хорошо описаны в литературе [3-8]. Основное внимание уделяется совершенствованию катализаторов для процессов синтеза Фишера-Тропша, паровой и окислительной конверсии природного газа, метанирования оксидов углерода и гидрогенолиза компонентов газового конденсата [9, 10]. Вместе с тем существенно меньше внимания уделено вопросам химического инжиниринга этих процессов, включая интенсификацию тепло- и массообмена, исследование гидродинамики структурированных слоёв, управление тепловыми режимами и разработку нового аппаратурного оформления реакторов, что во многих случаях именно и определяет общую эффективность процесса. В значительной степени разработки новых технологий сдерживаются дефицитом оригинальных идей по новым подходам к реализации таких каталитических процессов.

Перспективным направлением решения указанных инженерных задач является использование структурированных каталитических систем, позволяющих целенаправленно управлять доступностью активной поверхности, геометрией слоя, условиями переноса массы и тепла, а также компоновкой реакторного пространства [11-16]. В частности, для таких систем существенное значение имеет многоуровневое структурирование каталитической среды, которое может быть реализовано в широком диапазоне масштабов: от активных центров катализатора нанометровых размеров и субмикронных пор, до миллиметровых нитей и гранул,

структурированных каталитических картриджей с характерными размерами порядка сантиметров и, наконец, слоев катализатора и реакторов, размер которых может достигать нескольких метров. При этом оптимизация системы должна проводиться как на каждом масштабном уровне, так и в плане обеспечения достижения максимальной эффективности межуровневого взаимодействия.

Систематические исследования в области химического инжиниринга технологий переработки углеводородного сырья сосредоточены на традиционных гранулированных и монолитных катализаторах, а также мембранных реакторах для выделения H_2, тепловом сопряжении экзо- и эндотермических реакций и различных способах интенсификации тепломассообмена в реакторных системах**.** Однако для процессов переработки углеводородного сырья и отходов недостаточно разработаны научные основы построения реакторов со структурированными микроволокнистыми каталитическими слоями, сочетающими каталитическую активность с благоприятными гидродинамическими и теплофизическими характеристиками.

Среди новых геометрических форм катализаторов особый интерес представляют гибкие структурированные микроволокнистые системы, обладающие высокой проницаемостью, развитой внешней поверхностью и возможностью формирования реакторных упаковок различной конфигурации [17-29]. За последние 25 лет лидером в сфере разработки микроволокнистых катализаторов стал Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН) (г. Новосибирск) [3-5, 30-43]. Под руководством Б.С. Бальжинимаева и П.Г. Цырульникова разработаны методики синтеза стекловолокнистых катализаторов, а А.Н. Загоруйко и С.А. Лопатиным исследованы их инженерные свойства, разработаны оригинальные конструкции реакторов на их основе.

В последние 10 лет работы активно в этой области развиваются при сотрудничестве ИК СО РАН и ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет» (ТюмГУ) (г. Тюмень) [44-84]. Основными мировыми конкурентами в области исследований и разработки микроволокнистых катализаторов являются Технический университет Дрездена (г. Дрезден, Германия) [85] и Северный Китайский университет (г. Тайюань, КНР) [86]. В России такие исследования ранее проводились в ФИЦ «Институт проблем химической физики РАН» (г. Черноголовка) [26-29, 87-104], ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» (г. Санкт-Петербург) [105-115], а также в ФГБУН «Институт проблем переработки углеводородов СО РАН» (г. Омск) [116-120].

Ранние исследования микроволокнистых катализаторов фокусировались на глубоком окислении органических примесей [3-5, 30-32], окислении SO_2 [3, 36-39, 49] и H_2S [40, 44, 124], восстановлении NO_x [24, 25, 28, 121, 125]. Однако катализаторы этого типа для переработки углеводородного сырья и производства H_2 практически не изучались. В ещё меньшей степени

были исследованы структурированные микроволокнистые катализаторы применительно к переработке углеводородных отходов и побочных потоков, а также вопросы создания каталитических картриджей новых конструкций, обладающих повышенной теплопроводностью, развитым межфазным контактом и улучшенными условиями тепло- и массообмена.

Другим важным направлением интенсификации каталитических процессов является использование искусственно создаваемой нестационарности в каталитических системах. К элементам такого подхода можно отнести целенаправленно формируемые периодические температурные и концентрационные воздействия на слои катализаторов. Яркими примерами таких процессов являются реверс-процессы и адсорбционно-каталитические процессы для высокоэффективной и энергосберегающей переработки углеводородного сырья и осуществления других каталитических реакций [122, 123].

Систематические исследования применения нестационарных явлений в катализе начались во второй половине XX века. Значительный вклад внесли исследования, начатые под руководством академика Г.К. Борескова и Ю.Ш. Матроса, а затем продолженные под руководством А.Н. Загоруйко в ИК СО РАН [122-128] и в совместных работах ИК СО РАН и ТюмГУ [51-84].

В области нестационарных каталитических и адсорбционно-каталитических процессов работы ведутся в компании «Matros Technologies» (г. Сент-Луис, США), Университете Овьедо (г. Овьедо, Испания), Северном университете Китая (г. Тайюань, Китай), Китайском нефтяном университете (г. Циндао, Китай) и Штутгартском университете (г. Штутгарт, Германия).

Применение нестационарного подхода, в том числе и в сочетании с использованием СВК, интересно в плане возможности создания автотермичных каталитических реакторов для процессов получения водорода, синтеза Фишера-Тропша, метанирования оксидов углерода и гидрогенолиза компонентов газового конденсата. Такие процессы перспективны с точки зрения существенного снижения капитальных затрат и энергоемкости, а также компактности и автономности, что делает возможным их потенциальное применение на удаленных производственных площадках. Вместе с тем закономерности совместного влияния структурированных микроволокнистых каталитических слоёв, гидродинамики, тепломассообмена и нестационарных режимов на эффективность указанных процессов остаются изученными недостаточно.

В целом, несмотря на наличие значительного числа работ по катализаторам для отдельных процессов переработки углеводородного сырья, в настоящее время недостаточно разработаны научные основы и инженерные принципы создания реакторов со структурированными микроволокнистыми катализаторами для переработки углеводородного сырья и отходов. Недостаточно изучены вопросы синтеза таких катализаторов, кинетики протекающих на них

реакций, специфики гидродинамики и массопереноса в микроволокнистых упаковках, а также принципы аппаратурного оформления стационарных и нестационарных процессов на их основе. Это и определяет выбор направления настоящего исследования.

Соответствие паспорту научной специальности:

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий, пункты:

п.2. «Теория подобия, моделирование и масштабирование химико-технологических процессов и аппаратов, машин и агрегатов».

п.3. «Способы, приемы, методология исследования гидродинамики движения жидкости, газов, перемещение сыпучих материалов в технологических аппаратах и схемах».

п.4. «Способы, приемы, методология исследования химических, тепловых, массообменных и совмещенных процессов, совершенствование их аппаратурного оформления».

п.5. «Способы, приемы, методология исследования химических процессов, протекающих в условиях взаимного влияния на них гидродинамики и тепломассообмена, совершенствование их аппаратурного оформления».

п.7. «Способы, приемы, методология изучения нестационарных режимов протекания процессов в химической аппаратуре, в том числе с целью формирования предпосылок эффективного управления и автоматизации».

п.10. «Методы изучения, совершенствования и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности, обеспечивающие минимизацию отходов, газовых выбросов и сточных вод, в том числе разработка химико-технологических процессов переработки отходов».

Цель работы заключается в разработке научных основ и принципов аппаратурного оформления процессов переработки углеводородного сырья и отходов с использованием структурированных микроволокнистых катализаторов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие ***задачи***:

1. Разработать новые способы синтеза микроволокнистых каталитических систем с повышенной активностью при низком содержании активного компонента, обеспечивая оптимальное его распределение по поверхности и объему стеклонитей. Установить связь между способом синтеза катализатора, свойствами активного компонента, активностью активного компонента в целевых реакциях и закономерностями изменения активности активного компонента. Провести сравнительные экспериментальные исследования синтезированных

катализаторов в реакциях метанирования оксидов углерода, гидрогенолиза газового конденсата и синтеза Фишера-Тропша и их сопоставление с известными катализаторами.

2. Исследовать кинетику реакций на выбранных оптимальных катализаторах и построить кинетические модели для реакций метанирования оксидов углерода и гидрогенолиза газового конденсата.

3. Провести исследование специфики процессов массопереноса в структурированных каталитических картриджах с применением метода детального гидродинамического моделирования.

4. Разработать технологические схемы и конструкции автотермических нестационарных каталитических процессов переработки углеводородных отходов (газовый конденсат, попутный нефтяной газ) со сниженными капитальными затратами и минимальным энергопотреблением.

5. Разработать и теоретически обосновать концепцию адсорбционно-каталитического процесса получения водорода паровой конверсией углеводородов в одну технологическую стадию.

6. Определить оптимальные технологические параметры каталитических систем на основе стекловолокнистых катализаторов для трубчатых реакторов Фишера-Тропша.

Объект и предмет исследования:

В качестве объектов исследования рассматриваются процессы с использованием микроволокнистых каталитических систем для метанирования оксидов углерода и гидрогенолиза газового конденсата, синтеза Фишера-Тропша, получения H_2, протекающие в промышленных реакторах. Предметом проведенных исследований являются физико-химические (кинетические, термодинамические, гидродинамические) закономерности процессов, протекающих с использованием микроволокнистых каталитических систем на основе оксидов переходных металлов, синтезированных методом поверхностного и сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза.

Научная новизна:

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении закономерностей протекания процессов конверсии газообразных углеводородов и оксидов углерода (гидрогенолиз компонентов газового конденсата, метанирование CO/CO_2, синтез Фишера-Тропша, получение H_2) в реакторах со структурированными стекловолокнистыми каталитическими системами в стационарных и искусственно создаваемых нестационарных режимах, а также в формировании научно обоснованных подходов к разработке и оптимизации каталитических картриджей и режимов их работы. Новизна определяется совокупностью следующих результатов:

1. Разработан метод получения стекловолокнистых катализаторов на основе оксидов переходных металлов (Ni, Fe, Co, Cu, Cr) с применением метода сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза, обеспечивающего увеличение удельной поверхности стекловолокнистого носителя с 0,5-1 до 40-60 $м^2/г$ и нанесения активной фазы в количестве 10-15 масс. %, что расширяет возможности создания эффективных структурированных катализаторов для проточных аппаратов.

2. Впервые установлено, что ключевым параметром сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза является скорость нагрева при термообработке нанесённого прекурсора: при скорости нагрева более 100 °C/c достигается диспергирование активного компонента до частиц порядка 15-25 нм, что приводит к росту каталитической активности стекловолокнистых катализаторов. Такой метод синтеза позволяет получать высокоактивные Ni/СВК, превосходящие по удельной активности традиционный промышленный катализатор 16%Ni/Al_2O_3: более чем в 2,5 раза в реакции метанирования CO_2 и в 10-30 раз в реакции гидрогенолиза компонентов газового конденсата, а также высокоэффективные катализаторы Co/СВК для процесса синтеза Фишера-Тропша, которые при 250 °C и 13 бар обеспечивают конверсию синтез-газа до 60% (против 50% для традиционных гранулированных кобальтовых и 49% для железо-цинковых систем в сопоставимых условиях) при селективности по жидким углеводородам фракции C_{5+} до 77%.

3. Впервые построены кинетические модели для расчёта, разработки и оптимизации реакторов, обеспечивающие описание метанирования CO_2 и гидрогенолиза (на примере пропана) на катализаторах Ni/СВК, включая учёт наблюдаемого ингибирования водородом.

4. С помощью метода гидродинамического моделирования впервые количественно описаны уникальные особенности массообмена в СВК-картриджах, заключающиеся в формировании двустороннего обтекания каталитической ткани и возрастании площади поверхности катализатора, омываемой потоком, при росте скорости (до $A/A_0 \approx 1{,}7$). Это приводит к усилению внешнего массообмена в отличие от традиционных систем, в которых геометрия омываемой поверхности остаётся неизменной. Впервые обосновано наличие конвективной составляющей переноса внутри нитей катализатора наряду с диффузией, что существенно повышает общую эффективность внутреннего массопереноса в упаковках стекловолокнистых катализаторов. Показано, что такая специфика процессов массопереноса является уникальным следствием механической гибкости стекловолокнистых катализаторов и не характерна для твердых катализаторов традиционных форм.

5. Предложена оригинальная концепция одностадийного адсорбционно-каталитического получения водородсодержащего газа из углеводородного и органического сырья на основе высокооднородного сочетания стекловолокнистых катализаторов и хемосорбентов CO_2

(соотношение 1:2), обеспечивающая получение водородного потока без примесей CO/CO_2 с периодической регенерацией сорбента в нестационарном режиме, что создаёт перспективную основу для аппаратурного оформления компактных модульных установок.

6. Впервые установлено, что в структурированных слоях в трубчатых реакторах синтеза Фишера-Тропша на основе стекловолокнистых катализаторов наилучшие характеристики достигаются при эффективной теплопроводности ~20 Вт/(м·К) и порозности 0,2-0,3, что обеспечивает максимально возможный рост выхода целевых продуктов при минимальном усложнении СВК-упаковки.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Предложены инновационные способы производства стекловолокнистых катализаторов для следующих процессов: метанирование оксидов углерода, реакция гидрогенолиза газового конденсата в компоненты природного газа, синтез Фишера-Тропша, одностадийное получение H_2 и др. Данные способы относятся к усовершенствованной методике сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза, в которой формирование активного компонента производят путем разложения нанесенного на носитель прекурсора при нагреве с максимально возможной скоростью (более 100 °C/c) с последующим столь же быстрым охлаждением, как при ударе молнии по влажной породе, где верхние тонкие слои материала мгновенно разогреваются, влага и летучие компоненты испаряются, вызывая пузырьковое вскипание, локальные микровзрывы, трещины и отшелушивание микрочастиц, а затем происходит резкая закалка нанокристаллических структур, фиксируя мелкодисперсную текстуру. Эти катализаторы по многим параметрам превосходят традиционные гранулированные катализаторы.

Разработанные кинетические модели реакций метанирования CO_2 и гидрогенолиза компонентов газового конденсата отличаются хорошим качеством описания экспериментальных результатов в широком диапазоне параметров. Это открывает путь к эффективной разработке и оптимизации каталитических реакторов и процессов на основе методов математического моделирования.

Разработанная гидродинамическая модель каталитического картриджа на основе стекловолокнистого катализатора может использоваться для исследования, разработки и оптимизации упаковок стекловолокнистых катализаторов различной геометрии. Результаты исследований специфики массопереноса в микроволокнистых катализаторах являются основой для создания принципиально новых геометрических типов каталитических слоев с уникально высокой интенсивностью массообмена.

Предложенные технологические схемы автотермических режимов представляют интерес для реализации процессов метанирования оксидов углерода и гидрогенолиза компонентов

газового конденсата. Расчётно-модельный анализ альтернативных конфигураций гидрогенолиза показал, что наибольшую технико-экономическую эффективность обеспечивает реверс-процесс, характеризующийся снижением капитальных затрат не менее чем на 20-30 %, высокой компактностью и низким энергопотреблением. Указанные преимущества создают предпосылки для разработки малогабаритных и экономичных установок, пригодных для эксплуатации на удалённых объектах при ограниченной логистической доступности.

Предложена концепция адсорбционно-каталитического процесса одностадийного получения H_2, основанная на возможности создания высокооднородного структурированного адсорбционно-каталитического слоя за счет использования микроволокнистого катализатора и хемосорбента.

Полученные данные по оптимальным технологическим параметрам каталитических систем на основе стекловолокнистых катализаторов создают основу для разработки нового поколения трубчатых реакторов синтеза Фишера-Тропша с уменьшенным числом трубок, что позволит снизить габариты реактора и его капитальную стоимость, которая является ключевым препятствием для широкого применения этой технологии на практике.

Перспективной сферой применения результатов диссертационного исследования являются процессы глубокой переработки газообразного углеводородного сырья, такие как переработка попутного нефтяного газа в жидкие продукты (Gas to liquid), конверсия компонентов газового конденсата в транспортабельные газовые продукты, утилизации CO_2 с получением метана для стабилизации энергетических циклов и пр.

Разработан и запатентован способ получения микроволокнистого носителя катализаторов, предназначенного для широкого спектра процессов (глубокое окисление CO и органических/галогенорганических соединений, окисление SO_2 и H_2S, восстановление NO_x, конверсия углеводородов, процесс синтеза Фишера-Тропша и др.), обеспечивающий упрощение изготовления многослойного композитного носителя с удельной поверхностью более 100 $м^2/г$ (Пат. 2836162 C1, МПК B01J 32/00 // Елышев А.В., Загоруйко А.Н., Лопатин С.А., Зажигалов С.В.).

Разработаны и внедрены на проточно-циркуляционной установке ПЦУ-1 ООО НПП «Интор» (Справка о внедрении научных результатов диссертационной работы А.В. Елышева при осуществлении каталитических процессов переработки углеводородного сырья на структурированных микроволокнистых катализаторах на проточно-циркуляционной установке (ПЦУ-1) ООО НПП «Интор» 2026 г.) технологическая схема мониторинга и прогнозирования ключевых параметров процессов гидрогенолиза компонентов газового конденсата, метанирования оксидов углерода и синтеза Фишера-Тропша, а также рекомендации по ведению технологических режимов (температура, давление, объёмная скорость подачи сырья/газовая

нагрузка, соотношения H_2/сырьё, H_2/CO, H_2/CO_2, конверсия за проход и циркуляционное отношение) и по оптимизации состава микроволокнистых катализаторов для указанных процессов. Внедрение дает возможность обеспечивать устойчивое поддержание целевых параметров при изменении состава сырья и синтез-газа и в условиях изменения активности катализатора, управляемо формировать продуктовый состав и сохранять требуемую селективность, а также соблюдать ограничения по теплоотводу для предотвращения перегрева каталитического слоя и повышения эксплуатационной надёжности оборудования.

Результаты работы используются в научно-образовательных целях ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет» (Акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы в образовательный процесс ТюмГУ).

Методология и методы исследования:

Методология диссертационной работы базируется на анализе современной литературы в разных областях науки – катализ, физическая химия, механика сплошных и дисперсных сред, гидродинамика, тепло- и массообмен, теплофизика, математическое моделирование, инженерные науки, что обеспечило мультидисциплинарный характер исследования; постановке цели исследования и определении задач для ее достижения; проведении исследований и анализа экспериментальных результатов на основе теоретических представлений в сравнении их с литературными данными.

При разработке микроволокнистых каталитических систем использован подход на основе многоуровневого структурирования каталитической системы и формирования иерархической архитектуры материала – от активных центров катализатора (измеряемых в нанометрах) до микроволокон, миллиметровых нитей, тканей. Такой подход позволил построить взаимосвязи между способом синтеза, структурой катализатора, характеристиками каталитического слоя и эффективностью его использования в реакторных системах различного типа.

Физико-химические свойства микроволокнистых каталитических систем изучались с помощью рентгенофазового и синхронного термического анализа, сканирующей и просвечивающей микроскопии, ИК-Фурье и УФ-спектроскопии. Для определения текстурных характеристик, фазового состава, морфологии, дисперсности и состояния активных компонентов использовали также методы измерения удельной поверхности, пористости и хемосорбции.

Основные технологические закономерности приготовления стекловолокнистых катализаторов и синтеза Фишера-Тропша, метанирования оксидов углерода, а также реакции гидрогенолиза компонентов газового конденсата в их присутствии подтверждены экспериментами, проведёнными на экспериментальных стендах Центра природовдохновлённого инжиниринга, лаборатории цифрового катализа и лаборатории теории и оптимизации

химических и технологических процессов ТюмГУ. Экспериментальные исследования были направлены на установление закономерностей протекания каталитических процессов переработки углеводородного сырья и отходов в присутствии структурированных микроволокнистых катализаторов, а также на получение данных, необходимых для разработки научных основ расчёта и аппаратурного оформления соответствующих реакторов.

Лабораторные эксперименты по исследованию каталитических свойств образцов катализаторов выполнялись на трёх установках, позволяющих проводить процессы метанирования, синтеза Фишера-Тропша, гидрогенолиза в проточных реакторах, а также, при необходимости, в условиях, моделирующих стационарные и нестационарные режимы работы, и контролировать их параметры с использованием газо-, твёрдофазной и газожидкостной хроматографии.

С целью проведения оптимизации стекловолокнистых катализаторов и разработки химических реакторов на основе микроволокнистых картриджей, численного моделирования реакционных и тепловых процессов в реакторах, различных стационарных и нестационарных каталитических процессов, в том числе с применением методов современного гидродинамического моделирования, в ходе выполнения исследования использовалось программное обеспечение Comsol Multiphysics. Для описания процессов, как с помощью сосредоточенных моделей (идеальные реакторы), так и моделей с распределёнными параметрами с заданием собственной геометрии системы использовали дополнительно модуль «Химические реакции», который учитывал термодинамику, кинетику протекающих реакций, переносов массы (конвективный, диффузионный), импульс (ламинарный поток, течения в пористых средах) и энергию (теплопроводность, конвекция). Численное моделирование использовалось для установления взаимосвязи между кинетикой реакций, параметрами каталитического слоя, гидродинамикой потока, тепломассообменом и конструктивными характеристиками реактора, а также для выбора рациональных режимов работы и параметров аппаратурного оформления.

Кроме того, при разработке и оптимизации структуры каталитических картриджей активно использовалось гидродинамическое компьютерное моделирование с применением современного программного обеспечения, в частности ANSYS Fluent/CFX (версия 2021 R2, лицензия #1148156 для ФГАОУ ВО «ТюмГУ»). С использованием CFD-подхода исследовали особенности течения газа, распределение скоростей, условия внешнего и внутреннего массопереноса в структурированных микроволокнистых упаковках, а также влияние геометрии картриджей на эффективность работы каталитических систем.

Результаты экспериментальных и теоретических исследований, установленные закономерности и их интерпретация определяют основные выносимые на защиту положения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методика получения микроволокнистых катализаторов (Ni, Fe, Co) с помощью сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза, отличающаяся формированием вторичного пористого слоя и обеспечивающая рост $S_{уд}$ с 0,5-1 до 40-60 м^2/г и нанесение до 10-15 масс. % активного компонента.

2. Закономерность «скорость нагрева → дисперсность → активность»: метод отличается нагревом нанесенного прекурсора с топливной добавкой со скоростью ~100 °C/с, обеспечивающим формирование частиц активной фазы размером 15-25 нм, что приводит к росту удельной каталитической активности от 2,5 до 10-30 раз по сравнению с аналогичными традиционными катализаторами.

3. Кинетические модели для расчёта/оптимизации реакторов в процессах метанирования CO_2 и гидрогенолиза легких парафинов в виде степенных кинетических уравнений, учитывающие сорбционное ингибирование реакций исходными реагентами, в особенности водородом, в том числе потенциально описывающие отрицательный наблюдаемый порядок скорости реакции по водороду. Погрешность описания экспериментальных данных не превышает 1,8-2,5 %, что обеспечивает возможность применения созданных моделей для разработки и оптимизации реакторов и технологических процессов.

4. Ранее неизвестные специфические механизмы массопереноса в упаковках стекловолокнистых катализаторов, невозможные для традиционных форм катализаторов и являющиеся исключительным следствием механической гибкости стекловолокнистых катализаторов: увеличение эффективной омываемой площади стекловолокнистого катализатора при росте скорости потока до 1,7 раза и наличие внутреннего конвективного переноса внутри нитей, повышающих общую эффективность массопереноса на 10-30 % и более.

5. Технологические схемы и параметры нестационарных автотермичных процессов на основе Ni/СВК для переработки углеводородных отходов (газовый конденсат, попутный нефтяной газ), отличающиеся снижением энергопотребления и капитальных затрат на не менее, чем 20-30 % за счет минимизации теплообменной обвязки.

6. Концепция адсорбционно-каталитического процесса получения водорода на высокооднородных упаковках микроволокнистого катализатора и хемосорбента, позволяющая получать не содержащий оксидов углерода водород в одну технологическую стадию.

7. Оптимальная эффективная теплопроводность структурированных слоев на основе стекловолокнистых катализаторов ~20 Вт/(м·К) при оптимальной порозности 0,2-0,3, позволяющая достигать максимально возможного повышения выхода целевых продуктов в трубчатых реакторах Фишера-Тропша при минимальном усложнении упаковок СВК.

Степень достоверности и апробация результатов:

Достоверность полученных результатов обеспечивалась воспроизводимостью полученных закономерностей, анализом полученных экспериментальных результатов и сравнением их с литературными данными, использованием современных методов и оборудования.

Результаты исследований и основные положения диссертации были представлены на 2-ой международной Российско-Казахстанской научно-практической школе-конференции «Химические технологии функциональных материалов» (г. Алматы, Казахстан, 2016 г.); II Научно-технологическом симпозиуме Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы (г. Белград, Сербия, 2016 г.); 14-ой Международной конференции «Пленки и покрытия – 2019» (г. Санкт-Петербург, 2019 г.); V Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции, посвящённой 85-летию Казахского национального университета имени аль-Фараби (г. Новосибирск, 2019); XXI Международной конференции «Основы и достижения нелинейной науки» и VI международном симпозиуме «Достижения в нелинейной фотонике» (г. Минск, Беларусь, 2022 г.); VII Международной научной школе-конференции молодых учёных (г. Томск, 2022 г.); Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых (г. Комсомольск-на-Амуре, 2022 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (г. Ярославль, 2023 г.); XXV Международной конференции по химическим реакторам (ХимРеактор-25) (г. Тюмень, 2023 г.); II Международной научной конференции «Catalysis for a Sustainable World» (г. Москва, 2023 г.); Школе-конференции Центра компетенций НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики» (г. Шерегеш, 2023 г.); X Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференция «Химические технологии функциональных материалов» (г. Новосибирск, 2023 г.); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» (г. Пермь, 2024 г.); X Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов» (г. Алматы, Казахстан, 2024 г.); V Научно-технологическом симпозиуме «Гидропроцессы в катализе» (г. Сочи, 2024 г.); Международной научной конференции «Динамические процессы в каталитических структурах» (г. Тюмень, 2024 г.); XXVI Международной конференции по химическим реакторам (ХимРеактор-26) (г. Минск, Беларусь, 2025 г.), Международной научной конференции «Динамические процессы в каталитических структурах - 2026» (г. Санкт-Петербург, 2026 г.).

Личный вклад автора:

Представленные результаты исследования получены лично автором или под его руководством. Автором диссертации при участии научного консультанта доктора технических наук А.Н. Загоруйко предложена тема исследования, сформулированы цель и задачи работы, выбраны подходы и методы их решения, что обеспечило комплексный подход к изучению темы. Созданы лабораторные стенды, разработаны методики.

Разработка экспериментальных стендов на разных стадиях работы, апробация и их практическая реализация выполнялась сотрудниками научного коллектива лаборатории теории и оптимизации химических и технологических процессов ТюмГУ, Центра природовдохновленного инжиниринга ТюмГУ под руководством и при непосредственном участии автора.

Публикации:

Результаты работы включены в виде двух глав в монографию «Mathematical Modeling of Complex Reaction Systems in the Oil and Gas Industry» (Международное издательство John Wiley & Sons, Inc.).

В ходе выполнения диссертационного исследования также опубликовано 76 научных работ, в том числе 31 статья в ведущих научных зарубежных изданиях (из них 23 в изданиях квартилей Q1/Q2 и 26 в изданиях, входящих в Белый список (уровни 1 и 2). Научно-технические разработки защищены тремя патентами Российской Федерации.

Структура и объем работы:

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы (460 источников) и сокращений, и условных обозначений, приложения. Работа изложена на 281 странице, включает 104 рисунка и 28 таблиц.

ГЛАВА 1. ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Перспективы разработки, исследования и практического применения микроструктурированных каталитических систем

Каталитические технологии формируют технологический фундамент современной химической промышленности и нефтехимии, обеспечивая выпуск базовых химикатов, топлив, полимеров, удобрений и др. Существенная доля экологических технологий и утилизации отходов также опирается на катализ. Значение каталитических процессов быстро возрастает в «зелёной» энергетике и переработке возобновляемого сырья. С учётом приоритетов национального проекта Российской Федерации «Новые материалы и химия» опережающее развитие катализа – ключевое условие повышения глубины передела, ресурсно-энергетической и экологической эффективности, а также обеспечения технологического суверенитета за счёт формирования отечественных цепочек создания стоимости от сырья и носителей до катализаторов, реакторного оборудования и инжиниринга.

Источники инноваций в области каталитических технологий сохраняют триаду драйверов, дополняемую акцентами нацпроекта:

1. Химические: новые селективные реакционные пути получения целевых продуктов, включая низкоуглеродные и био-маршруты;

2. Каталитические: разработка продвинутых материалов (наноструктурированные иерархические цеолиты, оксидные и карбидные системы, MOF[2]/COF[3], мембраны), локализация производства носителей и компонентов, замещение благородных металлов;

3. Инженерные: масштабируемые решения по интенсификации и цифровизации процессов (микро- и монолитные реакторы, структурированные катализаторы, интеграция тепломассообмена, цифровые двойники, онлайн аналитика) с ориентацией на пилотирование и серийное внедрение.

Инженерные подходы, релевантные задачам нацпроекта «Новые материалы и химия», включают:

1. Разработку новых форм катализаторов и структурированных слоёв: гранулы с управляемой поровой архитектурой, монолиты, 3D-печатные структуры, пены и волокнистые матрицы – с опорой на отечественные носители (Al_2O_3, SiO_2, цеолиты, SiC) и связующие;

[2] MOF – Metal-Organic Framework (Металлоорганическая каркасная структура)
[3] COF - Covalent Organic Framework (Ковалентная органическая каркасная структура)

2. Проектирование и оптимизацию конфигураций каталитических слоёв в реакторах: неподвижные, кипящие и движущиеся слои, трубчатые и микроканальные аппараты, монолитные блоки для высоких объемных скоростей;

3. Внедрение новых методов подвода или отвода энергии: индукционный, диэлектрический, радиационно-конвективный, электро- и плазмо-каталитические режимы с учётом электрификации тепла;

4. Интеграцию реакции и разделения: реакционно-мембранные процессы, реактивная ректификация, реакторы с селективным удалением продуктов для смещения равновесия;

5. Интенсификацию массообмена и управление нестационарностью: периодические, автоколебательные и программируемые режимы, сорбционно-каталитические циклы.

Прикладные направления, обеспечивающие вклад в целевые ориентиры нацпроекта:

1. «Зелёная» энергетика и низкоуглеродные продукты: водород, аммиак, метанол, синтез Фишера-Тропша на низкоуглеродном синтез-газе, электро- и фотокаталитическое восстановление CO_2;

2. Переработка возобновляемого и альтернативного сырья: биомасса/биогаз, пиролиз/риформинг твёрдых отходов, химический рециклинг полимеров (деполимеризация, гидрирование);

3. Экологические технологии: очистка выхлопов и дымовых газов, ЛОС, улавливание и использование CO_2;

4. Модернизация базовых производств: процессы дегидрирования углеводородов, производство олефинов и ароматических углеводородов, оксосинтез, гидроочистка и изомеризация с импортонезависимыми катализаторами.

В рамках настоящего диссертационного исследования акцент делается на двух направлениях, наиболее коррелирующих с целями нацпроекта «Новые материалы и химия»:

1. Разработка новых форм катализаторов и микроструктурированных каталитических слоёв с локализованной сырьевой базой и аддитивным производством;

2. Оптимизация конфигураций слоёв и реакторных решений под целевые рынки (нефтегазопереработка, «зелёная» химия, экология), с последующим пилотированием и сертификацией.

Такой фокус обеспечивает достижение показателей по эффективности ресурсов и энергии, снижению экологического воздействия и расширению доли высокотехнологичной, импортонезависимой продукции химической отрасли, как предусмотрено приоритетами национального проекта «Новые материалы и химия».

1.2. Природовдохновлённый химический инжиниринг

Понятие «природовдохновлённый подход» начало активно формироваться и применяться в различных областях инженерии и дизайна, включая химическую технологию, примерно в середине XX века. Однако фундаментальные принципы подхода, то есть изучение природы и её систем для вдохновения и создания технологий, можно проследить ещё в древние времена [11, 129, 130].

Например, Леонардо да Винчи изучал полёт птиц для создания своих летательных аппаратов в XV – XVI веках [131-133]. Но если говорить непосредственно о химических технологиях, то более конкретное применение началось с развитием современной науки и техники [133].

В XX веке работы таких ученых, как Ричард Фейнман и его знаменитая лекция «Там внизу еще много места» (There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics) в 1959 году [134], а также последующее развитие нанотехнологий, способствовали росту интереса к молекулярному уровню организации и возможности «заниматься инженерией на атомном уровне», что можно рассматривать, как начало природовдохновлённого подхода в химии и материаловедении [135-138].

Однако систематическое использование природовдохновлённого подхода началось лишь после того, как термин был популяризирован в 1997 году Джениной Бенайес через её книгу «Биомимикрия: инновации, вдохновленные природой» (Biomimicry: Innovation Inspired by Nature) [139]. Это дало толчок к развитию новых подходов в прикладных науках, включая химический инжиниринг, где начали активно внедряться принципы, прямо взятые из природных механизмов и систем [140-144].

На сегодняшний день в области разработки новаторских методов в химической промышленности лидером является профессор по химической инженерии им. Рамсея, (Университетский колледж Лондона, г. Лондон, Англия) Марк-Оливер Коппенс – известный исследователь в области химического инжиниринга, в частности, в области природовдохновлённого химического инжиниринга [14, 15, 141, 142, 145, 146]. Его работы сфокусированы на использовании биомиметических подходов для создания более эффективных и устойчивых технологий в химической промышленности. Он является сторонником того, что можно выучить и адаптировать эффективные стратегии из природы для решения инженерных и технологических задач.

Примеры его работы включают разработку катализаторов и химических реакторов, вдохновленных естественными процессами, такими как фотосинтез или уникальные механизмы локомоции и самовосстановления, которые наблюдаются у морских организмов и растений [15].

В России исследованиями в области природоподобных технологий занимается ФГБУ «НИЦ „Курчатовский институт“», а именно самым активным образом развивает сочетание нанотехнологических подходов с достижениями молекулярной биологии, биоинженерии, генной инженерии т.д. Сочетание этих научных областей позволяет решать множество технологических задач, к примеру, синтез гибридных материалов, состоящих из полупроводниковой подложки и верхней части – детектора – в виде фоточувствительного биологического белка фородопсина, входящего в состав глаза [147-153].

Такой междисциплинарный симбиоз становится базой для развития нового класса технологий – нанобиотехнологий, где нанотехнологии, по сути, объединяют «живое» и «неживое» на атомарном уровне. С 2009 г. ФГБУ «НИЦ „Курчатовский институт“» развивает новое направление конвергенции, соединяет новейшие технологии с конструкциями, принципами живой природы [153, 154]. Основная задача – не просто моделировать, а научиться воспроизводить природоподобные технологии.

Сегодня природовдохновлённый подход или «реинжиниринг природы» – это путь к созданию более эффективных и устойчивых технологий в химической промышленности за счёт адаптации эффективных механизмов и процессов из природы для решения инженерных и технологических задач. Подход позволяет создавать целостные производственные системы за счёт моделирования процессов на основе экосистемного принципа, который в свою очередь позволяет создавать системы, где отходы одного производства становятся сырьём для другого, аналогично природным циклам, что значительно повышает эффективность использования ресурсов и уменьшает объемы отходов. Этот подход может быть особенно важным в контексте стремления к более эффективным, экономически выгодным и экологически устойчивым процессам, необходимых для решения глобальных проблем, включая устойчивое развитие человечества.

В основе природовдохновлённого подхода лежат следующие принципы и механизмы [134]:

1. Самоорганизующиеся молекулярные структуры, как способ создания определенных каталитически активных центров или каналов внутри каталитического материала, улучшающих доступ или реакционную способность;

2. Биомимикрия природных циклов, таких как круговорот углерода в природе для максимально полного использования сырья и минимального производства отходов;

3. Масштабируемость и эффективность: иерархические транспортные сети, балансировка сил, динамическая самоорганизация и свойства экосистемы.

Чтобы использовать эти универсальные принципы и механизмы, и эффективно интегрировать их в инженерный дизайн, требуется адаптация для учёта различных контекстов природы и инженерных приложений.

Так, например, использование природных механизмов в инженерном проектировании позволяет создавать более эффективные и устойчивые технологии, которые могут решать сложные химические производственные задачи, повышать энергоэффективность и создавать новые материалы с улучшенными свойствами. Однако, для успешного использования природных механизмов необходимо понимать, как они работают и как их можно адаптировать к практическим приложениям, учитывая различия в контексте и требованиях природы и технологий. На этот вопрос может ответить природовдохновлённый химический инжиниринг [155].

Природные системы представляют собой высокоорганизованные, интегрированные и многомасштабные конструкции, предельно оптимизированные в ходе длительной эволюции. Во многих биомиметических подходах доминируют поверхностные аналогии (репликация геометрии или отдельных функций), кажущихся привлекательными, которые сопровождаются игнорированием определяющих механизмов и контекстных условий реализации. Для достижения эффективности требуется идентификация и внедрение фундаментальных механизмов, обусловливающих ключевые свойства, релевантные целевому применению, что предполагает установление причинно-следственных зависимостей.

С учётом высокой сложности природных систем выделение целевой функции требует анализа её автономной работоспособности и контекстной переносимости. Поскольку природный и технологический контексты, как правило, различаются (например, птица и самолёт), проектирование должно включать адаптационные преобразования, обеспечивающие эффективность в заданных условиях применения, как аналог природной эволюции.

Для задач полёта аэродинамические режимы существенно зависят от характерных масштабов длины, массы и скорости, то есть от масштабных эффектов и связанных безразмерных критериев. В более общем случае релевантные пространственно-временные масштабы, доступные ресурсы, а также производственно-синтетические инструменты и технологические маршруты часто радикально различаются. Даже целевые функции и ограничения в природе и технике нередко не совпадают (хотя возможны исключения, например, в биомедицинских приложениях). В результате прямое копирование природных решений, как правило, даёт далёкие от идеала результаты.

Подражание природе «биомиметика» может приводить к неожиданным, иногда ценным находкам, однако для преобразующих изменений, необходимых для достижения целей устойчивого развития, требуется иной подход – научно обоснованный, контекстно

чувствительный и ориентированный на применение, учитывающий, как фундаментальные механизмы, так и социальный контекст реализации.

В области химической инженерии этот новый подход называется «Природовдохновлённый химический инжиниринг» [156], а методологию, применяемую в широком спектре областей, от здравоохранения до энергетики и искусственной среды – «Природовдохновлённые решения».

Химическая инженерия является естественной областью для природовдохновлённого подхода: её методологическое ядро составляют балансовые соотношения и системное представление. Типичные задачи формулируются как многокритериальная оптимизация при жёстких ресурсных и технологических ограничениях. Термодинамика задаёт предельные (равновесные) границы достижимого, тогда как динамика – реакционная кинетика и перенос массы, импульса и энергии, определяет локальные и наблюдаемые макроскопические скорости, и режимы.

Перспективным применение природовдохновлённого инжиниринга может быть в следующих областях:

1. Разработка новых каталитических систем на основе новых катализаторов, которые более избирательны, устойчивы к отравлению и способны работать при более низких температурах и давлениях;

2. Оптимизация существующих процессов за счёт интеграции биомиметических принципов в уже существующие технологии для улучшения их эффективности и экологической безопасности;

3. Улучшение процессов разделения и очистки веществ за счёт использования технологий, вдохновленных природными процессами, для более эффективного разделения продуктов реакции.

Природовдохновлённый химический инжиниринг ориентирован на интенсификацию технологических процессов, как это продемонстрировано в процессах микрофлюидики [157], катализа [158], инженерии топливных элементов [157-161] и процессов мембранного разделения [162, 163], где намного более высокая производительность достигается благодаря тщательному использованию концепций многоуровневой оптимизации и получении иерархического комплекса.

В случае каталитических технологий такая иерархия включает множество масштабных уровней: от активных центров катализатора, измеряемых в нанометрах, до микронных микроволокон, миллиметровых нитей, тканей, и, наконец, конструкции реактора, размер которого может достигать нескольких метров. В такой системе хорошо работают активные компоненты, эффективно осуществляется транспорт реагентов и обеспечивается нужная

интенсивность теплообмена. При этом она может быть гибкой, прочной, устойчивой к механическим и температурным нагрузкам, стабильной при эксплуатации.

Целенаправленное управление геометрией (каталитические поверхности, пористые структуры, гранулы и слои катализатора), фазовым и межфазным поведением, а также использование динамики процессов и нестационарных механизмов управления, позволяет получать требуемые продуктовые распределения и повышать ресурсную эффективность за счёт целенаправленного создания контролируемых нестационарных состояний (температурных и химических), расширяющих пространство проектных решений и режимов эксплуатации [164-167].

На всех иерархических уровнях биологических систем от клетки до экосистемы выявляются функциональные аналоги компонент и связей химико-технологических процессов. Эксплуатационные метрики, такие как эффективность использования ресурсов и энергии, устойчивость, надёжность и масштабируемость, критичны для обоих классов систем. Природные решения демонстрируют архитектуры и механизмы, обеспечивающие эти метрики, и могут служить ориентиром для оптимизации и синтеза химико-технологических схем.

Природовдохновлённый подход ценен тем, что биологические и искусственные системы формировались в различных эволюционных контекстах: инженерный дизайн традиционно опирается на редукционистскую модульность (парадигму «единиц операций»), тогда как биологические системы представляют собой интегрированные многоуровневые сети с развитой системой обратных связей. При этом анализ и проектирование сложных явлений возможны через декомпозицию на более простые подсистемы с последующей интеграцией и верификацией на уровне целостной системы. В области математического моделирования каталитических процессов такой подход впервые в мире был предложен нашим соотечественником членом-корреспондентом РАН Михаилом Слинько, его работы по стратифицированным (т.е. многоуровневым) моделям составляют основу современного математического моделирования в этой сфере [168-170].

В целом природовдохновленный подход не означает, что искусственные процессы должны в точности следовать естественным, но понимание естественных дизайнов и принципов, лежащих в их основе, может помочь в проектировании новых процессов [171].

Другим важным природовдохновлённым подходом является использование искусственно создаваемой нестационарности в каталитических системах, которая в некоторой степени опирается на принципиальную нестационарность жизни в биосистемах. К элементам такого подхода можно отнести целенаправленно формируемые периодические температурные и концентрационные воздействия на слои катализаторов. Яркими примерами таких процессов являются реверс-процессы и адсорбционно-каталитические процессы для высокоэффективной и

энергосберегающей переработки углеводородного сырья и осуществления других каталитических реакций [122, 123].

Применение нестационарного подхода, в том числе и в сочетании с использованием стекловолокнистых катализаторов, интересно в плане возможности создания автотермичных каталитических и адсорбционно-каталитических реакторов для получения водорода, синтеза Фишера-Тропша, метанирования оксидов углерода и гидрогенолиза компонентов газового конденсата. Такие процессы перспективны с точки зрения существенного снижения капитальных затрат и энергоемкости, а также компактности и автономности, что делает возможным их потенциальное применение на удаленных производственных площадках.

В целом, использование природовдохновленных подходов может обеспечить существенный прорыв в области создания новых каталитических технологий, в том числе и в нефтегазовой сфере.

Природовдохновлённый химический инжиниринг представляет собой перспективное направление, сочетающее инновации и устойчивый подход к разработке новых технологий. Это направление способствует созданию решений, которые не только экономически выгодны, но и способствуют защите и улучшению окружающей среды. Развитие данной области требует глубокого понимания природных процессов, инновационного подхода к инжинирингу и тесного сотрудничества между наукой, индустрией и обществом.

1.3. Микроволокнистые катализаторы

Значительная часть промышленных каталитических процессов протекает в режимах, ограниченных переносом тепла или вещества (внешней и внутренней диффузией), поэтому повышение интенсивности тепло- и массообмена при одновременном снижении гидравлических потерь является ключевой задачей разработки каталитических материалов.

Перспективным направлением выступает применение микроструктурированных каталитических систем на микроволокнистых носителях, формируемых в виде текстильных структур (тканей). Такие носители обеспечивают открытую для потока структуру, малые диффузионные длины, развитую внешнюю поверхность, обеспечивающую высокую интенсивность внешнего тепло- и массообмена. Микроволокна могут изготавливаться из стекла, минеральных и керамических материалов, углеродных и полимерных волокон и др., с последующим нанесением активного компонента (благородные металлы или оксиды переходных металлов, включая смешанные оксиды). Выбор состава определяется требованиями конкретного процесса, включая кинетические характеристики, рабочие температуры, состав реакционной среды, стабильность и целевую селективность.

Наиболее широко используемыми и хорошо изученными микроволокнистыми катализаторами являются катализаторы на основе стекловолокна, в которых в качестве носителя используется стеклоткань [3-5, 17-43, 85-121]. Такие катализаторы продемонстрировали перспективные каталитические свойства в реакциях глубокой окислительной переработки углеводородов, органических и галогенорганических [3-5, 30-32], окислении SO_2 [3, 36-39, 49] и H_2S [40, 44, 124], восстановлении NO_x [24, 25, 28, 121, 125], окислительного хлорирования легких олефинов [172], получения синтез-газа [173], селективного гидрирования [174] и некоторых других процессах.

Ключевые отличия микроволокнистых катализаторов состоят в их архитектурно-специфической геометрии, высокой механической прочности при сохраняемой гибкости, а также возможности формирования в структурированные элементы различных конфигураций и размеров [33, 34-36, 43]. Совокупность этих свойств обеспечивает возможность реализации принципиально новых схем и режимов проведения гетерогенно-каталитических процессов.

Предложен ряд конструктивных схем укладки структурированных стекловолокнистых катализаторов. Наиболее очевидный вариант пакетирование в виде многослойных микроструктурированных стекловолоконных материалов, через слои которых пропускается реакционный поток. Несмотря на ожидаемо высокую интенсивность массообмена, практическая эффективность таких пакетов нередко ограничивается нерегулярной организацией течения в межслойном пространстве (неоднородность распределения, застойные зоны, каналирование) [51]. Дополнительно им присуще повышенное гидродинамическое сопротивление (значительные потери давления), что может приводить к неоптимальным энергетическим и технологическим показателям.

Более эффективны структурированные картриджи на основе стекловолокнистых катализаторов с аксиальным протоком реакционной смеси, в которых параллельные слои каталитической ткани чередуются со слоями плоской и гофрированной металлической сетки, что формирует регулярную канальную структуру с высокой проницаемостью и обеспечивает требуемую механическую прочность [34, 43].

Геометрия исполнений включает:

– Цилиндрические картриджи со спиральной намоткой стеклоткани и сеток;

– Призматические картриджи с квадратным, прямоугольным, треугольным и иным поперечным сечением для формирования каталитических слоёв практически любой формы и размера в крупных реакторах.

Показано, что такие структуры обеспечивают высокоинтенсивный массообмен при крайне низком гидродинамическом сопротивлении (низких потерях давления) [34, 43]. Выявлен ряд специфических эффектов и гидродинамических свойств таких систем. В качестве

возможного механизма высокой эффективности массообмена выдвинута гипотеза о роли гибкости стеклотканевых слоёв стекловолокнистых катализаторов: механическое взаимодействие текстиля с потоком приводит к динамическому изменению эффективной омываемой поверхности. Отмечена повышенная чувствительность массообменных характеристик картриджей к деталям внутренней геометрии, что, вероятно, лежит в основе проблем с воспроизводимостью экспериментальных результатов при исследовании стекловолокнистых катализаторов. С одной стороны, такая вариабельность и сопутствующие усложнения являются недостатками стекловолокнистых катализаторов, с другой стороны их детальное изучение и корректное моделирование могут стать источником новых инженерных решений в области архитектуры упаковок микроструктурированных картриджей и проектирования реакторов на их основе.

Несмотря на большой объем уже проведенных исследований, катализаторы данного типа в приложениях к переработке углеводородного сырья и получению водорода изучены достаточно ограниченно. Ключевой нерешённой задачей остаётся разработка и экспериментальное исследование каталитических картриджей новых конструкций с повышенной теплопроводностью, обеспечивающих эффективный теплоотвод, снижение температурных градиентов и предотвращение локальных перегревов в указанных процессах.

1.3.1. Методы синтеза микроволокнистых катализаторов

Микроструктурированные каталитические системы представляют собой класс катализаторов, в которых активный компонент и носитель организованы в виде тонких слоёв, плёнок или текстурированных поверхностей, что обеспечивает высокую удельную поверхность, улучшенный тепло- и массоперенос по сравнению с традиционными гранулированными материалами. В научной и технической литературе описан широкий спектр подходов к их получению, различающихся как способом формирования архитектуры носителя (волокнистые, ячеистые, пористые и композиционные структуры), так и методами нанесения или синтеза активного компонента и его закрепления в приповерхностном слое носителя. К наиболее распространённым маршрутам относят пропитку с последующей сушкой и прокаливанием, осаждение из растворов (включая совместное осаждение и осаждение с формированием плёнок), методы золь-гель синтеза, гидротермальный синтез, осаждение из газовой фазы химическими и физическими методами, электрохимическое нанесение, а также интенсивные методы высокоскоростной и импульсной термообработки, позволяющие целенаправленно управлять дисперсностью и дефектной структурой активной фазы. В настоящем разделе рассматриваются основные методы синтеза микроволокнистых катализаторов, их технологические особенности и

ограничения, связанные с равномерностью покрытия и устойчивостью материала, а также влияние режимов термообработки на формирование текстуры и фазового состава активных компонентов.

Наиболее простой подход к синтезу микроволокнистых каталитических систем заключается в пропитке стекловолокнистых материалов (тканей, ваты, матов) раствором прекурсора активного компонента по влагоёмкости, с последующими стадиями сушки и термообработки пропитанного субстрата. По своей сути данный метод является аналогом классической пропитки катализаторов на традиционных носителях [28].

Перед стадией пропитки целесообразно выполнять предварительную обработку носителя, включающую, например, промывку и термическую прокалку для удаления механических примесей, пыли и органических смазочных составов с поверхности стекловолокнистых материалов. В этап предобработки может входить также выщелачивание. В ряде случаев оно используется для удаления щелочных компонентов (в т.ч. оксидов щёлочных металлов) с поверхности стекла с целью повышения качества последующего осаждения активного компонента. В альтернативных схемах выщелачивание задействуют для целенаправленного формирования плотностных неоднородностей в объёме стеклянной матрицы. В таких зонах пониженной плотности благородные металлы, такие как платина и палладий, способны закрепляться в виде высокодисперсных нанокластеров с характерным размером до 1 нм [3, 19, 174].

Технологический цикл получения подобных катализаторов является многостадийным и трудоёмким, что сопряжено с образованием жидких отходов и потенциальными потерями драгоценных металлов. Дополнительно, при изготовлении материалов, предназначенных для работы в высокотемпературных условиях, требуется применение специализированных термостойких стекловолокнистых материалов, например, дефицитных и дорогостоящих стеклотканей, модифицированных ZrO_2 [3].

Альтернативным методом нанесения прекурсора активного компонента на поверхность стекловолокон является напыление микрокапель из аэрозоля, получаемого за счет ультразвукового диспергирования раствора прекурсора [175]. Эта природовдохновлённая технология имитирует выпадение росы на поверхности листьев растений, из-за чего она получила название «каталитическая роса». Такое нанесение обеспечивает высокую однородность распределения активного компонента по поверхности микроволокон, а также возможность получения активного компонента в виде мелкодисперсных (3-6 нм) частиц, отличающихся высокой активностью в ряде каталитических реакций [49, 54]. К такому способу синтеза также близок метод химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), который также является весьма перспективным [176].

Другим технологическим способом синтеза микроволокнистых каталитических систем является вакуумное реактивное магнетронное распыление, которое позволяет получать тонкие пленки активного компонента с высокой адгезией к стекловолоконной подложке, равномерным распределением активного компонента по поверхности подложки и равномерным распределением концентрации переходных металлических элементов по всей толщине пленки [50]. Напыление активного компонента пленки осуществляется обычно в магнетронном модуле комплекса типа «NT-MDT» НАНОФАБ 100. Вакуумную подготовку реакторной камеры проводят при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Однако, такой метод отличается высокой стоимостью, низкой производительностью и невозможностью нанесения значительных количеств каталитически активных материалов, поэтому области его применения в катализе весьма ограничены.

Для снижения энергозатрат и возможности работать с большими количествами прекурсоров активного компонента одновременно, часто используют метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза каталитических систем [177]. При таком синтезе инициируется экзотермическая реакция в тонком приповерхностном слое, выделяется тепло, которое благодаря теплопередаче прогревает соседние слои, возбуждает в них реакцию. В результате образуется фронт реакции (фронт горения), самопроизвольно распространяющийся по шихте с определенной скоростью, разогревая смесь и переводя исходные реагенты в продукты горения [178]. Такой метод может применяться для синтеза массивных катализаторов.

Альтернативой методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в применении к нанесенным катализаторам является поверхностный самораспространяющийся термосинтез [179-187], основная идея которого заключается в проведении экзотермических реакций в тонком слое нанесенных на носитель предшественников активных компонентов, включающих топливные добавки, взаимодействующих с атмосферным кислородом с выделением энергии, достаточной для поддержания процесса горения. После кратковременного инициирования реакции фронт самораспространяющегося беспламенного горения проходит по поверхности носителя с образованием прочно связанного с носителем активного компонента. За счет более интенсивного теплоотвода с поверхности носителей, чем в случае самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, удается существенно снизить температуру во фронте горения (до 250 – 450 °С), что позволяет сохранить высокую поверхность нанесенных оксидов металлов [179].

Вариантом этого метода является поверхностный термосинтез, основанный на кратковременном тепловом воздействии на носитель, с предварительным нанесением на стекловолокна дополнительного слоя вторичного носителя SiO_2 и прекурсора активного компонента, содержащего топливные добавки [41, 42]. Метод позволяет развивать удельную

поверхность носителя с 1-3 до 20-30 $м^2/г$, что обеспечивает возможность нанесения активных компонентов в значительных количествах (до 10% вес. и более) [124]. При этом также реализуется возможность синтеза активного компонента в виде мелкодисперсных поверхностных частиц, отличающихся высокой удельной каталитической активностью [40-44].

Ключевые этапы поверхностного термосинтеза:

1. Подготовка носителя: прокаливание в муфельной печи при 650 °С (5 °С/мин, 2 ч) для удаления влаги и летучих органических примесей с поверхности;

2. Нанесение вторичного носителя: введение кремнезоля в количестве 10-15 % от массы носителя с последующей сушкой на воздухе при 20-25 °С в течение 4-6 ч и прокаливанием при 550 °С (5 °С/мин, 5 ч) для формирования дефектной поверхности;

3. Нанесение активного компонента: приготовление раствора прекурсора заданной концентрации на основе легко разлагающейся соли соответствующего металла (например, нитрата), пропитка носителя по предельной влагоёмкости, сушка при 90 °С (5 °С/мин, 10 ч) и последующее прокаливание при 450 °С (5 °С/мин, 4 ч);

4. Нанесение промоторов при необходимости: приготовление растворов заданной концентрации (в расчёте на соответствующие металлы), пропитка катализатора по предельной влагоёмкости, сушка при 90 °С (5 °С/мин, 10 ч) и прокаливание при 450 °С (5 °С/мин, 4 ч).

Важным достоинством этого метода также является его безотходность и возможность использования в качестве носителя недорогих и доступных силикатных стеклотканей

1.3.2. Типы упаковок микроволокнистых катализаторов

Эффективность практического применения микроволокнистых стекловолокнистых катализаторов заключается в создании каталитических слоев на его основе, обеспечивающих равномерность распределения реакционного потока, высокую интенсивность массообмена и низкое гидравлическое сопротивление. Важна также возможность эффективного масштабирования, т.е. создания упаковок катализатора любого требуемого размера и любой требуемой формы.

Давно известны радиальные многослойные упаковки микроволокнистых стекловолокнистых катализаторов. К их достоинствам относится высокая эффективность массообмена. Недостатки: неравномерное распределение реакционного потока по высоте слоя, высокое гидравлическое сопротивление, громоздкость, сложности с масштабированием [30, 188].

Значительная часть этих недостатков преодолена в каталитических картриджах на основе микроструктурированных стекловолокнистых катализаторах спиральной структуры. Такие

картриджи отличаются хорошей пространственной однородностью, низким гидравлическим сопротивлением и высокой эффективностью массообмена. Кроме того, их специфическая структура позволяет использовать их в загрязненных и запыленных реакционных потоках. Недостатки: проблемы с масштабированием [30, 189].

Для разрешения последней проблемы, в ИК СО РАН в работе С.А. Лопатина [34] была предложена концепция модульного построения каталитических слоев. В рамках этого подхода можно формировать каталитические слои любого размера и формы из однородных элементов, размер и форма которых удобны для практического обращения.

Были разработаны конструкции микроструктурированных стекловолокнистых катализаторов в виде цилиндрических картриджей спиральной структуры, а также призматических форм, в частности, с прямоугольным, треугольным и трапециевидным сечением (Рисунок 1) [190].

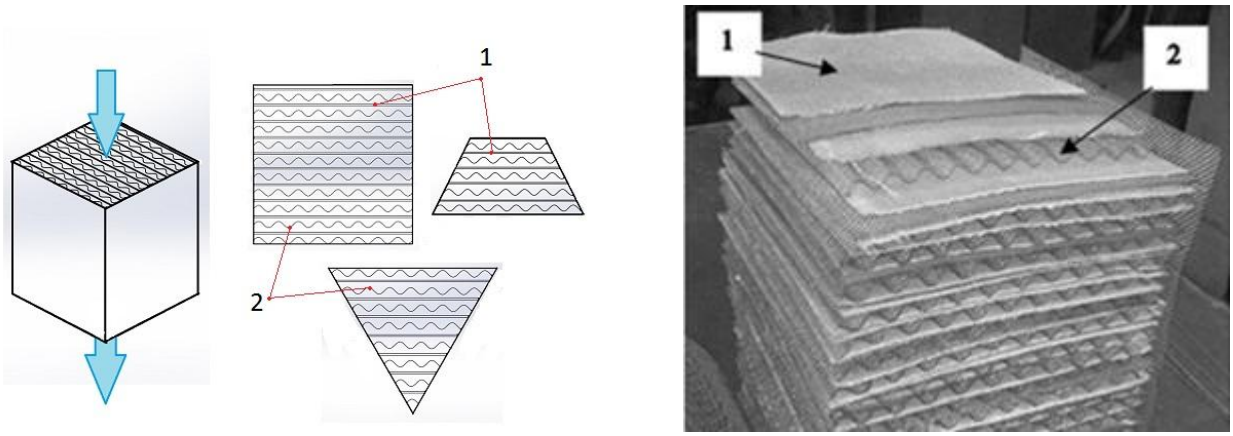


Рисунок 1 – Картриджи призматической формы [190]: 1 – Микроструктурированный стекловолокнистый катализатор; 2 – Структурирующий объемный элемент (гофрированная сетка)

Такие формы позволяют создавать плотные аксиальные упаковки катализатора без пустот между картриджами, в отличие от цилиндрических картриджей спиральной структуры, в реакторах не только круглого, но и прямоугольного сечения.

Достоинством таких картриджей является низкое гидравлическое сопротивление (близкое к сопротивлению монолитных каталитических блоков), а также частичная гидравлическая анизотропия, позволяющая (в отличие от монолитных блоков) более равномерно перераспределять реакционный поток внутри картриджа [191]. На их основе возможно формирование каталитических слоев любой конфигурации и любого размера, в частности,

радиально-аксиального слоя, в котором картриджи расположены радиально, но реакционный поток внутри каждого картриджа движется аксиально [192-195].

Кроме того, были также предложены конструкции каталитических картриджей для процессов сжигания топлив в аппаратах с кипящими слоями теплоносителя. Спецификой данного процесса является высокая способность теплоносителя (мелкодисперсного твердого материала, например, песка) к механическому истиранию катализаторов. Соответственно, к катализаторам, применяемым в этом процессе, предъявляются требования по высокой устойчивости к истиранию. Второй проблемой является возможность забивания каналов в блоке частицами теплоносителя, что обуславливает необходимость создания хорошо структурированного картриджа с широкими каналами. Для решения указанных проблем были предложены структурированные картриджи с широкими каналами (Рисунок 2), в которых слои микроструктурированных стекловолокнистых катализаторов снаружи защищены металлической сеткой с мелкой ячейкой, защищающей катализатор от абразивного действия теплоносителя [196].

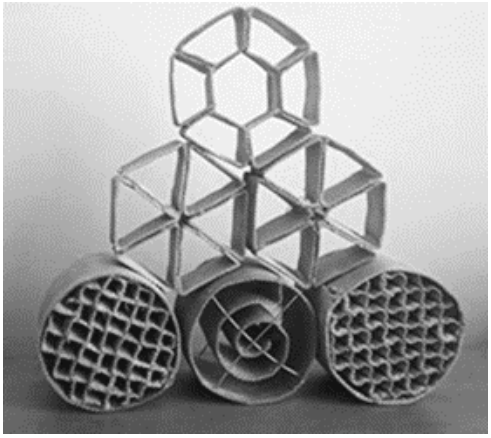


Рисунок 2 – Картриджи микроструктурированных стекловолокнистых катализаторов, армированные металлической сеткой, для процессов сжигания топлив в аппаратах с кипящими слоями теплоносителя

По итогам предварительных испытаний, такие картриджи показали высокую эффективность окисления CO и углеводородов, сравнимую с лучшими показателями традиционных катализаторов. Выгруженные после испытаний картриджи не содержали следов истирания катализатора.

В то же время наличие гофрированной структуры может приводить к увеличению гидравлического сопротивления картриджа. Кроме того, на формирование гофров расходуется

значительная доля металлической сетки, применяемой при изготовлении картриджа, что обусловливает повышенный расход металла и, как следствие, увеличение его стоимости.

Для решения указанной проблемы были предложены безгофровые картриджи [43], в конструкции которых стекловолокнистый материал представлен в виде системы параллельных плоских элементов, размещённых между двумя плоскими сетками. При этом каждый элемент фиксируется на боковых стенках блока, что обеспечивает необходимую общую жёсткость конструкции (Рисунок 3).



Рисунок 3 – Схематическое изображение конструкции и внешний вид безгофрового призматического картриджа

Призматические картриджи, как и спиральные цилиндрические конструкции, обеспечивают эффективный контакт газового потока с катализатором при низком гидравлическом сопротивлении. Кроме того, они характеризуются высокой механической прочностью, эффективной работой в запылённых и загрязнённых газовых средах, включая потоки, содержащие сажу, а также высокой устойчивостью к резким температурным перепадам (термошокам) и вибрационным воздействиям.

Существенным недостатком рассмотренных выше цилиндрических и призматических картриджей является необходимость использования структурирующих элементов, выполненных в виде гофрированных или плетёных металлических сеток, масса которых может составлять до 90 % общей массы картриджа. Применение указанных элементов значительно усложняет технологический процесс изготовления каталитических картриджей, а также обусловливает увеличение их массы, металлоёмкости и себестоимости. Данный недостаток особенно выражен при изготовлении структурирующих элементов из материалов, характеризующихся повышенной коррозионной и термической стойкостью, в частности из нержавеющей стали.

Для решения указанной задачи в ИК СО РАН был разработан стекловолокнистый катализатор новой структуры [197, 198]. Его конструкция включает нити, скрученные из микроволокон и выполненные в форме замкнутой петли (Рисунок 4.а), незамкнутой петли (Рисунок 4.б) либо двухфокусной лемнискаты (Рисунок 4.в). Каждый такой элемент может содержать одно (Рисунок 4.г) или два плоских опорных полотна (Рисунок 4.д).

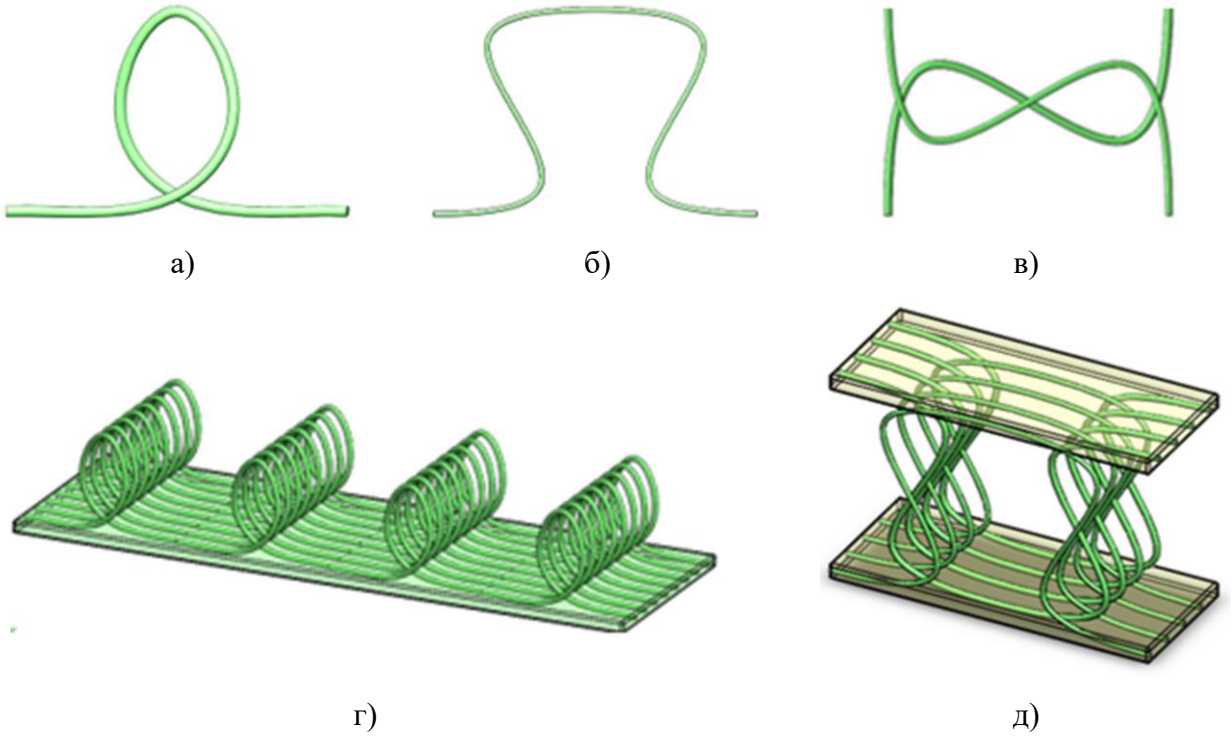


Рисунок 4 – Конструктивные исполнения элементов, выполненных в форме замкнутой петли (а), незамкнутой петли (б) и двухфокусной лемнискаты (в), а также комбинации указанных элементов с опорными полотнами (г, д)

Внешний вид стекловолокнистого катализатора лемнискатной структуры представлен на рисунке 5.



Рисунок 5 – Стекловолокнистый катализатор лемнискатной структуры

На основе таких элементов могут быть сформированы картриджи, имеющие внешнюю форму призмы с треугольным, прямоугольным или многоугольным поперечным сечением, при этом каталитические элементы ориентированы перпендикулярно плоскости основания призмы. Кроме того, возможно формирование картриджей круглой, овальной или спирально-цилиндрической формы, в которых каталитические элементы также располагаются перпендикулярно плоскости основания цилиндра [198].

Применение картриджа лемнискатной структуры позволяет существенно повысить доступность каталитических микроволокон для компонентов реакционной смеси, интенсифицировать процессы массопереноса и, как следствие, увеличить эффективность использования активного компонента катализатора. Кроме того, из предложенных петлеобразных элементов формируется механически устойчивая, гибкая, упругая и хорошо проницаемая для реакционного потока структура, характеризующаяся однородным объёмным строением. Это позволяет минимизировать использование дополнительных структурирующих элементов либо полностью отказаться от них. В результате упрощается технологический процесс изготовления картриджей, а также существенно снижаются их масса и стоимость при сохранении основных эксплуатационных преимуществ.

1.3.3. Массообмен в упаковках микроволокнистых катализаторов

Массообмен в упаковках микроволокнистых катализаторов является одним из определяющих факторов их эффективности в быстрых газофазных гетерогенно-каталитических процессах. Это связано с тем, что в подобных системах наблюдаемая скорость реакции определяется не только истинной кинетикой химического превращения, но и скоростями внешнего и внутреннего переноса вещества [199-201]. Для структурированных каталитических систем, работающих в режимах высоких истинных скоростей реакции, именно диффузионные ограничения нередко определяют уровень конверсии реагентов [202-206].

В отличие от традиционных гранулированных и монолитных катализаторов, микроволокнистые системы характеризуются малой толщиной каталитического элемента (ткани), высокой проницаемостью структуры, развитой доступной поверхностью и возможностью варьирования геометрии упаковки в широких пределах [3, 34, 43]. Благодаря этому они представляют особый интерес для процессов, в которых интенсивность массопереноса существенно влияет на наблюдаемую скорость процесса.

1.3.3.1. Общие закономерности массопереноса в микроволокнистых системах

С позиций теории гетерогенного катализа массоперенос в микроволокнистых системах включает несколько последовательных стадий: подвод вещества из потока к внешней поверхности катализатора, перенос внутри каталитического слоя и последующее химическое превращение на активных центрах. Следовательно, наблюдаемая скорость реакции определяется совокупным влиянием истинной кинетики, внешнедиффузионного сопротивления и внутридиффузионного торможения [199-201, 208].

1.3.3.2. Внутридиффузионный массоперенос в микроволокнистых системах

Одним из существенных преимуществ микроволокнистых систем является малая толщина каталитического слоя, обусловливающая снижение внутридиффузионных ограничений. В отличие от традиционных пористых гранул, в которых путь диффузии сравнительно велик, в волокнистых материалах он существенно меньше, что должно обеспечивать более высокую степень использования активного компонента [199-201, 208]. Вместе с тем даже в таких системах внутридиффузионные ограничения не могут быть полностью исключены.

Исследования стекловолокнистых катализаторов [3, 34, 43] показывают, что внутренняя диффузия в отдельных волокнистых элементах способна оказывать заметное влияние на наблюдаемую кинетику. При этом по сравнению с традиционными гранулированными катализаторами микроволокнистые системы в целом характеризуются меньшим внутридиффузионным торможением. Это объясняется высокой проницаемостью волокнистой структуры и меньшей толщиной каталитического элемента, благодаря чему реагент быстрее достигает активных центров.

1.3.3.3. Внешнедиффузионный массоперенос в микроволокнистых системах

По мере увеличения температуры и роста собственной скорости реакции всё более существенную роль начинает играть внешний массоперенос, то есть подвод реагента из потока к поверхности катализатора. Для структурированных каталитических систем это особенно характерно в процессах глубокого окисления летучих органических соединений, где скорость реакции на активных металлических центрах может быть настолько высокой, что лимитирующей стадией становится перенос вещества через пограничный слой [204, 209]. В таких условиях коэффициент массообмена становится важнейшей характеристикой каталитической упаковки.

Для описания внешнедиффузионного торможения в инженерной практике обычно используют критериальный подход, связывающий интенсивность переноса с гидродинамическими параметрами потока и геометрией слоя [202, 204, 209]. Для микроволокнистых катализаторов критериальные зависимости специфичны, поскольку их структура формирует сложное распределение скоростей и локальных зон турбулизации, непосредственно влияющее на величину внешнего массообмена [34, 43, 191, 210].

Результаты исследований показывают, что коэффициент массообмена в стекловолокнистых структурированных упаковках возрастает с увеличением скорости потока. Это объясняется уменьшением толщины пограничного слоя и усилением перемешивания в межволоконном пространстве [34, 43, 191]. Следовательно, внешний массоперенос в таких системах может быть существенно интенсифицирован за счёт рациональной организации геометрии упаковки.

1.3.3.4. Влияние геометрии упаковки на интенсивность массообмена в микроволокнистых системах

Существенное влияние на интенсивность массопереноса в микроволокнистых системах оказывает геометрия упаковки. Для стекловолокнистых катализаторов показано, что конструкция слоя, наличие или отсутствие гофрированных элементов, межслойное расстояние и направление фильтрации потока непосредственно влияют на наблюдаемую активность и коэффициент массообмена [34, 191, 198, 210]. В отличие от монолитов с практически фиксированной канальной геометрией [204, 209], микроволокнистые упаковки допускают значительно большее разнообразие внутренней структуры и, следовательно, больше возможностей для интенсификации переноса.

Особый интерес представляют структурированные картриджи на основе стекловолокнистых катализаторов. Установлено, что уменьшение эквивалентного гидравлического диаметра канала, как правило, приводит к интенсификации внешнего массопереноса за счёт улучшения омывания каталитической поверхности [34, 43, 191]. Кроме того, неровности поверхности стеклоткани способствуют дополнительной турбулентности потока, что выгодно отличает микроволокнистые системы от гладкоканальных монолитов [34, 43, 204, 209].

Наибольшую эффективность демонстрируют структуры, обеспечивающие хорошую доступность поверхности волокон для потока и минимизацию экранирования каталитических элементов. В частности, в работах по стекловолокнистым катализаторам показаны преимущества картриджей с лемнискатными структурными элементами, характеризующихся высокой долей

свободного объёма, хорошей проницаемостью и благоприятным сочетанием массообменной эффективности с умеренным гидравлическим сопротивлением [34, 198]. Гофрированные структуры также способствуют интенсификации переноса за счёт дополнительного возмущения потока и обновления пограничного слоя [34, 43]. Напротив, менее организованные многослойные системы могут характеризоваться худшей воспроизводимостью структуры течения и менее эффективным подводом реагента к каталитической поверхности [34, 210].

1.3.3.5. Критериальное описание массообмена в микроволокнистых системах

Для описания внешнего массопереноса в каталитических слоях широко используют критериальный подход, в рамках которого интенсивность переноса связывают с критериями Рейнольдса, Шервуда и Шмидта [202, 203].

В рамках данного подхода интенсивность массообмена характеризуется безразмерным критерием Шервуда[4] (Sh), который в общем случае может быть описан следующим уравнением (1.1):

$$Sh = ARe^{m}Sc^{1/3} \tag{1.1}$$

Для оценки соотношения инерционных и вязкостных сил в потоке используют критерий Рейнольдса (Re). Этот критерий имеет смысл безразмерной скорости потока, а также связан с характерным геометрическим размером системы. Он вычисляется по формуле (1.2):

$$Re = \frac{v d_{\text{экв}} \rho}{\mu}\text{, (б/р)} \tag{1.2}$$

где Re – критерий Рейнольдса, (б/р); u – реальная скорость потока в картридже, (м/с); ρ – плотность среды, (кг/м^3); μ – динамическая вязкость среды, (Па·сек).

Для количественного описания интенсивности массообмена используют критерий Шервуда, имеющий смысл безразмерного коэффициента массообмена. Его рассчитывают по формуле (1.3):

$$Sh = \frac{\beta d_{\text{экв}}}{D}\text{, (б/р)} \tag{1.3}$$

[4] В некоторых литературных источниках критерий Шервуда также иногда обозначается как массовый критерий Нуссельта Nu_m

где β – коэффициент массообмена, (м/сек); D – коэффициент диффузии толуола в воздухе, ($м^2$/сек).

Для оценки соотношения вязкостных свойств среды и диффузии вещества используют критерий Шмидта, который вычисляется по формуле (1.4):

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D}, \left(\frac{б}{р}\right) \quad (1.4)$$

Такой подход применим как к слоям гранулированных катализаторов и монолитным блокам, так и к регулярным и квазирегулярным волокнистым структурам. Однако для микроволокнистых катализаторов использование стандартных корреляций оказывается ограниченным, поскольку геометрия таких упаковок существенно отличается от классических гранул и гладкоканальных систем [34, 43, 191, 210].

Это требует разработки специальных критериальных зависимостей, учитывающих эквивалентный гидравлический диаметр, свободный объём слоя, характер укладки волокон и тип структурирующих элементов. Для стекловолокнистых структурированных картриджей подобные зависимости были получены экспериментально [34, 43], что позволило не только описать наблюдаемую интенсивность массообмена, но и количественно сопоставить различные варианты упаковок.

По результатам анализа приведённых данных для определения коэффициента массообмена целесообразно использовать следующие критериальные зависимости [34, 43]:

– для микроструктурированных стекловолокнистых картриджей с гофрированными сетчатыми структурирующими элементами:

$$Re < 80,\ Sh = 2{,}95 \cdot Re^{0{,}31} \cdot Sc^{1/3} \quad (1.5)$$

$$Re > 80,\ Sh = 0{,}84 \cdot Re^{0{,}59} \cdot Sc^{1/3} \quad (1.6)$$

– для микроструктурированных стекловолокнистых картриджей на основе стеклоткани лемнискатной структуры:

$$Re < 160,\ Sh = 0{,}65 \cdot Re^{0{,}54} \cdot Sc^{1/3} \quad (1.7)$$

$$Re > 160,\ Sh = 0{,}09 \cdot Re^{0{,}94} \cdot Sc^{1/3} \quad (1.8)$$

– для микроструктурированных стекловолокнистых картриджей без гофрированных сетчатых структурирующих элементов между слоями стеклоткани:

$$Sh = 0{,}96 \cdot Re^{0{,}52} \cdot Sc^{1/3} \quad (1.9)$$

Как следует из представленных данных [34, 43], в микроструктурированных стекловолокнистых картриджах с плоскими и гофрированными сетками максимальный показатель степени в зависимости *Sh* от *Re* (0,52-0,59) выше, чем в монолитах (0,45 [85]), и близок к значению, характерному для гранулированных слоёв (0,64). Это указывает на более выраженную турбулентность потока и соответствующую интенсификацию внешнего массообмена.

Для лемнискатных систем наблюдается аномально высокое значение показателя степени в зависимости *Sh* от *Re*, достигающее 0,94. Следует отметить, что в картриджах с гофрированными структурирующими элементами, размещёнными между слоями стеклоткани, зависимость *Sh* от *Re*, в отличие от аналогичных зависимостей для картриджей без структурирующих гофров и для лемнискатных структур, характеризуется наличием двух отчётливо выраженных областей с различным значением показателя степени. В области низких скоростей потока показатель степени в зависимости *Sh* от *Re* составляет 0,31, тогда как при более высоких скоростях (*Re* > 80) он возрастает до 0,59. Аналогичное изменение режима массообмена наблюдается и в лемнискатных структурах при *Re* = 160, где значение показателя степени увеличивается с 0,54 до 0,94 [34, 43].

С теоретической точки зрения указанный переход может быть обусловлен сменой режима течения, а именно переходом из переходной области в турбулентную. Однако в картриджах без структурирующих гофров аналогичного изменения показателя степени в зависимости *Sh* от *Re* не наблюдается. Это позволяет заключить, что природа увеличения наблюдаемого показателя степени является более сложной и не может быть объяснена исключительно сменой гидродинамического режима. В особенности это относится к лемнискатным системам, для которых значение данного показателя приближается к единице, что нехарактерно для традиционных каталитических систем.

Важным выводом является то, что для микроволокнистых систем зависимость интенсивности массообмена от гидродинамических параметров может быть выражена сильнее, чем для традиционных монолитных катализаторов [34, 43, 85, 211]. Это указывает на более высокую степень возмущения потока и на наличие дополнительных факторов интенсификации переноса, связанных с геометрической спецификой микроволокнистых катализаторов.

1.3.3.6. Роль механической подвижности волокнистой структуры в микроволокнистых системах

Ещё одной важной особенностью микроволокнистых катализаторов является возможная механическая подвижность волокнистой структуры. В отличие от жёстких монолитных и зернистых систем, тканые и волокнистые элементы способны в определённой степени изменять свою локальную конфигурацию под действием газового потока. Это может влиять на реальную омываемую поверхность катализатора, структуру течения в межволоконном пространстве и, следовательно, на интенсивность внешнего массопереноса [34, 43, 198].

С одной стороны, такая особенность усложняет описание системы и может снижать воспроизводимость результатов, с другой открывает дополнительные возможности для оптимизации структуры упаковки [34, 43]. Подвижность волокон может способствовать изменению локальной геометрии каналов, перераспределению потока и дополнительной турбулентности, что потенциально усиливает массообмен по сравнению с твердыми структурированными системами.

Таким образом, механическую гибкость волокнистых материалов следует рассматривать не только как конструктивную особенность, но и как фактор, оказывающий непосредственное влияние на эффективность процессов переноса в слое.

1.4. Процессы и катализаторы каталитической конверсии углеводородов

1.4.1. Процесс паровой и окислительной конверсии углеводородов

Природный газ (смесь газообразных углеводородов), основной компонент которого метан, является важнейшим сырьем для химической и энергетической промышленности. Одними из наиболее значимых процессов его переработки являются паровая и окислительная конверсии, которые позволяют получать синтез-газ (смесь CO и H_2), водород, метанол и др. ценные продукты. Данные процессы широко применяются в промышленности и продолжают развиваться с целью повышения эффективности, экологичности и экономичности.

Процесс паровой конверсии или паровой «риформинг» превращает углеводороды в смесь водорода, оксида углерода, диоксида углерода и метана, и может быть описан следующими уравнениями:

$$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2 \ \ (-\Delta H^0_{298} < 0) \qquad (1.10)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \ \ (-\Delta H^0_{298} = 41{,}2 \text{ кДж/моль}) \quad (1.11)$$

$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \ \ (-\Delta H^0_{298} = 206{,}2 \text{ кДж/моль}) \quad (1.12)$$

Реакция (1.10) включает паровую конверсию углеводородов водяным паром с образованием CO и водорода.

Реакция паровой конверсии CO (1.11) играет ключевую роль в процессах, где требуется увеличение содержания водорода за счет окисления CO до CO_2, например, в процессах очистки синтез-газа перед производством аммиака или метанола.

Реакция метанирования оксида углерода (1.12) включает гидрирование водородом до метана и является одной из важнейших в химической технологии, особенно при очистке газов и производстве синтетического природного газа. Поскольку реакция сильно экзотермическая, требуется эффективное охлаждение реакционной зоны для предотвращения перегрева катализатора и образования нежелательных побочных продуктов (например, сажи).

Существует несколько процессов, основанных на паровой конверсии углеводородов [211, 212]. Некоторые из этих процессов предусматривают добавление воздуха (Таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики процессов конверсии углеводородов

Эксплуатация	Окислитель	Тип нагрева	Активный компонент катализатора	Пользователи
Непрерывная	H_2O	Внешний	Ni	Topsoe, ICI, Kellogg
		Автотермический	Ni	British Gas Council (CRG), Lurgi/BASF (Recatro, Gassynthan) J.G.C., (MRG)
Непрерывная	H_2O + воздух	Внешний	Ni	Didier, Otto
		Автотермический	Ni	Topsoe - SBA
Циклическая	H_2O переменно с воздухом	Внутренний	Ni	Onia, Gegi
		Внутренний	Известь	Segas
Непрерывная	O_2 (H_2O)	Автотермический	–	Shell, Texaco

Циклические риформеры работают попеременно с подачей пара, углеводородов и воздуха для удаления сажи, и нагрева. Другие процессы осуществляются непрерывно с добавлением воздуха. Наконец, некоторые некаталитические процессы проводят с использованием кислорода

и пара. Общее и подробное описание процесса парового риформинга было дано Бриджером [213, 214], Роструп-Нильсеном [215] и Локелом [212], тогда как обзоры Росса [216], Трима [217], Ван Хука [218] и Бартоломью [219] посвящены отдельным каталитическим вопросам.

Паровой риформинг метана проводится при температуре от 700 до 900 °C и давлении от 10 до 30 бар (чаще всего около 20-25 бар) в присутствии никелевого катализатора, обычно на носителе из оксида алюминия. Для предотвращения образования сажи и увеличения выхода водорода мольное отношение пар/метан поддерживают в пределах 2,5-3,5. Процесс реализуется в трубчатых печных реакторах с внешним подводом тепла, а получаемая газовая смесь содержит в основном водород (65-75 %), оксид и диоксид углерода, а также небольшое количество остаточного метана и водяного пара [215].

Окислительная конверсия природного газа или частичное окисление метана является современным способом производства синтез-газа из природного газа. Синтез-газ является ключевым промежуточным продуктом для дальнейшего получения водорода, метанола и жидких углеводородов (процесс синтеза Фишера-Тропша). В последние десятилетия наблюдается активный рост исследований и внедрения технологий окислительной конверсии благодаря их ряду технологических и энергетических преимуществ по сравнению с традиционным паровым риформингом. Процесс описывается следующим уравнением:

$$C_nH_{2n+n} + nO_2 \rightarrow nCO + (n+1)H_2 \qquad (1.13)$$

Процесс является экзотермическим и протекает в диапазоне температур от 900 до 1000 °C для предотвращения полного окисления до CO_2 [220-224]. Тепловыделение в процессе позволяет существенно снизить (или исключить) внешние затраты энергии на обогрев реакционной зоны, что делает оборудование более компактным и экономически эффективным [224]. По сравнению с паровым риформингом процесс сопровождается меньшими выбросами CO_2, однако интеграция с улавливанием и утилизацией углекислого газа остаётся актуальной задачей [225].

Дополнительно повысить эффективность процесса можно с помощью применения структурированных катализаторов, использование которых показывает хорошие результаты для паровой и автотермической конверсии различных углеводородов [226, 227].

Получение водорода методом парового риформинга метана (ПРМ) относится к числу наиболее распространённых и экономически целесообразных технологий промышленного производства водорода. На фоне устойчивого роста глобального спроса на водород как на ключевой энергоноситель, способствующий декарбонизации и снижению углеродных выбросов, значимость данного процесса последовательно увеличивается. Технология ПРМ обеспечивает

выпуск водорода в крупнотоннажных объёмах, что обусловливает её востребованность в ряде отраслей, включая синтез аммиака, нефтепереработку и формирование топливной базы для транспорта на топливных элементах [228].

ПРМ представляет собой эндотермический процесс, что означает необходимость подачи тепла для его осуществления. В ходе этого процесса метан реагирует с водяным паром при высоких температурах (обычно от 700 до 1000 °C), образуя водород и CO_2. Реакция требует значительных энергетических затрат, что может повлиять на ее экономическую эффективность и экологическую устойчивость. ПРМ можно описать в три основные реакции [229]:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \quad (1.14)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (1.15)$$

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2 \quad (1.16)$$

Для повышения эффективности процесса и снижения удельных энергозатрат ПРМ применяются каталитически-адсорбционные схемы интенсификации. Каталитические системы на основе никеля, нанесённого на оксидные носители, обеспечивают увеличение скорости целевых превращений и повышение выхода водорода. Одновременно использование адсорбционных технологий для селективного извлечения образующегося CO_2 способствует смещению равновесия в сторону продуктов, повышению чистоты водорода и снижению эмиссии парниковых газов [230-236].

1.4.2. Синтез Фишера-Тропша

Процесс каталитической конверсии смеси CO и H_2 (синтез-газа) в синтетические углеводороды был открыт в 1920-е годы Францем Фишером и Хансом Тропшем. В последующие десятилетия технология претерпела существенные улучшения и модификации, в результате чего термин «Фишер-Тропш» в настоящее время применяется к широкому спектру родственных процессов и подходов, объединяемых под названиями «синтез Фишера-Тропша» или «химия Фишера-Тропша». В настоящее время синтез Фишера-Тропша можно описать совокупностью химических реакций [237]:

$$nCO + (2n + 1)H_2 = C_nH_{2n+2} + nH_2O \quad (1.17)$$

$$nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n} + nH_2O \quad (1.18)$$

$$nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O \quad (1.19)$$

И ряда вторичных превращений:

$$CO + H_2 = CO_2 + H_2O \quad (1.20)$$

$$C_nH_{2n} + H_2 = C_nH_{2n+2} \text{ и др.} \quad (1.21)$$

Реакции синтеза Фишера-Тропша протекают в присутствии твердофазных катализаторов. По своей природе процесс относится к гетерогенно-каталитическим превращениям с ростом углеродной цепи. В связи с этим разработка катализаторов, обеспечивающих требуемый выход отдельных фракций с заданным строением углеводородов, является ключевой задачей для профильных производств и ведущих нефтегазовых компаний.

Наибольшую практическую ценность представляют углеводороды C_{5+} и α-олефины. При этом основная доля целевых продуктов приходится на неразветвлённые (нормальные) углеводороды. Следствием указанной структурной специфики является низкое октановое число бензиновой фракции (как правило, менее 60 при использовании традиционных катализаторов), что требует последующей переработки (риформинг, изомеризация и др.) для коммерческой реализации. Напротив, дизельная фракция продуктов синтеза Фишера-Тропша характеризуется высоким цетановым числом (обычно более 70) и может рассматриваться как готовый коммерческий компонент, применение которого обеспечивает повышенный термический КПД двигателей и низкое содержание CO, NO_x, соединений серы и сажи в выхлопных газах.

Наиболее перспективной на текущем этапе считается реализация синтеза Фишера-Тропша в трехфазной системе газ-жидкость-твердое тело, то есть в присутствии катализатора, диспергированного (суспендированного) в высококипящей жидкой среде [237-239]. В этом случае в жидкую фазу вводят микросферические или дробленые частицы уже готового, активированного катализатора и удерживают их во взвешенном состоянии потоком синтез-газа. Реакторы этого типа носят название жидкофазных.

Синтез Фишера-Тропша относится к гетерогенно-каталитическим процессам полимеризационного типа. Реакция протекает при нормальном или повышенном давлении в присутствии каталитических систем на основе переходных металлов VIII группы (Fe, Co, Ni, Ru) [240]. Катализаторы характеризуются наличием активных центров, отвечающих за два ключевых этапа: (1) взаимодействие CO и H_2 с образованием реакционноспособных фрагментов

(радикалов/карбидных видов) и (2) их последующую полимеризацию или поликонденсацию, где совокупная активность определяется соотношением центров указанных типов и их природой [241]. Никелевые катализаторы склонны к избыточному образованию метана, рутений ограниченно применим из-за его высокой стоимости и дефицитности, поэтому на практике наибольшее распространение получили кобальтовые и железные системы [242]. Железные катализаторы демонстрируют высокую активность в диапазоне температур от 200 до 350 °C при давлениях от 20 до 30 атм. и, как правило, формируют продуктовые смеси с повышенным содержанием олефинов, разветвленных парафинов и кислородсодержащих соединений.

В присутствии кобальтовых же катализаторов преимущественно образуются парафины линейного строения [243]. Типичными для работы кобальтовых катализаторов являются давление 150 атм., и температура от 180 до 250 °C. Кобальт обладает значительной гидрирующей активностью, часть CO превращается в метан. Реакция при этом ускоряется с повышением температуры, поэтому кобальтовые катализаторы не используют в высокотемпературном процессе синтеза Фишера-Тропша. Железным же катализаторам не свойственно метанирование ввиду не такой высокой гидрирующей активности, однако их поверхность быстро деактивируется вследствие коксообразования. Срок службы железного катализатора составляет несколько недель, в то время как кобальтовый катализатор способен работать более года без регенерации [244, 245].

Активный железный катализатор представляет собой смесь, которая может содержать карбиды железа, оксиды железа и металлическое железо. Для этой каталитической смеси не определены активные компоненты. Активным центром на кобальтовых катализаторах является металлический кобальт [246, 247]. Как кобальтовые, так и железные катализаторы чувствительны к отравлению серой, которая содержится в промышленных газовых смесях чаще всего в виде H_2S, карбонилсульфида и меркаптанов [248, 249].

В работах [250, 251] исследователей из Чхуннамского национального университета (г. Тэджон, Южная Корея) показано, что углеводороды CH_4, C_nH_{2n} и C_nH_{2n+2} (n = 1-7) успешно получаются на наноструктурах перовскита титаната стронция ($SrTiO_3$), загруженных наночастицами золота, выращенных на рутиле TiO_2 и нанесенном на Ti. Наблюдается производство длинноцепочечных углеводородов в условиях насыщения как CO_2, так и CO. Катализаторы Au/Ti демонстрируют значительный потенциал для производства длинноцепочечных углеводородных топлив. Выход продуктов зависит от содержания золота и типа носителя [252].

Карбиды переходных металлов (TiC, TaC, Mo_2C, WC, W_2C) зарекомендовали себя как эффективные и высокопроизводительные катализаторы для синтеза Фишера-Тропша. Mo_2C и W_2C продемонстрировали замечательную каталитическую активность в промышленных

условиях. Кроме того, при добавлении кобальта или рутения в количестве 1 мас.% на Mo_2C, каталитическая активность возрастала в следующем порядке: $Co/Mo_2C > Ru/Mo_2C > Mo_2C$ [253, 254]. Карбид молибдена обладает каталитическими свойствами, схожими со свойствами благородных металлов, и, следовательно, представляет интерес в качестве катализатора с улучшенной устойчивостью к углероду и сере, а также селективностью по олефинам [255]. Нитриды переходных металлов также могут быть использованы в качестве катализаторов синтеза Фишера-Тропша, при этом активность нитридов и карбидов оценивается следующим образом: $Mo_2C \sim W_2C \sim VN \sim NbN > Mo_2N \sim W_2N \gg VC \sim NbC$ [256].

Большинство используемых в настоящее время гетерогенных катализаторов представляют собой сложные системы, состоящие из активной фазы, закрепленной на носителе. Наиболее распространены металлические (для благородных металлов) и оксидные (для остальных переходных металлов и редкоземельных элементов) активные фазы. В качестве носителя чаще всего используют простые или сложные оксиды алюминия и кремния, реже *d* и *f*-металлов.

Носитель должен оказывать значительное влияние на активность, селективность и восстанавливаемость активной фазы. Активность катализаторов определяется химическим составом, большой площадью поверхности и пористостью, а также характером химического взаимодействия между носителем и активной фазой. Увеличение площади поверхности активной фазы является основной причиной использования носителей. Это может способствовать диспергированию активных металлов на поверхности, улучшить стабилизацию активного металла против потери площади поверхности из-за спекания во время реакции и сохранить механическую прочность катализатора. Наиболее часто в качестве подложки используют SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 [257], а также углеродные материалы [258, 259], мезопористые материалы [260, 261], цеолиты [262, 263].

Благодаря высокой механической прочности, низкой стоимости и способности хорошо диспергировать активные металлы Al_2O_3 и TiO_2 широко используются как подложки в кобальтовых катализаторах. Из-за сильного взаимодействия между подложкой и металлом, на них образуются невосстановленные формы кобальта, $CoAl_2O_4$ и $CoTiO_3$, что приводит к снижению активности катализатора. Для SiO_2 же свойственно относительно слабое взаимодействие $Co\text{-}SiO_2$, что хоть и способствует лучшей восстанавливаемости кобальта, но приводит к меньшей диспергируемости металла. Для того, чтобы улучшить структуру и свойства подложек, увеличить их механическую и термическую стабильность используют комбинированные оксидные носители $Al_2O_3\text{-}SiO_2$, $TiO_2\text{-}SiO_2$, $ZrO_2\text{-}SiO_2$ [264, 265].

Цеолиты относятся к синтетическим неорганическим материалам пористым кристаллам, представляющим собой водные алюмосиликаты, из которых удаляется вода без разрушения

кремний-кислородного каркаса. При этом в кристалле образуется регулярная пористая система, определяющая свойства цеолитов. Цеолиты имеют два типа активных кислотных центров: центры кислот Бренстеда и Льюиса. В то время как на поверхности катализаторов синтеза Фишера-Тропша происходят процессы полимеризации мономеров с образованием олефинов и парафинов, на кислотных центрах цеолита происходит ряд вторичных преобразований: изомеризация углеводородов, крекинг, олигомеризация, алкилирование, деалкилирование, конденсация, ароматизация, миграция двойных связей и дегидратация спиртов. Использование цеолита в качестве компонента катализатора синтеза Фишера-Тропша может повысить селективность образования, например, компонентов бензиновой или дизельной фракции [266].

Бифункциональные катализаторы синтеза Фишера-Тропша можно разделить на три группы:

1. Физические смеси (как правило, смесь порошков или гранул катализатора синтеза Фишера-Тропша и цеолита, часто разбавленная инертным материалом);

2. Капсульные катализаторы (цеолитовая оболочка покрывает катализатор синтеза Фишера-Тропша);

3. Пропитанные катализаторы (цеолит представляет собой подложку, на которую осаждают кобальт из растворов его солей);

4. Композитные катализаторы (мелкодисперсный кобальт и цеолит смешиваются с другими компонентами, включая связующие, и гранулируются, что увеличивает, по сравнению с физическими смесями, вероятность контакта продуктов синтеза Фишера-Тропша с кислотными центрами цеолитов) [263].

Состав жидких углеводородов C_{5+}, образующихся в процессе синтеза Фишера-Тропша, зависит в первую очередь от свойств конкретного цеолита, используемого в катализаторе Co, а точнее от количества и доступности кислотных центров Бренстеда, поскольку эти центры определяют активность катализатора при крекинге и изомеризации. Крекинг играет решающую роль в удалении воскообразных тяжёлых углеводородов, в то время как изомеризация и олигомеризация уравновешивают распределение молекулярной массы и групповой состав продуктов. Появление значительного количества изомеризованных углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах приводит к снижению вязкости и, следовательно, к более легкому массопереносу продукта через систему пор [267].

Промоторы в гетерогенных катализаторах могут повышать активность или изменять селективность двумя способами: изменяя структуру активной фазы либо изменяя ее электронные свойства. Катализаторам на основе железа или кобальта обычно требуются промоторы для достижения оптимальных каталитических свойств. Обычно это ионы щелочных металлов, благородные металлы или оксиды переходных металлов [257].

Щелочные металлы часто используются в качестве промоторов катализаторов на основе железа. Среди щелочных металлов наиболее широко используется натрий (Na) из-за его заметного влияния на реакционную способность катализаторов. Считается, что присутствие Na улучшает образование активной фазы карбида железа, которая служит активным центром для производства олефинов в синтезе Фишера-Тропша. Также Na также считается электронным промотором, который может влиять на каталитическое поведение активных центров Fe. В этом случае рассматривается перенос электрона от Na к активным центрам Fe, что приводит к предпочтительной десорбции олефинов с поверхности катализатора [268]. Для достижения высокой стабильности и активности к железным катализаторам вносят добавку K_2O, для промотирования восстановления добавляют Cu, марганец - для повышения селективности [269]. Известно, что промоторы оказывают большое влияние на железные катализаторы синтеза Фишера-Тропша. В частности, добавка калия приводит к увеличению активности и селективности в отношении образования тяжелых алканов, поскольку калий способствует формированию на поверхности катализатора карбидов железа. Промотирование Co-катализатора щелочными металлами оказывает положительное влияние на его селективность при некотором снижении активности и увеличении содержания олефинов в продуктах реакции. Промотирующий эффект зависит от природы щелочной добавки и соотношения. Наблюдаемые каталитические эффекты можно объяснить увеличением количества сильно связанного CO на поверхности катализатора. Аналогичные катализаторы, промотированные марганцем, позволяли с высокой селективностью синтезировать олефины C_2-C_5, доля которых в углеводородных продуктах синтеза достигала 80%. Наилучшие показатели были достигнуты на катализаторе, содержащем 4% Mn: его производительность по олефинам составляла 1.5 кг/кгКт·ч [238]. Сообщалось, что K и Mn способствуют и препятствуют зауглероживанию железа [270-273].

Промотирование кобальтовых катализаторов на основе оксида алюминия небольшим количеством Ru, Rh, Pt, Pd, а также Re способствуют восстановлению оксидов кобальта [274]. Каталитическая активность изменяется в следующем ряду: RuCo > PtCo > PdCo > Co [275].

Благородные металлы обычно классифицируются как металлы второго и третьего ряда группы VIII, которые включают Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt и Au; Cu иногда включается в менее ограничительный список благородных металлов. Известно, что все эти благородные металлы, за исключением Os, способствуют восстановлению оксидов Co. Ru, Pd, Re и Pt используются в качестве коммерческих промотеров восстановления кобальтовых катализаторов и заявлены в патентах. В работе [274] обнаружили, что промоторы Pt, Pd и Ru повышают восстанавливаемость прекурсора Co и усиливают адсорбцию CO на катализаторе. В работах [276] и [277] исследовали добавление Pt, Re и Ru к Co, обнаружив, что Pt является наиболее эффективным промотором восстановления, с первым пиком ТПР при 230 °C по сравнению с 330-355 °C для Re и 300-310 °C

для Ru. Кроме того, Pt использовался для промотирования Co на уровне 0,02 масс. % в катализаторе Sasol Oryx. Эксперименты, проведенные в работе [278], показывают, что промоторы Pt и Ru утраивают выход продуктов C_{5+}. Введение Ag или Au (последнего в более низких концентрациях, эффект добавления Au к нанесенным катализаторам Co аналогичен эффекту добавления благородных металлов (Ru, Re и Pt), Au также улучшило восстанавливаемость катализатора и активность в реакции [279]) улучшает конверсию CO и немного улучшает селективность реакции по сравнению с непромотированным катализатором, в то время как при добавлении Cu каталитическая активность и селективность хуже, чем у непромотированного катализатора [280].

Добавление серебра сильно снижает скорость образования CO_2. Добавление серебра к кобальтовому катализатору преимущественно блокирует участки, участвующие в диссоциации связей CO. Не все эти участки блокируются, даже если содержание серебра становится очень высоким. С увеличением содержания серебра атомы серебра отделяются от поверхности кобальта и приводят к образованию отдельных частиц серебра. Время пребывания CH_x увеличивается в зависимости от содержания серебра. Эта тенденция означает, что скорость гидрирования углерода снижается, когда большая часть поверхности занята серебром. Более длительное время пребывания CH_x также может быть связано с более высокой вероятностью реакций сочетания C-C, что объясняет более высокую вероятность роста цепи [281, 282].

При использовании 2,5 масс. % Au наноточек в качестве промотора для катализатора Fe_2O_3/ZrO_2 коэффициент конверсии CO значительно повышается, в то же время процесс метанирования подавляется, а селективность C_{5+} значительно возрастает, достигая максимального значения 79,5 % при 270 °C. Это объясняется повышенной восстанавливаемостью, обогащенной поверхностью катализатора с обильной электронной плотностью и заблокированным гидрированием на поверхности активных участков Fe, а также резким увеличением размера пор катализатора [283].

Добавление 6 % Mo в катализатор Fe-Cu-K/активированный уголь улучшает стабильность катализатора без ущерба для активности, но активность резко подавляется на катализаторе, загруженном 12 % Mo. Обнаруживаемые углеводороды C_1 до C_{34} производятся на катализаторах Fe-Cu-K/AC с Mo или без него. Однако добавление Mo приводит к получению большего количества CH_4 и меньшего количества углеводородов C_{5+}. Промотор Mo значительно усиливает вторичные реакции олефинов, что приводит к большому количеству внутренних олефинов (т. е. отличных от 1-олефинов) в продукте [284].

Добавление оксидных промоторов может изменить текстуру и пористость катализатора, уменьшить образование трудновосстанавливаемых смешанных оксидов кобальта, повысить

дисперсность Co, повысить механическую прочность катализаторов, а также улучшить химическую стабильность носителя. Чаще всего используют ZrO_2, La_2O_3, MnO и CeO_2 [242].

1.4.3. Процесс метанирования оксидов углерода

Процесс метанирования представляет собой химическую реакцию, в ходе которой диоксид углерода трансформируется в синтетический метан (экологически чистый энергоноситель, пригодный для инжекции в газотранспортные сети или использования в качестве топлива для транспортных средств и энергетических установок) посредством взаимодействия с водородом (гидрирование). Реакция метанирования CO_x была впервые открыта Сабатье и Сендерсеном в 1902 г. [285] и является частью более общего процесса риформинга с получением синтез-газа. Данный процесс может быть выражен следующими уравнениями:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O + 206\ \text{кДж/моль} \quad (1.22)$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O + 164\ \text{кДж/моль} \quad (1.23)$$

В 1990-е годы, в контексте возрастающего внимания к экологической устойчивости и сокращению эмиссии парниковых газов, метанирование диоксида углерода стало рассматриваться как метод улавливания и хранения углерода (Carbon Capture and Storage). В этот период были усовершенствованы катализаторы, в том числе за счёт введения промоторов и разработки более эффективных материалов [286].

На сегодняшний день с развитием нанотехнологий и улучшением понимания каталитических процессов на молекулярном уровне, учёные смогли добиться значительных успехов в улучшении эффективности и селективности метанирования CO_2. Разработаны катализаторы, которые могут работать при более низких температурах и давлениях, что снижает энергетические затраты процесса [287].

Интеграция возобновляемых источников энергии в процессы получения водорода посредством электролиза воды, используемого далее в метанировании, способствует повышению экологичности и устойчивости технологии и лежит в основе формирования концепции «Power to Gas», в рамках которой избыточная электрическая энергия преобразуется в газообразное топливо (синтетический метан) с использованием водорода, полученного электролизом воды, и оксидов углерода CO_x [288]. В этом контексте метанирование оксидов углерода рассматривается как эффективный способ аккумулирования электроэнергии в химической форме для нивелирования суточных энергетических дисбалансов с последующей подачей синтетического метана в газовую

сеть, подземные хранилища газа или его использованием в энергетике и промышленности. В частности, синтез метана из CO_2, интегрированный с солнечной и ветровой генерацией, рассматривается как один из ключевых подходов к формированию углеродно-нейтрального энергетического цикла [289], поскольку обеспечивает возможность аккумулирования избыточной возобновляемой энергии в форме метана с его последующим использованием в периоды снижения доступности возобновляемых источников энергии, что способствует повышению стабильности, надежности и устойчивости энергоснабжения [290].

С технологической точки зрения, процесс метанирования требует высокой степени чистоты водорода и эффективного улавливания CO_2 из атмосферы или индустриальных источников. Выделяющаяся в процессе энергия может быть утилизирована для различных тепловых процессов в промышленности или для повышения общей энергетической эффективности системы метанирования. Кроме того, разработка и оптимизация катализаторов, способных эффективно функционировать при пониженных температурах и давлениях, представляет собой ключевую инженерную задачу для снижения стоимости и упрощения данной технологии.

Основными преимуществами процесса метанирования оксидов углерода является:

1. Сокращение парниковых газов за счёт конверсии CO_2 в метан;

2. Аккумулирование энергии посредством конверсии избыточной мощности от возобновляемых источников (ветровой или солнечной) в метан, обладающий удобством хранения и транспортировки. Данный аспект имеет существенное значение для обеспечения стабильности энергетических систем и нивелирования флуктуаций в производстве энергии;

3. Задействование существующей инфраструктуры для транспортировки, хранения и утилизации синтетического метана способствует минимизации потребности в новых капиталовложениях;

4. Синтез метана для применения в различных промышленных процессах, включая производство водорода, аммиака и иных ключевых химических соединений;

5. Улавливание и использование углерода, позволяет конвертировать отходящий CO_2 в полезные продукты, что повышает экономическую ценность процесса;

6. Переход к более устойчивым источникам энергии за счёт производства синтетического метана и уменьшения зависимости от ископаемого топлива;

7. Экономическая эффективность, обусловленная производством метана в промышленных процессах из отходящего CO_2, который может быть реализован на рынке или использован для генерации энергии.

Вместе с перечисленными преимуществами существуют и ограничения, потенциально сдерживающие промышленное внедрение процесса метанирования либо снижающие его привлекательность с экономических и экологических позиций:

1. Энергоёмкость процесса обусловливает значительные энергетические затраты, в особенности на производство водорода, необходимого для реакции с диоксидом углерода. При генерации водорода из ископаемого сырья возникают дополнительные выбросы CO_2, что снижает экологическую целесообразность процесса;

2. Высокая стоимость создания и поддержания инфраструктуры для процесса (катализаторы, оборудование, а также расходы на транспортировку и хранение CO_2);

3. Жёсткие требования к каталитическим системам метанирования, включающие применение дорогостоящих и нередко дефицитных активных компонентов (например, никеля, рутения или родия);

4. Масштабирование технологии до уровней, необходимых для существенного влияния на глобальные углеродные выбросы, представляет значительную инженерную задачу;

5. Ограниченная долговечность каталитических систем вследствие деградации под воздействием примесей, а также при повышенных температурах и давлениях, что обуславливает необходимость регулярной замены или регенерации;

6. Формирование побочных продуктов (например, CO и иных потенциально опасных соединений), требующее внедрения дополнительных стадий очистки.

Перспективной интеграцией процесса метанирования является биогазовые установки и технологии улавливания CO_2, для создания закрытых циклов производства энергии и минимизации экологического воздействия.

Процесс метанирования оксидов углерода является экзотермичным, а для его проведения обычно используются каталитические системы на основе никеля, рутения или других металлов, которые способствуют превращению реагентов в продукты [291-294].

Исследования процесса метанирования берут начало в начале XX века, когда были идентифицированы первые катализаторы, обеспечивающие взаимодействие водорода с диоксидом углерода. Интенсивное развитие этого направления последовало после установления высокой каталитической активности никеля для данной реакции.

В 1970-1980-е годы процесс метанирования приобрёл существенное научное и коммерческое значение на фоне энергетических кризисов и поиска альтернативных топливных ресурсов. В этот период были разработаны новые каталитические системы (в частности, на основе рутения и родия), продемонстрировавшие повышенную активность и стабильность [295].

Благородные металлы (Ru, Rh, Pd) традиционно характеризуются высокой каталитической активностью в реакциях гидрирования, однако, ввиду их высокой стоимости

приоритет отдаётся разработке катализаторов на основе переходных металлов (Co, Ni), депонированных на различных носителях, включая SiO_2, Al_2O_3, CeO_2, TiO_2, ZrO_2 и комбинированные оксидные системы.

Биметаллические катализаторы на основе палладия были всесторонне изучены в контексте их способности обеспечивать селективное гидрирование CO_2 до ценных продуктов, включая CO, CH_3OH, CH_4 и HCOOH. При этом условия реакции и структура носителя оказывают критическое влияние на их производительность [296]. В области термокаталитического гидрирования CO_2 доказана эффективность легирования, модифицирующего электронную плотность, создающего дефекты кристаллической решетки и изменяющего морфологию поверхности, что приводит к значительному повышению активности и селективности гетерогенных катализаторов [297].

Ni-содержащие катализаторы демонстрируют высокий потенциал в обеспечении реакций метанирования вследствие их высокой каталитической активности и экономической эффективности [298-301]. Однако образование карбонила никеля в результате реакции металла с CO, а также образование углерода на поверхности катализатора могут привести к его деактивации в этом процессе. Поэтому получение никелевых катализаторов с высокой активностью и устойчивостью к образованию углерода актуально для промышленного применения.

Вместе с тем, на текущем этапе остаются не до конца определёнными ключевые факторы, определяющие эффективность никелевых катализаторов в реакции метанирования. На каталитическую производительность влияют многочисленные параметры от давления и состава подаваемого газового потока до природы и текстуры носителя, степени дисперсности активной фазы, присутствия промоторов и методики приготовления катализатора. Уточнение вкладов этих факторов является актуальной задачей для целенаправленной оптимизации каталитических систем.

Кроме того, особое внимание необходимо уделить конверсии CO_2 и селективности образования CH_4 с акцентом на часовую объемную скорость газа (GHSV [$ч^{-1}$]) или расход на массу катализатора (Q_t/W [$мл \cdot г^{-1} \cdot ч^{-1}$]), поскольку они определяют фактическую производительность процесса реакции метанирования.

1.4.4. Процесс гидрогенолиза компонентов газового конденсата

По оценкам экспертов, объем производства газового конденсата (смесь жидких и газообразных углеводородов) в России будет расти до 2030 г., как в абсолютном выражении, так и по отношению к общему объему добываемых жидких углеводородов. Некоторые из

крупнейших запасов газового конденсата сосредоточены в Арктической зоне, и их освоение уже ведется. Однако по мере разработки этих запасов потребуется осваивать все более труднодоступные месторождения, где капитальные вложения и транспортные расходы на доставку газового конденсата к местам переработки могут превысить уровень окупаемости добытого сырья.

Традиционные подходы к утилизации газового конденсата на месте основаны на его сжигании, начиная исторически с примитивного факельного сжигания, что одновременно практически бесполезно и крайне вредно для окружающей среды. Более совершенные методы предусматривают использование сжигания газового конденсата для производства электро- и тепловой энергии, но обычно местные потребности слишком ограничены, чтобы обеспечить сбалансированное потребление произведённых энергетических ресурсов. Во многих случаях транспортировка электроэнергии в более населённые и развитые районы также не представляется возможной. Предпринимаются попытки использовать избыточную произведённую электроэнергию для локального майнинга криптовалют [302], однако такие подходы, при которых природные ресурсы расходуются на производство полностью виртуального продукта, наносящего реальный вред окружающей среде, выглядят малопривлекательно с точки зрения тенденций реального устойчивого развития и энергетического перехода. Потенциально образующийся CO_2 можно было бы использовать в сельском хозяйстве, например, для подпитки растений в теплицах, но реальный местный спрос на такую сельскохозяйственную продукцию, вероятно, будет значительно ниже необходимого для утилизации всего производимого углекислого газа.

Преобразование газовой фракции газового конденсата в метан и последующая закачка его в трубопровод вместе с добываемым природным газом может быть решением этой проблемы. Это позволит увеличить объем природного газа, поставляемого с месторождения, и повысить его качество за счет увеличения концентрации метана в единице объема.

Гидрогенолиз газового конденсата считается структурно-чувствительной реакцией с разрывом связей C-C и образование связей C-H за счет взаимодействия углеводородов с водородом в присутствии катализатора. Процесс гидрогенолиза можно описать следующим общим уравнением для n-алкана:

$$C_nH_{2n+n} + (n-1)H_2 \rightarrow nCH_4 \qquad (1.24)$$

Процесс гидрогенолиза n-алкана проводится при повышенных температурах от 300 до 600 °C и давлениях в присутствии водорода. Основными продуктами гидрогенолиза являются метан (основная составляющая природного газа), а также небольшие количества более легких алканов

и водорода. Реакция катализируется различными переходными металлами, такими как Ni, Co, Ru, Rh, Os и Pt [303]. Скорость реакции зависит от размера частиц и степени дисперсии активного компонента каталитической системы, в то время как морфологические свойства активного компонента определяются методом приготовления и предварительными обработками, такими как температура восстановления, прокаливание, тип используемых прекурсоров и носитель. Катализаторы с содержанием никеля широко используются благодаря их высокой активности, стабильности в процессе гидрогенолиза и относительно низкой стоимости по сравнению с благородными металлами [304-309].

Газовая фракция газового конденсата в основном состоит из алканов C_1-C_5. Исследования гидрогенолиза этого ряда алканов известны в литературе [310], однако они относятся преимущественно ко второй половине XX века и в основном представляют собой результаты экспериментальных работ, посвящённых описанию кинетики и механизма реакции. Гидрогенолиз алканов C_2-C_5 на катализаторах Ni и Pt рассмотрен в ряде статей [311-313], по гидрогенолизу фракции C_2-C_4 также опубликован ряд работ [314]. Гидрогенолиз алканов C_2-C_4 на катализаторе Ni-Cu также рассматривается в работе [315]. Гидрогенолиз ряда алканов C_2-C_5, включая изомеры бутана и пентана, с целью создания заменителя природного газа на основе нефтяных дистиллятов рассматривается в работе [316]. Гидрогенолиз этана, пропана, н-бутана и неопентана на иридиевых катализаторах с различной конфигурацией поверхности исследовался в работе [317]. Влияние характера поверхности катализатора и, в частности, размера частиц активного металла на гидрогенолиз алканов C_2-C_5 и некоторых других углеводородов более подробно рассмотрено в работе [318]. Гидрогенолиз алканов C_2-C_4, включая изомеры бутана, на катализаторах Ni и Pt рассмотрен в работах [319]. Среди более современных исследований, посвящённых гидрогенолизу алканов, можно отметить работу [320], в которой на основе метода функционала плотности изучалась зависимость механизма реакции гидрогенолиза алканов от длины углеродной цепи; работу [321], в которой представлен обзор механизма гидрогенолиза легких алканов на никелевых катализаторах, а также проводится сравнение активности никелевых катализаторов в реакциях гидрогенолиза и дегидрирования алканов; работу [322], в которой рассматривается механизм гидрогенолиза н-алканов на катализаторах Ir, Rh и Pt. Большинство исследований рассматривают гидрогенолиз отдельных углеводородов. Из них отдельно можно выделить работу [323], в которой был проведён численный расчет гидрогенолиза бутана в трубчатом реакторе с гранулированным никелевым катализатором. В исследовании использована кинетическая модель, основанная на скоростях образования и расхода веществ.

Однако проведение подобных исследований каталитических процессов с применением катализаторов на основе традиционных носителей приводит к технологическим проблемам из-за

ограничения массо- и теплопереноса, и высоких гидравлических сопротивлений, что, в свою очередь, приводит к низкой конверсии и увеличению эксплуатационных расходов.

1.5. Нестационарные каталитические и адсорбционно-каталитические процессы

Использование динамических свойств катализаторов в условиях вынужденной нестационарности на протяжении многих лет остаётся предметом устойчивого научного интереса. В действительности ни один из известных стационарных каталитических процессов не может рассматриваться как абсолютно стационарный, по крайней мере вследствие дезактивации катализатора и неизбежных флуктуаций условий его эксплуатации в промышленных условиях. Тем не менее в области разработки каталитических процессов целесообразно выделять два противоположных базовых подхода, или, точнее, две парадигмы: стационарную, предполагающую поддержание всех рабочих параметров по возможности постоянными во времени, и нестационарную, основанную на управляемом вынужденном изменении этих параметров во времени с целью придания процессу новых функциональных свойств и достижения дополнительных технологических преимуществ.

Поскольку скорость химической реакции определяется главным образом температурой, давлением и составом реакционной смеси, нестационарные каталитические процессы основаны на вынужденных колебаниях этих параметров. Очевидно, что такие колебания должны согласовываться с соответствующими инерционными и ёмкостными характеристиками катализатора, достаточными для реализации нестационарных циклов практически значимой продолжительности. Для практического применения длительность таких циклов предпочтительно должна измеряться минутами или часами, а не долями секунды.

Скорости реакций и другие параметры процесса, такие как конверсия, селективность и выход целевых продуктов, характеризуются высокой чувствительностью к температуре и зависят от неё существенно нелинейным образом. В связи с этим режимы вынужденного температурного циклирования представляют собой эффективный инструмент формирования нестационарных условий в каталитических системах. Длительные рабочие циклы в этом случае могут обеспечиваться высокой теплоёмкостью твёрдых катализаторов.

1.5.1. Основы автотермичных процессов в неподвижных слоях катализатора

Одним из основных показателей эффективности каталитического реактора является его энергопотребление. При этом основной расход энергии часто связан с необходимостью нагрева реакционной смеси до температуры протекания целевых каталитических реакций. В случае

экзотермических реакций затрачиваемая на нагрев потока энергия может быть скомпенсирована за счет тепла, выделяющегося в осуществляемых реакциях, а также за счет рекуперации или регенерации энергии, затраченной на нагрев. Такая компенсация может носить как частичный, так и полный характер, во втором случае можно говорить об автотермичности процесса, то есть о том, что процесс энергетические потребности процесса полностью покрываются за счет тепла протекающих реакций. Однако, в традиционных схемах, построенных в рамках стационарной парадигмы, для такой рекуперации тепла необходимо применять громоздкие и дорогостоящие теплообменники.

В рамках нестационарной парадигмы возможны иные подходы, в частности, связанные с осуществлением экзотермических реакций в тепловых волнах, а также на активном использовании регенеративного теплообмена.

На рисунке 6 [324] представлен типичный температурный профиль вдоль оси химического реактора, возникающий при подаче холодного реакционного потока в предварительно разогретый реактор.

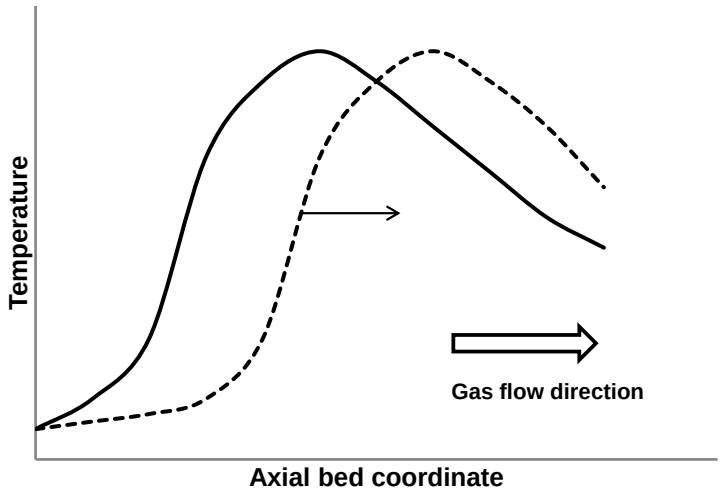


Рисунок 6 – Динамика осевого распределения температуры в адиабатическом слое катализатора после подачи холодной реакционной смеси в предварительно нагретый слой катализатора. Сплошная линия соответствует исходному температурному профилю, штриховая – профилю спустя некоторый промежуток времени [324].

Входящий газ, как правило, подаётся в реактор при низкой температуре, в частности при температуре окружающей среды, без предварительного подогрева. В начальной части неподвижного слоя газ вступает в теплообмен с предварительно нагретой твёрдой фазой, в результате чего происходит нагрев газового потока и соответствующее охлаждение твёрдого

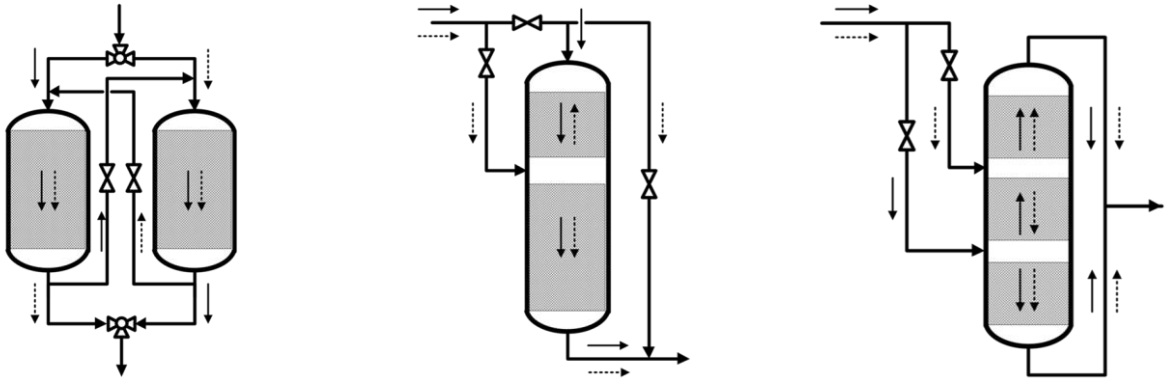
материала. Далее нагретый реакционный газ поступает в область слоя, температура которой достаточна для протекания химической реакции между газообразными реагентами. В этой зоне вследствие выделения теплоты реакции происходит дополнительный нагрев как твёрдой фазы, так и газового потока. На завершающем участке слоя нагретый газ проходит через выходную зону, где передаёт тепло твёрдому материалу и, соответственно, охлаждается. В результате пространственно-временного взаимодействия процессов теплообмена и химического превращения температурный профиль эволюционирует в форму движущейся тепловой волны. В большинстве случаев такая волна распространяется в направлении газового потока. Однако для реакций, характеризующихся значительным тепловым эффектом, тепловая волна может распространяться и в направлении, противоположном потоку газа, что обусловлено теплопроводностью неподвижного слоя.

Сформировавшийся тепловой фронт характеризуется низкой скоростью перемещения, которая на 2-3 порядка меньше скорости газового потока; эта величина зависит от соотношения теплоёмкостей газа и катализатора [325-327]. Для сопутствующего потоку теплового фронта разность между максимальной и входной температурами может превышать адиабатический разогрев, тогда как обратный фронт может характеризоваться субадиабатическим температурным режимом. Тепловой фронт может состоять из двух тепловых волн: медленно движущейся назад и более быстрой, движущейся вперёд [328, 329]. Хотя тепловые волны обычно ассоциируются с экзотермическими реакциями, они могут существовать и в случае эндотермической реакции при подводе дополнительной энергии, например, при микроволновом нагреве катализаторов [330].

1.5.2. Каталитические технологии, основанные на тепловой нестационарности неподвижных слоёв катализатора

Для практического использования описанных нестационарных режимов необходимо удерживать движущуюся тепловую волну внутри слоёв катализатора. Это может быть обеспечено перенаправлением тепловой волны в системе неподвижных слоёв катализатора. Примеры процессов, основанных на таком подходе [331, 332], представлены на рисунке 7.

В двухреакторной системе, показанной на рисунке 7.а, тепловая волна перемещается из одного реактора в другой. Поток периодически перенаправляется переключающими клапанами, при этом направление потока в каждом реакторе остаётся неизменным, но меняется последовательность прохождения реакторов. Таким образом, тепловая волна всегда остаётся внутри системы. В двухслойном реакторе (Рисунок 7.б) в течение одного полуцикла присутствуют две тепловые волны, движущиеся в противоположных направлениях.



а) б) в)

Рисунок 7 – Примеры схем нестационарных процессов с движущимися тепловыми волнами без прямого использования метода реверса потока [333].

В следующем полуцикле, когда тепловая волна покидает нижний слой, поток в верхнем слое реверсируют, и верхняя тепловая волна начинает двигаться вниз. Когда она достигает входа в нижний слой, инициируя новую тепловую волну в нижней секции, её снова направляют вверх и т.д. Аналогичный принцип используется в трёхслойном реакторе (Рисунок 7.в), где направление движения тепловой волны периодически реверсируется в центральной части, оставаясь постоянным в боковых слоях.

1.5.3. Каталитический реверс-процесс

Другим способом удержания тепловой волны внутри слоя катализатора являются периодические изменения (реверсы) направления движения потока реакционной смеси на противоположное и обратно.

Первый патент на реактор с реверсом потока был подан в 1935 г. [334], а в 1950-е гг. появились последующие патенты на технологические решения с неподвижным слоем катализатора, теплоёмкими слоями и переключающими клапанами [335, 336], а также с вращающимся слоем катализатора [337]. Первое теоретическое описание реверс-процесса применительно к каталитической реакции селективного окисления было опубликовано Д.А. Франк-Каменецким [338].

Первая известная попытка создать промышленный каталитический реактор с реверсом потока для восстановления SO_2 была предпринята в конце 1960-х начале 1970-х гг. [339, 340], однако она оказалась неудачной, по-видимому, из-за ряда технических проблем с переключающими клапанами.

Интенсивное теоретическое и практическое развитие реакторов с реверсом потока началось в середине 1970-х гг. в коллективе под руководством проф. Ю.Ш. Матроса в ИК СО

РАН (г. Новосибирск). Эти исследования привели к формированию фундаментальной концепции реверс-процессов и разработке методов их математического моделирования [341-361]. Эта работа также привела к разработке, созданию и запуску первых успешных промышленных установок реверс-процесса для окисления SO_2 (около 20 промышленных установок в РФ, странах СНГ, Болгарии, Японии, Австралии и Китая, начиная с 1982 г.) и дожига~~ния~~ летучих органических соединений (несколько сотен установок по всему миру, начиная с 1984 г.) [357]. Вклад профессора Ю.Ш. Матроса в эту область оказался столь значительным, что такие реакторы иногда называют Матрос-реакторами [362, 363]. Достижения в данной области ранее обсуждались в обзорах [234, 324, 357].

1.5.3.1. Принцип работы технологии реверс-процесса

Технология реверс-процесса в основном предназначена для осуществления экзотермических химических реакций между газообразными реагентами в неподвижном слое твёрдого катализатора либо некаталитического материала. Главный отличительный принцип, общий для всех реакторов с реверсом потока, состоит в периодических циклически повторяющихся изменениях направления движения потока газовой реакционной смеси внутри неподвижного слоя твёрдого катализатора или некаталитического теплоёмкого материала. Простейшая схема реверс-процесса приведена на рисунке 8 [324].

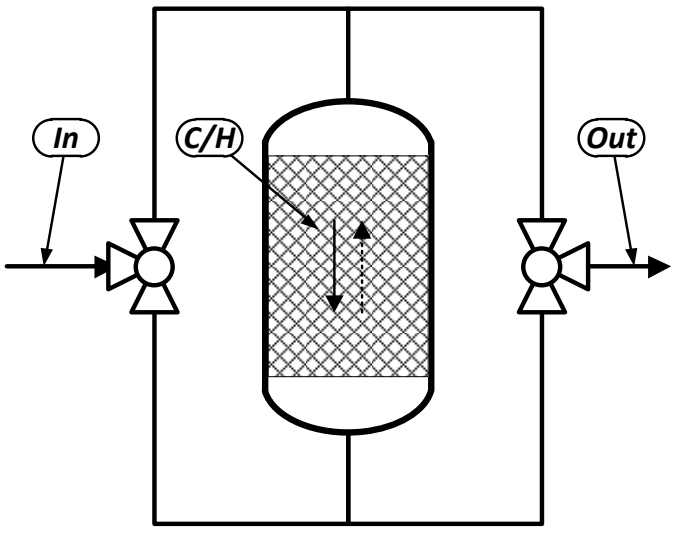


Рисунок 8 – Упрощённая схема реверс-процесса. *In, Out* – соответственно входной и выходной газовые потоки; С/Н – неподвижный слой твёрдого катализатора (С) либо некаталитического теплоёмкого материала (Н) [324].

Реактор в реверс-процессе оснащён системой переключающих клапанов, обеспечивающих периодический реверс газового потока внутри реактора (направления движения газового потока на рисунке 8 показаны сплошными и штриховыми стрелками).

Реверс потока осуществляют тогда, когда высокотемпературная реакционная зона достигает выхода реактора. После реверса, когда направление газового потока меняется на противоположное, тепловая волна также начинает перемещаться в обратном направлении. Такие периодические реверсы позволяют удерживать высокотемпературную реакционную зону внутри реактора неограниченно долго.

На рисунке 9 показана динамика температурных профилей в течение циклов процесса между реверсами потока [324].

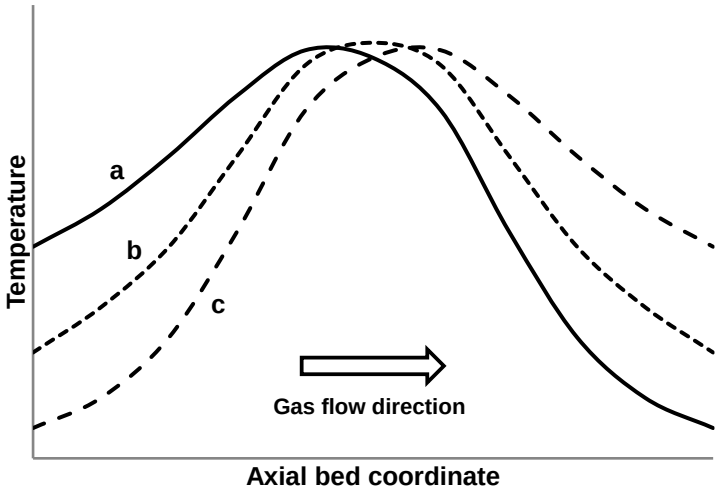


Рисунок 9 – Осевые температурные профили в реакторе реверс-процесса в установившемся циклическом режиме: a) начало; b) середина; c) конец цикла между реверсами потока [324].

Видно, что конечный температурный профиль рабочего цикла (Рисунок 9, кривая «c») полностью симметричен начальному профилю (Рисунок 9, кривая «a») относительно центра слоя. После реверса потока профиль «c» превращается в профиль «a», и температурная эволюция повторяется в следующем цикле. Это указывает на установившийся характер циклического режима в реакторе, то есть такие циклы могут повторяться неограниченно долго, например, в течение многих лет непрерывной эксплуатации, если это необходимо.

На рисунке 10 показан осевой температурный профиль в реакторе с реверсом потока, усреднённый по длительности цикла в установившемся циклическом режиме работы [324].

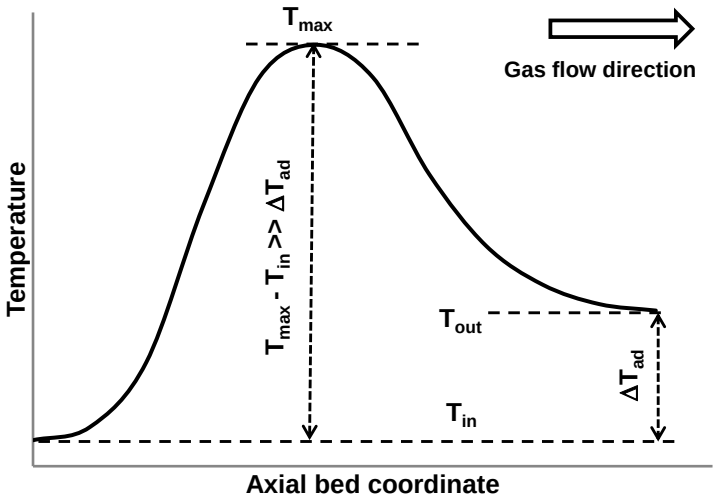


Рисунок 10 – Осевое распределение температуры в реакторе реверс-процесса, усреднённое по длительности цикла в установившемся циклическом режиме работы [324].

Видно, что разность между средней температурой выходящего газа и входной температурой равна адиабатическому разогреву реакции, что находится в строгом соответствии с законом сохранения энергии.

В то же время разность между максимальной температурой в реакторе и входной температурой может быть значительно выше адиабатического разогрева. Такое сверхадиабатическое поведение известно для тепловых волн экзотермических реакций, движущихся в направлении газового потока, когда энергия извлекается газовым потоком из нагретого теплоёмкого материала во входной части реактора и переносится этим потоком в зону реакции в центральной части реактора. Такой перенос энергии из области с более низкой температурой в область с более высокой температурой, формально противоречащий термодинамике (что легко снимается при совместном учёте тепловой энергии и потенциальной энергии экзотермической химической реакции), фактически приводит к сверхадиабатической концентрации теплоты, или «тепловой накачке», в результате чего в реакторе достигаются высокие максимальные температуры даже в случае бедных реакционных смесей с низким потенциальным адиабатическим разогревом.

Иными словами, реактор с реверсом потока можно представить, как высокотемпературную реакционную зону, окружённую регенеративными теплообменниками для подогрева газовой реакционной смеси. Как показало специальное моделирование [361], реверс-процессы эффективнее с точки зрения регенерации теплоты, конверсии, устойчивости процесса, энергопотребления и капитальных затрат, чем нестационарные процессы с постоянным направлением потока (см. п. 1.5.2).

В целом именно регенеративный теплообмен лежит в основе важнейших свойств реакторов с реверсом потока. Это отражено и в терминологии: такие реакторы иногда называют регенеративными реакторами, например, каталитические и некаталитические реакторы для реакций глубокого окисления часто обозначают как регенеративные каталитические окислители (RCO – Regenerative Catalytic Oxidizers) и регенеративные термические окислители (RTO – Regenerative Thermal Oxidizers) соответственно.

Регенеративный теплообмен особенно выгоден в случае газофазных реакционных смесей с низкой концентрацией реагентов, а следовательно, с низким потенциальным тепловым эффектом реакции. Этот случай характеризуется относительно низкими типичными значениями коэффициентов теплообмена при теплопередаче газ-твёрдое тело (при давлениях газа, близких к атмосферному) и малыми температурными градиентами, что приводит к повышенным требованиям к площади теплообменной поверхности. Теплоёмкая насадка в реакторах реверс-процесса характеризуется очень большой поверхностью теплообмена - до нескольких тысяч квадратных метров на кубический метр насадки, что значительно больше, чем у рекуперативного теплообменника.

Ещё одним преимуществом реверс-процесса является повышенная устойчивость его работы при колебаниях внешних параметров процесса во времени, например, расхода газа, его входной температуры и состава. Это объясняется тем, что указанные параметры главным образом влияют на скорость перемещения тепловой волны в реакторе, и поэтому необходимо лишь осуществлять реверсы потока в оптимальные моменты времени. Эти моменты достаточно легко определяются по достижению некоторой фиксированной температуры в фиксированных точках реактора. Например, стандартная процедура управления каталитическим реактором в реверс-процессе предусматривает переключение потока, когда температура на границе между входным теплоёмким слоем и слоем катализатора становится ниже некоторого заданного значения.

1.5.3.2. Схемы процессов с реверсом потока

Каталитический реактор в реверс-процессе (Рисунок 11) чаще всего содержит неподвижный слой (C) катализатора (в форме гранул или монолитов), окружённый слоями (H) теплоёмкого материала, который каталитически инертен [364].

Обычно этот материал представляет собой керамические гранулы (цилиндры и т.п.) или монолиты. Чтобы избежать нежелательных явлений адсорбции или десорбции на концах слоёв, рекомендуется использовать теплоёмкие материалы с нулевой или минимальной адсорбционной

ёмкостью по отношению к реагентам [364]. Реакторы такого типа обычно применяются в процессах сжигания легколетучих органических соединений в отходящих газах.

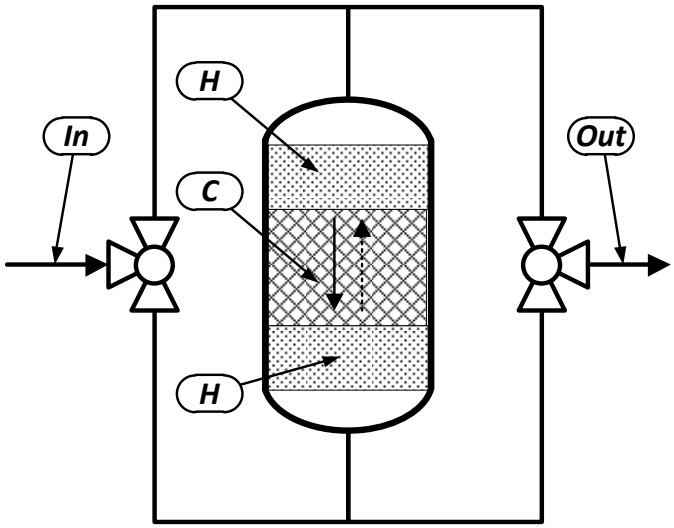


Рисунок 11 – Базовая схема каталитического реверс-процесса. In, Out – соответственно входной и выходной газовые потоки; C – неподвижный слой твёрдого катализатора; H – слои теплоёмкого материала [364]

На рисунке 12 показана схема реверс-процесса с улучшенным тепловым управлением [350].

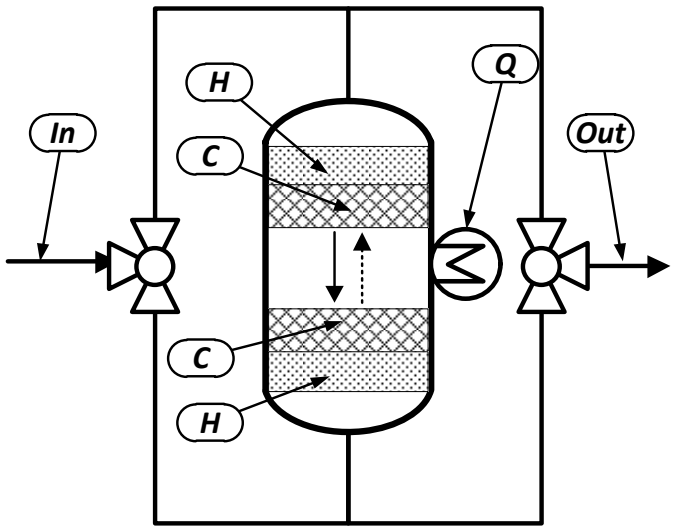


Рисунок 12 – Каталитический реверс-процесс с подводом/отводом теплоты в центральной части. In, Out – соответственно входной и выходной газовые потоки; C – слои твёрдого катализатора; H – слои теплоёмкого материала; Q – теплообменник [350]

Он может использоваться как для обработки низкоконцентрированных газов, требующих дополнительного подвода тепла для обеспечения устойчивой работы в режиме реверса потока, так и для переработки газов с повышенным содержанием реагентов, когда требуется отвод тепла для утилизации энергии и предотвращения перегрева слоёв катализатора. Охлаждение или нагрев газа осуществляют между секциями слоя катализатора (с помощью внутренних или внешних теплообменников). Такая конфигурация схемы обеспечивает наиболее эффективное тепловое управление процессом.

Такие реакторы используются в режиме подвода теплоты для сжигания бедных отходящих газов, содержащих ЛОС (характеризующихся собственным адиабатическим разогревом ниже 20 – 30 °С). Режим отвода теплоты может быть реализован в случае более богатых топливных смесей (адиабатический разогрев выше 100 – 150 °С) с получением теплоты в виде горячей воды или пара.

В большинстве существующих установок реверс-процесса для окисления SO_2, содержащих 2 или 3 слоя катализатора, между слоями реализуют отвод тепла для управления температурой катализатора, которая определяет равновесный уровень конверсии SO_2.

На рисунке 13 показан реверс-процесс с дополнительной подачей одного из реакционных потоков в центральную часть реактора.

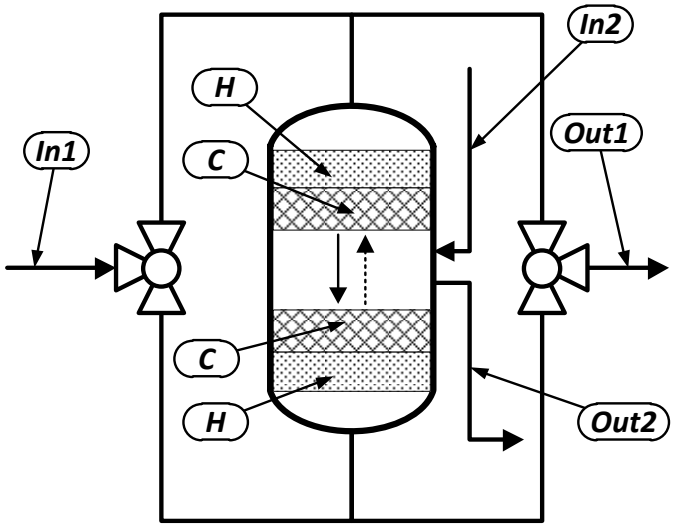


Рисунок 13 – Каталитический многослойный реактор с реверсом потока с центральной подачей/отбором потока. In1/Out1 – соответственно основной входной и выходной газовые потоки; In2/Out2 – альтернативные точки подачи/отбора потоков; С – слои твёрдого катализатора; Н – слои теплоёмкого материала [324]

Такая конфигурация, например, применяется в процессах селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком, когда аммиак (в виде аммиачной воды или водного раствора мочевины) вводят в центр реактора (In2), тогда как основной поток отходящих газов, содержащих NO_x (In1), подают на входной переключающий клапан. Такой подход позволяет избежать нежелательной десорбции аммиака с концов слоя, которая может иметь место при прямой подаче аммиака во входной газовый поток и приводить к значительному проскоку аммиака за счёт его десорбции с концов слоя, и тем самым обеспечить высокую эффективность процесса.

Конфигурация реактора с частичным отбором газового потока из реактора может использоваться как вариант процесса с отводом теплоты, когда отбираемый центральный поток направляют во внешний теплообменник.

Некоторые схемы реверс-процессов могут включать более одного контура реверса потока, например двойной реверс-процесс, предложенный для проведения процесса Клауса (Рисунок 14) [365].

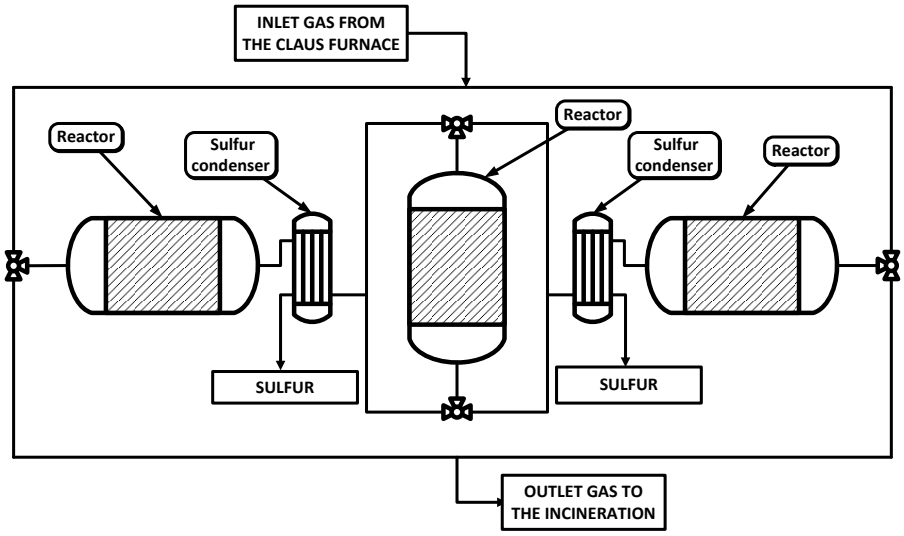


Рисунок 14 – Конфигурация «двойного» реверс-процесса с двумя контурами [365]

На рисунке 15 показана конструкция вращающегося реактора с реверсом потока [337], в котором направление потока сохраняется постоянным относительно корпуса реактора, тогда как периодическое изменение направления потока в слоях катализатора и теплоёмкого материала обеспечивается непрерывным вращением насадки.

Объём над насадкой (неподвижный слой теплоёмкого материала) может использоваться для подвода/отвода тепла, а также для подачи или отбора боковых потоков. Такие реакторы применяются для обработки отходящих газов, содержащих ЛОС.

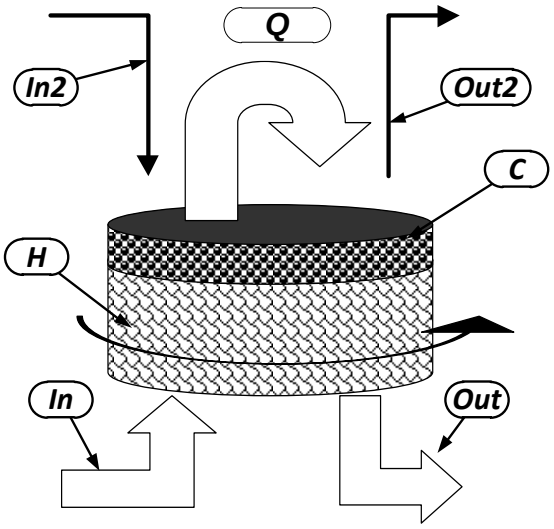


Рисунок 15 – Вращающийся каталитический реактор с реверсом потока с возможным центральным подводом/отводом теплоты и подачей/отбором боковых потоков. In, Out – соответственно основной входной и выходной газовые потоки; In2/Out2 – соответственно альтернативные точки подачи/отбора потоков; C – неподвижный слой твёрдого катализатора; H – неподвижный слой теплоёмкого материала; Q – теплообменник [337]

Такая конструкция не включает переключающих клапанов и помогает минимизировать потери конверсии, возникающие при переключении потока, что является типичной проблемой реакторов с реверсом потока клапанного типа. С другой стороны, вращающаяся конструкция может создавать проблемы с герметизацией реакционного объёма под вращающейся насадкой, что приводит к частичному байпасированию входной смеси непосредственно в выходной трубопровод и, как следствие, к снижению конверсии.

1.5.3.3. Сравнение с конкурирующими технологиями

По сравнению со стационарными процессами можно сформулировать следующие преимущества реверс-процесса:

1. **Снижение энергопотребления.** Регенеративный теплообмен обеспечивает эффективное использование теплоты целевой реакции и тем самым позволяет автотермически, то есть без подвода внешней энергии/топлива, перерабатывать реакционные смеси с адиабатическим разогревом порядка 30 °C и выше, а также перерабатывать ещё более бедные смеси при минимизированном энергопотреблении. Снижение энергопотребления при переработке бедных газов по сравнению со стационарным процессом может достигать 100 – 130 кДж на стандартный м входного газа, или 30 – 90 % общего энергопотребления.

2. **Снижение капитальных затрат.** Снижение капитальных затрат обеспечивается главным образом за счёт исключения или минимизации дорогостоящих рекуперативных теплообменников. Экономия капитальных затрат может достигать 30 – 40 % по сравнению со стационарным процессом.

3. **Высокая устойчивость процесса при изменении внешних условий.** Парадоксально, но реверс-процессы значительно устойчивее в эксплуатации и существенно проще в управлении, чем стационарные процессы, при значительных колебаниях параметров реакционного газа во времени – расхода газа, входной температуры, состава, что весьма типично при переработке различных отходящих газов.

4. **Высокая эффективность использования теплоты реакции. Возможность получения теплоты высокого потенциала из бедных топливных смесей.** Сверхадиабатическое накопление теплоты в движущихся тепловых волнах открывает путь к достижению максимальных температур, значительно превышающих адиабатические, благодаря чему теплота реакции может эффективно утилизироваться в форме теплоты высокого потенциала, например высоконапорного пара, даже из бедных топливных смесей. Например, возможно достижение максимальных температур реакционного газа порядка 700 – 900 °C при переработке газового сырья с типичным адиабатическим разогревом всего 100 – 400 °C, с возможностью утилизации этой теплоты в виде горячей воды или пара с тепловой эффективностью до 80 – 90 %.

Срок службы катализатора в реверс-процессе иногда интуитивно оценивается как меньший по сравнению со стационарной эксплуатацией из-за возможного отрицательного влияния периодических температурных колебаний. Однако промышленный опыт эксплуатации таких реакторов не выявляет какого-либо специфического влияния нестационарных условий, и наблюдаемый срок службы катализатора не отличается от обычного. Более того, это непосредственно подтверждается специальными экспериментальными исследованиями [366].

Основным недостатком реверс-процесса по сравнению со стационарным является потеря конверсии во время процедуры реверса, возникающая из-за возможного байпасирования реакционной смеси мимо реактора в ходе переключения клапанов, а также вследствие вытеснения непрореагировавшей смеси из трубопроводов, свободного объёма реактора и входного теплоёмкого слоя (до слоя катализатора) в выходной поток сразу после переключения. Потери из-за негерметичности клапанов могут быть минимизированы применением качественных клапанов с малой продолжительностью переключения, тогда как потери, связанные с вытеснением смеси, требуют изменений конструкции реактора (минимизации свободных объёмов) и совершенствования схемы процесса, например путём использования

контуров продувки и промежуточных ёмкостей для хранения газа во время переключения при соответствующей стратегии управления [367, 368].

Дополнительные осложнения могут быть вызваны обратимой адсорбцией реагирующих компонентов в низкотемпературной входной части слоёв катализатора и инертного материала в конце цикла процесса: после переключения потока эта входная часть становится выходной, а температура в ней постепенно повышается со временем, что приводит к десорбции непрореагировавших компонентов в выходной поток [352, 353, 362, 369]. Если возможно подавать адсорбирующиеся компоненты отдельно от остальной реакционной смеси, как, например, восстановительный аммиак в процессе de-NO_x, то целесообразно применять многослойные реакторы с подачей этого компонента между слоями [370-372]. Оптимизация стратегии управления также может помочь решить эту проблему [362].

1.5.3.4. Современное состояние технологии реверс-процесса

Реверс-процессы применяются в промышленном масштабе с начала 1980-х гг., поэтому общий этап развития данной технологии можно охарактеризовать как коммерческий.

Потенциал подхода, основанного на реверсе потока, далеко не исчерпан. Существует множество новых областей применения и перспективных направлений разработки новых модификаций реакторов с реверсом потока. Степень развития в этих конкретных областях может варьировать от теоретической концепции до пилотного или полупромышленного уровня.

Такой широкий диапазон статусов разработки отражает тот факт, что каталитический реверс-процесс представляет собой скорее глобальный инженерный подход, являющийся основой для создания различных химических технологий, чем какую-то одну специфическую технологию.

1.5.4. Периодическое изменение давления в каталитических реакторах

Другим альтернативным методом создания нестационарных условий в неподвижных слоях катализатора является периодическое изменение давления. Давление в процессе может влиять на скорости реакций, хотя это влияние менее существенно, чем в случае температуры: зависимость скоростей реакции от давления обычно близка к линейной по сравнению с экспоненциальной зависимостью от температуры.

Процессы с относительно длительными циклами изменения давления (десятки секунд и более) сочетают принципы процессов адсорбции при переменном давлении и каталитических

реакций. Хотя такой подход выглядит перспективным, он пока не привёл к сколько-нибудь серьёзным практическим применениям.

Существует и другой тип вынужденных колебаний давления с более высокой частотой изменения, от десятых долей до десятков и сотен герц. Теоретически такое колебание, помимо воздействия на скорости реакций, может приводить к интенсификации массообмена в порах катализатора, тем самым увеличивая наблюдаемые скорости простых реакций и изменяя селективность и выход продуктов в сложных реакционных системах.

Импульсы давления могут иметь и естественный характер, иногда вообще не направленный на достижение какого-либо положительного эффекта в каталитической реакции. Например, это может наблюдаться в автомобильных каталитических нейтрализаторах при колебаниях давления выхлопных газов двигателя.

Создание вынужденных колебаний давления на входе в реактор может оказаться неэффективным из-за быстрого затухания импульсов давления в слое катализатора. В то же время в каналах каталитических монолитов теоретически предсказаны высокочастотные колебания давления с частотой сотни и даже тысячи герц вследствие перехода к турбулентности за счёт внутренних возмущений потока при наличии некоторой шероховатости и локальных геометрических дефектов на входе в канал [385]. Аналогичные эффекты могут наблюдаться в структурированных картриджах со стекловолоконными катализаторами за счёт взаимодействия движущегося потока с гибкой каталитической тканью [34].

1.5.5. Периодическое изменение состава в каталитических реакторах

Влияние состава реакционной смеси на параметры реакции является весьма существенным и может носить не только количественный, но и качественный характер. Поэтому принудительное циклическое изменение состава подаваемой смеси может быть использовано для создания новых каталитических технологий.

В простых реакционных системах, включающих один маршрут протекания реакции, как, например, в реакциях окисления CO [386-389] или SO_2 [390], основным результатом флуктуаций состава подаваемой смеси может быть увеличение средней скорости реакции по сравнению с эквивалентным стационарным режимом, параметры которого равны усреднённым за цикл параметрам нестационарного режима. Однако для большинства исследованных реакций такое увеличение не превышает 1,5 – 2 раз, и потому его вряд ли можно считать существенным. В то же время в реакции окисления SO_2 [390] при периодическом чередовании подачи смеси, содержащей SO_2, и воздуха наблюдаемая средняя степень превращения диоксида серы превышает равновесное значение для эквивалентного стационарного режима.

Представляется более целесообразным применять подход, основанный на принудительном циклическом изменении состава подаваемой смеси, к реакционным системам со сложной сетью параллельных и последовательных стадий, в которых возникают проблемы селективности и выхода целевого продукта.

Теоретические модельные исследования [391] показали, что возможность повышения селективности в циклических нестационарных режимах, а также величина этого повышения в существенной степени зависят как от механизма реакции, так и от стратегий, используемых для создания нестационарных условий. Кроме того, было показано, что для адекватного описания таких систем необходимо использовать нестационарные кинетические модели, учитывающие динамику адсорбционных процессов и изменение состояния поверхности катализатора в ходе реакции.

Возможность повышения селективности реакций и выхода продукта, а также снижения образования нежелательных побочных продуктов была продемонстрирована в экспериментах и модельных исследованиях, выполненных в Институте катализа им. Г. К. Борескова для сложных реакционных систем, таких как окислительная и паровая конверсия метана [392], окисление пропилена в оксид пропилена [393] и анаэробное окислительное дегидрирование бутилена в бутадиен [394].

Ещё один подкласс каталитических процессов, также основанный на динамическом взаимодействии процессов адсорбции и реакции в нестационарных условиях, представляют собой реакционно-хроматографические процессы. Этот подход был предложен профессором С.Рогинским из Московского института химической физики в начале 1960-х годов [395-397]. В таких процессах используются адсорбционные свойства катализаторов, что позволяет одновременно осуществлять реакцию и разделение продуктов за счёт различий в их адсорбционных характеристиках. Это делает возможным получение чистых индивидуальных продуктов, а также достижение сверхравновесного выхода продукта в обратимых реакциях вследствие динамического разделения продуктов в объёме слоя катализатора. С другой стороны, реакционно-хроматографический процесс требует увеличенной загрузки катализатора, что приводит к низкой удельной производительности катализатора и снижению эффективности технологии.

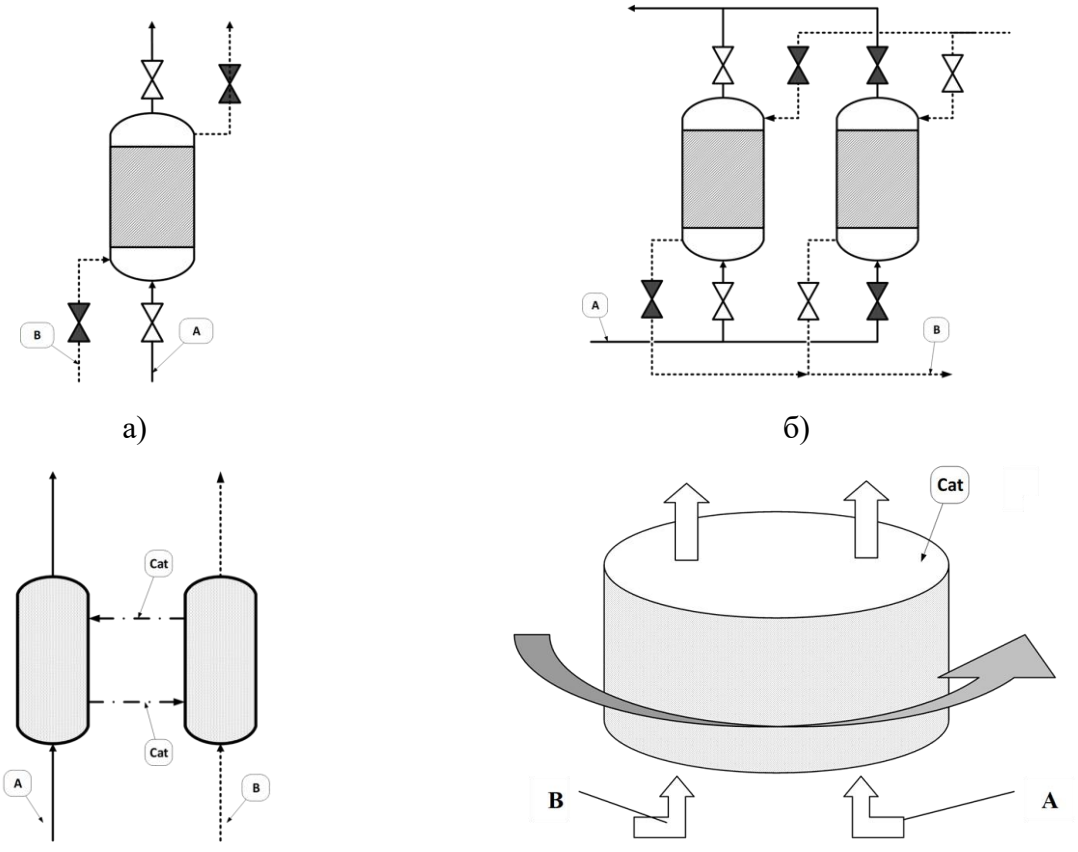
Подводя итог, можно отметить, что принудительное циклическое изменение состава подаваемой смеси, а также другие технологические подходы, основанные на циклическом изменении состава поверхности катализатора и динамическом взаимодействии реакционных и адсорбционных явлений, обладают значительным потенциалом для создания новых высокоэффективных каталитических технологий. Однако прямой перенос экспериментальных данных, полученных на лабораторном изотермическом реакторе, невозможен, а разработка

крупномасштабного процесса должна основываться на глубоком понимании и адекватном учёте как динамических изменений температуры и состава катализатора, так и их взаимного влияния в условиях реальных слоёв неподвижного катализатора.

1.5.6. Существующие и перспективные каталитические процессы с нестационарным состоянием катализатора

К числу перспективных направлений разработок относятся каталитические процессы, основанные на принудительном формировании нестационарного состояния катализатора. Такие процессы реализуются за счёт совместного действия тепловых и адсорбционно-ёмкостных факторов и в научной литературе часто обозначаются как адсорбционно-каталитические или сорбционно-интенсифицированные каталитические процессы.

На рисунке 16 представлены технологические схемы процессов, позволяющих реализовать периодическое принудительное циклическое изменение состава подаваемой смеси или раздельную подачу реагентов.



а) б)

в) г)

Рисунок 16 – Технологические схемы процессов, реализуемых в условиях принудительного циклического изменения состава подаваемой смеси. A, B – реагенты; Cat – катализатор [355]

В простейшем случае (Рисунок 16.а) циклическое изменение состава обеспечивается периодическим изменением состава исходной смеси либо раздельной подачей реагентов. Для обеспечения непрерывного функционирования процесса в целом может использоваться система типа «swing-reactor» (Реактор с периодическим переключением потоков), включающая два или более реактора (Рисунок 16.б), с циклическим чередованием подачи различных реагентов в прямоточном или противоточном направлениях. В качестве альтернативы процесс может осуществляться в системе из двух реакторов, в каждый из которых подаются разные реагенты, тогда как катализатор циркулирует между этими реакторами (Рисунок 16.в). Данный подход в настоящее время широко применяется в технологиях «chemical looping combustion» («химическое циклическое сжигание»). Ещё одним вариантом является вращающийся слой катализатора, в котором реагенты подаются в различные части слоя (Рисунок 16.г).

1.5.7. Адсорбционно-каталитическая паровая конверсия углеводородов

Активное развитие технологий «зелёной» энергетики на основе водорода сдерживается отсутствием эффективных и экономически доступных технологий его получения. Производство H_2 из воды с использованием солнечной, ветровой и других возобновляемых источников энергии пока не может экономически конкурировать с технологиями, основанными на переработке углеводородного сырья. Существующие технологии получения водорода из ископаемых углеводородов характеризуются значительным углеродным следом с точки зрения воздействия на глобальное изменение климата. Кроме того, данные технологии оказываются целесообразными, как правило, лишь при крупных масштабах производства.

Поэтому существует потребность в разработке новой недорогой и легко масштабируемой технологии, способной использовать низкосортное, нетрадиционное или возобновляемое сырьё (метан, газообразные и жидкие углеводородные отходы, биогаз, биоэтанол и т. д.).

Предлагаемый процесс основан на известном подходе сорбционно-интенсифицированной каталитической паровой конверсии углеводородов, например, метана:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \tag{1.31}$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \tag{1.32}$$

с одновременной адсорбцией CO_2 твёрдым сорбентом, например, CaO:

$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3 \tag{1.33}$$

Удаление CO_2 из реакционной смеси смещает равновесие в реакциях 1.31 и 1.32, обеспечивая высокий выход чистого водорода за одну стадию конверсии. Экзотермическая реакция 1.33 обеспечивает непосредственный внутренний подвод энергии. Данный подход был предложен профессором Августом Бруном-Цеховым [230, 398], а впоследствии получил развитие в работах многих исследовательских групп по всему миру [231-234].

Несмотря на все эти усилия, технология до настоящего времени не получила практического применения. Цикл конверсии (реакции 1.31 и 1.32) изучен достаточно хорошо, однако регенерация сорбента (обратное разложение карбоната) вызывает серьёзные затруднения: прямой внешний нагрев неподвижных слоёв сорбента приводит к неэффективным потерям энергии и возможен лишь в реакторах сравнительно небольшого диаметра.

Было предложено [399, 400] осуществлять регенерацию сорбента в суперадиабатических условиях, используя окисление доступных горючих веществ (например, метана) в потоке воздуха непосредственно в неподвижном слое сорбента-катализатора:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad (1.34)$$

В слое при фильтрации воздушно-топливного потока с низкой входной температурой формируется суперадиабатическая тепловая волна. Как отмечалось выше, максимальная температура в такой волне, как известно, значительно превышает адиабатическую, что обеспечивает быстрое и полное разложение карбонатов. Выделение теплоты реакции непосредственно внутри слоя катализатора-сорбента минимизирует возможные тепловые потери и обеспечивает эффективную регенерацию сорбента в реакторе практически любого размера.

Процесс может быть реализован по двухреакторной схеме (см. п. 1.5.6, Рисунок 16.б) с противоточной подачей потоков, при которой циклически чередуется подача паро-метановой и воздушно-метановой смесей. Данный процесс характеризуется минимально необходимой теплообменной инфраструктурой, низкими капитальными и эксплуатационными затратами, хорошей масштабируемостью в широком диапазоне производительностей и высокой гибкостью по отношению к типу используемого сырья.

Интеграция адсорбционно-каталитических процессов в паровую конверсию метана способствует не только повышению эффективности производства водорода, но и открывает возможности для эффективного улавливания и хранения углерода, что является важным шагом на пути к более экологически чистым технологиям производства водорода [230-234]. Практическая возможность реализации такого процесса показана в [399] на основе численного моделирования и сравнения результатов с экспериментом.

Традиционная технологическая схема получения водорода на основе паровой конверсии метана носит многостадийный характер, и каждая из стадий предъявляет специфические требования к температурному режиму, катализаторам, сорбентам и аппаратурному оформлению, что приводит к усложнению тепловой интеграции, увеличению числа единиц оборудования, росту капитальных затрат и повышению чувствительности установки к режимным отклонениям. В результате экономическая окупаемость традиционных схем паровой конверсии метана в значительной степени обеспечивается эффектом масштаба и достигается преимущественно при крупнотоннажных (высоких единичных) мощностях, когда относительные удельные затраты на аппаратурное оформление, утилизацию тепла и системы очистки снижаются. Для малых и средних производительностей многостадийность процесса и высокая энергоёмкость ключевых операций нередко приводят к ухудшению технико-экономических показателей, что формирует предпосылки для разработки одностадийного адсорбционно-каталитического процесса, обеспечивающего совмещение превращения и селективного удаления CO_2 в одном аппарате с потенциальным сокращением числа стадий, упрощением схемы и снижением удельных затрат.

Несмотря на высокий потенциал адсорбционно-каталитических процессов, связанный с возможностью совмещения химического превращения, селективного извлечения отдельных компонентов из реакционной среды, смещения химического равновесия и интенсификации целевых стадий, их практическая реализация сопряжена с рядом серьёзных научно-технических проблем. Прежде всего, данные процессы протекают в условиях выраженной нестационарности и определяются сложным взаимодействием каталитических реакций, процессов адсорбции и десорбции, внутреннего и внешнего массо- и теплопереноса, вследствие чего их адекватное описание невозможно в рамках упрощённых стационарных моделей и требует применения нестационарных кинетических подходов, учитывающих динамику поверхностных состояний катализатора и сорбента. Существенным ограничением является также трудность масштабирования лабораторных результатов, поскольку в реальных неподвижных слоях одновременно изменяются температура, состав газовой фазы, степень заполнения сорбционных центров и распределение концентраций по объёму слоя, причём характер их взаимного влияния существенно зависит от геометрии реактора и режима подачи реагентов. Одной из наиболее сложных задач остаётся регенерация сорбента, особенно в процессах сорбционно-интенсифицированной паровой конверсии углеводородов, где обратное разложение карбонатной фазы требует значительных энергетических затрат, а применение внешнего нагрева сопровождается повышенными тепловыми потерями и конструкционными ограничениями при переходе к реакторам большого диаметра. Дополнительные трудности обусловлены необходимостью точного управления циклическими режимами подачи реагентов, предотвращения локальных перегревов, минимизации нежелательной десорбции

непрореагировавших веществ и промежуточных соединений, а также обеспечения стабильности характеристик катализатора и сорбента в условиях многократного чередования стадий адсорбции, реакции и регенерации. Следует учитывать и то, что процессы данного типа нередко требуют увеличенной загрузки активной фазы или сорбента, что может снижать удельную производительность системы и усложнять аппаратурное оформление установки.

Одним из ключевых аспектов оптимизации адсорбционно-каталитических процессов является использование современных вычислительных методов, таких как вычислительная гидродинамика (CFD). CFD-расчеты позволяют моделировать сложные физико-химические процессы, происходящие в реакторах парового риформинга, что способствует более глубокому пониманию механизма реакций, улучшению конструкции реакторов и повышению общей эффективности процесса. С помощью CFD можно анализировать распределение температур, концентраций реагентов и продуктов, а также гидродинамические характеристики потока, что дает возможность выявлять и устранять потенциальные узкие места в технологическом процессе.

1.6. Современные методы разработки катализаторов и каталитических процессов

Современная разработка катализаторов и каталитических процессов основывается на сочетании экспериментальных исследований и вычислительных методов различного уровня сложности. В настоящее время ключевую роль играют подходы, позволяющие устанавливать взаимосвязь между составом и структурой катализатора, механизмом протекания реакции, условиями тепло- и массопереноса в реакторе, а также итоговыми технологическими показателями процесса. Наиболее значимыми направлениями в этой инженерной области являются кинетическое и гидродинамическое моделирование.

1.6.1. Кинетическое моделирование

Кинетическое моделирование является одним из базовых инструментов разработки катализаторов и оптимизации каталитических процессов, поскольку позволяет количественно описывать скорость химических превращений, устанавливать механизм реакции, выявлять лимитирующие стадии и прогнозировать влияние параметров процесса на конверсию, селективность и выход целевого продукта. В зависимости от уровня детализации применяются эмпирические, полуэмпирические и фундаментальные кинетические модели.

Наиболее широко в гетерогенном катализе используются модели, основанные на представлениях о поверхностных механизмах типа Лэнгмюра-Хиншелвуда, Или-Ридила и Марса-ван Кревелена [199, 401, 402]. Такие модели позволяют учитывать адсорбцию реагентов,

поверхностные превращения промежуточных соединений и десорбцию продуктов. Для более глубокого описания каталитических систем применяются микрокинетические модели, в которых реакция представляется как совокупность элементарных стадий с индивидуальными кинетическими параметрами. Подобный подход особенно важен при разработке новых катализаторов, так как позволяет связать наблюдаемое поведение системы с природой активных центров и состоянием поверхности.

Всё большее значение приобретают нестационарные кинетические модели, применяемые для описания процессов, протекающих в условиях циклического изменения температуры, состава среды или состояния поверхности катализатора [332, 403, 404]. Такие модели необходимы для анализа адсорбционно-каталитических технологий и реверс-процессов, в которых стационарные приближения оказываются недостаточными. Кроме того, кинетическое моделирование используется для учёта деактивации катализатора, вызванной коксообразованием, спеканием, отравлением активных центров или фазовыми превращениями [405].

Современное кинетическое моделирование всё чаще интегрируется с квантово-химическими расчётами, прежде всего с методами теории функционала плотности. Это позволяет получать оценки энергий адсорбции, энергий активации и параметров элементарных стадий непосредственно на основе структуры катализатора, что в будущем может позволить существенно расширить возможности рационального дизайна каталитических систем [406].

1.6.2. Гидродинамическое моделирование

Гидродинамическое моделирование играет важную роль при разработке каталитических процессов, поскольку эффективность работы катализатора в промышленном реакторе определяется не только его собственной активностью, но и условиями подвода реагентов, отвода продуктов, распределения температуры, скоростей потока и степенью равномерности контакта фаз. Даже высокоэффективный катализатор может не реализовать свой потенциал при наличии застойных зон, каналирования потока, локальных перегревов или выраженных диффузионных ограничений [407-409].

В зависимости от уровня задачи используются как упрощённые одномерные и двумерные модели реакторов, так и полноценное CFD-моделирование. Методы вычислительной гидродинамики позволяют рассчитывать поля скоростей, температур, концентраций и давления в реакционном объёме, учитывать особенности геометрии аппарата, конструкцию распределительных устройств, форму и расположение каталитических элементов. Особенно важны такие расчёты при проектировании реакторов с неподвижным слоем, монолитных и

структурированных катализаторов, псевдоожиженных слоёв, а также каталитических сотовых блоков [34, 407, 408].

CFD-моделирование также применяется для анализа внешнего массопереноса и теплопереноса, оценки неоднородности температурного поля, определения зон возможного перегрева и расчёта перепада давления. В задачах разработки катализаторов это имеет прямое значение, поскольку выбор размера гранул, пористой структуры, формы каталитических блоков и толщины активного слоя тесно связан с условиями транспорта вещества и тепла. Кроме того, при масштабировании процессов гидродинамическое моделирование позволяет переходить от лабораторного реактора к пилотной и промышленной установке с минимизацией риска потери селективности, ухудшения теплообмена или появления нестабильных режимов [409, 410].

Для сложных каталитических систем наибольшую ценность представляют сопряжённые модели, объединяющие гидродинамику, тепломассоперенос и химическую кинетику. Такой подход позволяет рассматривать реактор как единую реакционно-транспортную систему и получать более реалистичный прогноз его работы в промышленных условиях [408, 409].

Выводы по главе 1

Проведённый анализ литературных данных показывает, что природовдохновлённый подход в химическом инжиниринге следует рассматривать не как формальное заимствование отдельных биомиметических аналогий, а как методологическую основу для создания новых каталитических технологий, ориентированную на выявление и инженерную адаптацию фундаментальных принципов организации, саморегуляции, многоуровневой иерархии и эффективного использования ресурсов, характерных для природных систем [11, 155, 156]. Применительно к каталитическим процессам это означает переход от упрощённого представления о реакторе как о квазигомогенной стационарной системе к рассмотрению его как многоуровневой реакционно-транспортной среды, в которой определяющую роль играют структура каталитического материала, геометрия слоя, сопряжённость процессов переноса и химического превращения, а также возможность целенаправленного управления нестационарными режимами [145, 156, 162-166].

На основании рассмотренных литературных источников установлено, что микроструктурированные каталитические системы, в том числе стекловолокнистые катализаторы и картриджи на их основе, представляют собой перспективное направление развития каталитических технологий переработки углеводородного сырья и защиты окружающей среды. Их преимущества связаны с высокой долей доступной поверхности, малыми диффузионными длинами, низким гидравлическим сопротивлением, развитой проницаемой

структурой и возможностью формирования слоёв различной геометрии и конфигурации [3, 34, 36, 43]. Вместе с тем анализ работ показывает, что эффективность таких систем определяется не только природой активного компонента, но и архитектурой каталитической упаковки, воспроизводимостью её внутренней структуры, характером распределения потока и условиями тепло- и массопереноса в слое. Существенными ограничениями при этом выступают чувствительность характеристик к деталям геометрии, возможность формирования застойных зон и каналирования потока, а также сложность масштабирования при переходе от лабораторных образцов к реакторам прикладного и промышленного уровня. Следовательно, разработка новых микроволокнистых каталитических систем должна опираться на комплексный подход, включающий как выбор состава и способа синтеза активной фазы, так и целенаправленное проектирование структуры слоя как реакционно-транспортной среды.

Рассмотрение процессов паровой и окислительной конверсии углеводородов, синтеза Фишера-Тропша, метанирования оксидов углерода и гидрогенолиза компонентов газового конденсата показывает, что для указанных направлений сохраняется общий круг научно-технических задач, связанных с интенсификацией тепломассопереноса, повышением селективности и энергоэффективности, снижением капитальных затрат и созданием компактных реакторных решений, пригодных для работы в условиях распределённой и малотоннажной переработки сырья [215, 224-229, 240, 242, 243, 285-287, 298, 303, 321]. Особую актуальность это приобретает применительно к удалённым месторождениям, низкосортному и нетрадиционному углеводородному сырью, а также к экологическим технологиям очистки выбросов, где традиционные крупнотоннажные стационарные схемы нередко оказываются недостаточно гибкими, энергоёмкими или экономически малоэффективными [224-226, 285-291, 302].

Отдельный важный вывод состоит в том, что нестационарные каталитические процессы представляют собой не частное отклонение от стационарной работы, а самостоятельную технологическую парадигму, обладающую значительным потенциалом для интенсификации каталитических превращений [331-333, 356, 357]. Как показано в литературе, целенаправленно создаваемая нестационарность температурного режима, состава подаваемой смеси, давления или состояния поверхности катализатора позволяет получать новые технологические эффекты, недостижимые или трудно реализуемые в стационарных условиях. К таким эффектам относятся повышение устойчивости процесса при колебаниях внешних параметров, снижение энергопотребления, реализация автотермических режимов, сверхадиабатическая концентрация тепла, а в ряде случаев – улучшение селективности и увеличение выхода целевых продуктов [324-327, 363, 392-396, 405, 406]. Наиболее развитым направлением в этой области являются реверс-процессы, в которых за счёт регенеративного теплообмена и периодического перемещения тепловой волны обеспечивается удержание реакционной зоны внутри слоя и эффективное

использование теплоты реакции [357]. При этом обзор литературы показывает, что для адекватного описания, разработки и оптимизации таких процессов необходимо учитывать не только тепловую динамику слоя, но и изменения состояния поверхности катализатора, явления адсорбции и десорбции, а также влияние стратегии управления циклом на интегральные характеристики процесса [352, 353, 362, 369].

Среди подобных технологий важное место в современной каталитической инженерии занимают адсорбционно-каталитические процессы, основанные на совместном протекании химического превращения и селективного связывания отдельных компонентов реакционной смеси или продуктов реакции [122, 123, 128, 234]. Анализ литературы показывает, что применение подобных подходов позволяет смещать химическое равновесие, повышать чистоту целевого продукта, сокращать число технологических стадий и формировать предпосылки для создания более компактных и энергоэффективных схем [230-234, 395-397]. Наиболее показательным примером является сорбционно-интенсифицированная паровая конверсия углеводородов, в частности метана, в которой одновременное удаление CO и CO_2 из реакционной среды позволяет повысить выход водорода и улучшить параметры процесса за счёт смещения равновесия в сторону образования целевых продуктов [230-236, 398]. Вместе с тем такие процессы характеризуются повышенной сложностью, поскольку протекают в условиях выраженной нестационарности и определяются взаимосвязанным влиянием каталитических реакций, процессов адсорбции и десорбции, внутреннего и внешнего массо- и теплопереноса [121, 234, 399, 400, 410]. Существенными вызовами остаются также регенерация сорбента, тепловая интеграция циклов, обеспечение стабильности материалов при многократном чередовании стадий реакции и регенерации, а также корректное масштабирование лабораторных данных на реальные реакторные системы [233-236, 399, 400].

Таким образом, проведённый обзор литературы позволяет сделать вывод о том, что дальнейшее развитие каталитических технологий переработки углеводородного сырья и защиты окружающей среды целесообразно связывать с комплексным сочетанием трёх взаимосвязанных направлений:

– Во-первых, с созданием новых микроволокнистых каталитических систем, обеспечивающих высокую интенсивность тепло- и массопереноса и возможность формирования слоёв с заданной архитектурой [3, 34, 43].

– Во-вторых, с использованием нестационарных автотермических режимов, включая реверс-процессы, тепловые волны и циклическое изменение состава среды, позволяющих расширять технологические возможности каталитических систем и снижать энергозатраты [331, 357, 387, 390-394].

– В-третьих, с развитием адсорбционно-каталитических процессов, обеспечивающих совмещение химического превращения, селективного удаления компонентов и регенерации функционального материала в рамках одной реакторной системы [122, 128, 230-234, 398-400].

Следовательно, дальнейшие исследования должны быть направлены на разработку и экспериментально-теоретическое обоснование микроволокнистых каталитических картриджей и конструкций реакторов, способных обеспечивать эффективный тепло- и массоперенос, контролируемый тепловой режим, возможность реализации нестационарных и автотермических процессов, а также интеграцию адсорбционно-каталитических циклов в прикладных схемах переработки углеводородного сырья и получения ценных продуктов. Методической основой таких исследований должны служить современные подходы кинетического, гидродинамического и вычислительного моделирования, включая нестационарные модели и CFD-расчёты [403-409].

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ, ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методы синтеза микроволокнистых катализаторов

Традиционные технологии переработки газообразного углеводородного сырья с использованием гранулированных или блочных керамических каталитических систем имеют низкую или отрицательную рентабельность из-за диффузионного торможения реакций и низкой теплопроводности, что усложняет управление тепловыми режимами, требует дорогих реакторов и теплообменников, и приводит к экологическим проблемам (загрязнение окружающей среды углеводородами, выбросы парниковых газов, в том числе CO_2, метана). Современные технологии переработки нуждаются в постоянном совершенствовании и удешевлении. Данные цели могут быть достигнуты за счет модернизации методов получения новых типов носителей и катализаторов на их основе.

Существенный прогресс в этой области может быть достигнут за счет разработки и применения микроволокнистых катализаторов новых геометрических форм с многоуровневым пространственным структурированием [3, 34, 43, 56]. Ключевым преимуществом данных каталитических систем является возможность формирования структурированных каталитических картриджей, характеризующихся исключительно высоким отношением интенсивности массообмена к удельному гидравлическому сопротивлению. Их применение обеспечивает создание каталитических структур с высокой пространственной однородностью и повышенной эффективностью тепло- и массообмена. Это создаёт предпосылки для разработки компактных реакторов, предназначенных для применения в процессах утилизации углеводородных отходов, а также в малой и средней экологически чистой энергетике.

Для разработки и оптимизации микроволокнистых каталитических систем новых геометрических конфигураций с многоуровневым пространственным структурированием был задействован комплекс физико-химических методов и специализированное программное обеспечение, обеспечивающее детализированный анализ физических процессов и высокоточные расчёты параметров. Такой подход направлен на обеспечение сверхвысокой точности и воспроизводимости синтеза, а также на идентификацию формы, состава, структуры и функциональных свойств активного компонента и оценку равномерности его нанесения на носитель.

При создании микроволокнистых каталитических систем применён природовдохновлённый подход к иерархическому синтезу, предусматривающий сквозное структурирование от уровня активных центров (нанометры) через микроволокна (микроны) к нитям (миллиметры) и тканям (сантиметры).

Концепция сквозного многоуровневого структурирования реализуется через исследования и оптимизацию характеристик катализаторов на следующих масштабных уровнях (в принятой терминологии):

1. Наноуровень (нанометры - десятки нанометров) - каталитическая поверхность и активные центры;

2. «Макроуровень» по принятой классификации (доли микрона - десятки микрон) - микроволокна и макрочастицы активного компонента;

3. Миллиуровень (доли миллиметра - миллиметры) - каталитическая нить, единичная ячейка каталитической стеклоткани;

4. Мезоуровень (миллиметры - сантиметры) - каталитическая стеклоткань, каталитический картридж, элементарный объём реактора.

На наноуровне свойства активного компонента в первую очередь определяются выбором типа носителя, составом прекурсора и условиями синтеза поверхностного активного слоя (включая режимы термообработки).

На макро- и миллиуровнях ключевым фактором, влияющим также на наноуровень, является способ нанесения прекурсора. Приоритетной задачей выступает обеспечение максимально однородного распределения активного компонента по поверхности носителя. Интегральным критерием эффективности служит каталитическая активность в процессах конверсии газообразных углеводородов.

На мезоуровне разрабатываются конструкции каталитических картриджей с повышенной проницаемостью, высокой интенсивностью массообмена и сверхнизким гидравлическим сопротивлением, а их параметры согласуются со свойствами (прежде всего активностью) синтезированных катализаторов. Для разработки и оптимизации структуры картриджей применяется гидродинамическое компьютерное моделирование (CFD) с использованием современного программного обеспечения.

2.2.1. Метод импульсного поверхностного термосинтеза

Для повышения каталитической активности микроволокнистых систем и обеспечения воспроизводимого, технологически управляемого режима их получения использован

природовдохновлённый метод импульсного поверхностного термосинтеза (ИПТ) [40]. Метод позволяет наносить активный компонент на носитель с размером частиц от 5 до 25 нм.

Физическая модель ИПТ является аналогом природного явления – кратковременного термического воздействия фронта природного пожара на влажный растительный субстрат. При прохождении фронта пламени верхний тонкий слой материала за секунды испытывает интенсивный нагрев, связанная влага и летучие компоненты быстро испаряются и выходят из приповерхностной области, что сопровождается локальным вскипанием, газовыделением, формированием микропор и микротрещин, а также разуплотнением и перестройкой поверхностной текстуры. После ухода фронта тепловой импульс быстро прекращается и происходит ускоренное охлаждение за счёт теплопередачи в объём материала и окружающую среду. В результате фиксируются неравновесные состояния приповерхностного слоя и формируется развитая, мелкодисперсная структура.

В методе ИПТ аналогичная по функции последовательность «кратковременный нагрев поверхности → интенсивное газовыделение и удаление летучих компонентов → микроструктурирование приповерхностного слоя → быстрое охлаждение» реализуется целенаправленно и воспроизводимо на каталитических носителях: нанесённые предшественники активного компонента переводятся в активную фазу в тонком приповерхностном слое при кратковременной обработке (например, порядка 10 с при ~570 °C), причём сопутствующее газовыделение в ходе термопревращений способствует диспергированию и формированию развитой текстуры, а быстрый выход из горячей зоны обеспечивает «закалку» сформированного состояния.

Для увеличения удельной поверхности и формирования развитого слоя под активный компонент на поверхность волокон дополнительно наносят вторичный носитель – кремнезоль «Nanosil-30» (ООО «Пром-стекло», г. Екатеринбург, Россия). Содержание SiO_2 – 329-362 г/л, pH = 9,0-10,6, S_{bet} = 220-300 м^2/г, средний диаметр частиц от 8 до 12 нм. Кремнезоль вводили методом пропитки по влагоёмкости [411]. По результатам взвешивания стекловолокна до и после пропитки количество нанесенного кремнезоля составляет 30 % от исходной массы носителя. Далее стекловолокно сушат на воздухе в течение 24 ч, после чего помещают в муфельную печь (5 ч при температуре 550 °C).

Для формирования более дефектных и высокодисперсных частиц активного компонента на поверхности носителя при термообработке использовали топливную добавку [117].

2.2.2. Метод сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза

В рамках диссертационного исследования разработан альтернативный способ получения микроволокнистых каталитических систем – природовдохновлённый метод сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза (СИПТ). Предложенный подход ориентирован на формирование активной фазы не в объёме гранулы, как в традиционных технологиях, а в приповерхностном слое носителя за счёт кратковременного высокоинтенсивного теплового воздействия. Концепция СИПТ основана на контролируемом разложении заранее нанесённого прекурсора (как правило, легко разлагающейся соли металла или комплекса) при максимально высокой скорости нагрева – более 100 °C/c с последующим столь же быстрым охлаждением (закалкой).

Физическая модель процесса СИПТ вдохновлена природным явлением, наблюдаемым при ударе молнии по влажной породе: в этом случае верхние микрометры материала за доли секунды испытывают экстремальный тепловой импульс, влага и летучие компоненты мгновенно испаряются, что приводит к пузырьковому вскипанию, локальным микровзрывам, образованию трещин, шелушению и отделению микрочастиц. Вслед за импульсным нагревом происходит резкое охлаждение, в результате которого фиксируются неравновесные и нанокристаллические состояния, а также мелкодисперсная, развитая текстура поверхностного слоя. В разработанном методе аналогичная последовательность «импульсный нагрев → дегазация/вскипание → механическая микроразуплотнённость → закалка» реализуется целенаправленно и воспроизводимо на каталитических носителях.

Ключевым технологическим отличием СИПТ является то, что активный компонент формируется *in situ* в условиях крайне малых времен пребывания при высокой температуре. Это позволяет:

– минимизировать диффузионно-ограниченные процессы укрупнения частиц и спекания;

– зафиксировать мелкодисперсное состояние активной фазы за счёт высокой скорости охлаждения;

– сформировать иерархию дефектов и микронеровностей (трещины, микропоры), увеличивающих доступную поверхность и число активных центров;

– обеспечить преимущественную локализацию активной фазы в поверхностной области, что особенно важно для процессов, лимитируемых внешней диффузией.

С практической точки зрения метод СИПТ включает:

– Нанесение прекурсора на стекловолокно (например, пропитка по предельной влагоёмкости), обеспечивающее заданную загрузку металла и равномерность распределения.

– Сверхбыстрый нагрев покрытия до температуры разложения или образования оксида с последующим быстрым охлаждением. На этой стадии реализуются одновременно: разложение прекурсора, интенсивная дегазация, формирование микроструктуры покрытия и закалка дисперсного состояния.

– Стадия активации (восстановление) в модельной или рабочей газовой среде, соответствующей целевому процессу.

По сравнению с традиционной технологией «сушка + медленное прокаливание», СИПТ принципиально меняет баланс конкурирующих процессов: уменьшает вклад термического спекания и перекристаллизации и повышает вероятность фиксации мелкодисперсных и дефектных состояний, которые часто коррелируют с высокой каталитической активностью.

Полученные с использованием СИПТ каталитические системы в ряде случаев демонстрируют улучшенные функциональные характеристики по сравнению с традиционными гранулированными катализаторами, включая (в зависимости от состава и реакции) повышение удельной активности, лучшую доступность активных центров, снижение диффузионных сопротивлений и повышенную устойчивость текстуры за счёт закрепления мелкодисперсного состояния активной фазы в приповерхностном слое.

Конкретные примеры синтеза различных микроволокнистых катализаторов приведены в разделе 3.1 (Глава 3).

2.2. Методы физико-химического исследования микроволокнистых каталитических систем

Как было описано ранее в Главе 1, в основе химического инжиниринга лежит процесс изучения архитектуры и динамики природных систем на всех уровнях (от нано- до макроуровня), который нам помогает разрабатывать инновационные решения технологических задач, при повышении эффективности использования материалов и энергии, селективности в отношении желаемых продуктов в химических процессах, и разработке новых функциональных материалов в соответствии с главной целью природоподобных технологий – создание более эффективных и устойчивых технологий за счёт адаптации механизмов и процессов из природы для решения инженерных и технологических задач. Достижение поставленной цели требует применения прецизионных технологий, тщательного и рационального проектирования изделий и процессов на всех уровнях.

Для обеспечения сверхвысокой точности и воспроизводимости результатов синтеза микроволокнистых каталитических систем, а также определения формы и состава, структуры и свойств активного компонента и его равномерности нанесения на носитель был задействован

комплекс физико-химических методов: рентгенофазовый анализ (РФА), синхронный термический анализ (СТА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), метод Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ-метод), метод Барретта-Джойнера-Халенды (БДХ-метод), хемосорбция, метод электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР-метод).

2.2.1. Метод синхронного термического анализа

Для оценки термической стабильности синтезированных катализаторов, особенностей их состава и исследований фазовых переходов активного компонента применяли метод синхронного термического анализа (СТА) на приборе STA 449 F3 Jupiter (Рисунок 17) производства компании Netzsch (Германия) при использовании СПО – «Proteus 6 2012» (Netzsch, Германия).



Рисунок 17 – Прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter, точность задания температуры 0,3 К

Методики СТА основаны на сочетании дифференциального термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) [412, 413].

Взвешивание образца происходит на внутренних аналитических весах с точность ± 0,01 мг. Материал тигля подбирается таким образом, чтобы не взаимодействовал с исследуемым образцом [414-417].

Температурный режим задается в несколько этапов: первичный нагрев до начальной температуры съемки, проводящийся со скоростью 20 К/мин, температурный сегмент, где

предполагается фиксирование пиков фазовых превращений, исследовался со скоростью нагрева и охлаждения 10 К/мин.

Высокотемпературная графитовая печь нагревается графитовым нагревательным элементом с точностью задания температуры 0,3 К. Графитовая волоконная изоляция и водяное охлаждение эффективно ограничивает теплоотдачу в окружающую среду.

Печь работает в диапазоне температур 295 – 2270 К. Температура печи контролируется W3%Re-W35%-термопарой. Термопара находится в молибденовом кожухе, который предотвращает разрушение термопары из-за выделяющего углерода. Камера образца и камера печи разделены газ-плотной защитной трубкой.

Каждую из проб снимали дважды. Рассматривались пики фазовых превращений, полученные при второй съемке, поскольку на них отсутствовали наложения, вызванные движением центра масс пробы относительно датчика.

В процессе термической обработки исходные массы проб уменьшались на величину 0 – 6 %. Площадь тепловых эффектов определена по программе «Proteus 6 2012».

2.2.2. Метод рентгенофазового анализа

Фазовый состав образцов СВК, идентификация фаз, определение кристаллохимических параметров элементарной ячейки (э.я.), были определены с помощью РФА, путем анализа имеющихся дифрактограмм с использованием программного комплекса PDF-2 (ICCD, США) и Match! (Crystal impact, Германия) [418], имеющего связь с базами данных PDF ICDD и Cambridge Structural Database (Cambridge Crystallographic Data Centre) [419, 420].

Подготовка образцов СВК, для съемки при комнатной температуре методом «порошка» [421-423] на рентгеновском дифрактометре Tongda Модель: TD-3700 (Производство Китай (Dandong Tongda Science & Technology Co., Ltd. China, Dandong City, Liaoning Province.)) (Рисунок 18) осуществлялась следующим образом:

− Образцы измельчались до порошка с размером зерен 40 – 100 мкм;

− Порошок наносили вручную на кювету (d = 25 мм, углубление 1 мм), таким образом, чтобы поверхность порошка совпадала с плоскостью кюветы;

− Кювету закрепляли держателем образцов на установке Tongda TD-3700. Фиксация кюветы при помощи магнитов на дне;

− Съемку запускали с компьютера через программу XRD Data Collector. В процессе съемки строился график зависимости относительной интенсивности излучения от угла 2θ.

Изучение образцов произведено в медном и кобальтовом фильтрованных излучениях (Cu Kα – излучение, Ni – фильтр; Co Kα – излучение, Fe – фильтр). Юстировка осуществлялась по порошку α-кварца, в качестве эталона использовался растертый монокристаллический кремний.



Рисунок 18 – Рентгеновский дифрактометр Tongda Модель: TD-3700

Параметры э.я. фаз определялись из рефлексов в области углов $20° < 2\theta < 100°$ с точностью ± 0,001 нм.

Для определения среднего размера кристаллитов активного компонента на поверхности носителя по данным рентгенофазового анализа с учётом возможной анизотропии их размеров выполнялась оценка по формуле Селякова-Шеррера:

$$D = (K_{hkl} \cdot \lambda)/(\beta \cdot \cos\theta) \qquad (2.1)$$

где K_{hkl} – константа Шеррера зависящая от формы частиц и их распределения по размерам; λ – длина рентгеновской волны (λ = 0,15406 нм); θ – угол дифракции; $\beta(2\theta)$ – полуширина пика.

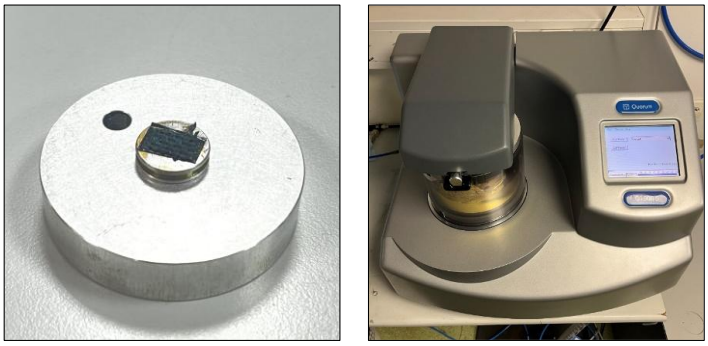
2.2.3. Метод сканирующей электронной микроскопии

Для формирования подробного изображения поверхности микроволокнистых каталитических систем и определения размера, морфологии и дисперсности частиц активного компонента на поверхности носителя использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [424-430].

Небольшое количество образца наносили на токопроводящую подложку, представляющую собой двухсторонний углеродный скотч. Липкая основа используется для предотвращения загрязнения камеры микроскопа частицами образца (Рисунок 19.а).

При работе с диэлектрическими образцами или диэлектриками учитывали накопление объемного электрического заряда в образце, который создает характерные участки засветки или же вообще делает невозможным получение изображения.

Для отвода избыточного электрического заряда и улучшения контрастности изображения с детектора вторичных электронов образец покрывали тонкой плёнкой (до 50 нм) тяжелого металла на установке Quorum Q150R S (Рисунок 19.б). Поверхность образца располагали горизонтально на позиционном столике, на расстоянии от 10 до 15 мм от выхода объективной линзы оптической системы электронной пушки.



а) б)

Рисунок 19 – Детали пробоподготовки образцов: а) держатель с образцом; б) автоматическая установка по напылению металлов Quorum Q150R S

Съемка проводилась на микроскопе Tescan MIRA3 LMU (TESCAN ORSAY HOLDING, a.s., Чехия) (Рисунок 20) с автоэмиссионным источником, позволяющим получать изображения высокого отношения сигнал/шум и энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments UltiMax 65, позволяющим снимать элементный состав образца в точках и картах.



Рисунок 20 – Сканирующий электронный микроскоп Tescan MIRA3 LMU

Изображение во вторичных электронах отражает только свойства поверхности образца и формируется в основном под влиянием рельефа поверхности и, в меньшей степени, за счет характеристик материала образца (Рисунок 21).

Регистрация изображения производится с помощью сцинтилляционного детектора Эверхарта-Торнли.

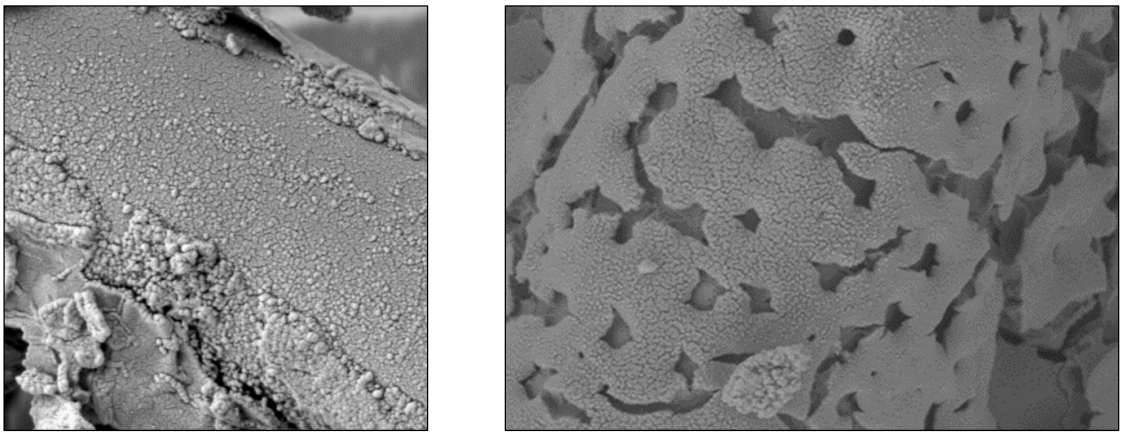


Рисунок 21 – Морфология и распределение никеля на поверхности стекловолокнистого носителя, восстановленных при различных температурах

Под влиянием электронов пучка обильно выделяется характеристическое рентгеновское излучение, которое используется для получения информации об элементном составе образцов. Для регистрации рентгеновского излучения использовали полупроводниковый детектор. Область в объеме образца, из которой происходит испускание рентгеновского излучения, составляет около 1 мкм в диаметре на глубине до 3 мкм от поверхности (в зависимости от ускоряющего напряжения электронной пушки).

2.2.4. Метод физической сорбции

Для исследования физических характеристик порошков, пористых тел, катализаторов, сорбентов и микроволокнистых материалов использовали метод физической сорбции на анализаторе поверхностной площади и пористой структуры материалов ASAP 2020 PLUS C, MP (Micromeritics, США) (Рисунок 22).

Метод позволяет определять удельную площадь поверхности (S_{bet}) по Брунауэру-Эмметту-Теллеру (БЭТ), а также пористость образца за счет адсорбции-десорбции азота при 77,3 К. Площадь внешней поверхности рассчитывали методом *t-plot* (способ оценки количественного и качественного вклада микропор и внешней поверхности в процессе адсорбции), общий объем

пор рассчитывали методом БДХ по изотерме десорбции в диапазоне пор от 1,7 нм до 300 нм. Перед адсорбцией азота образцы были предварительно дегазированы при 350 °С для удаления любых следов влаги с поверхности.

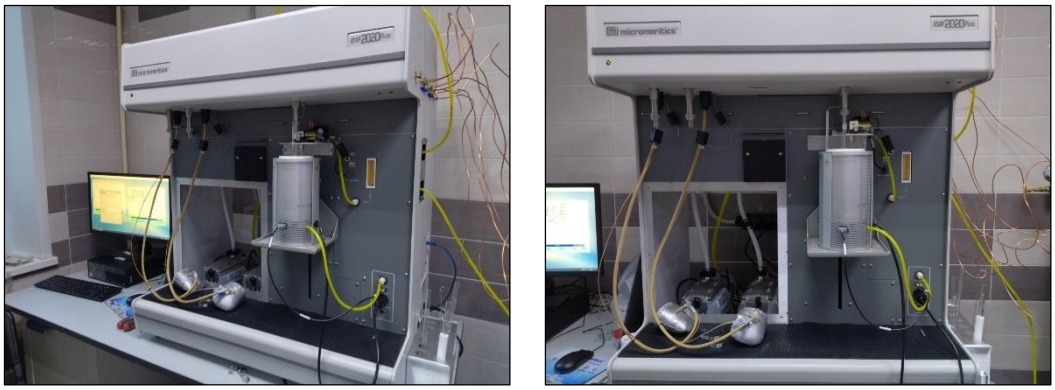


Рисунок 22 – Анализатор удельной поверхности, размеров пор и хемосорбции ASAP2020 PLUS C, MP

Поверхностные свойства твердых веществ в значительной степени определяют их адсорбционные свойства и их поведение в механических и физико-химических процессах [431]. Высокое качество данных и количественных характеристик адсорбции позволяют получать исчерпывающую информацию о поверхности микроструктурированных стекловолокнистых материалов.

2.2.5. Метод газохроматографического исследования

Газохроматографические методы исследования газовых смесей в процессах синтеза Фишера-Тропша, паровой и окислительной конверсии природного газа, метанирования оксидов углерода, а также реакции гидрогенолиза компонентов газового конденсата осуществлялись на двух хроматографах: «Метахром КристалЛюкс 4000м» с использованием капиллярной колонки DB Petro; «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с использованием последовательно соединённых через шестипортовый кран капиллярной колонки HP-FFAP и Rt Aiumina BOND/Na_2SO_4.

Метод анализа на «Метахром КристалЛюкс 4000м». Хроматограф «Метахром КристалЛюкс 4000м» оснащён ПИД и ДТП детекторами. Для анализа углеводородов использовали капиллярную колонку DB Petro, диаметром 0,25 мм, при этом толщина плёнки стационарной фазы составляет 0,5 мкм, длина колонки 100 метров. Использовался режим ввода без деления потоков, с экономией газа, температура крана ввода 80 °С. Расход газа-носителя (гелия) 20 мл/мин. Анализ проводился с использованием программируемого режима нагрева

термостата: 20 °С – 5,8 мин, нагрев со скоростью 5 °С/мин до 55 °С, задержка нагрева 3 мин, нагрев со скоростью 10 °С/мин до 130 °С, задержка 3 мин. Температура ПИД детектора во время анализа составила 200 °С, расход воздуха 250 мл/мин, расход водорода, мл/мин: 35. Для определения содержания водорода в газовой смеси использовали насадочную колонку NaX диаметром 2 мм наполненную сорбентом 60-80 mesh, длина колонки 3 метров. Расход газа-носителя (аргона) 20 мл/мин. Анализ проводился с использованием программируемого режима нагрева термостата: 20 °С – 5,8 минут, нагрев со скоростью 5 °С/мин до 55 °С, задержка нагрева 3 мин, нагрев со скоростью 10 °С/мин до 130 °С, задержка 3 мин. Температура детектора ДТП составила 120 °С. Общее время анализа составило 35 мин. Объем введенной пробы – 1,00 мл.

Метод анализа на «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2» оснащён ПИД и ДТП детекторами. Для анализа углеводородов использовали последовательно соединённые через шестипортовый кран капиллярную колонку HP-FFAP диаметром 0,32 мм, при этом толщина плёнки стационарной фазы составляет 0,5 мкм, длинной 50 м и капиллярную колонку Rt Aiumina BOND/Na_2SO_4 диаметром 0,53 мм, при этом толщина плёнки стационарной фазы составляет 0,10 мкм и длинной колонки 30 м. Время переключения крана 15 мин. Использовался режим ввода без деления потоков, с экономией газа. Давление газа-носителя (гелия) на входе в колонку кПа: 75. Анализ проводился с использованием программируемого режима нагрева термостата: 50 °С – 20 минут, нагрев со скоростью 10 °С/мин до 150 °С, задержка 20 мин. Температура ПИД детектора во время анализа составила 150 °С, расход воздуха 250 мл/мин, расход поддувного газа 30 мл/мин, расход водорода, мл/мин: 40. Для определения содержания водорода в газовой смеси использовали капиллярную колонку Rt-Msieve 5A диаметром 0,32 мм и размер зёрен сорбента 30 мкм, длина колонки 15 метров. Давление газа-носителя (аргона) на входе в колонку кПа: 25. Анализ проводился с использованием программируемого режима нагрева термостата: 50 °С - 20 минут, нагрев со скоростью 10°С/мин до 150 °С, задержка 20 мин. Температура детектора ДТП составила 160 °С, $P_{газа}$ сравнения 165 кПа. Общее $T_{анализа}$ составило 35 минут. Объем введенной пробы – 722,611 мкл.

2.3. Экспериментальные стенды и методики испытаний каталитических систем

Для исследования каталитической активности образцов микроволокнистых каталитических систем и их сопоставления с традиционными промышленными гранулированными катализаторами разработаны и изготовлены экспериментальные стенды на базе лаборатории теории и оптимизации химических и технологических процессов ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», обеспечивающие проведение процессов:

гидрогенолиза газовых углеводородных смесей; метанирования оксидов углерода; синтеза Фишера-Тропша; и пароуглекислотного риформинга метана.

2.3.1. Экспериментальный стенд гидрогенолиза газовых углеводородных смесей

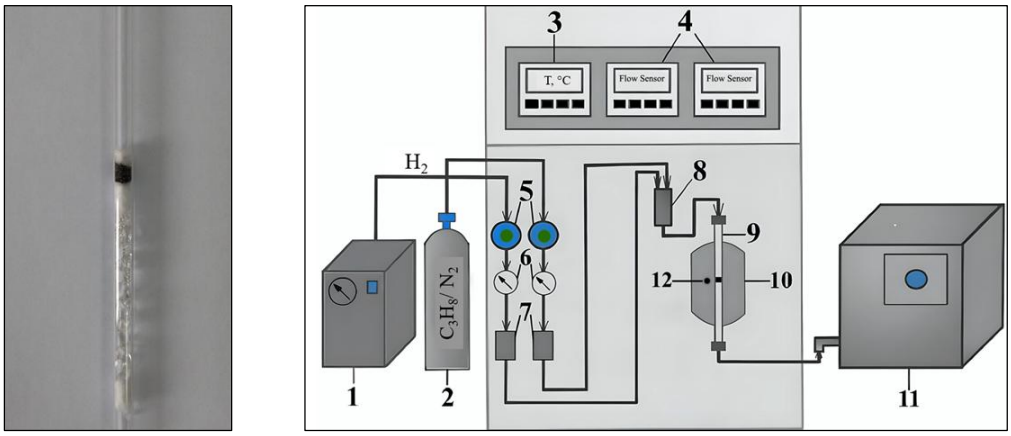
Для исследования каталитической активности образцов микроволокнистых каталитических систем и сравнения их с традиционными промышленными гранулированными катализаторами был создан экспериментальный стенд гидрогенолиза компонентов газового конденсата (Рисунок 23), и разработаны методики испытаний.



Рисунок 23 – Экспериментальный стенд гидрогенолиза газового конденсата

Образцы микроволокнистых каталитических систем для гидрогенолиза компонентов газового конденсата загружались в кварцевый реактор (внутренний диаметр 9 мм, длина 250 мм) (Рисунок 24.а).

Реактор помещался в печь, обеспечивающую равномерный нагрев по всей длине до требуемой температуры. Каталитический слой формировался из хаотично перепутанных нитей стекловолокна с нанесённым катализатором. Масса загружаемых микроволокнистых катализаторов составляла 0,2 г. Каталитический слой с обеих сторон поддерживался силиконовой ватой. Перед каталитическим слоем размещался слой дроблёного стекла, также поддерживаемый силиконовой ватой. Концентрации продуктов и реагентов определялись с помощью газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000.2. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары, установленной на поверхности реактора вблизи каталитического слоя. Перед экспериментами все катализаторы восстанавливали в потоке водорода (150 мл/мин) при 550 °С в течение 5 часов непосредственно в реакторе.



(а) (б)

Рисунок 24 – а) Кварцевый реактор гидрогенолиза с катализатором; (б) - Схема экспериментального стенда гидрогенолиза:1 - Генератор водорода; 2 - Баллон с пропаном; 3 - Датчик температуры; 4 - Датчики расхода газа; 5 - Газовый коллектор; 6 - Барометр; 7 - Регуляторы расхода газа; 8 - Смеситель; 9 - Реактор; 10 - Печь; 11 - Хроматограф; 12 - Термопара

2.3.2. Экспериментальный стенд метанирования оксидов углерода

Каталитическая установка метанирования углекислого газа является достаточно универсальной в плане субстратов различных газофазных реакций. Основное направление исследования и тестирования микроволокнистых каталитических систем на данной установке – конверсия лёгких газообразных углеводородов.

Установка оснащена несколькими масс-флоу контроллерами для получения газовых смесей заданного состава и с заданным расходом. Контроль составов газовых смесей на входе и выходе установки обеспечивается газовым хроматографом в составе установки (Рисунок 25).





Рисунок 25 – Внешний вид установки метанирования оксидов углерода

Принципиальная схема установки представлена на рисунке 26.

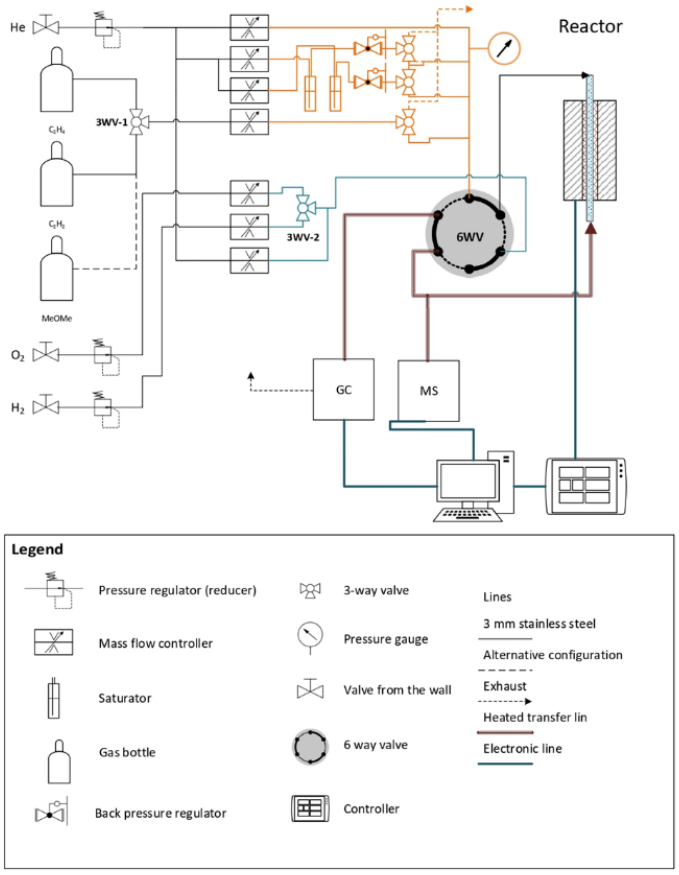


Рисунок 26 – Принципиальная схема установки метанирования оксидов углерода

Отдельная газовая линия для подачи диоксида углерода не предусмотрена, поэтому в экспериментальных исследованиях диоксид углерода подаётся из малогабаритного баллона. В установке имеется сатуратор, который также используется для подачи паров других реагентов.

Перспективные образцы микроволокнистых каталитических систем загружались в стеклянный реактор проточного типа (внутренний диаметр 9 мм, длина 250 мм) в виде отдельных нитей, либо в виде фрагментов ткани различной геометрии. Исследования выполнялись в интервале температур от 25 до 500 °C при атмосферном давлении. Для каждой температуры испытания проводились после достижения стационарной активности катализатора, которая фиксировалась по неизменности концентраций продуктов во времени. Для процесса метанирования диоксида углерода расходы газов в ходе исследований контролировались регуляторами массового расхода. Дополнительно определялось количество образующейся воды, а также измерялся объём обезвоженного газа на выходе из реактора.

Для лабораторных испытаний использовались образцы катализаторов, различающиеся составом носителя (стеклоткани, традиционные системы на основе Al_2O_3 и TiO_2), активным компонентом и его содержанием.

2.3.3. Экспериментальный стенд синтеза Фишера-Тропша

Для исследования каталитической активности образцов микроволокнистых катализаторов был создан экспериментальный стенд синтеза Фишера-Тропша и разработана методика испытаний (Рисунок 27) на базе лаборатории теории и оптимизации химических и технологических процессов ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет».



Рисунок 27 – Экспериментальный стенд ПЦУ-1 (Синтез Фишера-Тропша)

Образцы микроволокнистых катализаторов для синтеза Фишера-Тропша загружались в реактор проточного типа (градиент температур в рабочей зоне ± 1-2 °С), который представляет собой стальную трубу (марка стали 12Х18Н10Т) с внутренним диаметром 17 мм и высотой 440 мм, в виде цилиндрических картриджей с металлическими дисками диаметром 17 мм между слоями.

Исследования выполняли в интервале температур от 150 до 250 °С (максимальная рабочая температура в реакторе до 500 °С) со скоростью 2 °С/мин при давлении 9,87 и 12,83 атм. Для каждой температуры испытания проводились после достижения стационарной активности катализатора, которое фиксировалось по неизменности концентраций продуктов во времени.

В реактор синтеза Фишера-Тропша поступала газовая смесь $H_2/CO = 2$, V/V с разными скоростями подачи от 6,6 до 130 нл/ч, в качестве газа-носителя использовался гелий. Количество каналов для подачи газа 3: от 1 до 50 ндм^3/ч; от 2 до 100 ндм^3/ч; от 20 до 1000 ндм^3/ч. Точность расхода газа 0,5 % от показаний. В установке расположен блок подачи жидкости от 0,005 до 4,995

мл/мин (± 1,0% от показаний при работе на воде) и счетчик газа для измерения объема выходящего газа от 1 до 600 ндм^3/ч (пределы допускаемой относительной погрешности – 0,5 %).

Для мониторинга продуктов процесса синтеза Фишера-Тропша в режиме онлайн и определения состава газовой и жидкой фракций синтетических углеводородов использовали исследовательский аналитический комплекс на базе газового хроматографа с масс-селективным детектором Agilent 8890/5977B, оснащённый модулем микрореактора Frontier Laboratories (США, Китай, Япония) (Рисунок 28).



Рисунок 28 – Исследовательский комплекс на базе газового хромато-масс-спектрометра Agilent 8890/5977B с микрореактором Frontier Lab (США, Китай, Япония)

Реактор обеспечивает проведение каталитического процесса в малом объёме при контролируемой температуре и заданных расходах реагентов, при этом продукты реакции непрерывно или периодически отбираются из выходной линии реактора и подаются в хроматограф через подогреваемый тракт переноса, что снижает риск конденсации высококипящих компонентов и повышает воспроизводимость анализа. Разделение компонентов осуществляют на капиллярной хроматографической колонке в режиме программирования температуры термостата, а регистрацию и идентификацию соединений выполняют масс-спектрометрическим детектированием по характерным ионам и сопоставлением масс-спектров с библиотечными базами данных, при необходимости с учётом времён удерживания или индексов удерживания.

Методика анализа включает раздельный подход к газовой и жидкой фазам. Газообразные продукты (водород, монооксид углерода, диоксид углерода, метан и лёгкие углеводороды) анализируют путём дозированного ввода пробы из газовой линии с использованием фиксированного объёма дозирующей петли или автоматизированного клапанного ввода, после чего выполняют хроматографическое разделение и масс-спектрометрическую регистрацию.

Жидкую фракцию (углеводороды и кислородсодержащие соединения, образующиеся при синтезе) отбирают в ловушку или сборник конденсата, затем проводят подготовку пробы (разбавление подходящим растворителем, при необходимости добавление внутреннего стандарта) и вводят в испаритель хроматографа в режиме деления потока или без деления потока в зависимости от концентрации и диапазона кипения компонентов. Количественное определение выполняют по калибровочным зависимостям (внешняя калибровка или метод внутреннего стандарта), а состав продуктовых потоков в режиме онлайн оценивают по хроматограммам и масс-спектральным данным с фиксацией изменения концентраций во времени.

2.3.4. Экспериментальный стенд адсорбционно-каталитических процессов одностадийного получения водорода

Для проведения исследования был разработан специализированный экспериментальный стенд. Стенд предназначен для исследования адсорбционно-каталитических процессов одностадийного получения водорода, а также для задания, контроля и регистрации всех параметров процесса. Основные характеристики представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Характеристики экспериментальной установки

Характеристики	Значения
Масса установки, не более кг	100
Габаритные размеры установки, не более мм	1100x1400x1015
Установленная мощность электропитания, кВт	5,5
Объем трубчатого реактора со стационарным слоем катализатора, $см^3$	96
Максимальное рабочее давление, Мпа	1,0
Максимальная рабочая температура, °С	1000
Объем загружаемого катализатора, $см^3$	16
Связь с компьютером по интерфейсам Ethernet,	RS232

Схема установки представлена на рисунке 29. Перед началом каталитических исследований в реактор загружают катализатор и сорбент в соответствии с программой эксперимента, после чего выполняют сборку всех элементов экспериментальной установки. Все элементы установки соединены между собой стальными коммуникациями и герметизированы металлическими уплотнениями. Запорную арматуру (вентили и краны) переводят в исходное положение, предусмотренное регламентом выполняемой операции; при подготовке к работе, как правило, вентили и краны устанавливают в положение «Откр». В термопарные карманы реактора

и печи устанавливают термопары, обеспечивая корректное размещение чувствительных элементов в зонах контроля температуры. До подачи реагирующих компонентов выполняют проверку герметичности присоединения источников газовых компонентов к установке. Отсутствие утечек газа контролируют методом «обмыливания» разъёмных соединений, находящихся под рабочим давлением, при этом проверку проводят после каждой операции сборки-разборки узлов установки. Далее выполняют испытание установки на герметичность азотом (газ 1): открывают баллон с азотом, с помощью редуктора устанавливают требуемое давление, открывают запорный кран К-1 при закрытых кранах К-2, К-3, К-4 и К-5; контроль давления осуществляют по манометру.

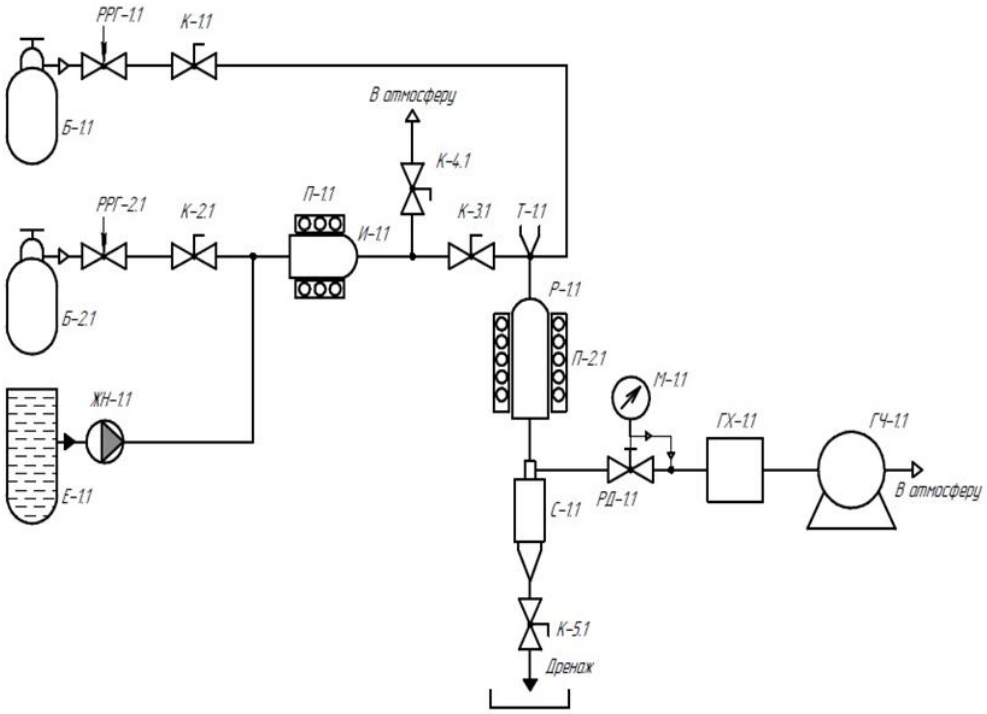


Рисунок 29 - Схема установки адсорбционно-каталитических процессов одностадийного получения водорода

Установка считается герметичной при снижении давления в системе не более чем на 0,01 МПа за 0,5 ч, а при превышении указанного значения делают вывод о негерметичности. Локализацию места утечки выполняют методом «обмыливания» соединений конструктивных элементов установки, после чего утечку устраняют подтягиванием соответствующих резьбовых/фланцевых соединений с последующим повторным контролем герметичности. Подачу газообразных компонентов осуществляют из баллонов через газовые редукторы с выходным давлением до 100 атм: азот N_2 подают на РРГ-1.1 и используют для продувки системы,

а также для восстановления катализатора перед началом реакции; метан CH_4 подают на РРГ-2.1. После РРГ-1.1 и РРГ-2.1 последовательно установлены шаровые краны К-1.1 и К-2.1 соответственно, предназначенные для оперативного открытия/перекрытия потоков газов. Вода H_2O подаётся из ёмкости с водой с помощью прецизионного насоса высокого давления ЖН-1.1 в испаритель, подогреваемый трубчатой печью до 300 °С и далее через капилляр меньшего сечения (1/16 дюйма) вода вводится в газовую линию, где происходит её испарение с образованием перегретого пара и смешение с потоком метана. Для минимизации пустого объёма и интенсификации испарения камера испарителя заполнена инертным материалом – шариками на основе оксида алюминия (Al_2O_3). После испарителя поток газовой смеси перекрывают краном К-3.1, предотвращающим поступление смеси перегретого пара и метана в реактор П-2.1. До установления стационарного состава (равновесия) смеси её отводят в атмосферу через открытый кран К-4.1. После стабилизации состава смеси кран К-4.1 закрывают и открывают кран К-3.1, обеспечивая подачу смеси в реактор. Реактор нагревают трубчатой печью, температуру в зоне реакции контролируют термопарой Т-1.1. Перегретый пар и метан подают в реактор, центральная часть которого загружается катализатором и сорбентом объёмом не более 1/3 объёма указанной части реактора.

Газовый поток после реактора направляют в сепаратор, предназначенный для отделения (конденсации) H_2O. По завершении каждого экспериментального цикла сепаратор очищают путём открытия крана К-5.1, а собранную жидкую фазу используют для определения количества непрореагировавшей воды и последующего учёта при составлении материального баланса процесса. Давление в системе задают и поддерживают с использованием регулятора давления «до себя» РД-1.1, при этом текущую регистрацию давления осуществляют по манометру М-1.1. Газ, выходящий из сепаратора, после прохождения редуктора подают на анализ в хроматограф ГХ-1.1. Поскольку эксперимент реализуется в нестационарном режиме, газовые потоки, отводимые со сброса редуктора, непрерывно направляют на пробоотборную петлю, далее на сбросной клапан хроматографа и затем на газовые счётчики ГЧ-1.1. Объём образующихся газообразных продуктов измеряют газовым счётчиком, после чего газ отводят на сброс в атмосферу. Анализ состава синтез-газа и газообразных продуктов проводят методом газоадсорбционной хроматографии на хроматографе «Кристалл 2000М» с детектором по теплопроводности. Используют две колонки: Haysep R и молекулярные сита NaX. Колонку Haysep R применяют для определения углеводородов C_1-C_5 и CO_2 (газ-носитель – He, расход 15 мл/мин), колонку с молекулярными ситами NaX – для анализа CO, H_2 и N_2 (газ-носитель – Ar, расход 15 мл/мин). Хроматографию выполняют в температурно-программируемом режиме в диапазоне 60-440 °С при скорости нагрева 8 °С/мин.

При использовании гранулированного промышленного катализатора формирование засыпки реактора выполняют следующим образом: в центральную часть реактора загружают слой высотой 5 см, состоящий из предварительно перемешанных фракций дроблёного промышленного катализатора и сорбента. Для выравнивания распределения газового потока в реакторе верхнюю и нижнюю опорные зоны формируют из шариков оксида алюминия диаметром 3 мм (Рисунок 30).

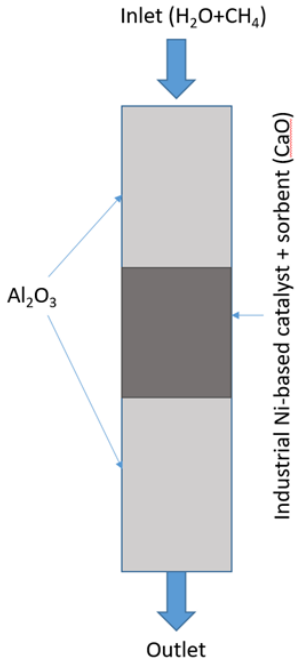


Рисунок 30 - Схема реактора установки адсорбционно-каталитических процессов одностадийного получения водорода

На входе в реактор из испарителя поступает смесь метана и паров воды, после реактора продукты реакции поступают в сепаратор, где происходит конденсация и отделение непрореагировавшей воды. Параметры реактора представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Параметры реактора

Параметр	**Значение**	**Параметр**	**Значение**
Длина реактора, мм	300	Поток воды, мл/мин	0,06
Диаметр реактора, мм	21	H_2O/CH_4 соотношение	2
Температура, °C	350-650	Масса катализатора, гр	3
Давление, атм	1	Масса сорбента CaO, гр	6
Поток метана, мл/мин	34,6	Масса сорбента Li_2SiO_3, гр	3

В рамках настоящей работы предложена новая концепция формирования адсорбционно-каталитического слоя, основанная на применении микроволокнистых структурированных материалов. К наиболее распространённым представителям данного класса относятся стекловолокнистые катализаторы (СВК), в которых в качестве носителя используются стеклоткани. СВК могут быть интегрированы в картриджи с регулярной пространственной структурой. Такие картриджи характеризуются повышенной интенсивностью внешнего и внутреннего тепло- и массообмена.

При использовании катализаторов на основе СВК адсорбционно-каталитическую систему формируют в виде чередующихся параллельных слоёв катализатора и сорбента, через которые реакционный поток проходит последовательно (Рисунок 31).

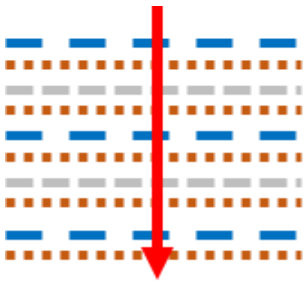


Рисунок 31 - Комбинированные адсорбционно-каталитические слои с проникающим реакционным потоком. Синий пунктир (- - -) – катализатор, серый пунктир (- - -) – сорбент, коричневый пунктир (- - -) – разделительные сетки. Стрелкой показано направление движения реакционного потока

Предложенная конфигурация технологически проста в изготовлении и характеризуется геометрической регулярностью, что исключает пространственную неравномерность взаимного распределения катализатора и сорбента по объёму слоя. Малая толщина отдельных слоёв обеспечивает интенсифицированный перенос CO_2 и тепловой энергии в потоке.

2.4. Программное обеспечение для математического моделирования и численного решения инженерных задач

Современные инженерные решения в области энергетики и химической технологии требуют детального анализа физических процессов и точных расчетов параметров. Программное обеспечение (CAE-системы) для инженерного моделирования и численного решения задач (механика, теплопередача и гидродинамика) позволяет эффективно учитывать множество

факторов, строить детальные модели и с высокой степенью достоверности прогнозировать поведение объектов в реальных условиях.

В данном разделе рассматриваются основные возможности инженерного программного обеспечения, применяемые методы (метод конечных элементов, метод конечных разностей и т. д.) и наиболее распространенные области использования.

В рамках диссертационного исследования математические и численные методы применяли для разработки, гидродинамического расчёта и оптимизации конструкций микроволокнистых каталитических картриджей при использовании программного обеспечения Ansys CFX/Fluent, а также моделирования реакционных и тепловых процессов в реакторах при использовании программного обеспечения Comsol Multiphysics.

2.4.1. Comsol Multiphysics

Для проведения оптимизации микроволокнистых стекловолокнистых катализаторов и разработки химических реакторов на основе каталитических стекловолокнистых картриджей, численного моделирования реакционных и тепловых процессов в реакторах, различных стационарных и нестационарных каталитических процессов, в том числе с применением методов современного гидродинамического моделирования было использовано ПО «Comsol Multiphysics» (Компания поставщик СПО ООО «КОМСОЛ», Стокгольм, Швеция, версия 6.2, академическая лицензия CPU для ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»).

СПО Comsol Multiphysics – среда численного моделирования, разработанная для решения реальных задач в различных областях. С его помощью возможно моделировать, как отдельные физические явления, так и совокупность этих явлений с учетом их взаимодействий друг с другом, т.н. мультифизику. Поскольку в реальных системах различные явления (гидродинамика, теплоперенос, химические реакции и т.д.) оказывают, как правило, значительное влияние на протекание процесса, то и модель, в идеале, должна учитывать эти эффекты в совокупности. Comsol позволяет строить математические модели, учитывающие не только мультифизику происходящего процесса, но также и собственные уравнения пользователя, которые при необходимости интегрируются в общую постановку задачи.

В ходе исследования был задействован модуль «Химические реакции» (1 лицензия FNL для ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет») на базе Comsol Multiphysics, который позволяет описывать процессы, как с помощью сосредоточенных моделей (идеальные реакторы), так и моделей с распределенными параметрами с заданием собственной геометрии системы. В модуль входит учет термодинамики, кинетики протекающих реакций, переносов

массы (конвективный, диффузионный), импульса (ламинарный поток, течения в пористых средах) и энергии (теплопроводность, конвекция).

Часто моделирование системы не ограничивается построением одной расчетной модели, а возникает необходимость также подобрать параметры системы, наилучшим образом удовлетворяющие заданным требованиям. Для этого был задействован модуль «Оптимизация» (1 лицензия FNL для ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»). Его применение позволяет при задании целевой функции и необходимых ограничений проводить поиск оптимальных кинетических, геометрических, топологических, гидродинамических и других параметров системы.

2.4.2. ANSYS CFD

Для разработки, расчета и оптимизации конструкций микроволокнистых каталитических картриджей было использовано СПО ANSYS Academic Research CFD (далее – CFD) (КАДФЕМ Си-Ай-Эс, Канонсберг, Пенсильвания, США). Чтобы обеспечить проведение нескольких расчетов на различных вычислительных станциях в пределах одной рабочей группы использовали СПО ANSYS Academic Research HPC Workgroup l28 (КАДФЕМ Си-Ай-Эс, Канонсберг, Пенсильвания, США). Версия 2021 R2, лицензия #1148156 для ФГАОУ ВО «ТюмГУ»

Программный комплекс Ansys CFD применяется для численного моделирования течений жидкостей и газов, межфазных взаимодействий, тепломассообмена и течений, протекающих с химическими реакциями, с использованием методов вычислительной гидрогазодинамики. Расчёты выполняются на основе решения системы уравнений сохранения массы, импульса и энергии, дополненной уравнениями переноса компонентов и, при необходимости, моделями турбулентности, межфазного переноса и химической кинетики. В состав линейки Ansys CFD входят программные модули Ansys Fluent, Ansys CFX, Ansys Chemkin и Ansys Fluent Meshing.

Ansys Fluent – Это набор мощных решателей и пре-/постпроцессоров для моделирования течений жидкостей и газов с учетом турбулентности, межфазного взаимодействия, химических реакций, горения и виброакустических эффектов. Имеет широкий выбор физических моделей для описания течений, турбулентности, теплообмена и химических реакций в различных процессах.

Ansys Fluent Meshing – это эффективный сеточный препроцессор, интегрированный в решатель Ansys Fluent. Инструмент также можно использовать для создания сеток для Ansys CFX. Ansys Fluent Meshing используется для построения больших неструктурированных тетраэдрических, ортогональных, полиэдрических сеток и гибридных сеток с гекса-ядром.

Возможности Fluent Meshing: импорт CAD-геометрии, автоматическое исправление «грязной» геометрии (отверстий, зазоров, ступенек), работа со сложными сборками (например, подкапотное пространство автомобиля), создание конформных и не конформных сеток, построение поверхностных и объемных сеток, гибридных сеток, выделение областей течения из твердотельной геометрии, построение сеток в областях течения и твердых телах (для задач сопряженного теплообмена), распараллеливание процесса построения как на локальной рабочей станции, так и на удаленном высокопроизводительном кластере, перестроение и исправление импортированной поверхностной сетки, масштабирование и другие геометрические операции с сеткой.

Ansys CFX – это высокопроизводительный инструмент для решения задач вычислительной гидрогазодинамики, который обладает возможностями:

− Моделирование течений с химическими реакциями, в том числе горением;

− Совместное 3D-1D моделирование с помощью Functional Mockup Interface (FMI) (TwinBuilder, Amesim, Modelica, Adams);

− Эффективное распараллеливание и алгоритмы декомпозиции задачи, балансировки нагрузки и передачи данных;

− Параметризация и оптимизация.

Ansys Chemkin – это набор профессиональных программных средств для решения задач горения и течений с химическими реакциями, применяемых при проектировании камер сгорания ДВС легковых и грузовых автомобилей, реактивных двигателей, котлов, а также химических реакторов, абсорберов, ректификаторов и другого технологического оборудования.

Выводы по главе 2

1. Концепция сквозного многоуровневого структурирования (нано-, микро-, милли- и мезоуровни) положена в основу методологии создания микроволокнистых каталитических систем на волокнистых носителях и их реакторной интеграции, обеспечивая целенаправленную настройку свойств активного компонента и носителя: от выбора прекурсоров и режимов термообработки (наноуровень) до способов нанесения и архитектуры волокон и нитей (микро- и миллиуровни) и далее до конфигурации картриджа и реакторного объёма (мезоуровень).

2. Сформирован и экспериментально реализован в рамках диссертационного исследования комплекс методов синтеза микроволокнистых каталитических систем на стекловолоконных носителях, включающий регламент предобработки носителя и пропиточного нанесения прекурсоров, а также природовдохновлённый сверхбыстрый импульсный

поверхностный термосинтез, обеспечивающий получение высокодисперсных наноразмерных состояний активного компонента.

3. Развёрнут комплекс физико-химических методов контроля и идентификации, обеспечивающий закономерность «состав-структура-свойства» на всех масштабных уровнях: синхронный термический анализ (ДТА/ДСК/ТГА) для оценки тепловых эффектов, стабильности и массопотерь; рентгенофазовый анализ для идентификации фаз и уточнения параметров элементарной ячейки; СЭМ/ЭДС для анализа морфологии, дисперсности и элементного распределения; адсорбционные методы (БЭТ, t-plot, БДХ) для определения удельной поверхности и пористой структуры; газохроматографические методы для количественного анализа реагентов и продуктов. Этот инструментарий обеспечивает требуемую точность, воспроизводимость и верификацию результатов синтеза.

4. Спроектированы и введены в эксплуатацию экспериментальные стенды для ключевых газофазных процессов: гидрогенолиза компонентов газового конденсата, метанирования оксидов углерода, синтеза Фишера-Тропша, глубокого окисления ЛОС, паро- и пароуглекислотного риформинга метана. Реакторы ориентированы на работу с реальными упаковками микроволокнистых картриджей и позволяют разделять вклад кинетики и переносных ограничений. Обеспечено прецизионное управление расходами и температурами, подтверждена близкая к изотермической организация процесса (градиенты температур в каталитическом объёме не превышают 1 °C).

5. Сформирована вычислительная платформа для сопряжённого моделирования и оптимизации, включающая Comsol Multiphysics (модули «Химические реакции» и «Оптимизация») и ANSYS CFD (Fluent, CFX, Chemkin, Fluent Meshing). Реализованы многофизические постановки с учётом течения, теплопереноса, массообмена и гетерогенно-каталитической кинетики, а также параметрическая и топологическая оптимизация кинетических, геометрических и гидродинамических параметров. Инструменты CFD задействованы для гидродинамического расчёта и оптимизации геометрии микроволокнистых картриджей (диаметр и шаг волокон, пористость, конфигурация каналов, толщина активного слоя) и режимных параметров, с верификацией экспериментальными данными.

Создана полнофункциональная экспериментально-вычислительная база, обеспечивающая замкнутый цикл от проектирования до оптимизации. Полученные результаты подтверждают эффективность стратегии природовдохновлённого иерархического инжиниринга и создают основу для демонстрации преимуществ микроволокнистых катализаторов и масштабирования компактных каталитических реакторов.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ, ОХАРАКТЕРИЗОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Третья глава посвящена обсуждению результатов синтеза, охарактеризования и исследований микроволокнистых катализаторов процессов гидрогенолиза газового конденсата в компоненты природного газа, метанирования оксидов углерода, синтеза Фишера-Тропша.

3.1. Синтез и исследование физико-химических свойств микроволокнистых каталитических систем

В качестве носителя для синтеза микроволокнистых каталитических систем использована конструкционная термостойкая стеклоткань марки КТ-11-ТО (ОАО «НПО Стеклопластик», г. Зеленоград, Россия). По химическому составу материал содержит от 94,5 до 96,0 масс. % SiO_2, ~3,5 масс. % Al_2O_3, ~1 масс. % CoO и ~1 масс. % SO_3; предельная термическая стабильность до 1100 °С. Физико-механические свойства (Таблица 4) КТ-11-ТО определены методами физико-химического анализа (п. 2.2).

Таблица 4 – Физико-механические свойства

Тип переплетения питей	Полотняный
Толщина, мм	0,41 ± 0,05
Масса 1 м^2, г	290 ± 20
Поверхностная плотность, г/м²	260 ± 30
Температура эксплуатации, °С	от -200 до +1100
Массовая доля веществ, удаляемых при прокаливании не более, %	0,7

В качестве активных компонентов микроволокнистых каталитических систем рассматривались композиции на основе оксидов переходных и благородных металлов. Для повышения удельной поверхности S_{bet} в качестве вторичного носителя использовали кремнезоль «Nanosil-30». Кремнезоль наносили на стекловолокно традиционным методом пропитки, после чего образцы сушили на воздухе в течение 24 ч и подвергали термообработке в муфельной печи для удаления смазочных компонентов. Применение кремнезоля способствовало формированию развитого поверхностного слоя, обеспечивающего более равномерное распределение активной фазы на поверхности волокон. Термообработка также повышала адгезию нанесённого покрытия к

стекловолокнистому носителю и способствовала стабилизации структуры материала. В результате создавались предпосылки для повышения каталитической активности и устойчивости системы в рабочих условиях.

3.1.1. Микроволокнистые каталитические системы на основе кобальта и железа для процесса синтеза Фишера-Тропша

В пункте 1.4.2 (Глава 1) на основании анализа научной литературы установлено, что при получении фракции C_{5+} или α-олефинов наибольшую каталитическую активность в процессе Ф-Т демонстрируют переходные металлы Co и Fe.

Для исследования каталитических характеристик образцов микроволокнистых каталитических систем (Таблица 5), предназначенных для получения фракции лёгкой фракции дизеля (C_{5+}) в процессе синтеза Фишера-Тропша и сформированных на основе кобальта и железа, а также для разработки методики их изготовления, в качестве базового подхода выбрана традиционная методика поверхностного термосинтеза, предусматривающая нанесение вторичного носителя SiO_2.

Таблица 5 – Образцы, синтезированные методом поверхностного термосинтеза

№	Активный компонент	Промотор	Носитель	Содержание АК, %	Содержание промотора, %
1	Co	–	КТ-11-ТО-SiO_2	10	1
2		Ca		10	2
3		La		10	1
4		H_3PO_4		10	-
5		Mn, H_3PO_4		10	5
6		Mn		10	5
7		–	Al_2O_3-SiO_2-СВ	10	1
8		Na	КТ-11-ТО-SiO_2	10	1
9		V		5	0,1
10		Ru		10	–
11	Fe	–		10	–

При приготовлении катализаторов № 4 и 5 в суспензию вторичного носителя вводили небольшое количество фосфорной кислоты (несколько капель) с целью оценки влияния кислотной обработки на свойства каталитической системы.

Для изучения состояния активного компонента на поверхности носителя применён комплекс физико-химических методов анализа (п. 2.2). Дополнительно методом физической сорбции (п. 2.2.4) определены адсорбционные характеристики образца КТ-11-ТО-SiO_2 (Таблица 6).

Таблица 6 – Адсорбционные характеристики микроволокнистых носителей

Образец	SiO_2, %	S_{bet}, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$d_{пор}$, нм
КТ-11-ТО	-	0,4	0,001	10,1
КТ-11-ТО-SiO_2	10-15	24,7	0,029	4,8
№1		44,2	0,054	3,2
№2		57,0	0,061	3,7
№3		55,3	0,057	3,7
№4		38,4	0,039	3,3
№5		40,2	0,042	3,2
№6		39,7	0,045	3,2
№7		47,5	0,053	3,6
№8		55,9	0,061	3,7
№9		51,8	0,054	3,2
№10		52,0	0,059	4,1
№11		48,7	0,044	3,3

По данным синхронного термического анализа (п. 2.2.1) для всех образцов микроволокнистых каталитических систем фиксировалась быстрая потеря массы до ~1,5 % при нагреве до 200 °С, что соответствует удалению физически адсорбированной воды и, частично, летучих примесей.

На основании полуширины дифракционных линий, после пересчёта на истинное уширение, по уравнению Селякова-Шеррера (п. 2.2.1) выполнена оценка средних размеров кристаллитов; полученные значения приведены на последующих графиках (Рисунок 32).

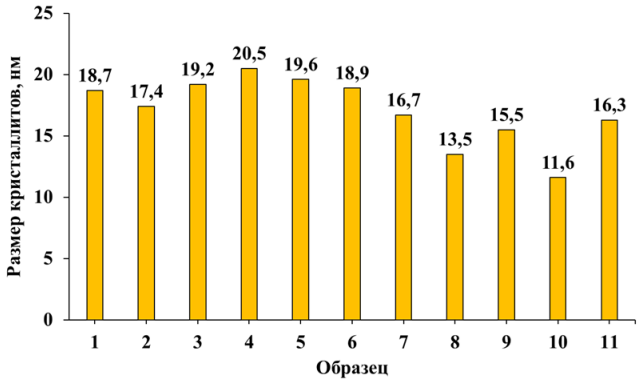


Рисунок 32 – Размеры кристаллитов активного компонента каталитических систем

По полученным данным поверхностный термосинтез формирует кристаллиты Co_3O_4 со средним размером от 11,6 до 15,5 нм. Поскольку РФА по уширению линий достоверна в диапазоне от 5 до 100 нм и не описывает морфологию, размеры и характер агрегации дополнительно подтверждали методом СЭМ (п. 2.2.3). По данным СЭМ SiO_2 образует на волокнах пористый слой, а кобальт присутствует в виде отдельных частиц и островковых агломератов (Рисунок 33).

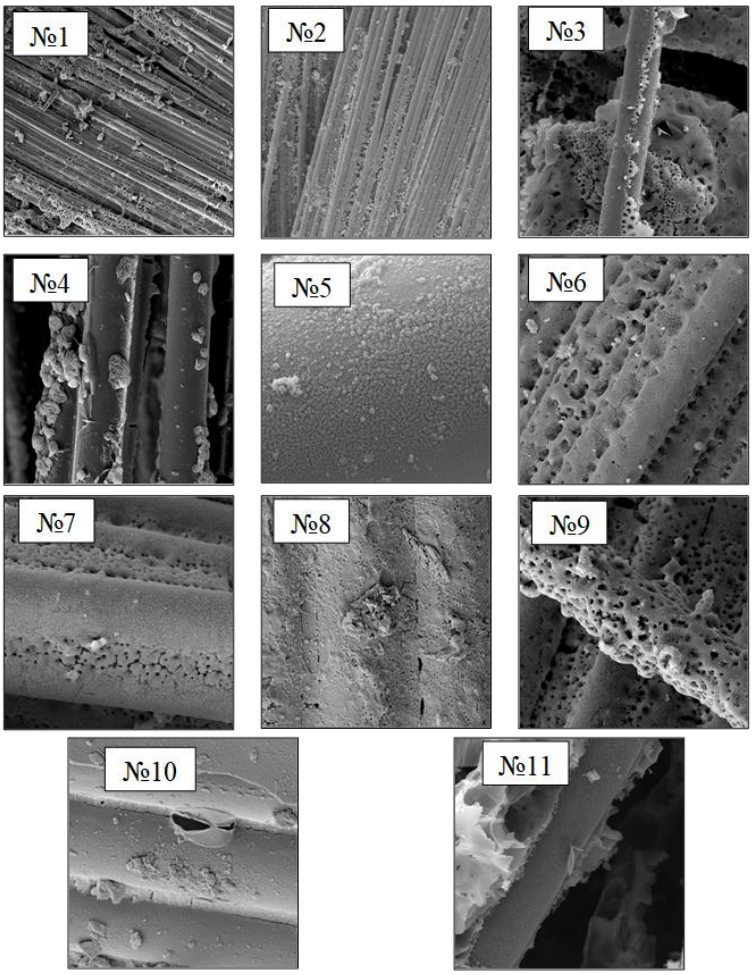


Рисунок 33 – Электронное изображение морфологии образцов микроволокнистых каталитических систем

Для повышения селективности по α-олефинам, следуя литературным рекомендациям, часть Co-содержащих образцов промотировали ионами K (2 масс. %) и Cu (1 масс. %) с последующим прокаливанием при 120 °C. Для сравнения методом осаждения при повышенном pH получены традиционные гранулированные катализаторы: Co10%/SiO_2; Co-Al_2O_3/SiO_2-H-ZSM5; $Fe_{2,5}Zn_{0,5}O_4$/K5%-Cu1%; Co-Al_2O_3/SiO_2-ZSM5(K5%-Cu1%); FeAlZnO(2%K+1%Cu). В качестве референтного образца выбран Co10%/SiO_2 (Таблица 7).

Таблица 7 – Текстурные характеристики каталитических систем

Катализатор	$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$d_{пор}$, нм
Co10%/СВК	44	0,054	3,15
Co15%/СВК	43	0,052	3,11
Co10%Mn5%/ СВК	43	0,042	3,05
Ni10%/СВК	37	0,037	2,70
Fe10%Zn2%/СВК	48	0,044	3,27
Co-Al_2O_3/SiO_2-H-ZSM5	220	0,345	8,0
Co-Al_2O_3/SiO_2/ZSM5(K2%-Cu1%)	195	0,332	7,98
$Fe_{2,5}Zn_{0,5}O_4$/K2%-Cu1%	150	0,276	3,70
FeAlZnO(K2%-Cu1%)	171	0,296	3,45
Co10%/SiO_2	124	0,247	6,2

3.1.2. Микроволокнистые каталитические системы на основе никеля для процесса гидрогенолиза газовых углеводородных смесей

Для исследования каталитических свойств образцов микроволокнистых каталитических систем на основе никеля [81] в процессе гидрогенолиза газовых углеводородных смесей и их синтеза была выбрана традиционная методика поверхностного термосинтеза с нанесением вторичного носителя и усовершенствованный метод сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза (п. 2.2.2).

В качестве предшественника активного компонента использовали раствор $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ заданной концентрации, после чего вводили $(NH_2)_2CO$ как топливную добавку (массовое соотношение $(NH_2)_2CO$: Ni = 3), способствующую формированию более дефектных и высокодисперсных частиц активного компонента при последующей термообработке. Экспериментально определяли объём впитываемого раствора (по

предельной влагоёмкости) для 10 г носителя, а пропитку осуществляли малыми порциями. Далее образцы (влажные волокна) сушили на воздухе 2 ч и разделяли на две части.

Первая часть образцов подвергалась сверхбыстрому импульсному поверхностному термосинтезу, вторая часть поверхностному термосинтезу. Содержание никеля во всех образцах, согласно результатам анализа ИСП-МС, составило 9,85 масс. % (± 1 %).

В качестве референсного образца для сопоставления каталитических свойств микроволокнистых каталитических систем использовали гранулированный промышленный никелевый катализатор Ni/Al_2O_3 с содержанием никеля 16 масс. %.

Для исследования состояния активного компонента на поверхности носителя был задействован комплекс физико-химических методов (п. 2.2). Удельную площадь поверхности и параметры порового пространства образцов оценивали методом физической сорбции (п. 2.2.4) (Таблица 8).

Таблица 8 – Свойства синтезированных катализаторов гидрогенолиза углеводородов

Образец	$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$
Носитель СВ	0,4	0,001
Носитель СВ-SiO2	105,5	0,100
СВК-ИПТ	47,9	0,052
СВК-ПТ	48,8	0,053
Промышленный катализатор	22,7	0,090

Согласно результатам анализа (Таблица 8), нанесение 10 масс. % активного компонента на стекловолокно приводит к снижению удельной поверхности ($S_{уд}$) и объёма пор ($V_{пор}$) по сравнению с исходным образцом. Наиболее вероятная причина – блокировка микропор и части мезопор активным компонентом. Это согласуется с неизменностью формы изотермы адсорбции и петли гистерезиса до и после нанесения, что указывает на сохранение поровой архитектуры и преобладающее заполнение пор, а не на их структурную трансформацию. Образцы, полученные поверхностным термосинтезом с нанесением вторичного носителя и усовершенствованным методом сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза, демонстрируют практически одинаковые значения $S_{уд}$, что свидетельствует о сопоставимом распределении активного компонента по объёму пор.

Адсорбционные изотермы всех образцов относятся к типу IV с петлёй гистерезиса H_2 в диапазоне относительных давлений (P/P_0) 0,3-1,0 (**Рисунок 34**). Характерная точка перегиба соответствует завершению формирования монослоя и переходу к

полимолекулярной адсорбции. Верхний квазигоризонтальный участок изотермы обусловлен капиллярной конденсацией в мезопорах.

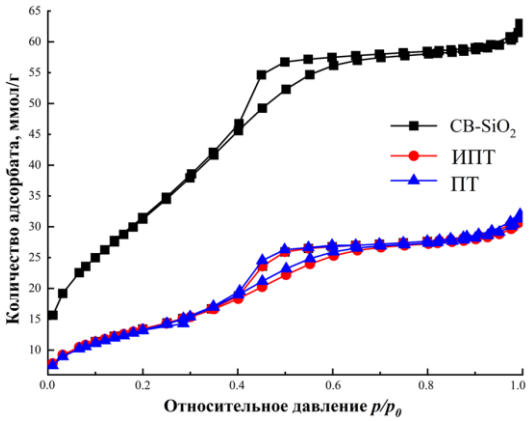


Рисунок 34 – Изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов СВК, содержащих 10 мас. % никеля и приготовленных методами ПТ и ИПТ, и стекловолокнистого носителя со вторичным слоем SiO_2

Вероятно, нанесённый диоксид кремния характеризуется преимущественно микропористой структурой (резкий подъём изотермы при малых относительных давлениях), при наличии вклада узких мезопор, о чём свидетельствует петля гистерезиса. Гистерезис типа H_2 типичен для материалов корпускулярной природы, сформированных спекшимися частицами близкого размера при неоднородном распределении и форме пор. Катализаторы, полученные обоими методами и восстановленные при одинаковых температурах, демонстрируют сопоставимые размеры кристаллитов никеля (Таблица 9).

Таблица 9 – Дисперсность и размер кристаллов никеля образцов СВК восстановленных при разных температурах

№	Образец	Температура восстановления, °С	Дисперсность Ni, %	Размер кристаллитов,
1	СВК-ИПТ	300	2.30	13.2
2		400	1.30	20.3
3		500	1.24	48.5
4		600	1.10	55.3
5	СВК-ПТ	300	0.76	14.7
6		400	0.60	24.7
7		500	0.55	43.9
8		600	0.42	54.9
9	ПК	300	0.53	18.1

Данные хемосорбции водорода (Таблица 9) показывают, что дисперсность никеля в микроволокнистых каталитических системах, приготовленных методом сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза, в 2-3 раза выше, чем в образцах, синтезированных методом поверхностного термосинтеза.

По данным РФА (п. 2.2.1) дифрактограммы микроволокнистых каталитических систем после восстановления в токе H_2 содержат исключительно рефлексы никеля (**Рисунок 35**).

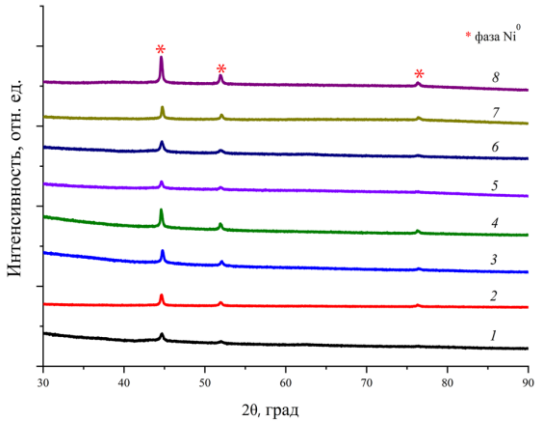


Рисунок 35 – Дифрактограммы образцов Ni/СВК, восстановленных при различных температурах. Номера кривых соответствуют номерам образцов СВК в табл. 2.

С повышением температуры восстановления наблюдается рост интенсивности и уменьшение полуширины дифракционных линий никеля, что свидетельствует об укрупнении кристаллитов активного компонента в полученных катализаторах.

Электронно-микроскопические изображения поверхности образцов получены методом сканирующей электронной микроскопии (п. 2.2.3). На поверхности вторичного носителя SiO_2 во всех восстановленных образцах преимущественно формируются агломераты никелевых кристаллитов размером от 0,2 до 2 мкм (Рисунок 36).

При повышении температуры восстановления фиксируется выраженная эволюция морфологии никелевой фазы: частицы Ni подвергаются спеканию, укрупнению и перераспределению с миграцией в межволоконные зазоры. Данные изменения согласуются с усилением поверхностной диффузии и снижением удельной поверхностной энергии металлических частиц при нагреве, что приводит к коалесценции и росту кристаллитов. Одновременно происходит частичная утрата исходной дисперсности и изменение пространственного распределения Ni по матрице: металл концентрируется в более доступных для массопереноса областях и формирует укрупнённые агрегаты, локализованные преимущественно в межволоконных полостях.

Указанная перестройка никелевой фазы, как правило, сопровождается уменьшением числа активных поверхностных центров и может приводить к изменению каталитических

и транспортных характеристик материала, включая снижение удельной поверхности металлического Ni и рост неоднородности по толщине/объёму образца.

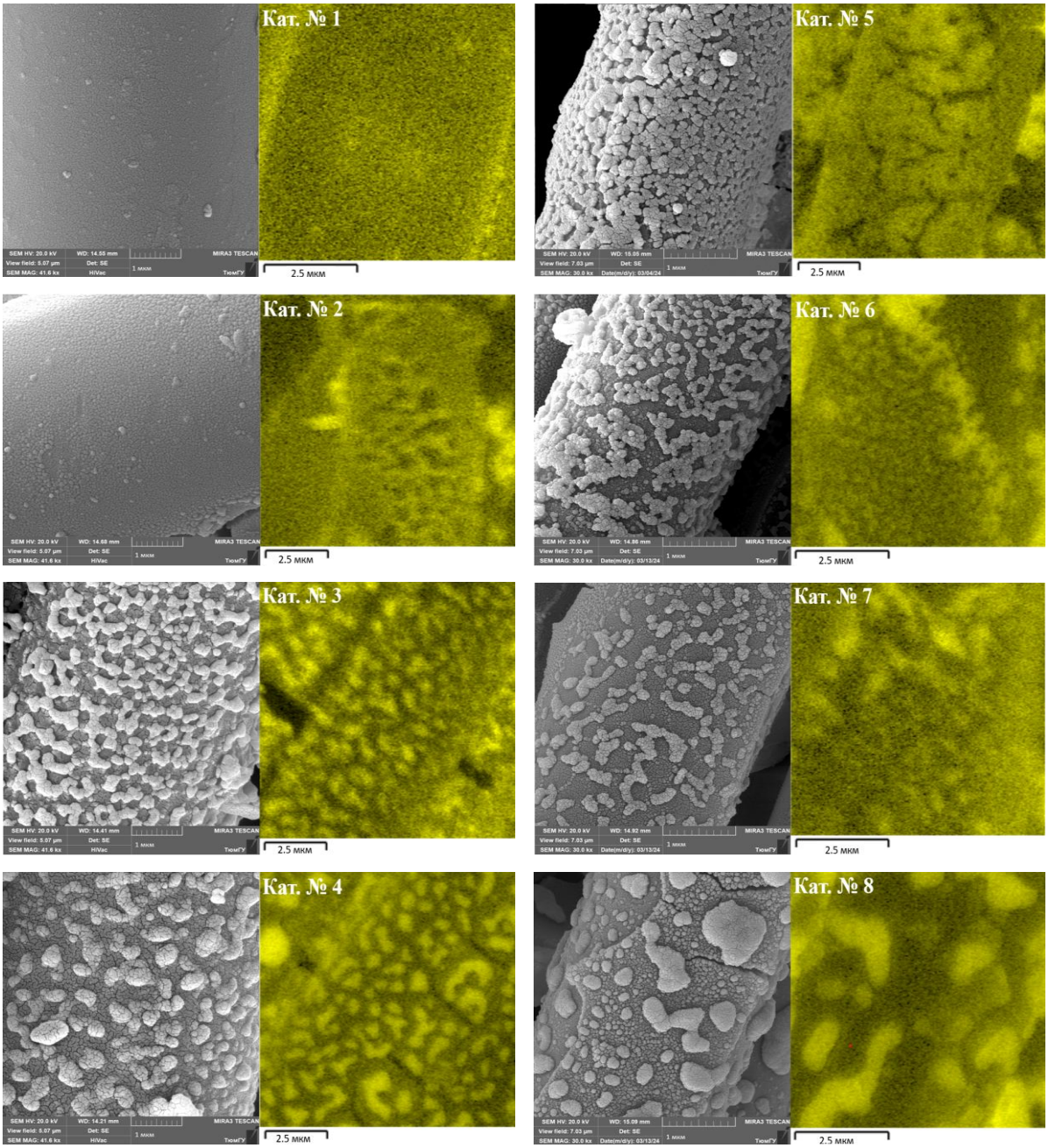


Рисунок 36 – Электронное изображение морфологии образцов микроволокнистых каталитических систем, восстановленных при различных температурах

Сравнение методов синтеза показывает, что образцы, полученные методом поверхностного термосинтеза, характеризуются более плотным и более равномерным распределением никелевых агломератов по поверхности носителя по сравнению с образцами, синтезированными методом сверхбыстрого импульсного поверхностного

термосинтеза. Вероятной причиной является различие в тепловой истории материалов: при импульсном режиме более вероятно формирование локальных зон перегрева и повышенных температурных градиентов, что интенсифицирует локальное спекание и коалесценцию частиц, а также способствует их миграции и концентрации в отдельных областях структуры. В условиях более квазистационарного нагрева (поверхностный термосинтез) температурное поле, как правило, более однородно, что приводит к более равномерному развитию никелевой фазы.

3.1.3. Микроволокнистые каталитические системы на основе никеля для процесса метанирования оксидов углерода

Для исследования каталитических свойств образцов микроволокнистых каталитических систем на основе никеля в процессе метанирования оксидов углерода была синтезирована партия из 26 образцов методом поверхностного термосинтеза с нанесением вторичного носителя и сверхбыстрым импульсным поверхностным термосинтезом (Таблица 10). В качестве эталонного в исследованиях использован промышленный катализатор $NiO/K_2O\text{-}CaAl_2O_4$ с содержанием никеля 16,2 масс. %, обозначенный как «Р1». В качестве топливной добавки использован этилендиамин (En).

Таблица 10 – Основные характеристики стекловолокнистых катализаторов

№	d_{Ni}, нм	$\omega_{(Ni)}$, масс.%	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	Метод синтеза	En/Ni
1.	152,41 ± 3,04	10,08 ± 0,3	43,24	4,53	ПТ	1
2.	135,39 ± 2,71	10,27 ± 0,3	35,45	3,86	ПТ	2
3.	116,92 ± 2,34	10,01 ± 0,3	7,41	4,07	ПТ	3
4.	71,42 ± 1,43	10,15 ± 0,3	43,42	3,56	ПТ	0
5.	76,89 ± 1,53	10,08 ± 0,3	35,49	3,86	ПТ	0
6.	72,65 ± 1,45	10,15 ± 0,3	46,94	4,33	ПТ	0
7.	31,83 ± 0,64	10,11 ± 0,3	53,94	3,18	СИПТ	2
8.	63,41 ± 1,27	10,16 ± 0,3	65,31	3,99	СИПТ	0
9.	28,20 ± 0,56	10,16 ± 0,3	50,49	0,051	СИПТ	2
10.	26,06 ± 0,52	5,25 ± 0,3	55,1	0,055	СИПТ	2
11.	*	2,03 ± 0,3	59,52	0,074	СИПТ	2
12.	28,20 ± 0,56	10,15 ± 0,3	50,49	0,051	СИПТ	2

Продолжение таблицы 10

13.	26,06 ± 0,52	5,25 ± 0,3	55,1	0,055	СИПТ	2
14.	*	2,03 ± 0,3	59,52	0,074	СИПТ	2
15.	28,20 ± 0,56	10,13 ± 0,3	50,49	0,051	СИПТ	2
16.	28,20 ± 0,56	10,16 ± 0,3	50,49	0,051	СИПТ	2
17.	28,20 ± 0,56	10,07 ± 0,3	50,49	0,051	СИПТ	2
18.	28,20 ± 0,56	10,12 ± 0,3	50,49	0,051	СИПТ	2
19.	28,20 ± 0,56	10,18 ± 0,3	50,49	0,051	СИПТ	2
20.	28,20 ± 0,56	10,22 ± 0,3	50,49	0,051	СИПТ	2
21.	28,20 ± 0,56	10,18 ± 0,3	50,49	0,051	СИПТ	2
22.	28,20 ± 0,56	10,16 ± 0,3	50,49	0,051	СИПТ	2
23.	26,06 ± 0,52	5,25 ± 0,3	55,1	0,055	СИПТ	2
24.	21,28 ± 0,43	4,09 ± 0,3	56,75	0,062	СИПТ	2
25.	17,21 ± 0,34	2,93 ± 0,3	58,24	0,069	СИПТ	2
26.	*	2,03 ± 0,3	59,52	0,074	СИПТ	2
«Р1»	74,45 ± 1,49	16,2 ± 0,3	22,68	0,093		***
SiO_2/GF	–		99,11	0,086		

где * - в связи с недостаточной чувствительностью рентгенофазового анализа в данном исследовании, определить размер кристаллитов в программном комплексе TOPAS4.2 не представляется возможным. ***Активный компонент промышленного катализатора представлял собой оксид никеля и требовал только восстановления.

Катализаторы № 1-6, синтезированные методом поверхностного термосинтеза, содержат на поверхности носителя около 10 масс. % Ni (± 0,2 %). Образцы № 1-3 получены с добавлением этилендиамина (En) в качестве топливной добавки, № 4-6 без добавки, а № 7 и 8 методом сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза при соотношении En:Ni = 2:1.

РФА (п. 2.2.1) выявил присутствие исключительно никеля в восстановленных катализаторах с содержанием активного компонента от 3 до 10 масс. % (Рисунок 37).

Диоксид кремния, нанесённый в качестве вторичного носителя на стеклотканую подложку, а также сама стеклоткань проявляются на всех дифрактограммах в виде аморфного гало в области 2θ = от 16° до 25°. Дифракционные максимумы при 2θ = 44,81° и 52,15° идентифицируются как отражения Ni(111) и Ni(200).

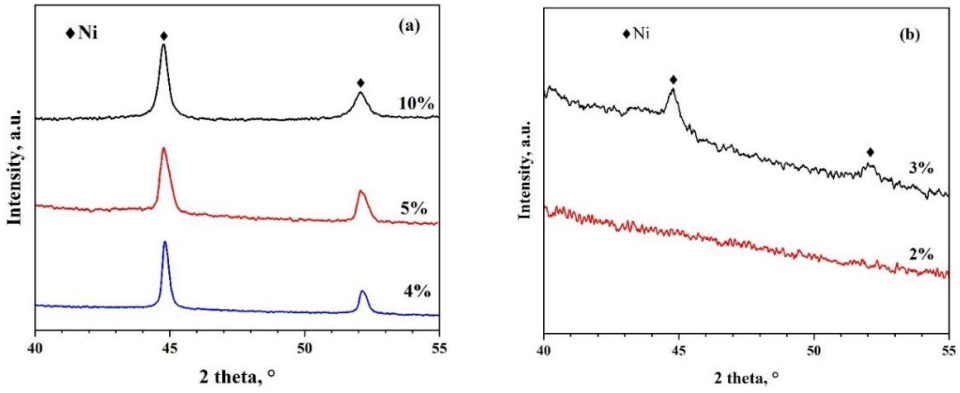


Рисунок 37 – Рентгенограммы восстановленных катализаторов СВК

Текстурные характеристики восстановленных катализаторов определяли методом физической сорбции (п. 2.2.4) (Рисунок 38).

Как следует из изотерм адсорбции-десорбции (Рисунок 38.а), все образцы демонстрируют кривые IV типа по классификации ИЮПАК. Вместе с тем вследствие сложной поровой архитектуры носителя и вариации загрузки активного компонента наблюдаются индивидуальные особенности формы петель гистерезиса.

Для чистого стекловолокнистого носителя петля гистерезиса представляет собой сочетание типов H4 и H3: участок H4 при P/P_0 = 0,4-0,8 указывает на наличие узких щелевидных пор с нерегулярной геометрией полостей, тогда как участок H3 при P/P_0 = 0,8-1,0 ассоциируется с нежесткими агрегатами пластинчатых частиц, формирующими щелевидные поры. Смешанный характер гистерезиса обусловлен неоднородностью поровой структуры, связанной с нанесением пористого SiO_2 на стекловолоконную подложку и формированием сложной сети пор различной морфологии.

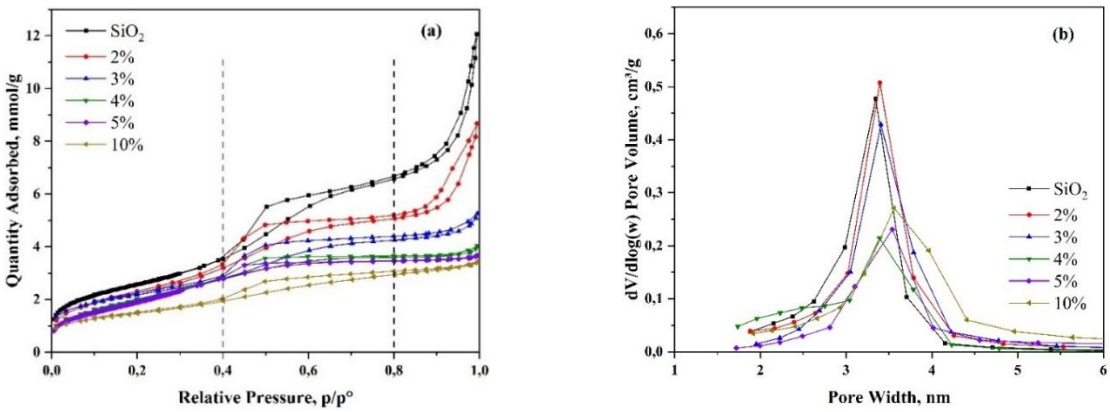


Рисунок 38 – (a) Изотерма адсорбции-десорбции N_2; (b) Распределение пор по размерам, рассчитано методом BJH по изотерме десорбции.

При содержании никеля 2 масс. % петля гистерезиса более отчетливо соответствует типу H3, что указывает на изменение морфологии вследствие введения небольшого количества активного компонента, а диапазон относительных давлений петель сопоставим с таковым для чистого стекловолокнистого носителя. Увеличение загрузки никеля до 3 масс. % приводит к уменьшению выраженности обеих петель гистерезиса, что свидетельствует о снижении объема пор за счет их частичной блокировки частицами никеля. Дальнейший рост содержания никеля (4-5 масс. %) сопровождается дополнительным сокращением пористого объема. Для образца с 10 масс. % никеля петля гистерезиса практически отсутствует, что указывает на существенное снижение мезопористости, а уменьшение общего количества адсорбированного азота согласуется с сокращением доступной поверхности и порового объема.

Распределения пор по размерам (Рисунок 38.б) для всех образцов характеризуются основным максимумом при ширине пор порядка 3-4 нм. При 2 масс. % никеля поровая структура оптимальна для формирования указанного размера, что проявляется высоким пиком. При увеличении содержания никеля до 4 масс. % наблюдается частичное заполнение пор SiO_2 частицами никеля и, как следствие, снижение интенсивности пика. При 5 и 10 масс. % происходит стабилизация или перестройка структуры, приводящая к росту доли более крупных пор, а наиболее вероятная причина заключается в агрегации частиц никеля, вызывающей смещение максимума в область больших размеров. Для 10 масс. % никеля также отмечается более равномерное распределение пор (сниженная амплитуда пиков), что указывает на возрастание структурной разнородности. Основной диапазон ширины пор для всех образцов составляет 2-5 нм, доля пор менее 2 нм и более 5 нм незначительна. Полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии содержания никеля на формирование текстурных характеристик образцов. Введение металла в небольшом количестве способствует сохранению исходной поровой структуры носителя, тогда как дальнейшее увеличение его концентрации приводит к её частичной трансформации. Смещение распределения в область больших размеров пор может быть связано не только с заполнением мелких пор, но и с укрупнением металлических частиц в процессе термообработки. Таким образом, варьирование содержания никеля позволяет целенаправленно регулировать поровую структуру катализаторов и, следовательно, их функциональные свойства.

Для описания морфологии и распределения активного компонента на поверхности катализаторов методом СЭМ в сочетании с ЭДА охарактеризованы образцы серии с варьируемым содержанием никеля. Анализ СЭМ позволил выявить особенности микроструктуры поверхности и характер распределения нанесённой фазы на волокнистом

носителе. Данные ЭДА подтвердили присутствие никеля в составе образцов и дали возможность оценить степень равномерности его распределения в зависимости от содержания металла (Рисунки 39 и 40).

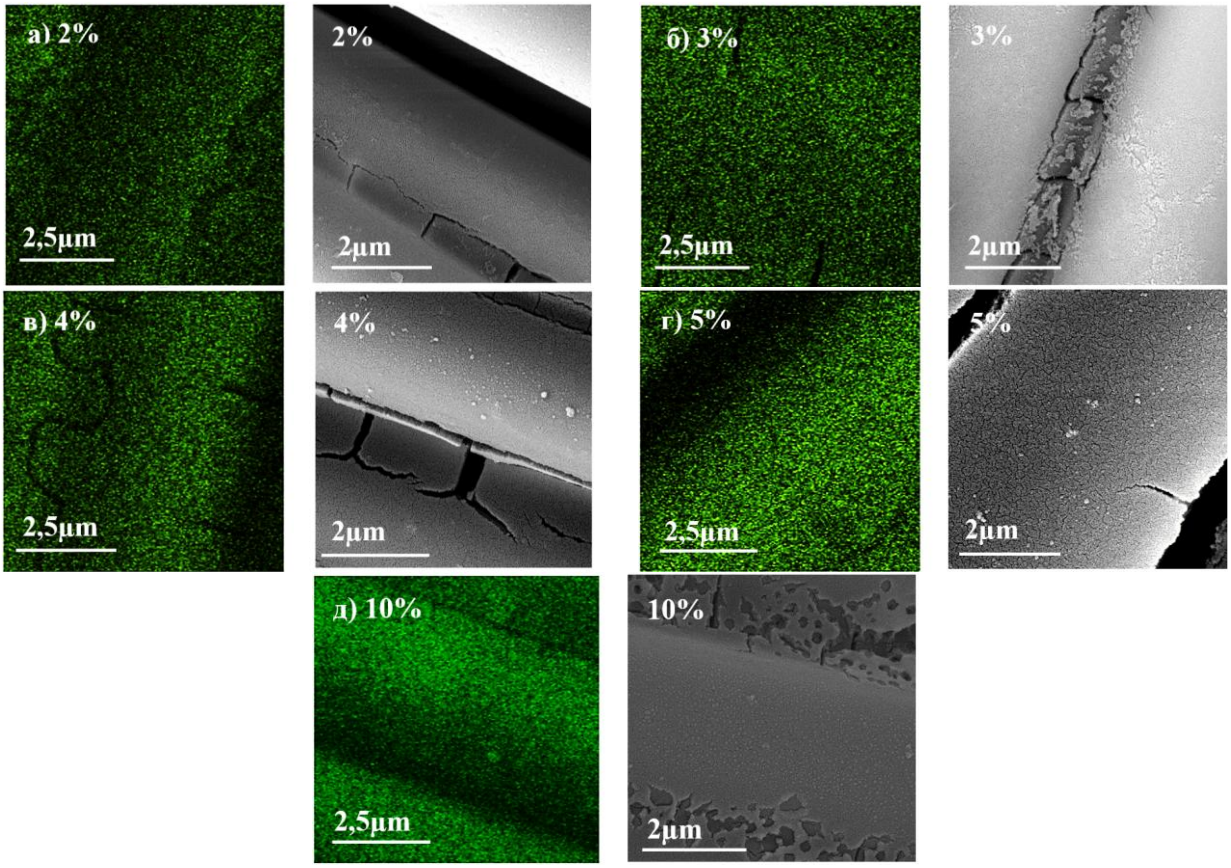


Рисунок 39 – Электронные изображения морфологии образцов микроволокнистых каталитических систем при содержании Ni 2, 3, 4, 5 и 10 масс. %.

Электронная микроскопия и данные ЭДС показали, что никель распределён на пористом SiO_2 в виде отдельных наночастиц. При содержании никеля 2-3 масс. % наблюдается наиболее равномерное покрытие поверхности, тогда как при увеличении загрузки до 10 % возрастает средний размер частиц и ширина их распределения, что указывает на интенсификацию процессов агломерации и снижение дисперсности активной фазы. Установленные изменения морфологии свидетельствуют о существенном влиянии содержания металла на характер формирования активного слоя. При низких концентрациях никеля обеспечивается более высокая степень диспергирования частиц и их равномерное закрепление на поверхности носителя. Повышение загрузки металла приводит к укрупнению частиц, что может ограничивать доступность активных центров и отрицательно сказываться на каталитических свойствах образцов.

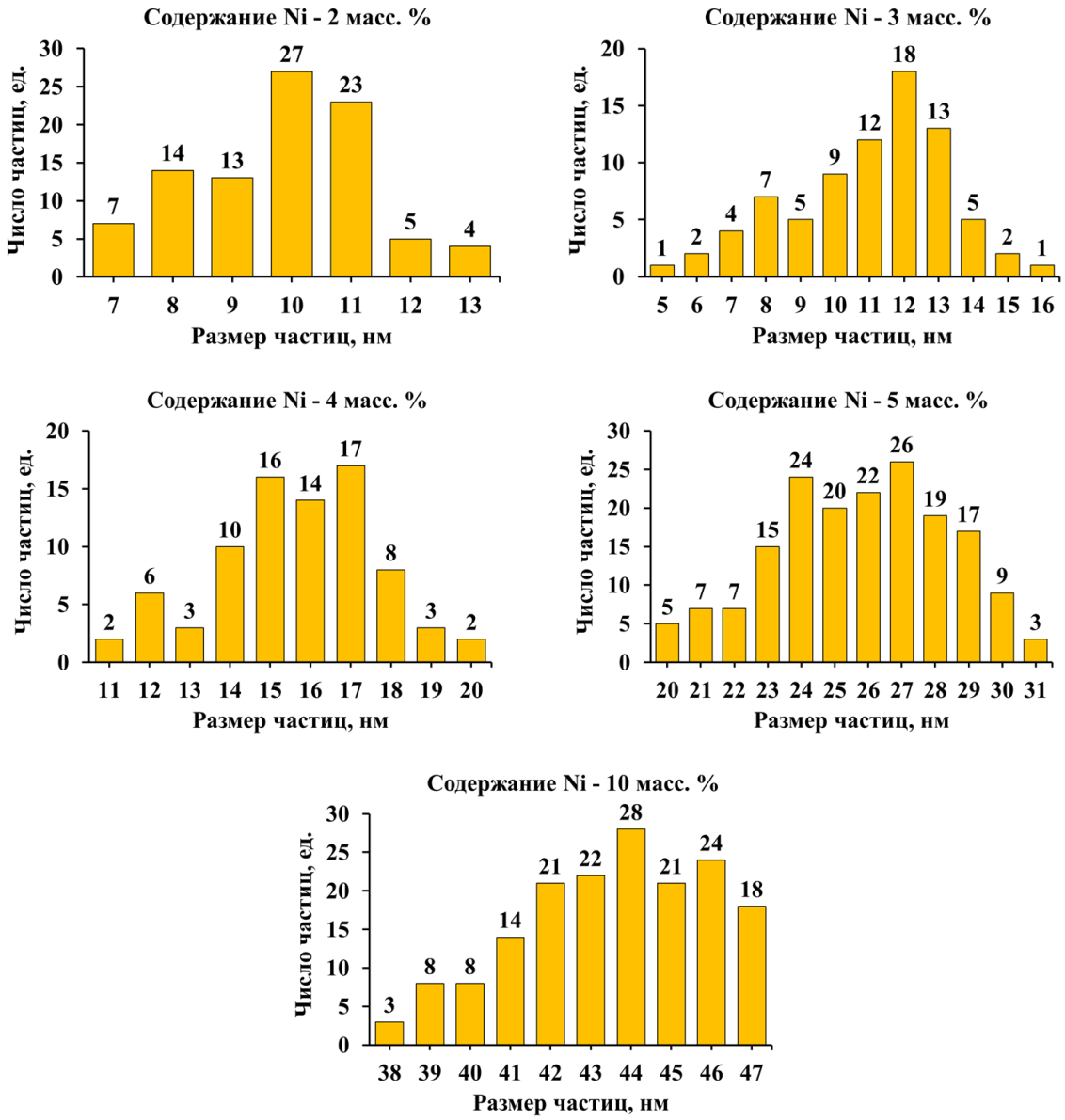


Рисунок 40 - Гистограммы распределения частиц активного компонента по размерам при содержании Ni 2, 3, 4, 5 и 10 масс. %.

Кроме того, увеличение размера частиц может сопровождаться уменьшением площади межфазного контакта между активной фазой и носителем. Это, в свою очередь, способно снижать эффективность взаимодействия реагентов с поверхностью катализатора. Таким образом, оптимальное содержание никеля является важным фактором, определяющим структурные и функциональные характеристики системы.

3.2. Исследование каталитических свойств микроволокнистых каталитических систем в процессах переработки углеводородного сырья

3.2.1. Гидрогенолиз газовых углеводородных смесей

Для проведения модельных экспериментов в рамках диссертационного исследования были задействованы микроструктурированные стекловолокнистые каталитические системы на основе никеля (п. 3.1.2) и экспериментальный стенд гидрогенолиза газовых углеводородных смесей (п. 2.3.1).

Продукты гидрогенолиза пропана (C_3H_8) представляют собой газовую смесь метана (CH_4) и этана (C_2H_6). Согласно данным, с повышением температуры содержание CH_4 в продуктах реакции монотонно возрастает, тогда как концентрация C_2H_6 достигает максимума в интервале 250-300 °C, после чего снижается, а при высоких температурах C_2H_6 в продуктах реакции не обнаруживается (Таблица 11).

Таблица 11 – Состав продуктов гидрогенолиза пропана

№	*T*, °C	*X*, %	Конц. $_4$CH, мол. %	Конц. $_6H_2C$, мол. %	S_{CH4}, %	S_{C2H6}, %
1	200	0.6	0.01	0.00	100.0	0.0
	250	4.6	0.28	0.02	87.6	12.4
	300	68.9	4.28	0.05	97.7	2.3
	350	98.8	7.43	*	99.9	0.1
	400	99.9	7.61	0.00	100.0	0.0
2	200	0.6	*	0.00	100.0	0.0
	250	1.4	0.05	0.01	69.2	30.8
	300	33.5	2.23	0.08	93.3	6.7
	350	94.2	7.00	0.02	99.4	0.6
	400	99.8	7.61	0.00	100.0	0.0
	450	100	7.65	0.00	100.0	0.0
3	200	0.6	*	0.00	100.0	0.0
	250	1.4	0.04	0.01	68.4	31.6
	300	33.1	2.02	0.14	87.8	12.2
	350	92.5	6.80	0.04	98.8	1.2
	400	99.8	7.59	*	99.9	0.1
	450	100	7.61	0.00	100.0	0.0
4	200	0.6	0.00	0.00	100.0	0.0
	250	1.3	0.16	0.10	44.8	55.2
	300	12.4	0.62	0.10	75.5	24.5
	350	71.0	4.79	0.18	93.0	7.0
	400	96.3	7.18	0.01	99.7	0.3
	450	99.6	7.54	0.00	100.0	0.0

Продолжение таблицы 11

№	*T*, °C	*X*, %	Конц. $_4$CH, мол. %	Конц. $_6$H$_2$C, мол. %	S_{CH4}, %	S_{C2H6}, %
5	200	0.6	0.01	0.00	100.0	0.0
	250	4.5	0.21	0.03	77.8	22.2
	300	57.8	4.25	0.02	99.1	0.9
	350	95.0	7.11	*	99.9	0.1
	400	99.4	7.52	0.00	100.0	0.0
	450	99.9	7.56	0.00	100.0	0.0
6	200	0.3	*	0.00	100.0	0.0
	250	1.7	0.04	0.01	68.8	31.3
	300	24.8	1.65	0.06	93.2	6.8
	350	85.5	6.25	0.01	99.7	0.3
	400	99.2	7.49	0.00	100.0	0.0
	450	99.9	7.61	0.00	100.0	0.0
7	200	0.1	*	0.00	100.0	0.0
	250	1.2	0.03	0.01	56.5	43.5
	300	20.2	1.29	0.06	91.5	8.5
	350	82.1	5.87	0.03	99.0	1.0
	400	99.1	7.51	0.00	100.0	0.0
	450	99.9	7.71	0.00	100.0	0.0
8	200	0.0	0.00	0.00	0.0	0.0
	250	0.9	*	0.00	100.0	0.0
	300	3.0	0.08	0.01	79.1	20.9
	350	34.4	2.20	0.13	89.4	10.6
	400	90.7	6.70	0.04	98.8	1.2
	450	99.5	7.75	*	99.9	0.1
9	200	0.0	0.00	0.00	0.0	0.0
	250	2.8	0.02	0.00	100.0	0.0
	300	10.8	1.09	0.23	70.3	29.7
	350	48.2	2.80	*	99.9	0.1
	400	87.4	5.86	0.00	100.0	0.0
	450	91.5	7.63	0.00	100.0	0.0

Катализаторы, синтезированные двумя методами и восстановленные при одинаковой температуре, демонстрируют сопоставимую каталитическую активность. Вместе с тем образцы, полученные методом сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза, в интервале от 250 до 300 °C превосходят по конверсии пропана катализаторы, приготовленные методом поверхностного термосинтеза, на 10-12 %.

Промышленный катализатор Ni/Al_2O_3 характеризуется минимальной активностью среди всех исследованных образцов (за исключением образца № 8, полученного методом поверхностного термосинтеза и восстановленного при 600 °C) (Рисунок 41), несмотря на

то, что содержание никеля в нём в 1,5 раза выше, чем в микроволокнистых каталитических системах, а масса загрузки в экспериментах вдвое больше.

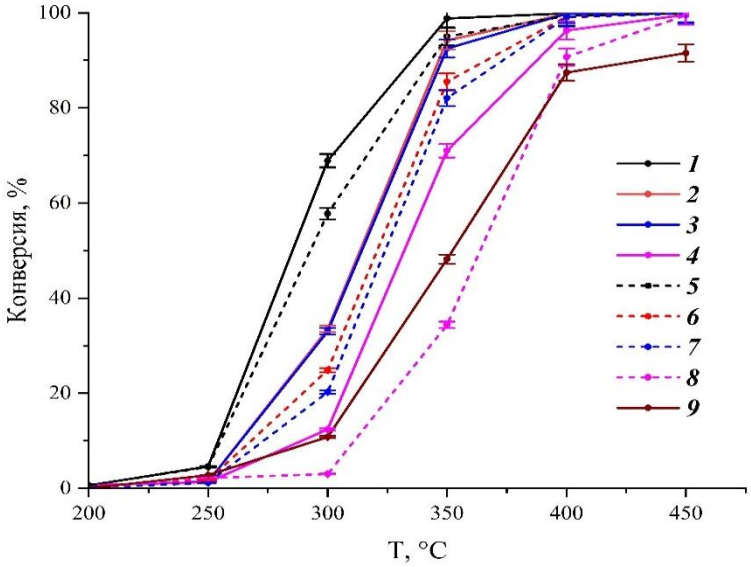


Рисунок 41 – Зависимость конверсии пропана от температуры, соотношение C_3H_8/H_2 = 1/10. Номера кривых соответствуют номерам образцов в п. 3.1.2 (Таблица 9)

Сопоставление свойств катализаторов, приготовленных методами ИПТ и ПТ, в реакции гидрогенолиза C_3H_8 выявляет различия активности внутри каждой группы. Установлена обратная зависимость между активностью и размером кристаллов: образцы с меньшими кристаллами (восстановленные при минимальной температуре 300 °C) демонстрируют наивысшую активность в процессе гидрогенолиза.

Согласно данным (Таблица 12), продукты гидрогенолиза бутана (C_4H_{10}) представляют собой газовую смесь CH_4, C_2H_6 и C_3H_8.

Таблица 12 – Состав продуктов гидрогенолиза бутана

№	*T*, °C	*X*, %	C_{CH4}, мол. %	C_{C2H6}, мол. %	C_{C3H8}, мол. %	S_{CH4}, %	S_{C2H6}, %	S_{C3H8}, %
1	200	1.8	0.01	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0
	250	8.6	0.64	0.05	0.03	77.2	12.0	10.8
	300	81.0	10.49	0.14	0.01	97.1	2.9	0.3
	350	99.8	13.44	0.02	*	99.7	0.3	0.1
	400	100.0	13.51	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0
5	200	1.8	0.01	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0
	250	7.4	0.41	0.04	0.03	70.5	13.9	15.6

Продолжение таблицы 12

№	*T*, °C	*X*, %	C_{CH4}, мол. %	C_{C2H6}, мол. %	C_{C3H8}, мол. %	S_{CH4}, %	S_{C2H6}, %	S_{C3H8}, %
	300	73.6	9.51	0.20	0.02	95.4	4.0	0.6
	350	98.0	13.03	0.01	0.00	99.8	0.2	0.0
	400	99.8	13.30	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0
9	200	0.0	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0
	250	3.2	0.41	0.04	0.03	70.54	13.86	15.6
	300	39.2	5.49	0.20	0.02	92.3	6.7	1.0
	350	81.0	11.44	0.01	0.00	99.8	0.2	0.0
	400	93.8	12.65	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0
	450	97.4	13.01	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0

При повышении температуры концентрация CH_4 монотонно возрастает, тогда как концентрации C_2H_6 и C_3H_8 достигают максимума в интервале 250-350 °C, после чего существенно снижаются. Это указывает на последовательное глубокое расщепление исходной молекулы бутана и промежуточных продуктов, в результате чего при высоких температурах метан становится единственным конечным продуктом.

Как следует из графических данных (Рисунок 42), во всём исследованном температурном интервале конверсия бутана на всех образцах микроволокнистых каталитических систем выше, чем на промышленном катализаторе (кривая 9). Для образцов микроволокнистых каталитических систем полная конверсия достигается при 400 °C.

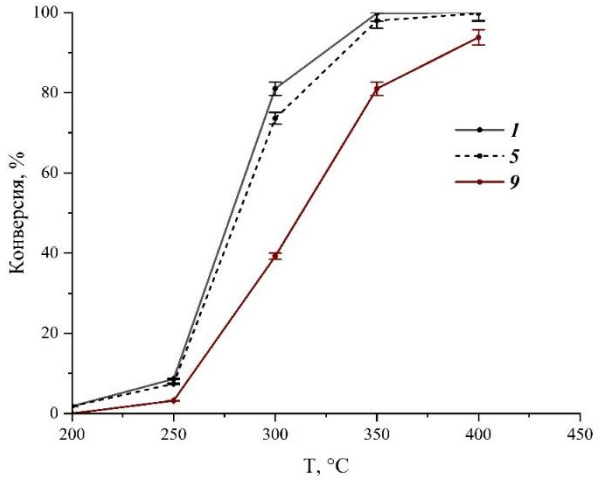


Рисунок 42 – Зависимость конверсии бутана от температуры, соотношение C_4H_{10}/H_2 = 1/10. Номера кривых соответствуют номерам образцов в п. 3.1.2 (Таблица 9)

Согласно данным (Таблица 13), продукты гидрогенолиза пентана (C_5H_{12}) представляют собой газовую смесь CH_4, C_2H_6, C_3H_8 и C_4H_{10}.

Таблица 13 – Состав продуктов гидрогенолиза пентана

№	*T*, °C	*X*, %	Конц. CH_4, мол. %	Конц. C_2H_6, мол. %	Конц. C_3H_8, мол. %	Конц. C_4H_{10}, мол. %	S_{CH4}, %	S_{C2H6}, %	S_{C3H8}, %	S_{C4H10}, %
1	200	11.7	0.01	0.00	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0	0.0
	250	33.3	0.76	0.03	0.01	0.01	85.4	6.7	3.4	4.5
	300	95.9	4.48	0.03	0.00	0.00	98.6	1.3	0.1	0.0
	350	99.9	5.39	*	0.00	0.00	99.9	0.1	0.0	0.0
	400	100.0	5.63	*	0.00	0.00	99.9	0.1	0.0	0.0
5	200	9.7	0.01	0.00	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0	0.0
	250	23.0	0.35	0.02	0.01	0.01	75.8	8.8	6.6	8.8
	300	92.1	3.75	0.05	*	0.00	97.2	2.6	0.2	0.0
	350	99.5	4.37	*	0.00	0.00	99.8	0.2	0.0	0.0
	400	99.8	5.11	0.00	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0	0.0
	450	100.0	5.19	0.00	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0	0.0
9	200	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0
	250	4.8	0.01	*	0.00	0.00	81.8	18.2	0.0	0.0
	300	11.6	0.22	0.01	0.00	0.00	91.7	8.3	0.0	0.0
	350	61.5	1.80	0.02	*	0.00	97.5	2.2	0.3	0.0
	400	93.0	3.60	*	*	0.00	99.7	0.2	0.1	0.0
	450	98.7	4.74	0.00	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0	0.0

Примечание. *X* – конверсия углеводорода, S_i – селективность образования *i*-продукта. *Соответствующие значения меньше 0.001 мол. %.

По мере повышения температуры концентрация CH_4 монотонно возрастает, тогда как образование промежуточных продуктов C_2-C_4 достигает максимума в интервале 250-300 °C.

Как следует из графических данных (Рисунок 43), различия в активности между образцами микроволокнистых каталитических систем и промышленным катализатором для пентана выражены сильнее, чем для пропана и бутана. Конверсия пентана достигает 95,9 и

92,1 % при 300 °С для образцов № 1 и 5 соответственно, что существенно превышает показатели промышленного катализатора № 9.

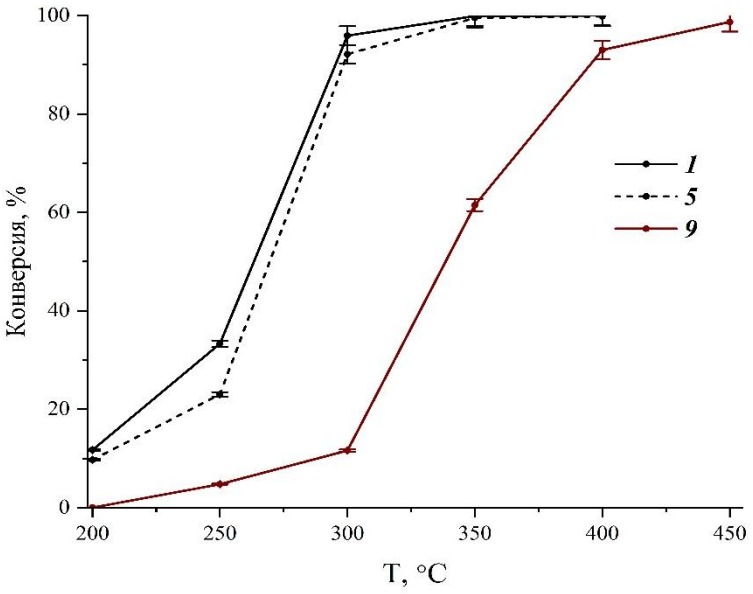


Рисунок 43 – Зависимость конверсии пентана от температуры, соотношение C_5H_{12}/H_2 = 1/20. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

Как видно из результатов конверсии метана, этана и пентана, образцы 10%Ni/СВК превосходят по каталитической активности промышленный катализатор 16%Ni/Al_2O_3. При этом образец № 1, полученный методом СИПТ и восстановленный при 300 °С, демонстрирует наибольшую активность: он превосходит как аналог, приготовленный методом ПТ, так и промышленный катализатор. В сравнении с ПТ-аналогом различия в активности уменьшаются при переходе от пропана к пентану.

Отмечено, что с повышением температуры доля углеводородных промежуточных продуктов C_2-C_4 в продуктах снижается, тогда как содержание метана возрастает. Скорость реакции гидрогенолиза углеводородов зависит от природы алкана: разрыв связи С-С протекает легче по мере увеличения длины углеродной цепи, что согласуется с литературными данными.

3.2.1.1. Сопоставление активности катализаторов гидрогенолиза парафинов

Для объективного сравнения активности микроволокнистых каталитических систем на основе никеля с учетом его разного содержания в ед. объема слоев катализаторов, а также разном объемном расходе реакционной смеси, была рассчитана кажущаяся удельная

константа скорости реакции на единицу массы активного компонента (k, норм. мл $с^{-1}г_{Ni}^{-1}$). Расчет проводили на основе допущения о реализации в реакторе режима идеального вытеснения и зависимости скорости реакции первого порядка от концентрации углеводорода:

$$k = \frac{Q \ln(1-x)}{M \ C_{Ni}} \text{ норм. мл сек}^{-1}\text{г}^{-1} \quad (3.1)$$

где Q - объемная скорость реакционного потока (норм.мл/сек); x – конверсия углеводорода; M - масса катализатора в реакторе (г); C_{Ni} - содержание никеля в катализаторе (массовая доля). Значения чисел Пекле в условиях экспериментов достигают величин 80-167, что говорит о том, что в реакторе действительно реализуется режим идеального вытеснения (Pe>100) или близкие к нему режимы.

Энергия активации реакции (E_a) была получена с помощью линейной аппроксимации значений констант в Аррениусовских координатах (ln k от 1/T). Расчетные значения констант для температуры 300 °C и энергий активации реакции на разных типах катализаторов (Таблица 14).

Таблица 14 – Значения k для гидрогенолиза C_3H_8, C_4H_{10} и C_5H_{12} при 300 °C и E_a на катализаторах 1, 5 и 9

Образец	k, норм.мл/сек/$г_{Ni}$ / E_a, кДж/моль		
	C_2H_6	C_3H_8	C_5H_{12}
Ni/СВК-СИПТ	59,0 / 112,8	84,0 / 99,7	131,3 / 68,8
Ni/СВК-ПТ	43,5 / 104,8	67,3 / 92,8	104,5 / 69,1
Промышленный катализатор Ni/Al_2O_3	1,80 / 85,7	7,86 / 87,0	1,58 / 81,7

Удельная активность никеля в обоих типах Ni/СВК на порядки превышает аналогичный показатель традиционного катализатора Ni/Al_2O_3. При этом Ni/СВК, синтезированный методом СИПТ, характеризуется примерно на 30 % более высокой удельной активностью по сравнению с Ni/СВК, полученным методом ПТ.

В ряду пропан → бутан → пентан удельная активность обоих типов Ni/СВК возрастает приблизительно в 1,5 раза при каждом увеличении длины углеродной цепи на один атом, что сопровождается монотонным снижением энергии активации. Повышение реакционной способности парафинов обусловлено уменьшением энергии связи C-C с

ростом длины углеродной цепи. Для промышленного катализатора энергия активации остаётся практически постоянной и составляет 82-87 кДж/моль.

Основными факторами, определяющими активность СВК, являются размер частиц и дисперсность активного компонента, которые зависят от метода синтеза. Размер частиц определяется температурой восстановления, а дисперсность - скоростью нагрева при термообработке носителя с предшественником АК. Наивысшая активность наблюдается у СВК № 1, полученного методом СИПТ при максимальной скорости нагрева и минимальной температуре восстановления (300 °C).

3.2.1.2. Экспериментальное исследование и определение кинетических параметров

Экспериментальные исследования проводились для катализаторов с содержанием никеля 5, 10 и 15 % в проточном реакторе с фиксированным слоем при атмосферном давлении в диапазоне температур от 25 до 450 °C [66]. Реактор представлял собой кварцевую трубку длиной 25 см и диаметром 0,9 см. Трубка помещалась в печь, обеспечивающую равномерный нагрев по всей длине до заданной температуры. Каталитический слой формировался из хаотически перепутанных нитей стекловолокна, на которые наносился катализатор. Масса загруженного Ni/СВК составляла 0,2 г. Каталитический слой с обеих сторон поддерживался силиконовой ватой. Перед каталитическим слоем размещался слой дроблёного стекла, также поддерживаемый силиконовой ватой. Концентрации продуктов и реагентов определялись с помощью газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Контроль температуры осуществлялся с использованием термопары, размещённой на поверхности трубки вблизи каталитического слоя. Перед проведением экспериментов все катализаторы подвергались восстановлению в течение 5 часов в потоке водорода (150 мл/мин) при 550 °C непосредственно в реакторе.

Были рассмотрены три смеси различного состава и расхода, обозначенные как Mix1, Mix2 и Mix3. Эти смеси содержали только пропан, водород и азот (Таблица 15).

Таблица 15 – Характеристики рассматриваемых смесей

	C_3H_8 об. %	H_2 об. %	Скорость потока, мл/мин
Mix1	0,5	82,7	140
Mix2	2,1	32,3	50,75
Mix3	2,1	22,3	45,5

Для обеспечения изотермичности реактора и точного сопоставления результатов с измеряемыми температурами в смесях использовалась низкая концентрация пропана, что позволяло снизить адиабатический нагрев.

В ходе экспериментов измерялись выходные концентрации C_1-C_3, и было показано, что содержание этана в выходной смеси составляло не более 1/20 от содержания пропана в температурном диапазоне от 250 до 350 °C. При других температурах этан в смеси не обнаруживался. Наилучшие результаты показал катализатор с содержанием никеля 10 мас. %, поэтому дальнейшие исследования проводились с использованием данного катализатора. Превращение пропана при наиболее значимых температурах от 150 до 400 °C приведено в таблице 16.

Таблица 16 – Превращение пропана для рассматриваемых смесей

Температура, °C	Mix1	Mix2	Mix3
150	0	0	1,8
200	8	4,7	7,2
250	12	46,5	57,8
300	40	94,5	89,3
350	80	99,5	99,3
400	94	99,7	99,9

Кинетическая модель процесса была разработана на основе полученных данных. Гидрогенолиз пропана может быть описан следующими реакциями:

$$C_3H_8 + 2H_2 \rightarrow 3CH_4 \quad (3.2)$$

$$C_3H_8 + H_2 \rightarrow CH_4 + C_2H_6 \quad (3.3)$$

$$C_2H_6 + H_2 \rightarrow 3CH_4 \quad (3.4)$$

С учетом незначительного содержания этана в выходной смеси на начальных этапах работы рассматривалась только реакция (3.2). Для определения кинетических параметров была решена обратная кинетическая задача для реактора вытеснения (проточного реактора идеального вытеснения). Предполагалось, что пропан реагирует с адсорбированным водородом, поэтому возможно использование кинетического уравнения типа Ленгмюра-

Хиншельвуда с дополнительным эмпирическим параметром a для более точного описания наблюдаемого ингибирования реакции водородом:

$$W = \frac{k_1^0 \exp(-E_1/RT) \cdot C_{C3H8} \cdot C_{H2}^a}{1 + k_2^0 \exp(-E_2/RT) \cdot C_{H2}} \quad (3.5)$$

где k_1^0, k_2^0 – предэкспоненты, C_{C3H8} – концентрация пропана, C_{H2}^a – концентрация водорода, a – порядок по водороду, E_1 – энергия активации гидрогенолиза пропана, E_2 – теплота адсорбции водорода.

Таким образом, кинетическое уравнение предполагалось в форме (3.5) с пятью параметрами. Для каждого набора рассматриваемых параметров вычислялось среднеквадратичное отклонение экспериментальной выходной концентрации пропана от расчетного значения по всем проведённым экспериментам. Сравнивая значения отклонений для различных наборов параметров, определялся набор, обеспечивающий наименьшее отклонение. Учитывая небольшое число определяемых параметров, был выбран метод полного перебора, что минимизирует вероятность нахождения локального экстремума вместо глобального. Данный метод был реализован на языке FORTRAN с использованием собственного программного кода. Предэкспоненциальные множители определялись с шагом-множителем 1,05, энергии активации – с шагом 0,1 кДж/моль, а порядок реакции по водороду – с шагом 0,05.

Кинетические параметры, полученные этим методом, были далее уточнены в программном комплексе COMSOL Multiphysics с использованием одномерной модели реактора, учитывающей диффузионную составляющую массообмена. Уточнение проводилось с применением встроенных в COMSOL Multiphysics инструментов оптимизации, в частности, с использованием алгоритма Левенберга-Маркуарда. Совокупность параметров, полученных в результате данной процедуры, представлена в таблице 17.

Таблица 17 – Параметры, определённые для скорости реакции (3.5)

k_1^0, 1/s	E_1, кДж/моль	k_2^0, б/р	E_2, кДж/моль	a
$4{,}74 \cdot 10^3$	24,6	$1{,}30 \cdot 10^{-8}$	-90	0,2

Кинетическая функция (3.5) учитывает ингибирование реакции водородом, при этом формальный порядок реакции по водороду в числителе выражения для скорости составляет 0,2. Одновременно с этим C_{H2} присутствует в знаменателе, поэтому наблюдаемый

(кажущийся) порядок реакции по водороду может быть даже отрицательным. Этот вывод согласуется с экспериментально установленным ингибированием реакции водородом. Отрицательное значение энергии активации E_2 является типичным для кинетических уравнений типа Лэнгмюра-Хиншелвуда, где – E_2 соответствует удельной теплоте адсорбции водорода.

На рисунке 44 приведено сравнение экспериментальных данных и результатов расчетов по одномерной модели реактора с использованием определённых кинетических параметров для трёх рассмотренных смесей.

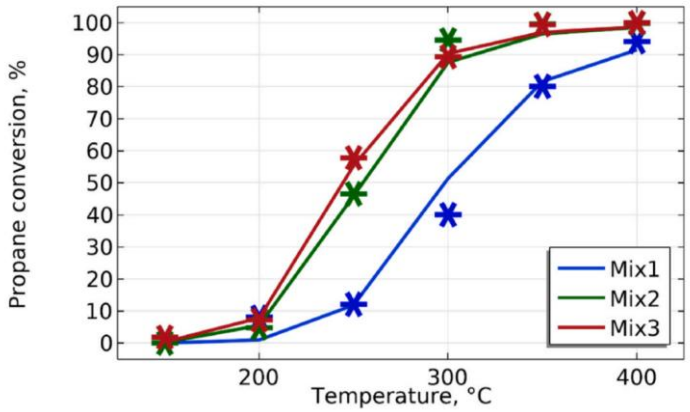


Рисунок 44 – Скорость конверсии пропана в эксперименте (обозначено маркерами) и в модели идеального вытеснения (обозначено кривыми) с подобранными кинетическими параметрами для рассмотренных смесей.

Полученные параметры позволяют с хорошей точностью описывать проведённые эксперименты (среднее абсолютное расхождение между расчётным и экспериментальным значением конверсии пропана составляет 2,48 %) и могут быть использованы для моделирования реакторов в промышленном масштабе.

3.2.2. Метанирование углекислого газа

Для проведения модельных экспериментов в рамках диссертационного исследования были задействованы микроволокнистые каталитические системы на основе никеля (п. 3.1.3) и экспериментальный стенд метанирования оксидов углерода (п. 2.3.2).

Каталитические свойства в реакции метанирования CO_2 исследованы на серии образцов (№ 1-8) в интервале температур 250-400 °C при давлении 1 бар. Формулы для

расчета конверсии CO_2 в продукты, селективности по продуктам и выхода CH_4 приведены ниже:

$$X_{CO_2 \to CH_4} = \frac{CH_4 + 2 \cdot C_2H_6}{CO_{2,out} + CO + CH_4 + 2 \cdot C_2H_6} \cdot 100\% \quad (3.6)$$

$$X_{CO_2 \to CO} = \frac{CO}{CO_{2,out} + CO + CH_4 + 2 \cdot C_2H_6} \cdot 100\% \quad (3.7)$$

$$X_{CO_2 \to C_2H_6} = \frac{2 \cdot C_2H_6}{CO_{2,out} + CO + CH_4 + 2 \cdot C_2H_6} \cdot 100\% \quad (3.8)$$

$$X_{CO_2} = \sum X_{CO_2 \to prod} \quad (3.9)$$

$$S_{prod} = \frac{X_{CO_2 \to prod}}{X_{CO_2}} \quad (3.10)$$

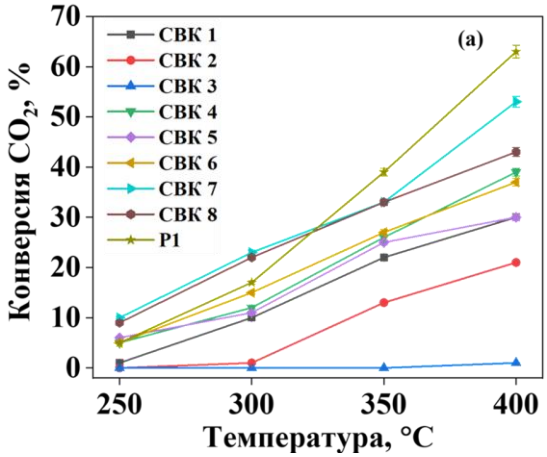
$$Y_{prod} = X_{CO_2 \to prod} \cdot S_{prod} \quad (3.11)$$

где $X_{CO_2 \to prod}$ – конверсия углекислого газа в продукты реакции (CH_4; C_2H_6; CO); CH_4, C_2H_6, CO – количество полученных продуктов; $CO_{2,out}$ – количество непрореагировавшего CO_2; X_{CO_2} – общая конверсия CO_2; S_{prod} – селективность по продуктам; Y_{prod} – выход по продуктам.

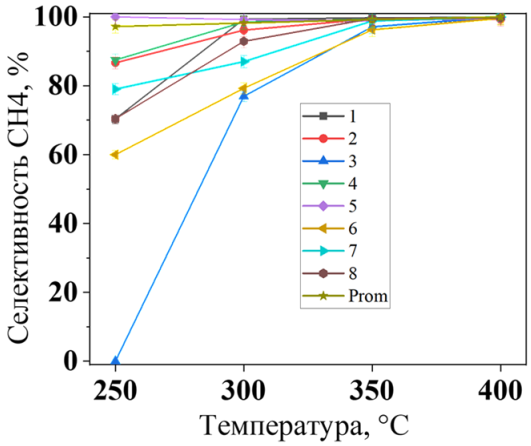
Результаты испытаний для образцов № 1-8 и промышленного катализатора промышленный катализатор NiO/K_2O-$CaAl_2O_4$ (P1/Prom) (Рисунок 45), показывают, что температура реакции оказывает значительное влияние на каталитическую активность. С повышением температуры скорость превращения CO_2 увеличивается до определенного значения.

Каталитическая активность при 400 °C изменяется в следующем порядке: «P1» > № 7 > № 8 > № 4 > № 6 > № 5 ≈ № 1 > № 2 > № 3 (Рисунок 45.а). Порядок селективности немного отличается: «P1» = 96 % и все микроволокнистые каталитические системы № 1-7 = 100 % (Рисунок 45.б). Несмотря на высокую селективность по метану для отдельных образцов (до 100 % при 350 °C), конверсия CO_2 на них остаётся низкой (от 22 до 33 %), что связано с влиянием метода синтеза на размер кристаллитов никеля. Образцы № 1-3 характеризуются крупными кристаллитами (116-152 нм) и низкой активностью вследствие агломерации частиц Ni при восстановлении при 700 °C. В отличие от них, катализатор №7, восстановленный при ~600 °C с высокой скоростью нагрева, содержит мелкие и равномерно

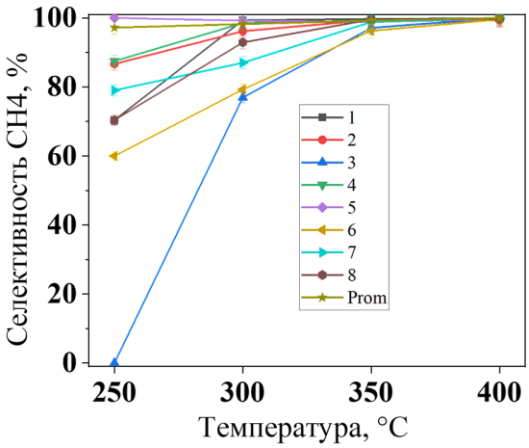
распределённые частицы NiO (≈7 нм), что обеспечивает лучшую дисперсность и активность.



а)



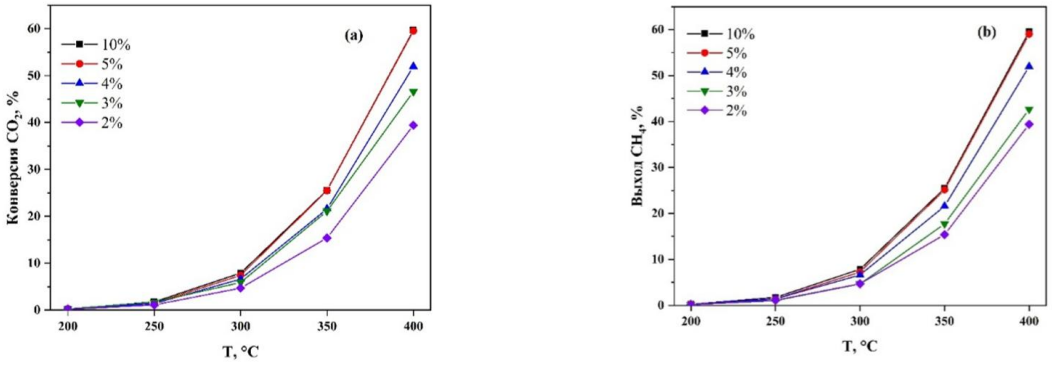
б)



в)

Рисунок 45 – Зависимости конверсии CO_2 (а), селективности по CH_4 (б) и выхода CH_4 (в) от температуры реакции.

Результаты испытаний катализаторов с массовой долей никеля 2, 3, 4, 5 и 10 %, полученных методом сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза, представлены на рисунке 46. Установленная последовательность конверсии имеет вид: 10 % ≈ 5 % > 4 % > 3 % > 2 %. Наблюдаемые различия в активности при содержании никеля до 5 % обусловлены варьированием загрузки активного компонента. Минимальное отличие между образцами 10 и 5 % свидетельствует о достижении оптимальной загрузки, а дальнейшее увеличение содержания никеля не повышает активность вследствие снижения дисперсности никелевых частиц и уменьшения их доступности для реагентов.



а) б)

Рисунок 46 – Кривые конверсии CO (а) и выхода CH_4 (б) от температуры реакции для катализаторов с разной загрузкой Ni

При низкой загрузке никеля (2 и 3 %) образуется недостаточное количество активных центров, что снижает конверсию CO_2. Увеличение содержания никеля до 4-5 % приводит к росту числа активных центров, при этом частицы никеля сохраняют хорошую дисперсность. Это увеличивает площадь поверхности каталитически активного металла, что улучшает адсорбционное и реакционное взаимодействие с реагентами, повышая конверсию CO_2.

При дальнейшем увеличении загрузки никеля до 10 % могут возникать следующие эффекты:

– Агломерация частиц: частицы склонны к агломерации, что увеличивает их размер и уменьшает эффективную площадь поверхности. Несмотря на большее количество никеля, число активных центров остается на уровне 5 % образца.

– Блокировка пористой структуры: избыточная концентрация никеля блокирует поры в слое SiO_2, затрудняя доступ молекул CO_2 к активным центрам и снижая активность катализатора при загрузке выше оптимальной.

В результате, несмотря на повышенное содержание никеля (10 %), негативные эффекты агломерации и блокировки пор приводят к конверсии CO_2, сравнимой с 5 % катализатором.

Можно предположить, что в образце с содержанием Ni 5%, благодаря более высокой дисперсии и меньшим размерам частиц, вероятность агломерации и образования углеродистых отложений ниже, активные центры будут оставаться доступными в течение более длительного времени, что приведет к стабильной активности при длительной эксплуатации при прочих равных условиях.

Из-за более высокой загрузки (10 %) слабая дисперсия никеля приводит к более быстрому росту частиц и, как следствие, увеличивает склонность к спеканию и образованию нежелательных углеродистых отложений, что ускоряет дезактивацию катализатора.

На основании результатов каталитических испытаний стекловолокнистых катализаторов метанирования CO_2 можно утверждать, что метод сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза позволил равномерно нанести никель на пористый носитель SiO_2, полученный путем нанесения кремнезоля на стеклоткань. При низком содержании никеля (2-3 масс. %) активный металл образует мелкие (20-24 нм) хорошо диспергированные частицы. При увеличении загрузки до 4-5 масс. % наблюдается оптимальное соотношение между количеством активных центров и степенью их агломерации, а при 10 масс. % агломерация существенно ухудшает дисперсность (средний размер до 67 нм) и блокирует пористую структуру носителя.

Конверсия CO_2 и выход метана зависят от оптимальности соотношения количества активных центров и их дисперсности. Несмотря на увеличение абсолютного содержания Ni при 10% загрузке, эффекты агломерации приводят к снижению эффективности, в то время как образцы с 4-5% содержанием никеля демонстрируют оптимальные результаты.

3.2.2.1. Кинетическая модель метанирования CO_2 на Ni/СВК

В рамках диссертационного исследования была разработана и верифицирована кинетическая модель процесса метанирования CO_2 на микроволокнистом катализаторе на основе никеля, пригодной для моделирования и оптимизации промышленных реакторов, а также обоснован выбор каталитической системы для проведения кинетических исследований метанирования CO_2 и построения корректной кинетической модели процесса.

Первичные эксперименты выполнялись на катализаторе с содержанием никеля 10 %, а параллельный анализ показал, что по суммарной активности оптимальным является катализатор с 5 % Ni. Тем не менее для детальных кинетических измерений сохранён катализатор с 10 % Ni, поскольку, как показали исследования методом физической сорбции и СЭМ, в данном образце никель присутствует в виде крупных, стабильных агломератов. Такая морфология минимизирует возможные изменения дисперсности металла в серии опытов при варьировании параметров, тем самым повышая воспроизводимость получаемых данных.

Дополнительным аргументом в пользу выбора 10 % Ni является необходимость минимизации вклада побочных реакций при разработке кинетической модели метанирования CO_2: высокая селективность по метану (>99 % во всём диапазоне 250-400 °C) позволяет пренебречь параллельными превращениями в расчётных процедурах. Тем самым обеспечиваются строгие условия для идентификации элементарных стадий и количественной верификации кинетических параметров на модели, адекватно описывающей целевой процесс.

Дополнительные каталитические испытания были направлены на изучение влияния ключевых параметров – соотношения H_2/CO_2 и часовой объёмной скорости (GHSV) – на активность и селективность стекловолокнистого катализатора 10,16% Ni/SiO_2. Все эксперименты проводились в диапазоне температур 250-400 °C. Условия всех проведенных тестов с указанием состава исходной смеси и значений GHSV указаны в таблице 18.

Таблица 18 – Условия проведения каталитических испытаний для кинетических расчетов

	Масса катализатора, г	GHSV, h^{-1}	CO_2, %	H_2, %	N_2, %	$H_2/CO_2/N_2$
1	0,111	11504	20	80	0	4/1/0
2	0,302	4173	20	80	0	4/1/0
3	0,521	2370	20	80	0	4/1/0
4	0,552	2417	20	60	20	3/1/1
5	0,568	2356	20	40	40	2/1/2
6	0,537	2395	20	20	60	1/1/3
7	0,520	2443	20	10	70	1/2/7
8	0,571	2417	10	80	10	8/1/1
9	0,554	2311	8	80	12	10/1/1,5

Основные закономерности влияния состава реакционной смеси на конверсию CO_2 и селективность по CH_4 представлены на рисунках 47 и 48.

Было установлено, что стехиометрическое соотношение $H_2/CO_2 = 4$ обеспечивает конверсию CO_2 до 99,6% при 400 °C и селективность по метану >99%. Соотношения ниже стехиометрического (0,5-2) приводят к резкому снижению конверсии и росту селективности по CO (до 54,8% при $H_2/CO_2 = 0,5$ и 400°C), что свидетельствует о смещении механизма в сторону обратной реакции паровой конверсии CO (RWGS) в условиях недостатка водорода. Наблюдаемая U-образная зависимость селективности по CO от

температуры для соотношения 0,5 объясняется конкуренцией между скоростями реакций RWGS и гидрирования промежуточных продуктов.

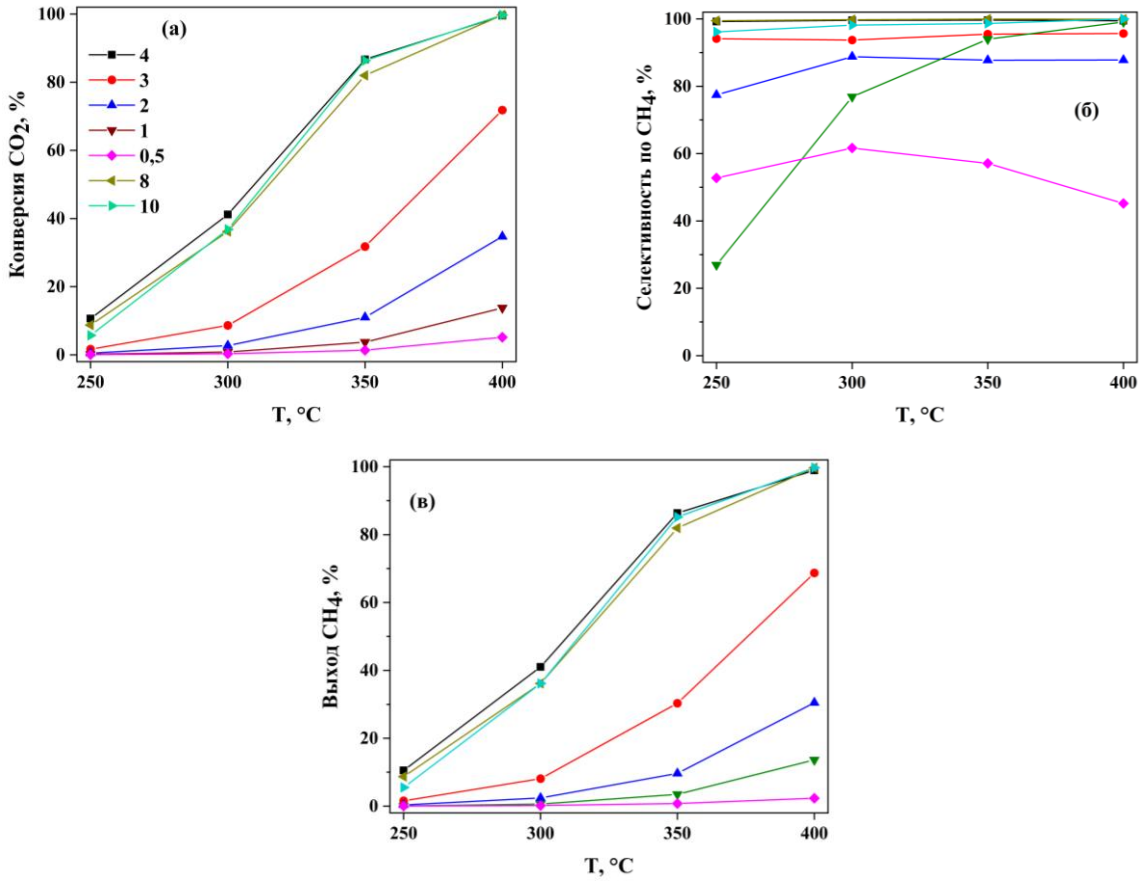


Рисунок 47 – Кривые конверсии CO_2 (а), селективности по CH_4 (б) и выхода CH_4 (в) от температуры реакции для катализаторов с разным соотношением H_2/CO_2

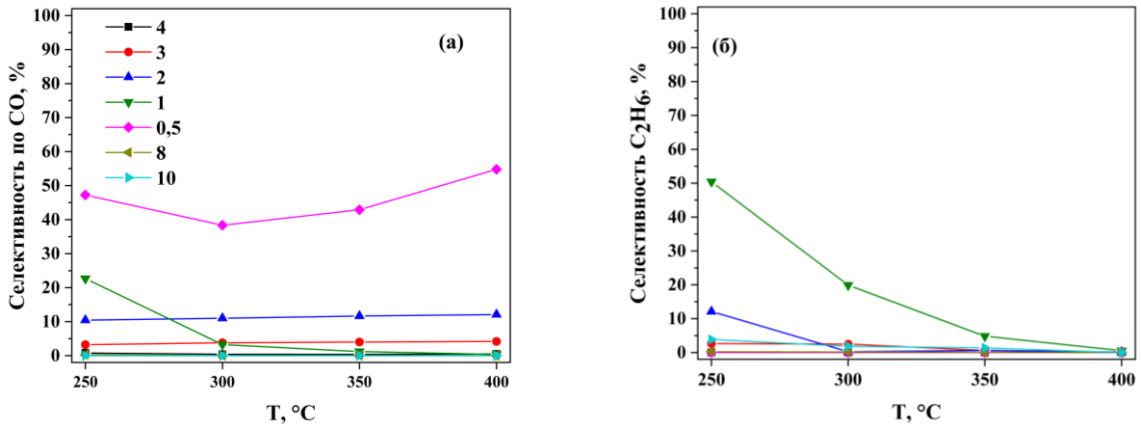


Рисунок 48 – Кривые селективности образования CO (а) и C_2H_6 (б) от температуры реакции для условий разного соотношения H_2/CO_2

Избыток водорода (соотношения 8 и 10) не привёл к значительному увеличению конверсии, а при низких температурах даже показал некоторое снижение из-за уменьшения парциального давления CO_2 в реакционной смеси.

Влияние времени контакта на процесс продемонстрировано в серии экспериментов с варьируемой GHSV (2370, 4285 и 11765 $ч^{-1}$) при стехиометрическом соотношении H_2/CO_2 = 4 (Рисунок 49).

Снижение GHSV (увеличение времени контакта) закономерно приводило к росту конверсии CO_2: при 400 °C конверсия достигла 99,8%, 90% и 59,7% для GHSV 2370, 4285 и 11765 $ч^{-1}$ соответственно. При этом во всем диапазоне условий селективность по CH_4 оставалась исключительно высокой (>96%), что подтверждает эффективный массоперенос в слое скрученной стеклоткани и отсутствие значительных диффузионных ограничений для целевой реакции.

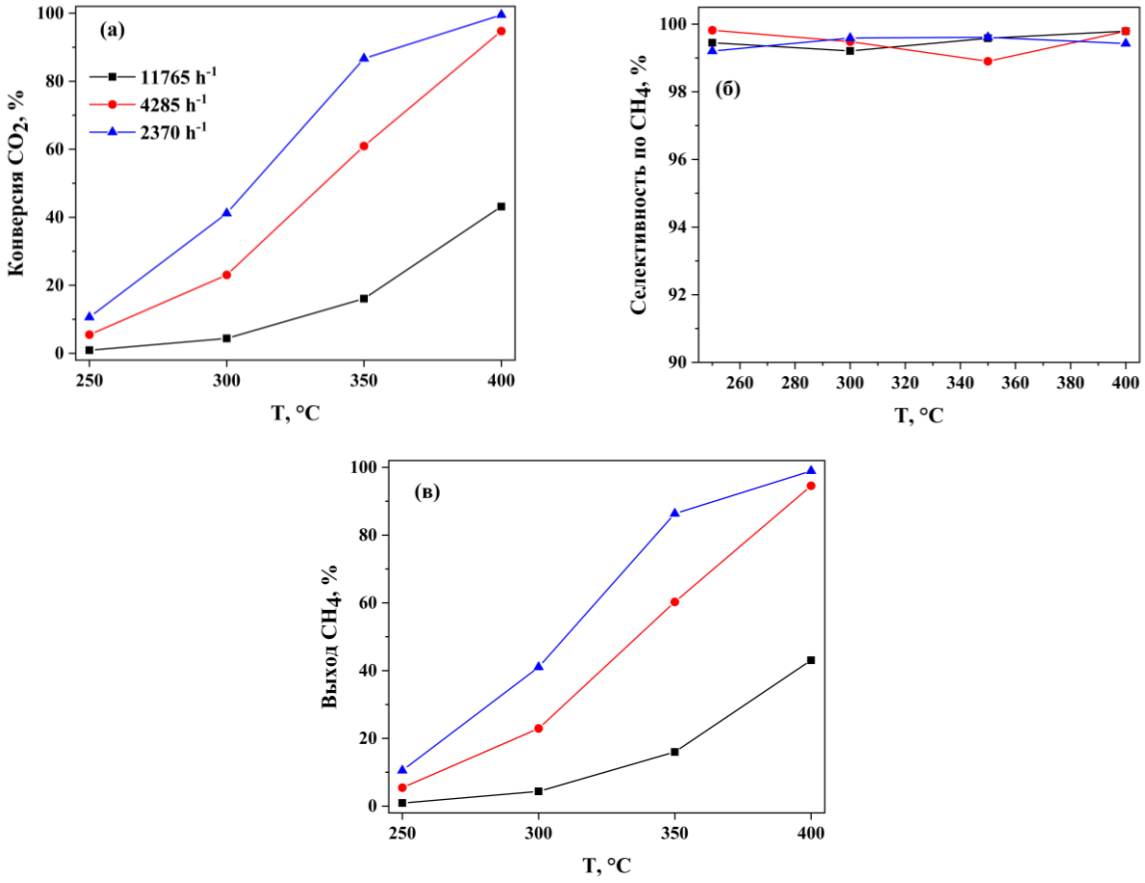


Рисунок 49 – Кривые конверсии CO_2 (а), селективности CH_4 (б) и выхода CH_4 (в) от температуры реакции для условий разного GHSV h^{-1}

Полученный экспериментальный массив данных в широком диапазоне условий (температура, состав, время контакта) достаточен для последующего кинетического

моделирования, задачей которого является разработка модели, адекватно описывающей все наблюдаемые закономерности.

3.2.2.2. Построение уравнений материального баланса и численный метод решения

Как показано выше, при мольном соотношении H_2/CO_2 >2 вклад реакций образования побочных продуктов (CO, C_2H_6) может быть пренебрежимо мал и вследствие этого систему допустимо рассматривать в приближении одной доминирующей реакции метанирования CO_2 (3.12).

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O, \qquad \Delta H^0_{298} = -165 \text{ кДж/моль} \tag{3.12}$$

Такое допущение существенно упрощает математическое описание без ухудшения согласия с экспериментальными данными.

Для оценки гидродинамической структуры потока в реакторе со структурированным каталитическим картриджем используется критерий Пекле (Pe_L) (уравнение 3.16), характеризующий соотношение конвективного переноса и продольного (аксиального) перемешивания и определяет степень приближения реактора к модели идеального вытеснения (РИВ).

$$Pe_L = \frac{u_i \cdot L}{\varepsilon D_M} \tag{3.13}$$

где u_i –скорость газа (м/с); L – длина каталитического слоя вдоль потока (м); D_M – коэффициент молекулярной диффузии CO_2 в водороде ($м^2/с$).

По итогам расчетов значение критерия Пекле для всех проведенных экспериментов находится в диапазоне от 1,6 до 4,3, что позволяет достаточно корректно использовать приближение реактора идеального смешения в кинетических расчетах.

В стационарном режиме различие между входными и выходными потоками компонентов обусловлено исключительно протеканием реакции.

Подача вещества А в реактор может быть описана следующим выражением:

$$y_{A_0} \frac{P_0 Q_0}{R T_0} \tag{3.14}$$

где y_A это мольная доля компонента А в поступающем потоке, Q_0 это объёмный расход в нормальных $м^3/с$, $P_0 = 10^5$ Па, $T_0 = 273{,}15$ К – нормальные условия и $R = 8{,}314$ Дж/(моль К) универсальная газовая постоянная.

Аналогичным образом можно записать количество молей, отводимых из реактора:

$$y_A \frac{P_0 Q}{R T_0} \tag{3.15}$$

учитывая, что концентрации и расходы уже будут другими за счет изменения числа молей в результате реакции.

Скорость реакции, как правило, задаётся в пересчёте на единицу объёма реактора либо на единицу массы катализатора. В связи с этим для любого кинетического уравнения, с учётом изложенного выше, справедливо следующее соотношение:

$$y_{A_0} \frac{P_0 Q_0}{R T_0} - y_A \frac{P_0 Q}{R T_0} = Wm \tag{3.16}$$

Предположим, что на вход в реактор ежесекундно подаются n_1 моль CO_2, n_2 моль H_2, n_3 моль N_2, n_4 моль CH_4 и n_5 моль H_2O, т.е. суммарный молярный поток составляет N моль/с. В ходе реакции превращается n_0 моль CO_2 при одновременном расходовании $4n_0$ моль H_2. Тогда мольную долю CO_2 на выходе можно представить следующим выражением:

$$y_{CO_2} = \frac{n_1 - n_0}{N - 2n_0} = \frac{\frac{n_1}{N} - \frac{n_0}{N}}{1 - 2\frac{n_0}{N}} = \frac{y_{CO_{2_0}} - x}{1 - 2x} \tag{3.17}$$

Аналогичные выражения для остальных компонентов могут быть получены по той же схеме:

$$y_{H_2} = \frac{y_{H_{2_0}} - 4x}{1 - 2x} \tag{3.18}$$

$$y_{N_2} = \frac{y_{N_{2_0}}}{1 - 2x} \tag{3.19}$$

$$y_{CH_4} = \frac{y_{CH_{4_0}} + x}{1 - 2x} \tag{3.20}$$

$$y_{H_2O} = \frac{y_{H_2O_0} + 2x}{1 - 2x} \tag{3.21}$$

Соответственно, задав степень превращения x, можно определить стационарные концентрации компонентов. Подстановка полученных выражений в приведённую выше зависимость даёт (на примере CO_2):

$$y_{CO_2 0}\frac{P_0 Q_0}{RT_0} - \frac{y_{CO_2 0} - x}{1-2x}\frac{P_0 Q_0 (1-2x)}{RT_0} = Wm \tag{3.22}$$

что после сокращения множителя (1-2x), вынесения $\frac{P_0}{RT_0}$ за скобки, сокращения начальной концентрации CO_2 и деления обеих частей уравнения на массу приводит к следующему выражению:

$$\frac{P_0 Q_0}{mRT_0} x = W \tag{3.23}$$

Следует отметить, что при расчёте W используются выходные концентрации, вследствие чего соответствующее соотношение является неявным и в практических расчётах подлежит численному решению.

Задачу можно сформулировать как нахождение корня следующего выражения:

$$f(x) = \frac{P_0 Q_0}{mRT_0} x - W(x) \tag{3.24}$$

Указанное выражение изменяет знак на интервале [0, min($y(CO_2)_0$, $y(H_2)_0/4$)] при условии, что кинетическое уравнение скорости предсказывает нулевую скорость в отсутствие реагентов. Для численного решения такой задачи может быть использован, например, метод деления пополам.

После нахождения x вычисление концентраций остальных компонентов по приведённым выше соотношениям является прямой (тривиальной) процедурой.

3.2.2.3. Методика определения кинетических параметров

Для идентификации кинетических параметров был применён гибридный алгоритм оптимизации, включающий:

– глобальный поиск методом роя частиц (Particle Swarm Optimization, PSO);

– последующую локальную доводку решения методом Нелдера-Мида.

Использование схемы «глобальный поиск + локальная оптимизация» при минимизации целевой функции, учитывающей суммарные отклонения по всем ключевым компонентам (уравнение 3.25), направлено на снижение вероятности сходимости к локальным минимумам и получения статистически незначимых оценок. Данный подход позволил уменьшить риск идентификации параметров, обусловленных ложными корреляциями между переменными (например, формально положительного порядка реакции по воде), и обеспечить физическую интерпретируемость итоговой кинетической модели.

Критерий оптимальности – минимизация функции:

$$F(p) = \frac{1}{N}\sum\left[\begin{array}{c}\frac{|Q_0^{exp} - Q_0^{calc}(p)|}{Q_0^{exp}} + \left|CO_2^{exp} - CO_2^{calc}(p)\right| + \\ + \left|H_2^{exp} - H_2^{calc}(p)\right| + \left|CH_4^{exp} - CH_4^{calc}(p)\right|\end{array}\right] \quad (3.25)$$

Поскольку экспериментальные концентрации определялись хроматографически после удаления водяного пара, прямое сопоставление переменных C_i, характеризующих состав влажной газовой смеси в реакторе, с измеренными данными является некорректным. В связи с этим при расчёте критерия оптимальности выполнялся пересчёт расчётных концентраций к составу на сухой газ c_i^{calc} в соответствии с уравнением:

$$c_i^{calc} = \frac{C_i}{1 - C_{H_2O}},\ i \in \{CO_2, H_2, CH_4, N_2\} \quad (3.26)$$

где C_{H2O} – расчётная мольная доля воды в продуктовой смеси.

Принципиально, что наряду с концентрациями компонентов в газовой фазе в критерий оптимальности дополнительно включён вклад, учитывающий расхождение между экспериментально определённым и расчётным количеством водяного пара, сорбированного в выходной ловушке реактора.

Целевая функция (3.25) формализована как минимизация отклонений расчётных значений C_i^{calc} от экспериментальных C_i^{exp}. Следовательно, идентифицированные в ходе оптимизации кинетические параметры (константы скорости, порядки реакции, термодинамические константы) обеспечивают согласованное описание процесса в терминах величин, измеряемых в эксперименте, то есть концентраций компонентов в осушенной газовой смеси.

Доверительные интервалы параметров рассчитывались численным методом как значения, при которых целевая функция F(p) увеличивается на величину, соответствующую

95%-й доверительной области при предположении нормального распределения ошибок (метод отношения правдоподобия) [431].

$$F(p) \leq F(p_0) \cdot e^{(\chi^2_{1,\alpha}/2)} \quad (3.27)$$

Для моделей 3 и 4, в которых скорость реакции является функцией концентраций продуктов, на входе в реактор (при t=0) концентрации C_{H2O} и C_{CH4} задавались как пренебрежимо малые положительные величины порядка $\sim 10^{-10}$. Такой приём позволяет исключить вычислительные сингулярности (в частности, деление на ноль при отрицательных порядках реакции), сохраняя при этом физическую интерпретацию начального условия как практического отсутствия продуктов и их влияния в исходной смеси.

3.2.2.4. Сопоставительный анализ кинетических моделей

В рамках диссертационного исследования проанализированы 11 кинетических моделей различной сложности от простых степенных зависимостей до моделей типа Лэнгмюра-Хиншельвуда с учётом обратимости реакции, представленных в обзоре [433] (модели 1-11, Таблица 19). Дополнительно предложены четыре авторские модели, учитывающие сорбционное ингибирование реакции водородом и/или CO_2 (модели 12-15, Таблица 19).

Степенные модели 2-4 продемонстрировали более высокую точность аппроксимации экспериментальных данных по сравнению с базовой моделью 1. При этом оценённый наблюдаемый порядок реакции по CO_2 оказался меньше единицы (0,571), тогда как порядок по H_2 составил 2,503. Одновременно установлено, что в модели 3 порядок по концентрации водяного пара, а в модели 4 – по концентрации метана статистически близки к нулю, что свидетельствует об отсутствии заметного влияния этих компонентов на скорость реакции в рамках рассматриваемого набора данных.

С учётом нулевых порядков модели 2-4 обеспечивают одинаковую точность описания: значение критерия оптимизации F(p) для всех трёх моделей составляет 3,38 %. Вместе с тем модели 3 и 4 характеризуются менее благоприятными оценками параметров с точки зрения неопределённости – средние доверительные интервалы увеличиваются вследствие высоких доверительных интервалов для параметров n_3 и n_4. По совокупности точности и статистической определённости параметров, наиболее обоснованной в группе степенных моделей 1-4 является модель 2.

Среди моделей 5-8, учитывающих сорбционное ингибирование в рамках формализма Лэнгмюра-Хиншельвуда, наилучшее качество аппроксимации экспериментальных данных обеспечивает модель 5. Для неё получена меньшая величина критерия $F(p)$ (2,92%) по сравнению со степенной моделью 2 при приемлемых средних значениях доверительных интервалов для оцениваемых констант.

Анализ модели 8, аналогично рассмотренному ранее случаю, указывает на статистическую незначимость ингибирующего влияния воды: соответствующий член в знаменателе вырождается в постоянную величину, вследствие чего модель 8 оказывается эквивалентной модели 2.

Модели 9-11 дополнительно учитывают обратимость реакции метанирования CO_2 и обеспечивают сопоставимое качество описания ($F(p)$ = 3,45 %). Для модели 10 оценённый показатель n_3 в знаменателе оказывается практически нулевым, что свидетельствует о статистической незначимости соответствующего сорбционного члена.

Таблица 19 - Оптимальные параметры кинетических моделей и их доверительные интервалы

№	Выражение для W	Оптимальные параметры*	Доверительные интервалы	$(p_{min}-p_{max})/p_0$		$F(P)$
				Значения	Среднее	
1	$W = k\, C_{CO_2} C_{H_2}$	$k_0 = 2{,}38\ 10^5$ $E_a = 108{,}9$	$k_0 \in [2{,}16;2{,}59]\ 10^5$ $Ea \in [107{,}5;109{,}5]$	0,18 0,02	0,1	6.46%
2	$W = k\, C_{CO_2}^{n_1} C_{H_2}^{n_2}$	$k_0 = 1{,}10\ 10^8$ $E_a = 138{,}8$ $n_1 = 0{,}571$ $n_2 = 2{,}503$	$[1{,}06;1{,}15]\ 10^8$ $[137{,}0;139{,}0]$ $[0.553;0.588]$ $[1{,}94;2{,}55]$	0,07 0,01 0,06 0,24	0,10	3,38%
3	$W = k\, C_{CO_2}^{n_1} C_{H_2}^{n_2} C_{H_2O}^{n_3}$	$k_0 = 1{,}10\ 10^8$ $E_a = 138{,}8$ $n_1 = 0{,}571$ $n_2 = 2{,}503$ $n_3 = 2{,}28\ 10^{-11}$	$[1{,}06;1{,}15]\ 10^8$ $[137{,}0;139{,}0]$ $[0.553;0.588]$ $[1{,}94;2{,}55]$ $[-0.02;0.00002]$	0,07 0,01 0,06 0,24 10^9	$\sim 10^8$	3,38%
4	$W = k\, C_{CO_2}^{n_1} C_{H_2}^{n_2} C_{H_2O}^{n_3} C_{CH_4}^{n_4}$	$k_0 = 1{,}10\ 10^8$ $E_a = 138{,}8$ $n_1 = 0{,}571$ $n_2 = 2{,}503$ $n_3 = 4{,}8\ 10^{-10}$ $n_4 = -3.7\ 10^{-10}$	$[1{,}06;1{,}15]\ 10^8$ $[137{,}0;139{,}0]$ $[0.553;0.588]$ $[1{,}94;2{,}55]$ $[-2{,}27;0.00002]$ $[-1{,}3;2]\ 10^{-5}$	0,07 0,01 0,06 0,24 $4{,}72\ 10^9$ $8{,}9\ 10^4$	$0{,}7\ 10^9$	3,38%
5	$W = \dfrac{k C_{CO_2} C_{H_2}^4}{\left(1 + K_1 C_{H_2} + K_2 C_{CO_2}\right)^5}$	$k_0 = 1{,}17\ 10^8$ $E_a = 80{,}72$ $K_{10} = 8{,}30$	$[1{,}14;1{,}2]\ 10^8$ $[79{,}7;80{,}8]$ $[8{,}19;8{,}38]$	0,05 0,01 0,02	0,21	2,92%

№	Выражение для *W*	Оптимальные параметры*	Доверительные интервалы	$(p_{min}-p_{max})/p_0$		*F(P)*
				Значения	Среднее	
		ΔH_1 = 0,116	[0,038;0,165]	1,09		
		K_{20} =6,05	[5,95;6,2]	0,04		
		ΔH_2 =4,12	[4,05;4,25]	0,05		
6	$W = \frac{k C_{CO_2}^{1/3} C_{H_2}^{1/2}}{\left(1 + K_1 C_{H_2}^{1/2} + K_2 C_{CO_2}^{1/2} + K_3 C_{H_2O}\right)^2}$	k_0 =6022	[4,6;7,3]	0,45	65	8,52%
		E_a =0,00187	[0;887]	474		
		K_{10} =37,0	[36,5;1700]	45,0		
		ΔH_1 =2,62 10^{-14}	[2,58 10^{-14};2,67 10^{-14}]	0,03		
		K_{20} =5,68 10^{-14}	[5,6 10^{-14};5,79 10^{-14}]	0,03		
		ΔH_2 = 0,0082	[0,00809;0,00836]	0,03		
		K_{30} = 6,55 10^{-5}	[5,89 10^{-5};7,12 10^{-5}]	0,19		
		ΔH_3 = 108,7	[107,2;109,1]	0,01		
7	$W = \frac{k\, C_{H_2} C_{CO_2}}{1 + K_1 C_{H_2} + K_2 C_{CO_2}}$	k_0 =2,19 10^7	[2,12;2,33]	0,09	1603	4,46%
		E_a = 81,3	[80,2;81,4]	0,02		
		K_{10} =24,37	[6,4;28,6]	0,91		
		ΔH_1 = 27,71	[25,7;28,5]	0,10		
		K_{20} =1,82 10^5	[17,2;19,0]	0,10		
		ΔH_2 = 2 10^{-8}	[2,19 10^{-14};0,203]	9617		
8	$W = \frac{k\, C_{CO_2}^{n_1} C_{H_2}^{n_2}}{1 + K_1 C_{H_2O}^{n_3}}$	k_0 =2,23 10^{10}	[2,16;2,34]	0,08	1,6 10^7	3,38%
		E_a =97,4	[96,11;97,56]	0,01		
		K_0 = 203,7	[179;211]	0,15		
		ΔH = 41,4	[40,9;41,6]	0,02		

№	Выражение для W	Оптимальные параметры*	Доверительные интервалы	$(p_{min}-p_{max})/p_0$		$F(P)$
				Значения	Среднее	
		n_1 =0,571 n_2 =2,50 n_3 =1,77 10^{-10}	[0,539;0,588] [2,42;2,55] [-1,31 10-3;1,86 10-2]	0,05 0,09 1,12 10^8		
9	$W = k\, C_{CO_2}^{n_1} C_{H_2}^{n_2} \cdot \left[1 - \frac{1}{K_{eq}} \frac{C_{CH_4} C_{H_2O}^2}{C_{H_2}^4 C_{CO_2}}\right]$	k_0 =1,14 10^8 E_a =139,0 n_1 =0,569 n_2 =2,502	[1,11;1,19] [137,2;139,2] [0,551;0,586] [2,46;2,55]	0,07 0,01 0,06 0,04	0,05	3,45%
10	$W = k \frac{C_{CO_2}^{n_1} C_{H_2}^{n_2}}{C_{H_2O}^{n_3}} \cdot \left[1 - \frac{1}{K_{eq}} \frac{C_{CH_4} C_{H_2O}^2}{C_{H_2}^4 C_{CO_2}}\right]$	k_0 =9,62 10^7 E_a = 138,2 n_1 = 0,572 n_2 = 2,488 n_3 = 1,1 10^{-9}	[9,32;1,01] [136,4;138,4] [0,540;0,590] [2,37;2,54] [-0,001;0,02]	0,08 0,01 0,09 0,07 1,7 10^7	3,53 10^6	3,45%
11	$W = k \frac{C_{CO_2}^{n_1} C_{H_2}^{n_2}}{1 + K C_{H_2O}^{n_3}} \cdot \left[1 - \frac{1}{K_{eq}} \frac{C_{CH_4} C_{H_2O}^2}{C_{H_2}^4 C_{CO_2}}\right]$	k_0 = 1,10 10^8 E_a =138,8 K_0 = 5,87 10^{-20} ΔH = 163,4 n_1 =0,571 n_2 =2,503 n_3 =5,01	[1,06;1,15] [137;139] [5,79 10^{-20};3.37 10^{-13}] [161,2;247,9] [0,539;0,588] [2,42;2,55] [3,10;5,01]	0,08 0,01 5,74 10^6 0,53 0,05 0,09 0,38	8,21 10^5	3,45%
12	$W = k \frac{C_{CO_2}^{n_1} C_{H_2}^{n_2}}{1 + K_1 C_{H_2}^{n_4} + K_2 C_{CO_2}^{n_3}}$	k_0 =7,66 10^8 E_a = 88,39	[7,56;7,82] [87,24;88,48]	0,033 0,014	0,057	2,47%

№	Выражение для W	Оптимальные параметры*	Доверительные интервалы	$(p_{min}-p_{max})/p_0$		$F(P)$
				Значения	Среднее	
		$K_1 = 5{,}01\ 10^5$	[4,9;5,1]	0,04		
		$\Delta H_1 \approx 0$	-	-		
		$K_{20} = 2{,}61\ 10^7$	[2,38;2,81]	0,167		
		$\Delta H_2 = 5{,}5$	[5,1;5,9]	0,143		
		$n_1 = 0{,}525$	[0,516;0,532]	0,03		
		$n_2 = 2{,}80$	[2,78;2,81]	0,01		
		$n_3 = 3{,}95$	[3,88;4,01]	0,05		
		$n_4 = 2{,}04$	[1,96;2,06]	0,03		
13	$W = k\frac{C_{CO_2}^{n_1} C_{H_2}^{n_2}}{1 + K_1 C_{H_2}^{n_3}}$	$k_0 = 1{,}50\ 10^{11}$	[1,4;1,6]	0,09	0,059	3,30%
		$E_a = 125{,}6$	[124,0;125,9]	0,01		
		$K_1 = 2{,}65\ 10^4$	[2,43;2,76]	0,12		
		$\Delta H_1 = 9{,}4\ 10^{-19}$	[9,3;9,6]	0,03		
		$n_1 = 0{,}550$	[0,524;0,567]	0,08		
		$n_2 = 6{,}44$	[6,22;6,49]	0,04		
		$n_3 = 4{,}40$	[4,35;4,48]	0,03		
14	$W = k\frac{C_{CO_2}^{n_1} C_{H_2}^{n_2}}{1 + K_1 C_{CO_2}^{n_3}}$	$k_0 = 9{,}30\ 10^8$	[8,9;9,6]	0.07	0,26	3,32%
		$E_a = 139{,}6$	[137,8;139,9]	0,01		
		$K_1 = 10{,}35$	[9.94;11,19]	0,12		
		$\Delta H_1 = 4{,}37\ 10^{-4}$	[1,72;8,12]	1.46		
		$n_1 = 1{,}03$	[1,01;1,05]	0.03		
		$n_2 = 2{,}51$	[2,46;2,57]	0.05		

№	Выражение для W	Оптимальные параметры*	Доверительные интервалы	$(p_{min}-p_{max})/p_0$		$F(P)$
				Значения	Среднее	
		n_3 =0,92	[0,88;0,94]	0,07		
15	$W = k\frac{C_{CO_2}^{n_1} C_{H_2}^{n_2}}{1 + K_1 C_{CO_2}^{n_3} + K_2 C_{H_2}^{n_4}}\left[1 - \frac{1}{K_{eq}}\frac{C_{CH_4} C_{H_2O}^2}{C_{H_2}^4 C_{CO_2}}\right]$	k_0 =1,30 10^9	[1,2;1,35]	0.05	0,11	2,72%
		E_a = 88,27	[87,1;88,3]	0.01		
		K_1 = 4,50 10^7	[4.0;5.0]	0.21		
		ΔH_1 = 3,30	[2.63;3,78]	0.35		
		K_{20} = 9,05 10^5	[7,6;9,3]	0.18		
		$\Delta H_2 \approx 0$	-	-		
		n_1 =0,521	[0,510;0,530]	0.04		
		n_2 =2,75	[2,71;2,78]	0.02		
		n_3 =3,68	[3,55;3,73]	0.04		
		n_4 =2,08	[2,01;2,12]	0.06		

*Примечание: единицы измерения предэкспонент k_0 - моль/(г катализатора*с), энергий активации E_a и теплот адсорбций H_i – кДж/моль, порядки n_i – безразмерные.

В модели 11 константа адсорбции K также близка к нулю, что дополнительно подтверждает отсутствие вклада данного механистического предположения в улучшение описания данных.

Следует отметить, что ожидаемое кинетическое ингибирование реакции водяным паром надёжно не выявлено ни в одной из рассмотренных моделей. Фактическое влияние воды проявляется преимущественно через равновесные эффекты: присутствие H_2O смещает равновесие и тем самым усиливает вклад обратного направления реакции.

Модель 12, учитывающая сорбционное ингибирование реакции водородом и диоксидом углерода, обеспечивает наилучшее соответствие экспериментальным данным: получены минимальное значение критерия $F(p)$ = 2,47 % и наименьшее среднее значение доверительных интервалов (0,057), что свидетельствует о высокой надёжности идентификации параметров. Установлено, что ингибирующее действие носит преимущественно совместный характер, поскольку модели 13 и 14, предполагающие торможение только одним из реагентов, характеризуются заметно большей погрешностью описания.

Модель 15 представляет собой модификацию модели 12 с учётом обратимости реакции. Она также демонстрирует высокое качество аппроксимации; несмотря на несколько худшее значение критерия по сравнению с моделью 12, модель 15 является более физически обоснованной, поскольку корректно учитывает равновесные факторы.

Оценённая энергия активации для моделей 12 и 15 ($E_a \approx 88$ кДж/моль) находится в диапазоне, характерном для никелевых катализаторов метанирования CO_2. Определённые порядки реакции по реагентам ($n_1 \approx 0{,}5$, $n_2 \approx 2{,}8$) также согласуются с литературными данными [434, 435].

Расчётные зависимости, полученные для модели 15, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными во всём исследованном диапазоне изменения состава, температуры и расхода реакционной смеси (Рисунок 50). Средняя погрешность описания измеряемых концентраций основных компонентов (CH_4, CO_2, H_2) не превышает 1,8 % об. Достигнутая точность и широкий диапазон применимости позволяют рассматривать модель как пригодную для инженерных расчётов при разработке, масштабировании и оптимизации процесса метанирования CO_2 на катализаторах Ni/СВК. Полученные результаты подтверждают адекватность выбранного подхода к описанию кинетики процесса в широком интервале рабочих параметров. Модель может быть использована для прогнозирования состава реакционной смеси и оценки влияния технологических факторов на эффективность процесса. Это создаёт основу для её дальнейшего применения при проектировании каталитических реакторов и выборе оптимальных режимов метанирования.

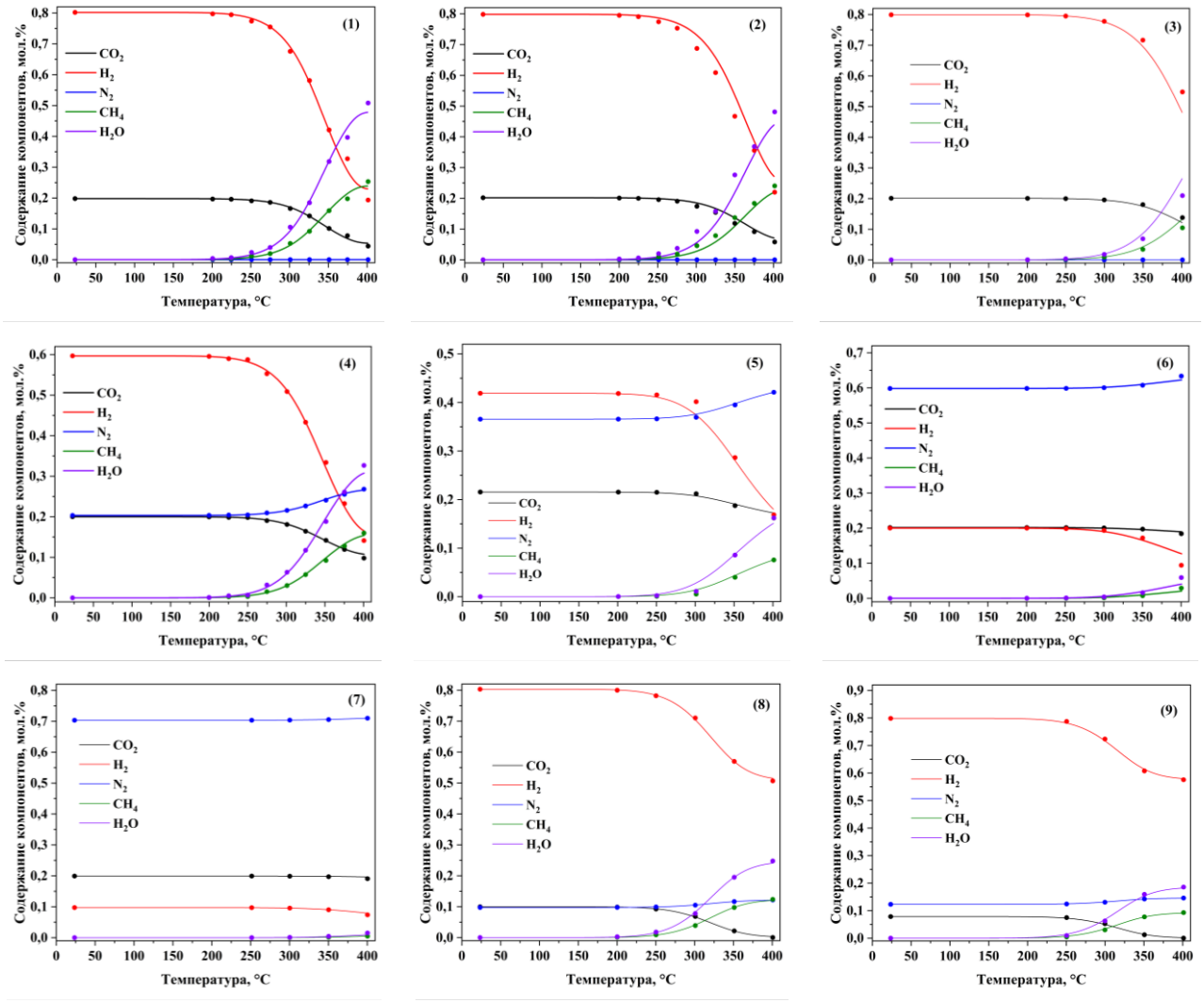


Рисунок 50 - Экспериментальные (точки) и рассчитанные по модели 15 (линии) значения концентраций компонентов в мокрой газовой смеси. Концентрации газов определены методом ГХ, концентрация воды – гравиметрически.

3.2.3. Синтез Фишера-Тропша

Для проведения экспериментов в рамках диссертационного исследования были задействованы микроструктурированные стекловолокнистые каталитические системы на основе кобальта и железа (п. 3.1.1) и экспериментальный стенд синтеза Фишера-Тропша (п. 2.3.3).

В этой части работы была применена концепция мультимасштабного структурирования (от нано- до мезоуровня) для синтеза микроволокнистых катализаторов. Базовым методом выступал поверхностный термосинтез с нанесением вторичного носителя – кремнезоля (10-15 масс. % от массы стекловолокна), обеспечивающий формирование наночастиц активной фазы.

На первом этапе исследования перспективные микроволокнистые катализаторы для процесса Ф-Т оценивали методом быстрого скрининга с использованием ГХ/МС-анализа и тандемного μ-реактора (ячейка диаметром 3/4 мм, длиной 78 мм) при подаче синтез-газа (H_2/CO = 2) со скоростью 15 мл/мин.

На следующем этапе отобранные образцы исследовали в проточном реакторе, оснащённом цилиндрическими картриджами с металлическими дисками диаметром 17 мм. Для стабилизации потока и минимизации локальных разогревов и тепловой неоднородности в верхнюю и нижнюю части реактора добавляли кварцевую засыпку (фракция 10-15 мм). Состав продуктов реакции для различных катализаторов приведён в таблице 20.

Основными продуктами синтеза Фишера-Тропша на гранулированных катализаторах в газовой фазе являются CH_4 и CO_2. На железном катализаторе также образуются олефины C_2-C_4. Высокий выход CO_2 указывает на значительную дезактивацию катализаторов. Жидкая фаза на железных катализаторах содержит α-олефины и парафины C_7-C_{22}, а также их следовые изомеры. Жидкая фаза на кобальтовых гранулированных катализаторах состоит из парафинов и их изомеров. Допирование K и Cu повысило селективность синтеза парафинов C_{30+}.

На микроволокнистом катализаторе Co10%Mn5%/СВК селективность по газовым продуктам не превышала 1%. На катализаторе Fe10%Zn2%/СВК(2%K-1%Cu) газовая фаза продуктов отсутствовала, а состав жидких продуктов был ограничен фракцией C_9-C_{18}.

На стекловолокнистом кобальтовом катализаторе Co10%Mn5%/СВК образуются олефины C_{12}-C_{18}. При 250 °C и 13 бар катализатор Co10%/ СВК показал более высокую (60 %) конверсию синтез-газа по сравнению с традиционными гранулированными кобальтовыми (50 %) и железно-цинковыми системами (49 %) в аналогичных условиях. При этом на Co/СВК преимущественно образуются жидкие углеводороды C_{5+} и выше, селективность по которым достигает 77 %.

Таблица 20 – Основные продукты процесса синтеза Фишера-Тропша

Катализатор	Тип реактора	Условия реакции	Продукты (газообразные)	Продукты (жидкофазные)
Co10%/ СВК	Тандемный μ-реактор	250 ºC, 15 атм	-	Преимущественно н-алканы C_6-C_{25}
		250 ºC, 17 атм	-	Преимущественно н-алканы C_6-C_{15}

Продолжение таблицы 20

Катализатор	Тип реактора	Условия реакции	Продукты (газообразные)	Продукты (жидкофазные)
Co10%/ СВК		250 ºС, 25 атм	-	Преимущественно н-алканы C_6-C_{17}
Co10%/SiO_2		250 ºС, 25 атм	Преимущественно CH_4	-
Ni10%/ СВК		200 ºС, 10 атм	Преимущественно CH_4	-
		240 ºС, 10 атм	Преимущественно CH_4,	Следовые количества н-алканов C_{11}-C_{25}
$Fe_{2,5}Zn_{0,5}O_4$(K2%-Cu1%)	Проточный	270 ºС 7 атм	CH_4, CO_2, олефины C_2-C_4	олефины и парафины C_7-C_{22}
FeAlZnO(K2%-Cu1%)		270 ºС 7 атм	CH_4, CO_2, олефины C_2-C_4	олефины и парафины C_7-C_{22}
Fe10%Zn2%/СВК(K2%-Cu1%)		270 ºС 7 атм	-	олефины и парафины C_9-C_{18}
Co-Al_2O_3/SiO_2-ZSM5		250 ºС 20 атм	CH_4, CO_2	парафины C_6-C_{36}
Co-Al_2O_3/SiO_2-ZSM5(K2%-Cu1%)		250 ºС 20 атм	CH_4, CO_2	парафины C_6-C_{44}
Co10%Mn5%/СВК		250 ºС 20 атм	-	парафины C_4-C_{11} и олефины C_{12}-C_{18}

Выводы по главе 3

В главе 3 получены экспериментальные и расчётные результаты, подтверждающие научную обоснованность и эффективность разработанного в диссертации природовдохновлённого подхода к созданию и оптимизации стекловолокнистых катализаторов, предусматривающего многоуровневое структурирование в системе «стекловолокнистая матрица – вторичный носитель – активная фаза» и направленное регулирование состояния активного компонента. Установлено, что нанесение вторичного кремзоля на стекловолокнистый носитель обеспечивает увеличение удельной поверхности с 0,4-1,0 до 40-60 $м^2$/г, формирование развитой

пористой структуры и создание условий для высокодисперсного закрепления переходных металлов. Показано, что метод сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза (СИПТ) является эффективным способом формирования активной фазы, поскольку при скорости нагрева порядка 100 °C/c он обеспечивает получение частиц размером от 15 до 25 нм, повышение дисперсности металла и соответствующий рост каталитической активности, тогда как повышение температуры восстановления приводит к укрупнению кристаллитов, агломерации металлической фазы и снижению концентрации доступных активных центров.

В реакциях гидрогенолиза лёгких парафинов установлено, что 10% Ni/СВК превосходит промышленный катализатор 16% Ni/Al_2O_3 по удельной активности, отнесённой к массе никеля, в 10-30 раз, причём наибольшая активность характерна для образцов, синтезированных методом СИПТ, а наиболее выраженный прирост активности проявляется при пониженном содержании водорода в реакционной смеси. В реакции метанирования CO_2 установлено, что 10% Ni/СВК превосходит промышленный аналог 16% Ni/Al_2O_3 по удельной активности более чем в 2,5 раза, показано, что определяющим фактором является соотношение содержания никеля и степени его дисперсности, тогда как оптимальное состояние активного компонента достигается при обеспечении высокой концентрации доступных активных центров без существенного развития агломерации и блокировки пористой структуры носителя. Для Co- и Fe-содержащих микроволокнистых систем в процессе синтеза Фишера-Тропша подтверждена высокая эффективность структурированного волокнистого слоя при получении жидких углеводородов, в частности, для 10% Co/СВК при 250 °C и 20 атм достигнута конверсия синтез-газа около 60 % при селективности по фракции C_{5+} до 77 %.

На основании экспериментальных данных разработаны и верифицированы кинетические модели реакций гидрогенолиза лёгких парафинов и метанирования CO_2 на Ni/СВК, показано, что адекватное описание процессов обеспечивается степенными зависимостями и уравнениями типа Ленгмюра-Хиншельвуда, учитывающими сорбционное ингибирование исходными реагентами, прежде всего водородом, включая возможность отрицательного наблюдаемого порядка по H_2. Для гидрогенолиза пропана среднее абсолютное расхождение между расчётными и экспериментальными данными составляет около 2,5 %, для метанирования CO_2 средняя погрешность описания не превышает 1,8 %, что подтверждает физическую состоятельность идентифицированных кинетических параметров и пригодность предложенных моделей для инженерных расчётов, оптимизации режимов и проектирования реакторных систем.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ КАРТРИДЖЕЙ НА ОСНОВЕ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

4.1. Моделирование процессов массообмена в структурированных слоях микроволокнистых катализаторов методом вычислительной гидродинамики

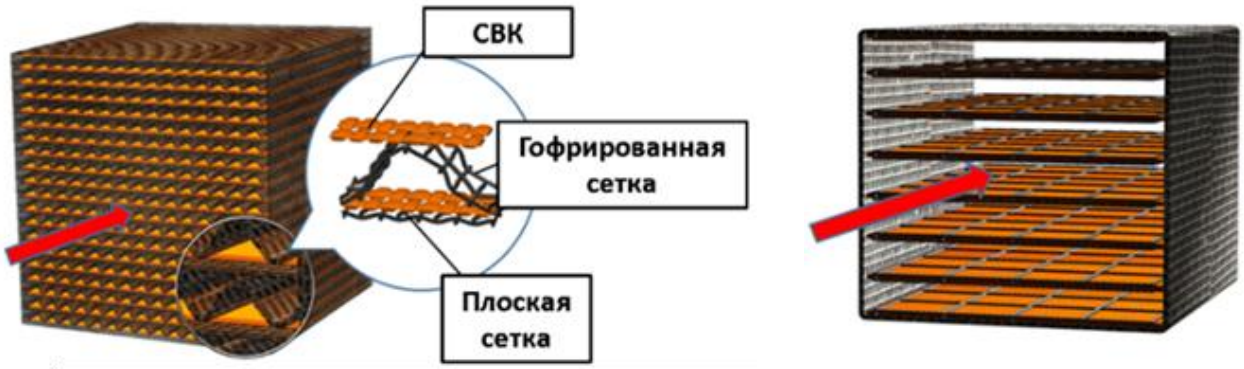
Экспериментальные исследования являются важной частью изучения массообмена, однако дальнейшая оптимизация каталитических микроструктурированных картриджей и разработка новых конструкций также требует использования современных передовых методов моделирования, включая моделирование на основе вычислительной гидродинамики (CFD). Этот метод уже нашёл применение при моделировании каталитических систем различных структур и масштабов – от традиционных каталитических гранул в неподвижных слоях и трубчатых реакторах [436-439] до структурированных катализаторов, включая монолитные блоки [440,441], катализаторов на вспененных носителях [442-446], каталитических блоков из проволочных сеток [447, 448] и структурированных катализаторов других форм [449-451].

Точное моделирование сложных процессов течения и протекания реакций в таких структурированных слоях позволяет анализировать эффективность катализаторов, совершенствовать их конструкцию и, в конечном итоге, повышать их производительность и результативность в различных промышленных применениях. Такой подход к моделированию способствует выявлению потенциальных проблем, связанных с перепадом давления в слоях катализаторов и процессами переноса массы и энергии, а также поддерживает разработку инновационных решений для их преодоления. В целом, CFD-моделирование играет ключевую роль в развитии и применении структурированных слоёв микроволокнистых катализаторов, способствуя значительному прогрессу каталитических технологий.

До недавнего времени количество исследований по CFD-моделированию каталитических структур на основе СВК было практически равно нулю. CFD использовался для моделирования многослойных СВК-упаковок с проникающим потоком газовой реакционной смеси [40, 452], однако моделирование СВК-картриджей с аксиальным потоком было выполнено совсем недавно [56]. Задачами такого моделирования было воспроизведение основных экспериментально наблюдаемых закономерностей, а также дало качественное подтверждение экспериментальных гипотез о необычных гидродинамических свойствах СВК.

4.1.1. Математическая модель каталитического стекловолокнистого картриджа

Объектом моделирования выступали каталитические стекловолокнистые картриджи (КСВК), состоящие из стеклотканевых каталитических полотен и формирующих металлических сеток. Рассматривались две основные конструкции КСВК: одна с использованием гладких и гофрированных сеток (Рисунок 51.а), и другая – только с плоскими сетками (Рисунок 51.б).

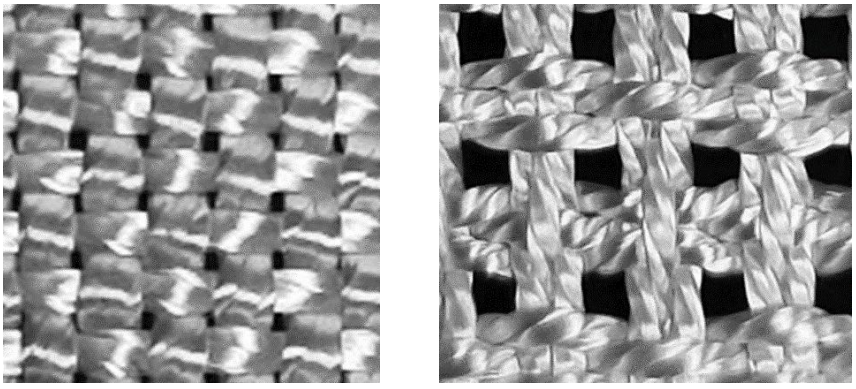


а) б)

Рисунок 51 – Каталитические стекловолокнистые картриджи: а) с гофрированными и плоскими структурирующими сетками и б) только с плоскими сетками. Стрелки показывают направление движения потока газа

Предполагается, что газовый реакционный поток движется параллельно плоскостям КСВК в пространствах, образованных структурирующими сетками.

В моделировании использовались два основных типа стеклоткани: сатиновая (Рисунок 52.а), состоящая из одиночных плотно переплетённых нитей, и ажурная (Рисунок 52.б), изготовленная из пучков нитей с существенными промежутками между ними.



а) (б)

Рисунок 52 – Геометрические типы рассматриваемых СВК: а) сатиновый и б) ажурный.

4.1.2. Описание математической модели каталитического стекловолокнистого картриджа

Полная система уравнений, описывающая движение вязкой жидкости в декартовой системе координат, может быть представлена в тензорной форме:

Уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial U_j}{\partial x_j} = 0 \tag{4.1}$$

Уравнения изменения импульса (уравнения Навье-Стокса), усреднённые по Рейнольдсу:

$$\rho \frac{\partial U_i}{\partial t} + \rho U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial P}{\partial x_j} + \mu \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_j \partial x_i} - \frac{\partial P \underline{u_i' u_j'}}{\partial x_j} \tag{4.2}$$

где t – время; x_j – декартовы координаты (i = 1, 2, 3); U_i – компоненты усреднённой скорости течения жидкости в направлении x_i; P – усреднённое статическое давление; ρ – плотность; μ – коэффициент динамической вязкости.

Гипотеза Буссинеска устанавливает связь между напряжениями Рейнольдса и усреднёнными градиентами скорости:

$$-\rho \underline{u_i' u_j'} = \mu_t \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left(\mu_t \frac{\partial U_i}{\partial x_i} + \rho k \right) \delta_{ij} \tag{4.3}$$

где $\boldsymbol{k}$ – кинетическая энергия турбулентных пульсаций, $\boldsymbol{\mu_t}$ – турбулентная (вихревая) вязкость, $\boldsymbol{\delta_{ij}}$ – дельта-функция:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, i = j \\ 0, i \neq j \end{cases} \tag{4.4}$$

Коэффициент турбулентной вязкости определялся в соответствии с выбранной моделью турбулентности. Для замыкания осреднённых по Рейнольдсу уравнений Навье-Стокса использовались переходные турбулентные модели переноса сдвиговых напряжений (SST, Shear Stress Transport).

В качестве граничных условий на входном участке моделируемой системы задавались равномерные распределения скорости газового потока, температуры и массовой доли каждого компонента. В области выхода потока применялись условия «ограничения выхода по давлению»

с нулевым значением манометрического давления. Также учитывались температурные зависимости термодинамических величин и вязкости.

4.1.3. Область вычислительного моделирования

Для CFD моделирования КСВК использовалось академическое программное обеспечение Ansys Fluent (версия 2021 R2, лицензия № 1148156 для ТюмГУ), описанное в Главе 2, с модулем сетки. Параметры расчётной сетки подбирались таким образом, чтобы обеспечить разрешение вихревых структур по всему объёму картриджа и удовлетворительное описание сложной геометрии. Сетка была равномерно распределена по объёму, что позволило отслеживать движение вихрей на всей площади картриджа. Объемная сетка создана с использованием метода «Мозаика» с полиэдральными элементами. Сетка была построена равномерно по всему объему, чтобы позволить движение вихрей по всему объему картриджа. Минимальный размер ячейки составил 10^{-3} мм. Минимальное качество ячейки составило 0,30, а максимальное соотношение сторон - 22,88.

4.1.4. Геометрия моделируемого каталитического стекловолокнистого картриджа

Так как КСВК состоит из одинаковых слоёв, то при условии равномерного распределения входящего потока между слоями, для моделирования всего картриджа достаточно рассматривать только один слой. Фрагмент этого слоя КСВК представлен на рисунке 53.

Гофрированная сетка формирует волну с повторяющейся геометрией, поэтому сегмент для моделирования может быть минимизирован за счёт использования симметрии каналов, сводя моделируемый участок к области между верхней и нижней позициями волны гофрированной сетки.

Для моделирования картриджа, содержащего только плоские структуры, может быть использована та же геометрия после удаления гофрированной проволочной сетки. Проволочные сетки моделировались с детальной прорисовкой их структуры в виде комбинации круглых проволок.

Моделируемый сегмент соответствует КСВК, использовавшемуся в экспериментах [68]. Длина стеклотканного материала СВК составляла 44 мм, суммарная длина моделируемого канала с учётом входных и внутренних пустот – 66 мм. Ширина канала принималась равной 8,0 мм, общая высота – 5,7 мм.

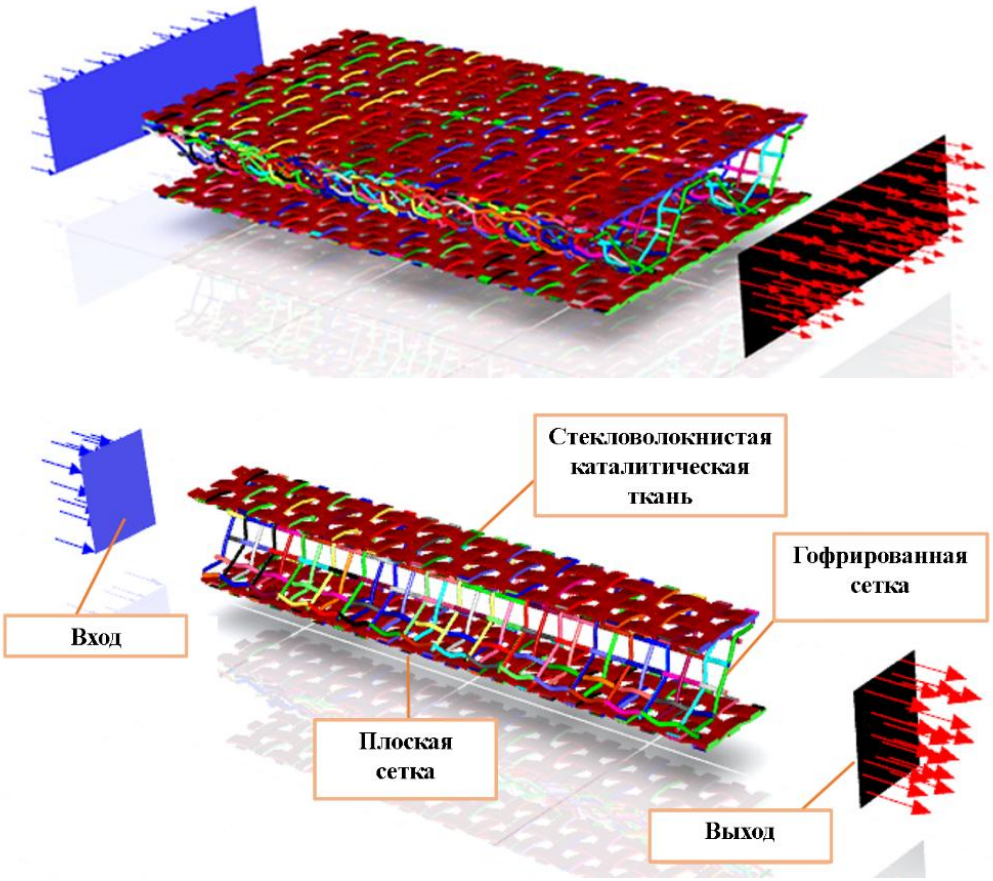


Рисунок 53 – Фрагмент слоя КСВК. Стрелками указано направление движения газового потока

КСВК обладают сложной геометрией. Интуитивно нити в стеклотканном материале можно представить круглыми в поперечном сечении, однако в действительности они гораздо ближе по форме к сплюснутым эллипсоидам. Для упрощения построения геометрической модели их допускается рассматривать даже как прямоугольные. Модель ткани атласного типа может быть дополнительно сведена к почти однородному слою толщиной 0,4 мм, сформированному пересекающимися прямоугольными телами шириной 0,8 мм с малыми отверстиями (0,1 х 0,1 мм) и небольшими канавками между ними (Рисунок 54.а).



а) б)

Рисунок 54 – Геометрическая модель сатиновой (а) и ажурной (б) стеклоткани СВК

Ажурные ткани могут быть представлены более сложной геометрией с нитями в форме сплюснутых эллипсоидов (шириной 1,0 мм и высотой 0,45 мм) с крупными отверстиями между ними (1,5 х 1,5 мм) (Рисунок 54.б). Указанные значения соответствуют геометрическим параметрам реальных СВК, использовавшихся в экспериментах по массообмену.

На рисунке 55 приведён пример геометрической структуры картриджа с наложенной расчётной сеткой. Общее число ячеек в построенной сетке достигло 83 696 753, число граней – 295 431 252, а количество узлов – 135 098 549.

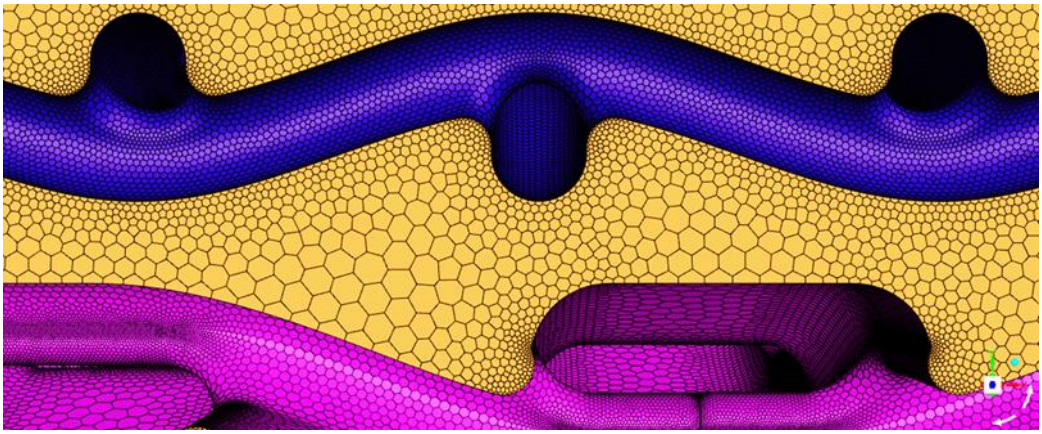


Рисунок 55 – Пример внутренней структуры картриджа с детализированной геометрией и расчётной сеткой

Аналогичные модели картриджей с различной высотой каналов также были построены для проведения численного моделирования.

4.1.5. Описание модельной реакции глубокого окисления паров толуола

В качестве тестовой реакции для CFD-моделирования была выбрана реакция глубокой окислительной переработки паров толуола в воздухе на СВК с платиновым катализатором:

$$C_7H_8 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O \quad (4.5)$$

Данная реакция ранее использовалась в экспериментальных исследованиях массообмена в картриджах на основе СВК [34-36, 43], поэтому она была выбрана для упрощения сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными.

Скорость этой реакции может быть рассчитана по уравнению скорости первого порядка по концентрации толуола:

$$W = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} C_{C7H8} \quad (4.6)$$

где W – скорость реакции, k_0 – предэкспоненциальный множитель константы скорости, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, а C_{C7H8} – молярная концентрация толуола.

Реакция была задана на поверхности носителя СВК (поверхностная реакция на стенке). Кинетические параметры были взяты из экспериментальных данных [34, 36] с соответствующим пересчётом из единиц, относящихся к массе СВК, в единицы, относящиеся к внешней поверхности СВК: $k_0 = 9{,}0 \cdot 10^8$ кмоль/м^2/с, $E = 125{,}6$ кДж/моль.

Моделирование проводилось для потока с температурой на входе 350 °C. Экспериментальные исследования [34-36] показали, что при данной температуре достигается режим массообмена, когда наблюдаемая скорость реакции полностью определяется внешними ограничениями по массообмену. Базовая скорость потока на входе, пересчитанная к стандартным условиям, принималась равной 0,55 м/сек с последующей вариацией в отдельных расчетах. Базовое содержание толуола на входе составляло 100 vppm.

4.1.6. Описание канала каталитического стекловолокнистого картриджа с гофрированной структурирующей сеткой

На рисунке 56 представлено распределение параметров потока в канале КСВК с сатиновой и гофрированной структурирующей сеткой. Контуры приведены в двумерном виде для среднего продольного сечения канала, расположенного вертикально вдоль канала картриджа и пересекающего гофрированную сетку на половине её высоты.

Статическое давление (Рисунок 56.а) уменьшается по длине канала от входа к выходу, оставаясь практически однородным по всей высоте канала. Такая однородность может быть обусловлена очень низким перепадом давления (менее 5 Па) в канале. Контуры скорости потока (Рисунок 56.б) показывают интенсивные течения над и под гофрированной сеткой при очень низких скоростях движения в самой сетке и вблизи поверхности КСВК.

По длине канала наблюдается незначительное повышение температуры за счёт тепловыделения в экзотермической реакции окисления, однако тепловой эффект крайне мал из-за низкой концентрации толуола (Рисунок 56.в). Концентрация толуола (Рисунок 56.г) снижается по длине канала вследствие его расходования в реакции. Минимальные значения концентрации отмечаются вблизи поверхности СВК, максимальные – вблизи оси канала.

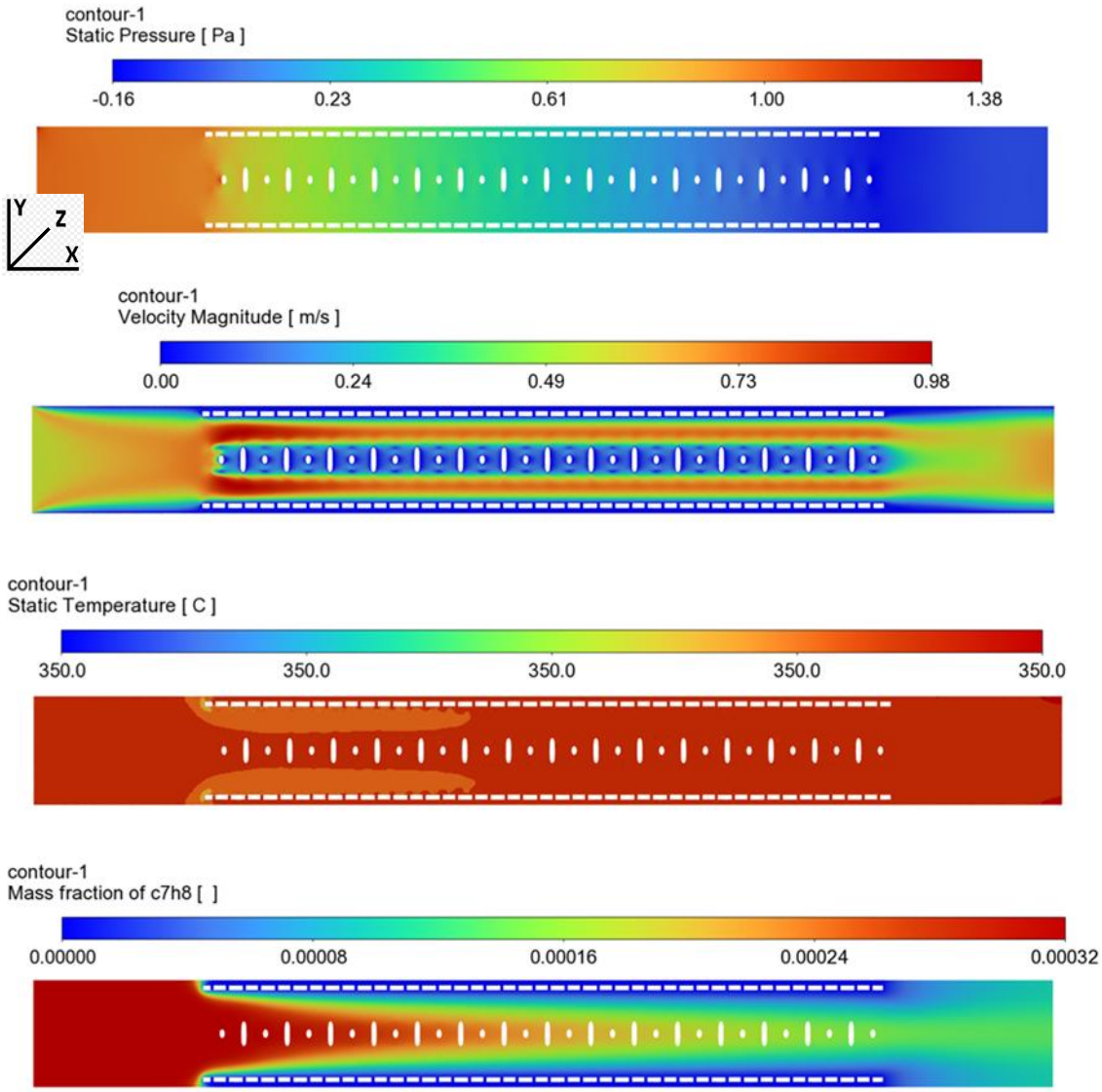


Рисунок 56 – Пространственное распределение параметров потока в среднем сечении канала с гофрированной структурирующей сеткой и катализатором типа сатин: а) статическое давление, б) скорость потока, в) статическая температура, г) массовая доля толуола. Штриховые линии в верхней и нижней части канала соответствуют слоям СВК, штрихпунктирная линия в середине – сечению гофрированной сетки.

Данное распределение вполне закономерно и складывается в результате одновременного протекания поверхностной реакции расходования толуола на СВК и массообмена толуола из осевой части потока к поверхностям СВК. Особенности пространственного распределения параметров потока становятся более наглядными при трехмерном представлении (Рисунок 57). На рисунке 57.а видно, что гофрированная сетка разделяет поток на два струйных потока по обе стороны от сетки.

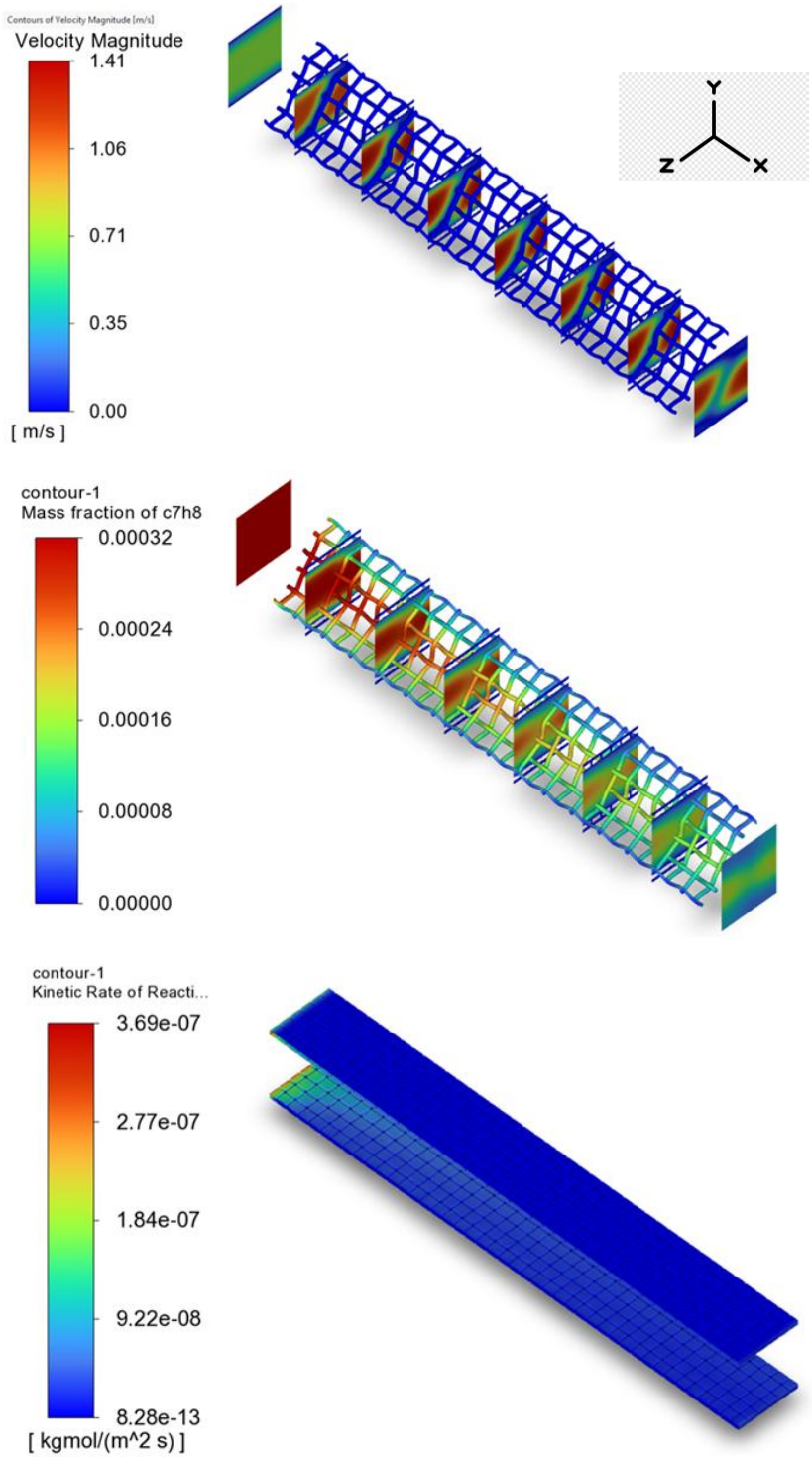


Рисунок 57 – Пространственное распределение параметров потока в канале с гофрированной структурирующей сеткой и катализатором сатинового типа: а) скорость потока, б) массовая доля толуола, в) скорость реакции

Максимальные скорости наблюдаются в углах поперечного сечения канала, наиболее удалённых от сетки, а минимальные значения скорости отмечаются вблизи гофрированной сетки и поверхности КСВК, такое замедление обусловлено трением потока о поверхность.

Концентрация толуола (Рисунок 57.б), как уже показано на рисунке 57.г, максимальна в ядре потока и минимальна вблизи поверхности СВК. Трёхмерное представление позволяет увидеть, что такое распределение оказывается более сложным: помимо выраженного вертикального градиента, наблюдается также определённый градиент по ширине канала с уменьшением концентрации в области, прилегающей к структурирующей сетке. Такая картина характерна для всех сечений вдоль канала. Вероятно, это связано с меньшей скоростью потока в данной области, что создаёт более благоприятные условия для массообмена в условиях конкуренции с аксиальным массообменом, происходящим вместе с конвективным переносом.

Максимальная скорость реакции (Рисунок 57.в) наблюдается на поверхности СВК во входной части канала с последующим снижением скорости реакции вдоль канала вследствие уменьшения концентрации толуола. Градиент скорости реакции прослеживается также по всей поверхности стеклотканного материала СВК. Например, на нижнем слое СВК (Рисунок 57.в) видно увеличение скорости реакции слева направо. Это распределение хорошо коррелирует с распределением скоростей потока у поверхности СВК (Рисунок 57.а): более высокая скорость потока с левой стороны стеклотканного материала приводит к сокращению времени пребывания, что уменьшает степень превращения толуола и, как следствие, увеличивает его концентрацию в данной области (Рисунок 57.б), а в целом – повышает локальную скорость реакции.

4.1.7. Влияние формы волокнистого материала каталитического стекловолокнистого картриджа

Сатиновый и ажурный КСВК обладают различной формой поверхности, что может приводить к отличиям в их массообменных свойствах. CFD-моделирование показало, что общая картина, наблюдаемая для сатинового КСВК, практически совпадает с таковой для катализатора с ажурным переплетением (Рисунок 58). Наиболее значимое различие проявляется в поверхностном распределении скорости реакции (Рисунок 58.в): хотя общие тенденции (уменьшение скорости реакции с верхнего левого до нижнего правого угла нижнего стеклотканного материала СВК) аналогичны наблюдавшимся ранее для сатинового катализатора (Рисунок 58.в), распределение скоростей в случае ажурного стеклотканного материала отличается большей равномерностью. Поверхность ажурного КСВК значительно менее гладкая по сравнению с сатиновым, что может увеличивать турбулентность потока вблизи поверхности стеклотканного материала и в прилегающих областях, тем самым улучшая общую эффективность массообмена в ажурной геометрии. Данная гипотеза подтверждается значениями числа Нуссельта, характеризующего интенсивность внешнего массообмена, полученными в CFD-исследованиях: при данных условиях они составляют 7,1 для сатинового и 9,2 для ажурного

катализатора, т.е. оценочное увеличение кажущейся активности составляет примерно 30%. Аналогичная тенденция прослеживается и в экспериментальных данных: кажущаяся скорость реакции с использованием ажурного катализатора при таких условиях выше, чем у сатинового типа, разница составляет от 7-14 до 25-28 %.

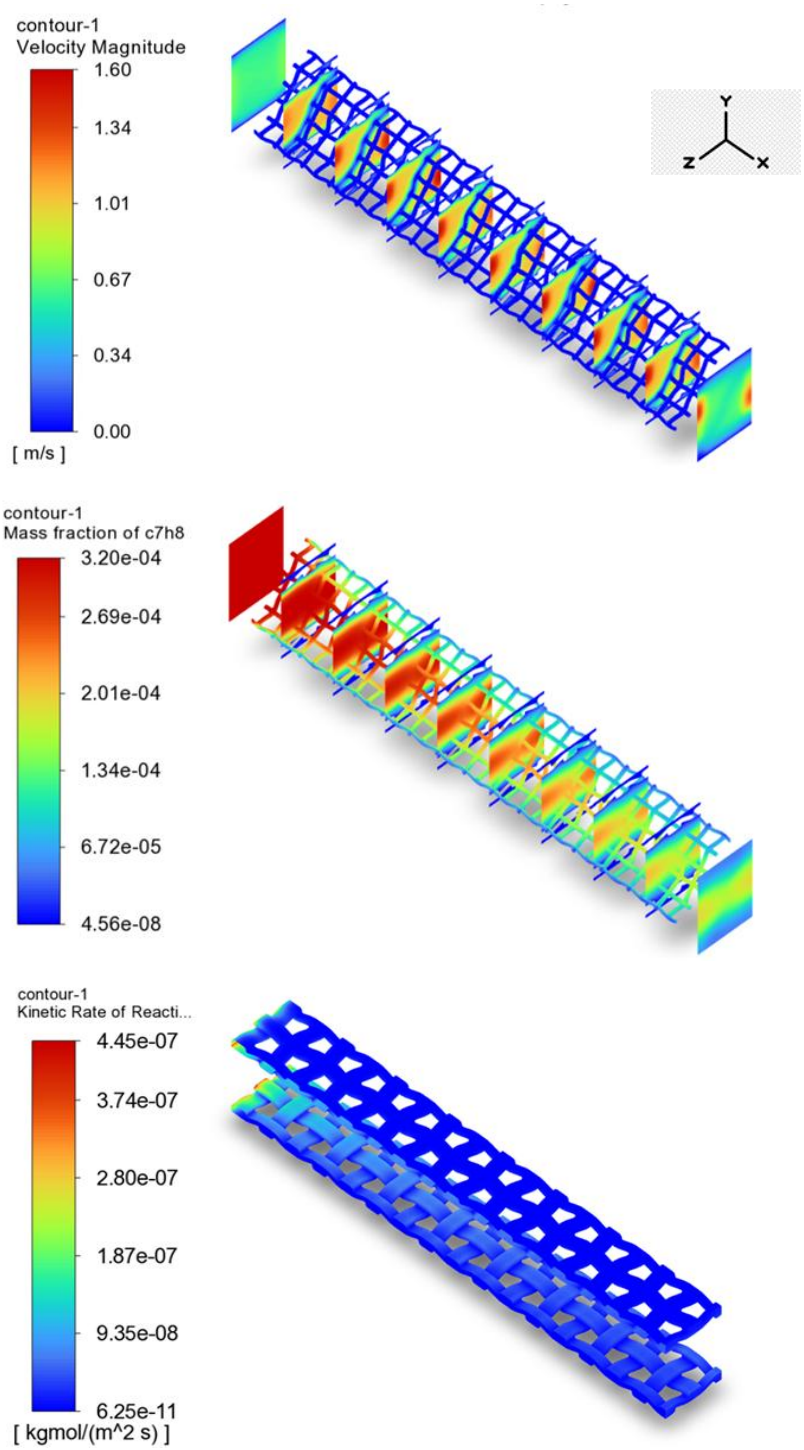


Рисунок 58 – Пространственное распределение параметров потока в канале с гофрированной структурирующей сеткой и ажурным катализатором. a) скорость потока, b) массовая доля толуола, c) скорость реакции

4.1.8. Описание канала каталитического стекловолокнистого картриджа без гофрированной структурирующей сетки

На рисунках 59 и 60 показано распределение параметров потока в картриджном канале с ажурным КСВК и без гофрированной структурирующей сетки. Хотя распределение давления по высоте канала в данном случае все еще остается равномерным (Рисунок 59.а, Рисунок 60.а), поток имеет четко выраженный профиль скорости с максимальной скоростью вдоль оси канала и низкой скоростью на поверхностях СВК. В сравнении с каналом с гофрированной сеткой, который делит основной поток на два меньших ядра, эта ситуация менее благоприятна с точки зрения внешнего массообмена. Худшее диффузионное распределение толуола из осевой области на поверхности СВК наблюдается на рисунках 59.г и 60.б.

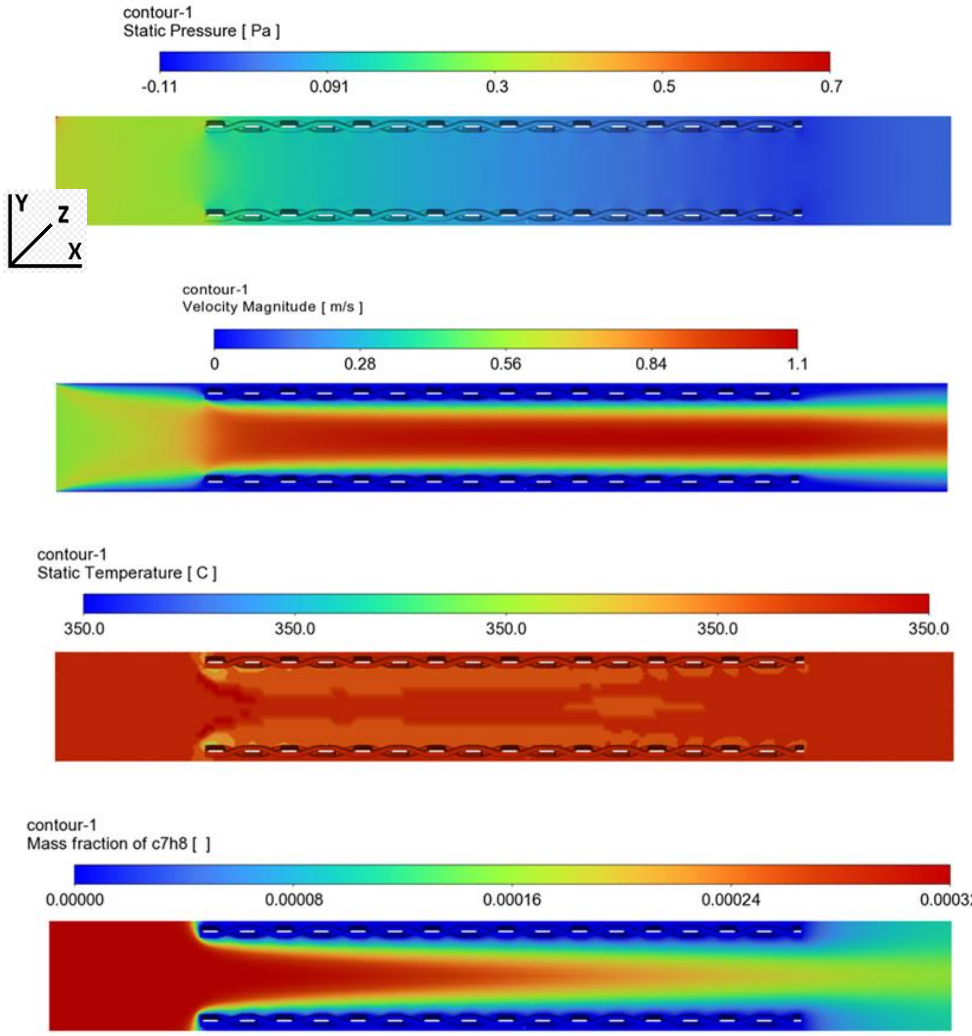


Рисунок 59 – Пространственное распределение параметров потока в средней секции канала без гофрированной структурирующей сетки: а) статическое давление, б) скорость потока, в) статическая температура, г) массовая доля толуола. Изогнутые линии в верхней и нижней части канала соответствуют ажурным слоям КСВК

В результате более низкие кажущиеся скорости реакции приводят к распространению реакции вдоль стеклотканного материала СВК, что видно из распределения температуры (Рисунок 59.в) и скорости реакции (Рисунок 60.в).

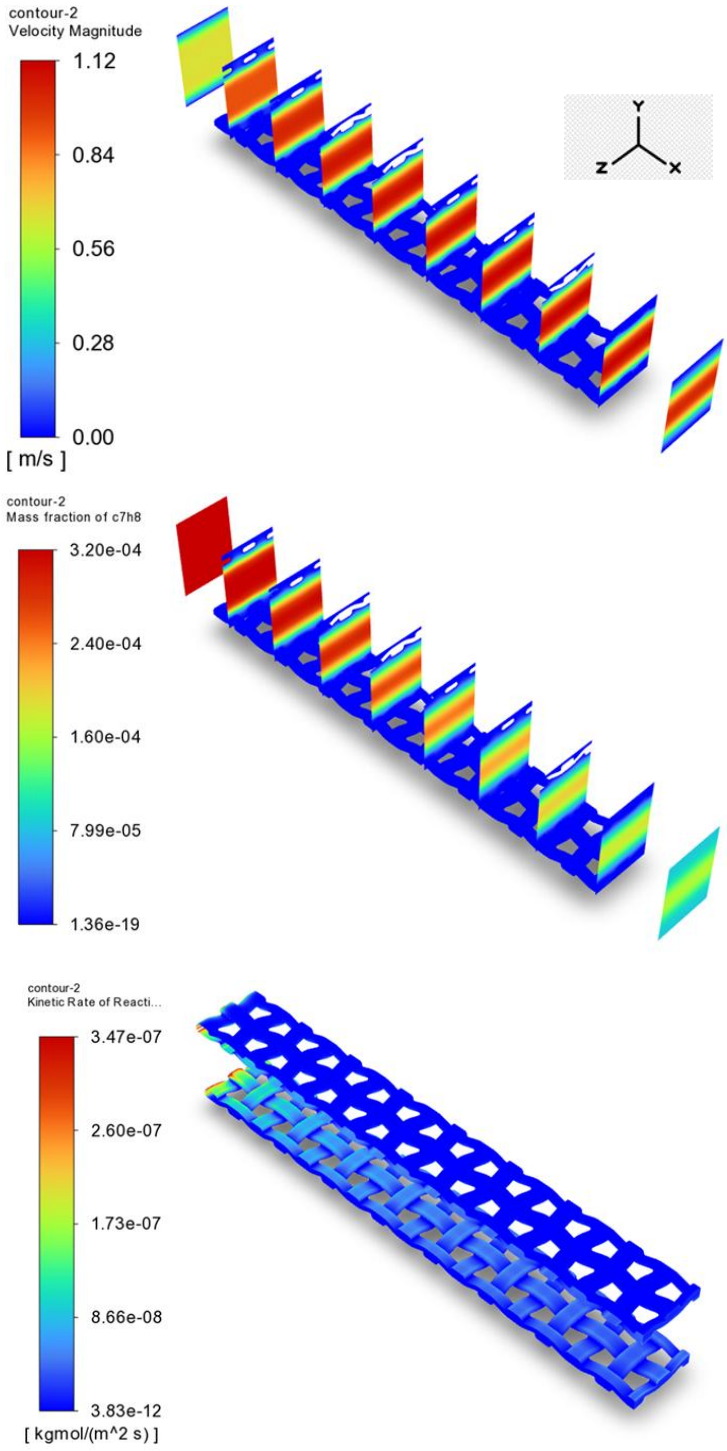


Рисунок 60 – Пространственное распределение параметров потока в канале с гофрированной структурирующей сеткой и ажурным катализатором: а) скорость потока, б) массовая доля толуола, в) скорость реакции

В отличие от системы с гофрированной сеткой, где эта сетка создает асимметрию скорости потока по всей ширине стеклотканной поверхности, распределение скорости реакции в данном случае симметрично относительно оси канала.

Согласно количественному анализу вычисленных данных массообмена, число Нуссельта для сатинового и ажурного катализаторов уменьшается до 6,6 и 7,8 соответственно, что указывает на менее интенсивный массообмен на 7-14 % по сравнению с аналогичной системой с гофрированной структурирующей сеткой. Общее поведение системы (лучший массообмен в присутствии гофрированной сетки) хорошо согласуется с экспериментальными данными, хотя в экспериментах увеличение числа Нуссельта при аналогичных условиях может быть даже более значительным (до 20-30 %).

Общее количественное сравнение (Таблица 21) показало, что коэффициенты массообмена, полученные в CFD-расчетах, немного (на 30%) ниже, чем те, которые были получены в эксперименте.

Таблица 21 – Характеристики массообмена в КСВК

Картридж/тип СВК	Вычисленное число Нуссельта	Коэффициент массообмена, м/с	
		Расчётное	Экспериментальное
Гофрированная сетка/сатиновый СВК	7,1	0,025	0,034
Гофрированная сетка/ажурный СВК	9,2	0,031	0,036-0,044
Без гофрированной сетки/сатиновый СВК	6,6	0,023	0,030-0,032
Без гофрированной сетки/ажурный СВК	7,8	0,026	0,035-0,038

С одной стороны, такое расхождение может быть связано с относительно низкой точностью экспериментов по массообмену. Однако это различие выглядит достаточно систематическим, чтобы его нельзя было полностью игнорировать. Этот вопрос требует дальнейшего исследования, включая детальный анализ взаимодействия потока с СВК, обусловленного его гибкостью и специфической внутренней структурой. Дополнительное изучение данного эффекта позволит уточнить применимость существующих моделей и повысить достоверность интерпретации экспериментальных данных.

4.1.9. CFD-модель двухстороннего обтекания стеклоткани каталитического стекловолокнистого картриджа реакционным потоком

В работах [34-36] при исследовании массообмена авторами были обсуждены возможные различия в поведении СВК и традиционных твердых катализаторов. Было сделано предположение, что такие различия могут возникать вследствие механической гибкости СВК, что является нетипичным для практически всех других известных форм катализаторов. В частности, авторы подчеркнули, что подобная гибкость может приводить к специфическому механическому взаимодействию между катализатором и движущимся реакционным потоком, в результате чего внешняя удельная поверхность СВК, доступная для реагентов, может изменяться в зависимости от скорости потока. Было также высказано предположение, что помимо обычного контакта между конвективным потоком и лицевой стороной стеклотканного материала СВК, ориентированной в канал, часть потока может также проходить через зазор между стеклотканным материалом и поддерживающей гладкой сеткой, тем самым контактируя с тыльной стороной стеклоткани. Эта ситуация принципиально отличается от традиционных структурированных катализаторов, например, монолитных блоков, у которых твердый слой с активным компонентом доступен для реагентов только с внешней стороны.

Эта гипотеза была проверена экспериментально. Для этой цели в эксперименте [34-36] флуоресцентная краска распылялась в воздушном потоке на входе в КСВК с использованием гофрированных проволочных сеток. Было обнаружено, что внешняя поверхность стеклотканного материала, ориентированная в сторону прохождения газа и гофрированных сеток, содержит отчетливо видимые следы краски, нанесённой вдоль каналов между гофрированными элементами. Удивительно, но внутренняя поверхность стеклоткани, ориентированная к плоской конструкционной сетке, также содержала значительное количество частиц краски. Частицы краски являются относительно крупными (до нескольких десятков микрон в размере), и возможность их диффузии через ткань была исключена. Эти результаты авторам позволили утверждать, что конвективный поток газа существует в СВК не только в каналах картриджа, но и между стеклотканным материалом и поддерживающей проволочной сеткой СВК. Такое поведение, по существу, превращает площадь поверхности СВК, которая в традиционном подходе всегда считается постоянной, в переменную величину, зависящую от скорости потока и геометрии катализаторного картриджа. Это явление обусловлено исключительно механической гибкостью СВК, что невозможно для упаковки твёрдых традиционных катализаторов.

Учитывая исследовательский опыт работ [34-36] в настоящем диссертационном исследовании предпринята попытка воспроизвести описанную структуру потока на основе численного моделирования методом CFD. Первые расчёты показали, что при непосредственном

прилегании стеклоткани СВК к опорной сетке (или, с точки зрения геометрии модели, к верхней и нижней границам области моделирования) поток по тыльной стороне стеклоткани не наблюдается. Это объяснимо, поскольку CFD-модель не учитывает гибкость СВК и возможность изменения его формы, поэтому высота зазора между СВК и опорной сеткой была установлена равной нулю и, с технической точки зрения, зазор для тыльного потока в модели просто отсутствовал. Для объяснения существования такого зазора было предположено, что СВК расположен на некотором расстоянии от опорной сетки. На рисунке 61 приведён результат CFD-моделирования для системы, в которой плоскость СВК находится на расстоянии 0,3 мм от гладкой опорной сетки.

В данном случае между стеклотканным материалом СВК и опорными сетками, как в верхней, так и в нижней части канала возникают конвективные потоки по тыльной стороне (Рисунок 61.а). Эти потоки обеспечивают воздействие не только на внешнюю, но и на внутреннюю сторону СВК (Рисунок 61.б).

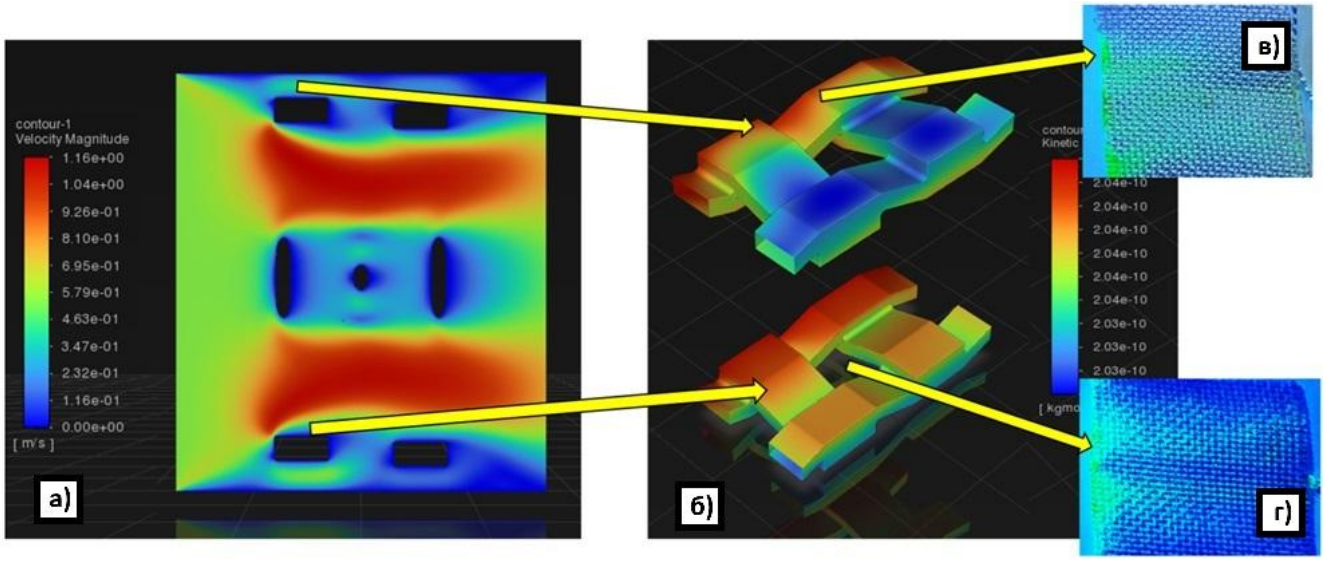


Рисунок 61 – Распределение рассчитанных значений скорости потока а) и скорости реакции б) во входной части канала [56], а также экспериментально измеренное распределение краски на тыльной в) и лицевой г) сторонах стеклотканного материала СВК в области входного канала [34-36]

Рассчитанная структура потока хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой картиной: основной фронтальный боковой поток движется вдоль поверхности СВК преимущественно по линиям контакта между гофрированной сеткой и СВК (На рисунке 61.г «след» краски от гофрированной сетки явно виден), тогда как поток по тыльной стороне более равномерно распределён по ширине текстиля и в основном наблюдается непосредственно во входной части СВК (Рисунок 61.в).

В целом можно утверждать, что предложенный подход с контролируемым позиционированием стеклотканных материалов СВК применим для моделирования сложной структуры потока, возникающей вследствие гибкости СВК. Разумеется, реальная картина значительно сложнее, и расстояние до опорной сетки может рассматриваться, как переменная величина, зависящая от множества факторов (скорость потока, форма и плотность стеклоткани, особенности структурирования геометрии сетки и др.).

Другим вариантом воспроизведения потока по тыльной стороне является непосредственное задание значения обмываемой поверхности стеклоткани СВК. В рамках диссертационного исследования варьировалась доступная удельная площадь поверхности СВК (S) в диапазоне от площади одной стороны стеклоткани СВК (S_0) до удвоенного значения S_0, соответствующего полному двустороннему обмыванию стеклоткани потоком. Для каждой скорости потока мы изменяли значения отношения S/S_0 с помощью коэффициента обмываемой поверхности (Surface Area Washcoat Factor) для обеспечения наилучшего соответствия между экспериментальными и расчетными данными в каждой экспериментальной точке. Оптимальные значения S/S_0 представлены на рисунке 62.

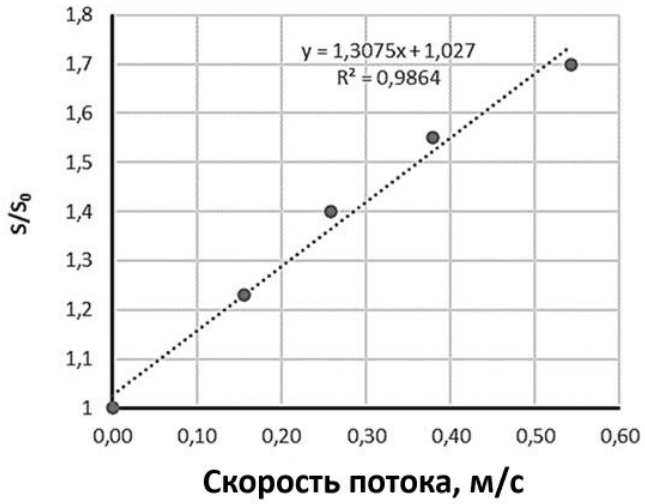


Рисунок 62 – Значения отношения $\boldsymbol{S/S_0}$, обеспечивающие наилучшее согласование экспериментальных и расчетных данных в каждой экспериментальной точке, в зависимости от скорости газового потока в канале КСВК

Видно, что при низкой скорости газового потока наблюдается кажущееся отношение S/S_0, близкое к 1, что эквивалентно обтеканию стеклоткани потоком только с одной (лицевой) стороны, как в случае с поверхностью твёрдого катализатора. По мере увеличения скорости газового потока это отношение практически линейно возрастает, достигая значения 1,7. Это

соответствует двустороннему обмыванию стеклоткани потоком, при котором интенсивность потока по тыльной стороне достигает 70 % от значения на лицевой стороне. Данное явление может быть объяснено исключительно гибкостью СВК и невозможно для всех известных форм традиционных твёрдых катализаторов.

4.1.10. Конвективное течение в волокне каталитического стекловолокнистого картриджа

В слоях традиционных катализаторов транспорт реагентов в свободном объёме осуществляется преимущественно или полностью за счёт конвективного механизма, обусловленного движением потока, тогда как перенос веществ внутри материала катализатора обеспечивается диффузией реагентов в порах катализатора. Такие поры, как правило, имеют очень малые размеры – порядка нескольких или десятков нанометров, поэтому конвективный поток внутри них невозможен. Интенсивность диффузионного потока относительно невелика, что может приводить к значительным внутренним диффузионным ограничениям каталитических реакций.

В случае с СВК микроволокна являются непористыми, а реакции протекают на поверхности этих микроволокон. В таких системах внутренний массоперенос осуществляется внутри каталитических нитей. Учитывая, что расстояния между микроволокнами в нитях СВК относительно велики (до нескольких микрон), возможно, что массоперенос за счёт диффузии может сопровождаться внутри нитей также и конвективными потоками, что потенциально увеличивает общую эффективность внутреннего транспорта реагентов.

Данная гипотеза была проверена с использованием CFD-моделирования. Для этого была построена двумерная модель сегмента канала в картридже на основе СВК с двумя каталитическими нитями, расположенными близко друг к другу перпендикулярно плоскости наблюдения и прилегающими к стенке канала. Каждая нить была представлена в виде поперечного сечения эллиптической формы, внутренний объём каждой нити содержал 2512 равномерно расположенных микроволокон диаметром 6 мкм, что соответствует реальным параметрам нитей СВК. В моделировании рассматривался газовый поток со скоростью 0,5 м/с на входе в канал.

На рисунке 63.а представлено рассчитанное распределение скоростей потока в объёме канала. Видно, что в центральной части потока скорость может значительно превышать (до 1,5 м/с) исходную из-за сужения канала, в то время как в нижней части канала, вблизи нитей и между ними, скорость близка к нулю, и внутри нитей конвективные потоки отсутствуют. Однако при увеличении масштаба по скорости (Рисунок 63.б) становится очевидно, что внутри нитей всё же наблюдается движение потока, хотя скорости очень малы (0,5-1 мм/с).

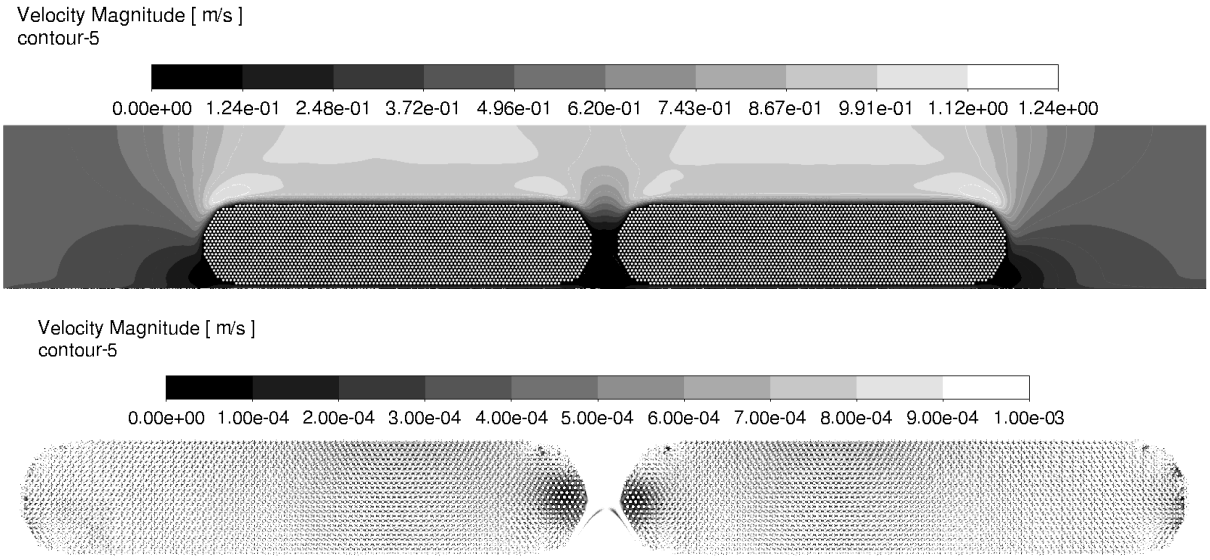


Рисунок 63 – Распределение скорости потока в свободном объёме канала а) и внутри нитей СВК б)

Эта скорость ничтожно мала по сравнению со скоростью потока в объёме канала, однако её вклад в общий перенос вещества внутри нитей может быть заметен при сравнении с диффузионным внутренним транспортом веществ. Механизмы этих видов массопереноса различны и затруднительно сравнивать их напрямую, но в качестве грубой оценки можно использовать диффузионное число Пекле, которое описывает соотношение между конвективным и диффузионным массопереносом:

$$Pe = \frac{ul}{D} \tag{4.7}$$

где u – скорость газа (м/с), l – характерный геометрический размер (м), D – эффективный коэффициент диффузии (м^2/с). Можно принять значения скорости, полученные при CFD-расчётах, $u = 1 \cdot 10^{-3}$ м/с, а в качестве характерного геометрического размера использовать толщину нити $l = 1 \cdot 10^{-3}$ м. Значение коэффициента диффузии толуола в воздухе при температуре 200 °C, при которой внутренние диффузионные ограничения в рассматриваемой реакции становятся заметными [34], составляет $D = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ м^2/с. Для этих условий $Pe = 0{,}07$.

С одной стороны, это значение указывает на преобладание диффузионного переноса вещества внутри нитей СВК, с другой – свидетельствует о том, что конвективный поток внутри нитей вносит ненулевой вклад в повышение общей эффективности внутреннего массопереноса. Это принципиально отличает нити СВК от традиционных типов катализаторов, в которых подобный конвективный перенос внутри материала катализатора фактически отсутствует.

Разумеется, приведённая выше количественная оценка является частной, и соотношение между диффузионным и конвективным переносом внутри нитей СВК может существенно меняться в зависимости от условий реакции, природы реагентов, характеристик нитей и других факторов. Например, можно ожидать, что скорости внутренних конвективных потоков будут возрастать с увеличением общей скорости потока в канале. Эти вопросы требуют дальнейшего изучения частных случаев, однако в любом случае полученная информация даёт новое понимание специфики процессов массопереноса в структурированных пакетах КСВК, а также позволяет по-новому подойти к оптимизации структурных параметров таких пакетов и повышению эффективности каталитических процессов на основе СВК.

4.1.11. Общая характеристика массообмена в каталитическом стекловолокнистом картридже

Хотя предложенный подход на основе CFD оказался эффективным инструментом для моделирования картриджей на базе СВК, он является достаточно сложным и ресурсоёмким. В ряде случаев для практических задач возникает необходимость использования упрощённых методов. Для такой упрощённой оценки можно применить подход, основанный на критерийных уравнениях. В рамках данного подхода значение безразмерного критерия, определяющего интенсивность массопереноса массового числа Нуссельта, может быть представлено в виде общего уравнения:

$$\mathrm{Nu}_m = A\mathrm{Re}^m\mathrm{Sc}^{1/3} \tag{4.8}$$

Критерий Рейнольдса является мерой отношения инерционных сил, действующих в потоке, к силам вязкого трения. Физически он представляет собой безразмерную скорость потока или безразмерную геометрическую характеристику. Критерий Рейнольдса рассчитывается по уравнению:

$$\mathrm{Re} = \frac{u d_{\mathrm{eq}} \rho}{\mu} \tag{4.9}$$

где d_{eq} – эквивалентный размер канала картриджа, м; Re – безразмерное число Рейнольдса; u – действительная скорость потока в картридже, м/с; ρ – плотность среды, кг/м^3; μ – динамическая вязкость среды, Па·с.

Массовое число Нуссельта имеет физический смысл безразмерного коэффициента массопереноса и рассчитывается по формуле:

$$Nu_m = \frac{\beta d_{\text{eq}}}{D} \tag{4.10}$$

где β – коэффициент массопереноса, м/с; D – коэффициент диффузии толуола в воздухе, м^2/с. Критерий Шмидта характеризует отношение вязкости к массе вещества. Критерий Шмидта рассчитывается по уравнению:

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D} \tag{4.11}$$

В работе [36] были предложены такие критерийные уравнения, которые в целом описывают интенсивность массопереноса в картриджах СВК с гофрированными сетчатыми структурирующими элементами:

$$\text{Re} < 80, \;\; Nu_m = 2{,}95 \times \text{Re}^{0{,}31} \times \text{Sc}^{1/3} \tag{4.12}$$

$$\text{Re} > 80, \;\; Nu_m = 0{,}84 \times \text{Re}^{0{,}59} \times \text{Sc}^{1/3} \tag{4.13}$$

В рамках диссертационного исследования аналогичная зависимость была построена на основе CFD-расчётов. Для этого была проведена серия расчётов с изменением скорости потока от 0,07 до 0,54 м/с и высоты канала в картридже в диапазоне от 3 до 9 мм. Результаты представлены на рисунке 64.

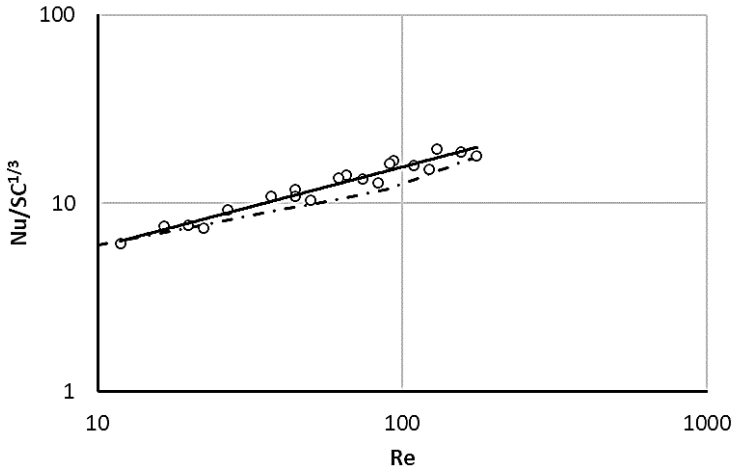


Рисунок 64 – Зависимость массового числа Нуссельта от числа Рейнольдса. Точки – значения, рассчитанные с помощью CFD; сплошная линия – аппроксимация рассчитанных значений степенной функцией (4.14); штриховая линия – аппроксимация экспериментальных данных степенными функциями (4.12) и (4.13).

Видно, что рассчитанные данные, полученные с помощью CFD, могут быть аппроксимированы с приемлемой точностью во всём диапазоне значений Re степенным уравнением со степенью 0,42, что близко к среднеарифметическому значению показателей степеней в уравнениях (4.12) и (4.13), составляющим соответственно 0,31 и 0,59:

$$Nu_m^{CFD} = 2{,}20 \times \mathrm{Re}^{0,42} \times \mathrm{Sc}^{1/3} \tag{4.14}$$

Кроме того, новое уравнение, полученное методом CFD, с приемлемой точностью воспроизводит экспериментальные результаты, обобщённые уравнениями (4.12) и (4.13).

Выводы по главе 4

Структура каталитических картриджей на основе СВК действительно является очень сложной, поскольку включает элементы (стеклотканные материалы СВК и структурирующие сетки) со сложными формами. Эти детали могут влиять на эффективность работы картриджа и, следовательно, являются важными для корректного моделирования. При построении модели применялись соответствующие процедуры упрощения, такие как использование симметрии для разумного сокращения объёма моделирования (сведение многослойного картриджа к половине канала), а также упрощённое представление структуры стеклоткани СВК (особенно в случае ткани типа «сатин»). С другой стороны, сокращение геометрии канала с трёхмерной до двумерной или использование стационарной модели вместо нестационарной оказалось нецелесообразным, поскольку такие подходы приводят к очевидной потере качества моделирования.

В результате построенная модель оказалась достаточно сложной, а процедура моделирования – весьма ресурсоёмкой. Например, некоторые расчёты требовали до 100 часов вычислений, тогда как моделирование одномерного сегмента монолитного конвективного катализатора с квадратным каналом и гладкой поверхностью на том же компьютере занимало всего 6 секунд. Возможно, предложенная модель может быть дополнительно упрощена для сокращения времени расчёта, однако данное исследование показало, что в текущем виде модель вполне применима для научных целей.

Проведённое моделирование позволило выявить особенности механики потоков в картриджах на основе СВК. CFD-исследования массопереноса успешно воспроизвели качественные эффекты достаточно сложных конструктивных деталей картриджа, таких как структура ткани СВК или внутренняя геометрия сетки, наблюдавшиеся ранее в экспериментальных работах.

CFD-расчёты позволили описать теоретически предсказанные и экспериментально наблюдаемые закономерности процессов массопереноса в структурах КСВК, в том числе существующие только для КСВК. Было показано, что, в отличие от традиционных твёрдых катализаторов, в случае КСВК может существовать поток реагентов вдоль тыльной стороны стеклоткани СВК, дополнительный к основному потоку по его внешней поверхности. Это может приводить к изменению обмываемой поверхности стеклоткани СВК, которая может увеличиваться с ростом скорости потока и достигать до 170 % (а возможно и более) площади внешней поверхности стеклоткани, доступной реагентам при отсутствии движения потока. Это исключительная особенность СВК, связанная с их гибкостью, которой не обладают твёрдые катализаторы.

Другим необычным явлением является комбинированный внутренний массоперенос в нитях СВК, который может осуществляться не только диффузией, как в обычных пористых катализаторах, но и конвективным потоком, что возможно только в СВК благодаря относительно высокой проницаемости их нитей.

Разработанная модель учитывает множество сложных, но важных деталей и может использоваться для оптимизации конструктивных параметров существующих картриджей на основе СВК, а также для разработки новых конструкций структурированных систем на основе СВК для различных практических применений.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ И РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ И РЕШЕНИЯ ПРИРОДООХРАННЫХ ЗАДАЧ. ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Пятая глава посвящена разработке и оптимизации технологических схем и конструкций реакторов для процессов гидрогенолиза газового конденсата в компоненты природного газа и метанирования оксидов углерода на основе созданных катализаторов. В основу создаваемых технологий положена автотермическая концепция, в которой для покрытия энергетических потребностей технологии максимально используется тепло протекающих экзотермических реакций, что позволяет минимизировать внешнее энергопотребление и теплообменную инфраструктуру.

Повышение эффективности рационального использования углеводородов является важной задачей в области охраны окружающей среды и Стратегии НТР РФ, в части повышения эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья. Вовлечение в эффективную переработку традиционных побочных продуктов (газовый конденсат или попутный нефтяной газ) для газо- и нефтедобывающих компаний в процессе добычи углеводородов, может сократить выбросы углерода более чем на 100 млн тонн в год, что превышает, например, общую мощность всех существующих установок по улавливанию углерода, и представляет ценность для производства бензинов, реактивных и дизельных топлив, а также могут быть использованы для комплексной нефтехимической переработки с получением высокооктановых компонентов, растворителей, ароматических углеводородов, спиртов, различных ингибиторов, а также синтетических волокон и пластмасс.

На сегодняшний день энергетическая эффективность переработки углеводородного сырья является ключевым фактором эффективности самого процесса переработки, и пока основная часть мировой энергетики по-прежнему основана на использовании углеродсодержащего сырья, энергозатратные технологии улавливания углерода теряют смысл.

Перспективным решением повышения энергетической эффективности переработки углеводородного сырья может стать использование автотермических каталитических процессов, которые используют собственное тепло протекающих реакций и не требуют привлечения внешних энергетических ресурсов.

Автотермические реакторы уже давно используются в промышленности. Такие реакторы в основном применяются для каталитического риформинга метана и газификации биомассы [453, 454], при этом отмечается возможность эффективного использования данного подхода и для ряда других химических процессов. Общим положительным моментом при использовании подобных реакторов, независимо от конкретного химического процесса, является экономия энергии и

связанное с этим снижение эксплуатационных расходов. Еще одним важным преимуществом автотермических реакторов является возможность отказа от сложной и дорогостоящей внешней теплообменной инфраструктуры, что приводит к снижению капитальных затрат, а также уменьшению размеров и массы технологической установки, что особенно важно для применения технологии на удалённых объектах со сложной логистикой. Среди технических сложностей таких реакторов стоит отметить более сложное управление режимом работы реактора и масштабирование с пилотных установок [455-457].

В разделе последовательно изложены результаты, обеспечивающие интеграцию материаловедческого блока (синтез, структура, текстурные характеристики микроволокнистых каталитических систем) с требованиями химической технологии и экологического регулирования при переработке углеводородного сырья и защите окружающей среды. Центральным методологическим инструментом выступает моделирование процессов переработки углеводородных отходов и охраны окружающей среды, позволяющее связать параметры микроструктуры на нано- и микроуровне (геометрия микроканалов, толщина и пористость каталитического слоя, распределение активного компонента) с макроскопическими показателями (конверсия, селективность, тепловые профили, гидравлическое сопротивление). Такое увязывание обеспечивает корректное масштабирование от лабораторных экспериментов к пилотным и промышленным установкам с учетом интенсивного тепломассообмена и неоднородностей потока.

С теоретической точки зрения моделирование служит инструментом идентификации и верификации механизмов: совмещая поверхностную кинетику с внутридиффузионными ограничениями и тепловыми эффектами в микро- и мезомасштабах, оно позволяет извлекать надежные кинетические параметры и интерпретировать роль активных центров и морфологии активного компонента на поверхности носителя в путях химических превращений. Тем самым укрепляются причинно-следственные связи «структура - свойство активного компонента - каталитическая активность».

На основе сформированной модели реализуется многокритериальная оптимизация как режимов (температура, давление, соотношение сырье/H_2), так и конструкции (конфигурация микроканалов, архитектура покрытия), направленная на одновременное повышение продуктивности, селективности и энергоэффективности при соблюдении ограничений по безопасности и эмиссиям. Такая логика исследования обеспечивает непрерывный переход от материаловедческих результатов к инженерным решениям и экологическим требованиям

5.1. Автотермические процессы гидрогенолиза лёгких парафинов

В рамках диссертационного исследования предложено два возможных варианта организации автотермического процесса для гидрогенолиза лёгких парафинов. Первый вариант – это многопроходный реактор, в котором избыточное тепло реакций гидрогенизации используется для подогрева входящего газа. Вторым вариантом является разработка динамических каталитических систем [234], в которых химический процесс протекает в нестационарном режиме. Одной из таких систем является каталитический реверс-процесс [122, 324, 357], при котором циклическое изменение направления потока газа позволяет удерживать тепловую энергию внутри каталитического слоя. Разработка такой технологии требует учета множества взаимодействующих факторов, связанных с явлениями тепломассообмена и химическими превращениями, а также масштабирования от лабораторной установки до промышленной.

Поэтому наряду с экспериментальными методами целесообразно использовать методы компьютерного моделирования, в частности метод вычислительной гидродинамики (CFD), который широко применяется в химической инженерии. При масштабировании экспериментальной установки необходимо иметь кинетическую модель процесса, независимую от макропараметров установки. Кинетика, полученная таким образом, зависит только от природы катализатора и термодинамики процесса, что позволяет моделировать различные компоновки установок и параметры процесса.

5.1.1. Стационарная математическая модель реакторов с неподвижным слоем

Микроструктурированные стекловолокнистые катализаторы обеспечивают низкий уровень внутридифузионных ограничений, поэтому представление катализатора в виде однородной пористой среды является вполне обоснованным. Математическая модель включает гидродинамические компоненты, а также балансы массы и энергии. Для расчёта полей скорости и давления в области свободного течения использовались уравнения Навье-Стокса (5.1) и (5.2), а в зоне каталитического слоя, представленного как пористая среда, применялись уравнения Бринкмана (модификация закона Дарси с учётом инерционных и вязких членов) (5.3) и (5.4).

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot \left[-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\mu}{3}\right](\nabla \cdot u)I \tag{5.1}$$

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \tag{5.2}$$

$$\frac{1}{\varepsilon_p^2}\rho(u\cdot\nabla)u = \nabla\cdot\left[-pI + \mu\frac{1}{\varepsilon_p}(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\mu}{3\varepsilon_p}(\nabla\cdot u)I\right] - u\mu K^{-1} \quad (5.3)$$

$$\nabla\cdot(\rho u) = 0 \quad (5.4)$$

Для расчёта массопереноса (5.5-5.7) учитывались как конвективный, так и диффузионный транспорт, а также химическая реакция (5.1) в каталитическом слое. Тепловой баланс также включал тепловыделение, происходящее в ходе реакции (5.8).

$$\nabla\cdot j_i + \rho(u\cdot\nabla)\omega_i = R_i \quad (5.5)$$

$$j_i = -\left(\rho D_i^m\nabla\omega_i + \rho\omega_i D_i^m\frac{\nabla M_n}{M_n} - \rho\omega_i\sum_k\frac{M_i}{M_n}D_k^m\nabla c_k\right) \quad (5.6)$$

$$D_i^m = \frac{1-\omega_i}{\sum_{k\neq i}\frac{c_k}{D_{ik}}} \quad (5.7)$$

$$\rho C_p u\cdot\nabla T - \nabla\cdot\left(\left(1-\varepsilon_p\right)\lambda_c + \varepsilon_p\lambda\right)\nabla T = Q \quad (5.8)$$

Входные условия были заданы следующим образом:

$$\int_{\partial\Omega}(u\cdot n)dS = -Q_{fl}, \omega_i = \omega_i^{in}, T = T^{in} \quad (5.9)$$

Выходные условия:

$$\left[-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\mu}{3}(\nabla\cdot\mathrm{u})I\right]\cdot n = 0,\ \nabla\omega_i\cdot n = 0, \nabla T\cdot n = 0 \quad (5.10)$$

Условия на стенке:

$$u = 0, j_i = 0, \nabla T\cdot n = 0 \quad (5.11)$$

Источник реакции определялся согласно уравнению (5.4) с использованием кинетических параметров, приведённых в таблице 5.3. Коэффициент гидродинамической проницаемости (K) определялся на основе экспериментальных данных, связывающих перепад давления со скоростью потока газа для слоя стеклотканевого полотна сатинового переплетения толщиной 6 мм, ориентированного перпендикулярно потоку [68].

В соответствии с законом Дарси:

$$K = \frac{q \cdot \mu}{\nabla p} \tag{5.12}$$

где (q) – линейная скорость потока газа (м/с), (μ) – динамическая вязкость среды (Па·с), а (∇p) – удельный перепад давления на картридже (Па/м). Среднее значение гидродинамической проницаемости было получено как K = 1,2·10^{-9} м^2.

Теплофизические свойства газовой среды и коэффициенты диффузии рассчитывались автоматически на основе заданной термодинамической системы, состава газа и температуры. Коэффициенты диффузии в слое СВК корректировались согласно модели Миллингтона и Квирка – умножением на коэффициент $\varepsilon_p^{4/3}$. В качестве материала катализатора было выбрано стекло (кварц) с заданной пористостью 0,8. Теплопроводность составляла 1,4 Вт/м/К. Эффективная теплопроводность пористого материала рассчитывалась как средневзвешенное значение теплопроводностей газовой и твердой фаз.

5.1.2. Реакторы с неподвижным слоем с одноходовой и многоходовой схемой

Конструкция одноходового и многоходового реакторов с фиксированным слоем представлена на рисунке 65.

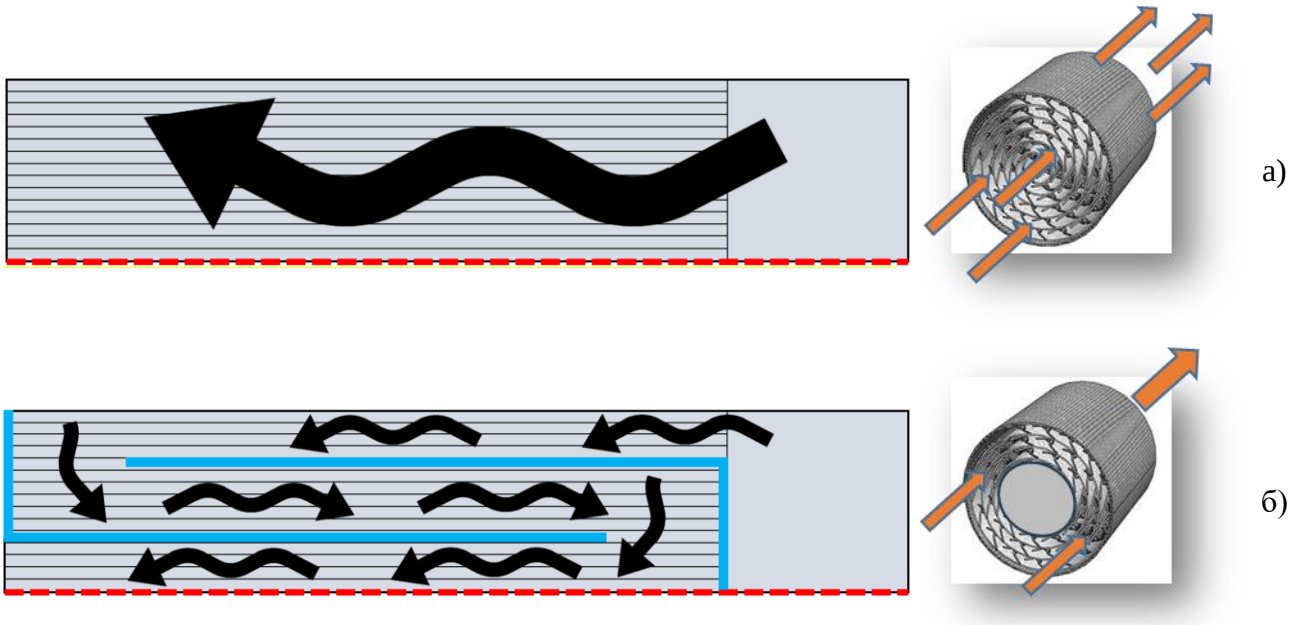


Рисунок 65 – Конструкции моделируемых реакторов: одноходовой с фиксированным слоем а) и многоходовой с фиксированным слоем б)

В одноходовом варианте (Рисунок 65.а) слои Ni/СВК располагались вдоль направления потока газовой смеси (указано стрелками) и представляли собой концентрические кольца в поперечном сечении толщиной 2 мм с расстоянием между ними 8 мм. Такая конфигурация обеспечивала наличие 24 слоёв Ni/СВК внутри реактора. В многоходовом варианте (Рисунок 65.б) внутренняя часть реактора содержала две стальные стенки (отмечены синим цветом) в форме концентрических колец в поперечном сечении. Высота стенок была меньше высоты реактора, что формировало три прохода от периферии к центру внутри реактора. Благодаря высокой теплопроводности стенок, тепло, выделяемое в ходе экзотермической реакции гидрогенолиза во внутренней части реактора, перераспределяется в смежные проходы, что способствует улучшению предварительного подогрева входящей газовой смеси. Кроме того, в данной конструкции газовый поток вынужден проходить через слои Ni/СВК в переходных зонах между проходами, что потенциально повышает степень превращения пропана.

Оба реактора имеют цилиндрическую форму с диаметром 0,5 м и длиной 1 м, а также содержат схожий объём Ni/СВК для обеспечения корректного сравнения между ними. Входные концентрации пропана и водорода составляли соответственно 0,043 и 0,15 мольных долей, остальное метан. Расчёты выполнялись для различных температур (T^{in}) и расходов (Q_{fl}) входящей смеси в диапазоне от 150 до 400 °C и от 0,01 до 1 ст.м^3/с соответственно.

Моделирование данных реакторов осуществлялось в стационарном приближении. Предполагалось, что реактор обладает осевой симметрией, что позволяет корректно описывать его с помощью двумерной осесимметричной геометрии (ось симметрии обозначена розовой пунктирной линией) без потери детализации модели. Перед реакционной зоной расположена область свободного тока высотой 0,2 м.

В ходе расчётов была проведена оценка сходимости по вычислительной сетке. В качестве критериев сходимости при изменении плотности сетки выбирались степень конверсии пропана и максимальная температура в реакторе (расход и температура на входе составляли 0,1 ст.м^3/с и 250 °C). Сетка строилась в автоматическом режиме с указанием минимального и максимального размеров элементов. Минимальное количество элементов сетки ограничивалось толщиной слоя СВК (2 мм), поскольку наилучшая сходимость достигается при использовании близких к равносторонним симплексам. Таким образом, число элементов сетки варьировалось в диапазоне от $5 \cdot 10^4$ до $3{,}2 \cdot 10^6$ в зависимости от типа реактора.

Согласно рисунку 66, для дальнейших расчётов была выбрана сетка с количеством элементов $8{,}5 \cdot 10^5$. Дальнейшее уплотнение сетки приводит к изменению критериев менее чем на 1 %, однако требует существенно больших вычислительных затрат.

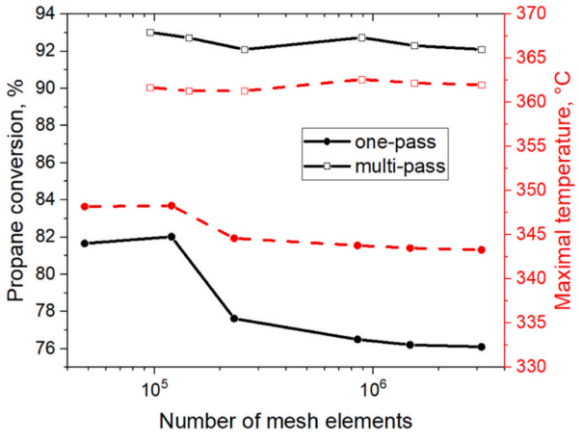


Рисунок 66 – Изменение степени конверсии пропана (сплошная линия) и максимальной температуры (пунктирная линия) в зависимости от количества элементов сетки (логарифмическая шкала) для одноходового и трёхходового реакторов

Результаты моделирования процесса гидрогенолиза лёгких парафинов при температуре входящей смеси 250 °C и расходе 0,1 ст. м^3/с представлены на рисунках 67 и 68 для обеих рассматриваемых конструкций реактора.

На рисунках показано естественное снижение концентрации пропана и увеличение концентрации метана, и температуры вдоль направления потока газа. Очевидно, что конструкция реактора с внутренними стенками, формирующими три канала внутри слоя, обеспечивает более высокую степень превращения пропана и температуру на выходе.

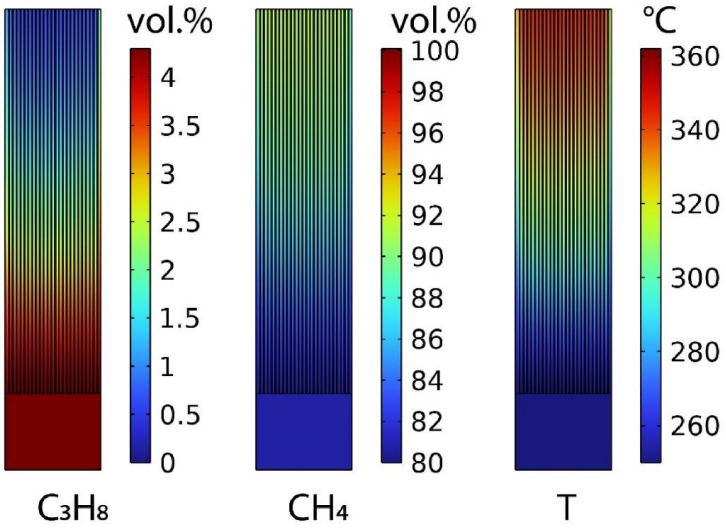


Рисунок 67 – Распределение концентраций пропана и метана, а также температуры в однопроходном реакторе при температуре входной газовой смеси 250 °C и объёмном расходе на входе 0,1 нм^3/с.

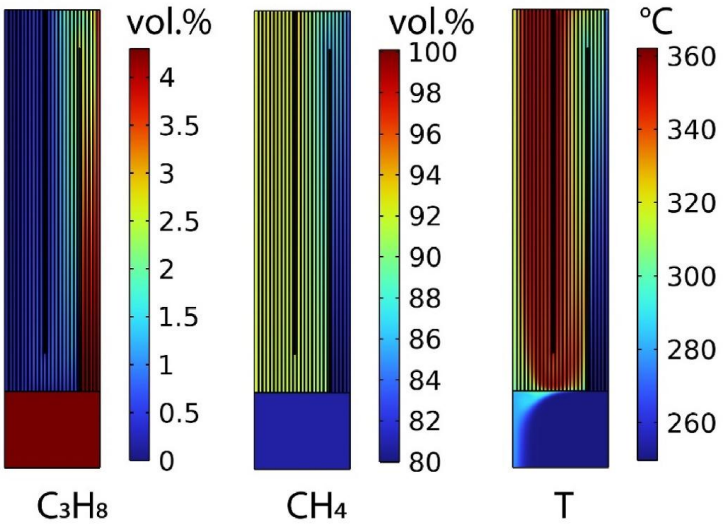


Рисунок 68 – Распределение концентраций пропана и метана и температуры в трёхпроходном реакторе при температуре входной газовой смеси 250 °C и объёмном расходе на входе 0,1 нм^3/с

Это дополнительно подтверждается графиком на рисунке 69, где приведены зависимости степени превращения пропана и максимальной температуры от различных температур входящей смеси. Реактор с тремя каналами демонстрирует на 10-12 % более высокую степень превращения и на 15-20 K более высокую температуру в области диффузионных ограничений. Полное превращение пропана в многоканальном реакторе достигается при 300 °C, в то время как в реакторе с однократным прохождением оно не наблюдается даже при 400 °C.

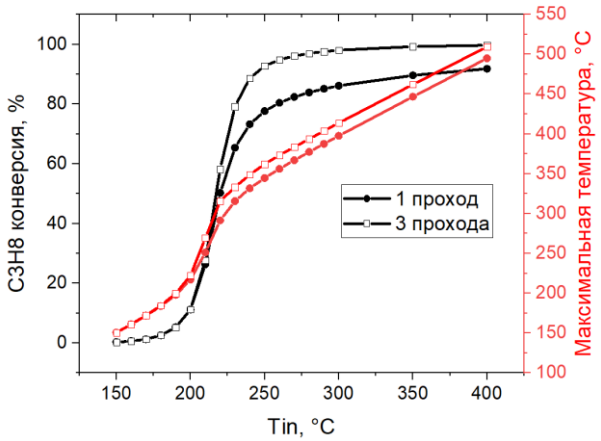


Рисунок 69 – Зависимость конверсии пропана (сплошная линия) и максимальной температуры (штриховая линия) от температуры входной газовой смеси для однопроходного и трёхпроходного реакторов при объёмном расходе на входе 0,1 нм^3/с.

Наиболее вероятной причиной такого эффекта является то, что выходная область реактора находится в тепловом контакте с соседним каналом, что приводит к более интенсивному

протеканию реакции в смеси, проходящей по соседнему предыдущему каналу. Кроме того, на двух участках в области границы между каналами газ вынужден проходить поперечно через слой Ni/СВК, что также способствует увеличению степени превращения пропана.

На рисунках 70 и 71 показана зависимость тех же параметров от расхода газовой смеси при температуре входной газовой смеси 250 °С. При уменьшении времени пребывания наблюдается ожидаемое снижение конверсии пропана и максимальной температуры. Однако в диапазоне 0,01-0,1 м^3/с в верхней части трёхпроходного реактора отмечается температурный пик, что, вероятно, связано с относительно значительным теплопереносом от выхода каталитического слоя к его входу в данном диапазоне скоростей газа.

Преимущество многопроходного реактора сохраняется во всём рассмотренном диапазоне расходов газа, однако при более высоких расходах оно уменьшается, и конверсия пропана и максимальная температура приближаются к значениям, полученным для однопроходного реактора.

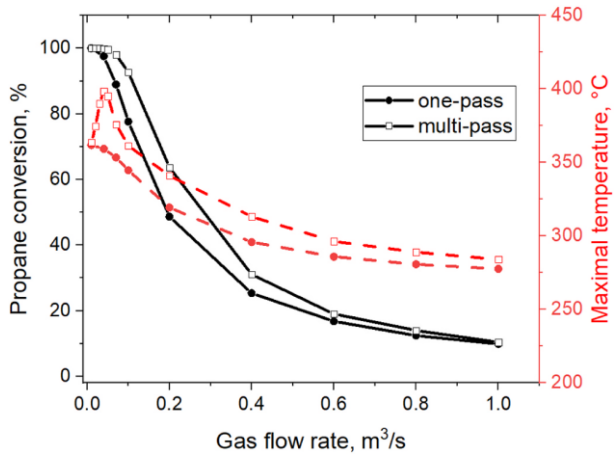


Рисунок 70 – Зависимость конверсии пропана (сплошная линия) и максимальной температуры (штриховая линия) от объёмного расхода входного газа для однопроходного и трёхпроходного реакторов при температуре входной газовой смеси 250 °С.

На рисунке 71 показана зависимость степени конверсии пропана и максимальной температуры каталитического слоя от концентрации водорода в питающей смеси при постоянной концентрации пропана, при температуре входной смеси 250 °С и объёмном расходе 0,1 нм^3/с.

Концентрация водорода варьируется от стехиометрической (8,6 об. %) до 20 об.%. Очевидно, что с увеличением содержания водорода для обоих типов реакторов степень конверсии пропана и максимальная температура слегка возрастают на 3-5 % и 10 К соответственно. Таким образом, содержание водорода, близкое к стехиометрическому, является наиболее предпочтительным, поскольку обеспечивает более экономный расход водорода при сохранении высокой степени конверсии пропана.

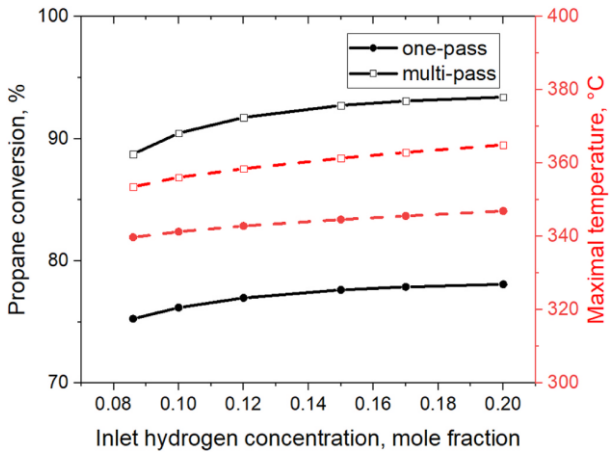


Рисунок 71 – Зависимость конверсии пропана (сплошная линия) и максимальной температуры (штриховая линия) от входной концентрации водорода при постоянной концентрации пропана (4,3 об. %) для однопроходного и трёхпроходного реакторов при температуре входной смеси 250 °С и объёмном расходе газа 0,1 нм^3/с.

Что касается зависимости конверсии пропана и максимальной температуры от входной концентрации пропана при постоянном отношении H_2/C_3H_8 = 15/4,3 ≈ 3,5, данные представлены на рисунке 72.

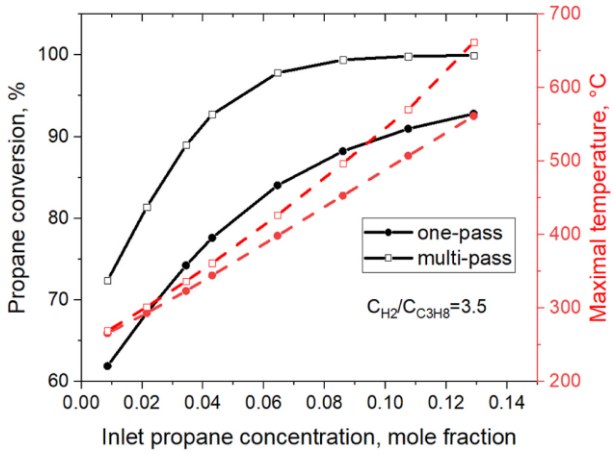


Рисунок 72 – Зависимость конверсии пропана (сплошная линия) и максимальной температуры (штриховая линия) от входной концентрации пропана при постоянном отношении концентраций водорода и пропана (3,5) для однопроходного и трёхпроходного реакторов при температуре входной смеси 250 °С и объёмном расходе газа 0,1 нм^3/с.

При концентрации пропана 4,3 об. % адиабатический разогрев составляет около 100 К, следовательно, рассмотренный диапазон концентраций пропана соответствует адиабатическому

разогреву в пределах от 20 до 300 К. Наблюдается закономерное увеличение максимальной температуры в каталитическом слое и конверсии пропана, при этом многопроходный реактор позволяет достигать конверсии пропана порядка 99 % при относительно невысоких температурах (500 °C).

5.1.3. Автотермический реверс-процесс гидрогенолиза лёгких парафинов

Реверс-процесс предусматривает периодическое изменение направления подачи реакционной смеси в фиксированном каталитическом слое. Подводимая смесь нагревается до температуры, необходимой для протекания реакции, за счёт регенеративного теплообмена с горячим каталитическим слоем. В определённый момент времени направление подачи газовой смеси изменяется на противоположное. Такой подход позволяет удерживать большую часть тепла, выделяющегося в ходе экзотермической реакции, внутри каталитического слоя. Рассмотрено два варианта организации процесса, различающиеся по способу подачи водорода в смесь пропана и метана (Рисунок 73).

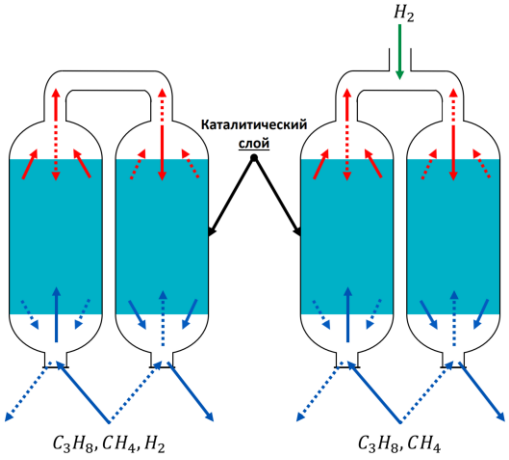


Рисунок 73 – Схема реверс-процесса с подачей водорода на один из концов а) и в центральную часть слоя б). Сплошные и пунктирные стрелки соответствуют направлению движения газа в противоположных циклах процесса

В первом варианте водород подаётся в составе смеси на вход слоя. Во втором варианте водород непрерывно подаётся в центральную часть слоя.

Описание каталитического реверс-процесса приведено в одномерной постановке, при этом модель включает уравнения (5.1.8-11) в нестационарной форме.

Линейная скорость смеси с водородом в слое СВК принята равной 0,2 м/с (в пересчете на нормальные условия). В первом случае концентрации пропана и водорода во входящем газе, как и в стационарной модели, составляют соответственно 0,043 и 0,15 мольных долей. При подаче водорода в центр слоя его расход регулировался таким образом, чтобы его концентрация до начала реакции в центре слоя составляла 0,15 мольных долей. Предполагалось, что температура входящей смеси составляет 20 °C, а начальная температура каталитического слоя 300 °C. Слой длиной 1 м представлен пористой средой (СВК) с теми же термофизическими характеристиками, что и в стационарной модели (п. 5.1.2).

5.1.3.1. Подача водорода на вход реактора

При моделировании каталитического реверс-процесса варьировалась продолжительность циклов. Рассматривался диапазон от значений, при которых режим стабилизировался и на протяжении всего цикла обеспечивалась полная конверсия пропана, до значений, при которых система, начиная с определённых циклов переходит к затухающему режиму. Между этими границами имеются длительности циклов, позволяющие стабилизировать процесс, но с неполной конверсией пропана за цикл.

На рисунке 74 показана динамика концентрации пропана и температуры в реакторе в различные моменты времени в ходе стабилизированного полуцикла при движении газа слева направо.

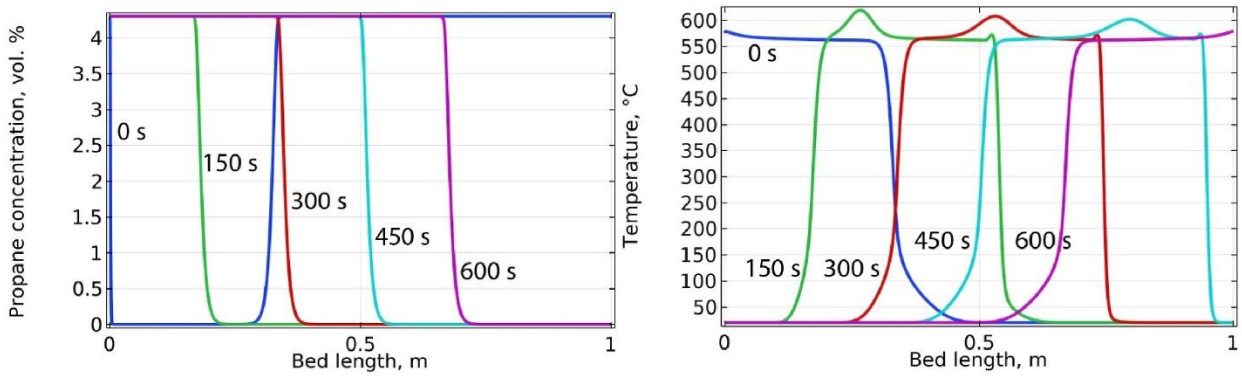


Рисунок 74 – Динамика кривых концентрации пропана (слева) и температуры (справа) в реакторе при подаче водорода на вход реактора в различные моменты времени в ходе установившегося полуцикла продолжительностью 600 сек

Видно, что при длительности цикла 600 сек исходное положение кривых (0 сек) симметрично относительно середины длины реактора положению кривых в момент

переключения направления газового потока – в конце полуцикла (600 сек). При движении газа в противоположном направлении кривые будут располагаться симметрично показанным на рисунке 74.

На рисунке 75 представлены конверсия пропана и максимальная температура в процессе гидрогенолиза при длительности полуцикла 600 сек.

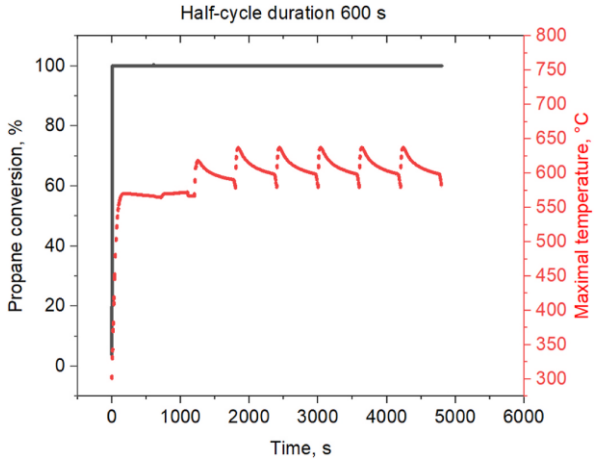


Рисунок 75 – Зависимость конверсии пропана (сплошная линия) и максимальной температуры (штриховая линия) от времени процесса в реакторе при подаче водорода на вход реактора; длительность полуцикла – 600 сек

Видно, что начиная со второго цикла каждый последующий воспроизводит предыдущий, что свидетельствует о стабилизации процесса. На рисунке 76 показаны данные для циклов различной длительности – средняя конверсия пропана и максимальная температура в установившемся цикле.

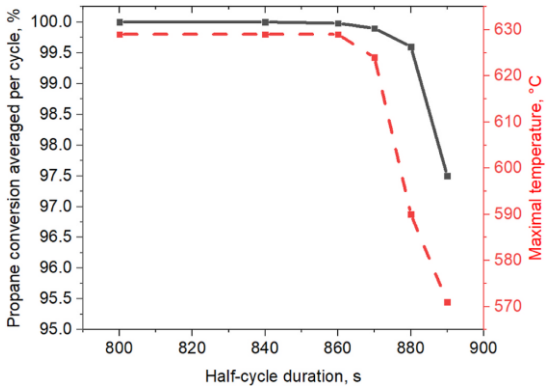


Рисунок 76 – Зависимость средней конверсии пропана (сплошная линия) и максимальной температуры (штриховая линия) в цикле от длительности цикла при подаче водорода на вход реактора

При длительности полуцикла свыше 890 сек процесс начинает затухать уже с первого или со второго цикла. По мере увеличения длительности цикла степень конверсии и, соответственно, максимальная температура снижаются. Однако наблюдается, что средняя конверсия уменьшается незначительно, тогда как температура падает примерно на 60 °C. Это можно объяснить тем, что при более длительных циклах в реакторе остается меньше накопленного тепла, и экзотермическая реакция гидрогенолиза не компенсирует потери тепла через выходную границу.

5.1.3.2. Подача водорода в центральную часть реактора

Аналогично предыдущему случаю, на рисунке 77 показаны концентрация пропана и температура в реакторе в различные моменты времени для установившегося полуцикла продолжительностью 400 сек при подаче водорода в центр реактора.

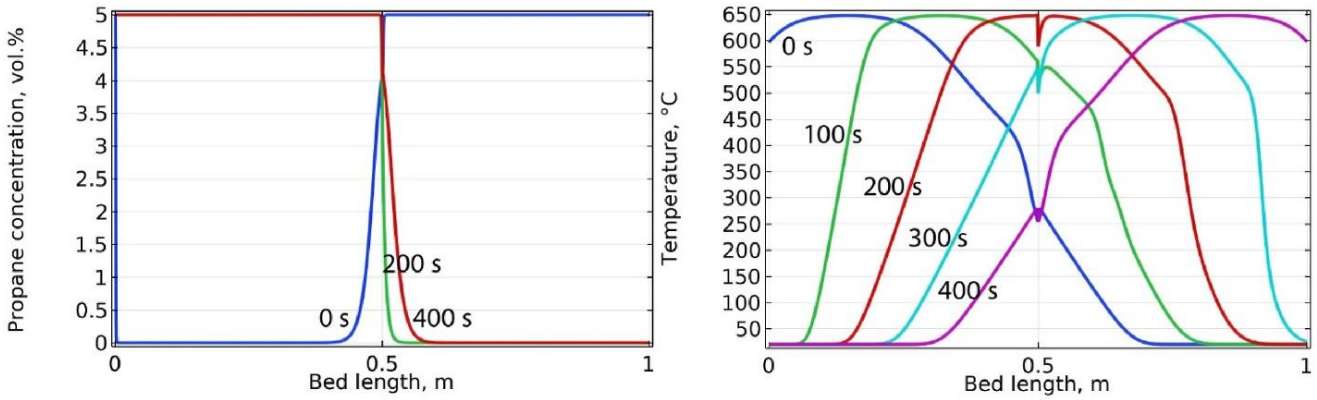


Рисунок 77 – Динамика концентрации пропана (слева) и температуры (справа) в реакторе с центральной подачей водорода в различные моменты времени в ходе установившегося полуцикла продолжительностью 400 сек.

Что касается конверсии пропана на протяжении всего процесса (рисунок 78), имеются области, где конверсия составляет 60 %.

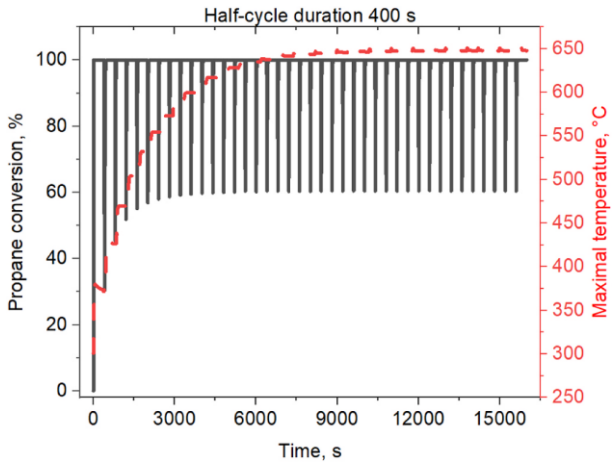


Рисунок 78 – Эволюция конверсии пропана (сплошная линия) и максимальной температуры (штриховая линия) во времени в реакторе с центральной подачей водорода; длительность полуцикла – 400 сек

Они соответствуют периодам переключения направления потока, когда температура в центре реактора недостаточна для полной конверсии пропана. Это приводит к снижению средней конверсии пропана за цикл по мере увеличения длительности цикла (Рисунок 79).

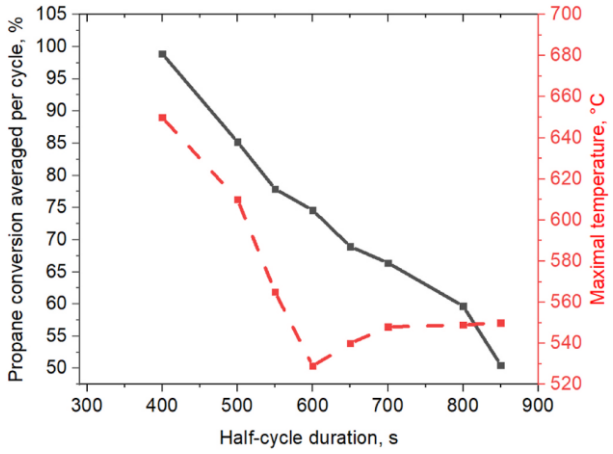


Рисунок 79 – Зависимость средней конверсии пропана (сплошная линия) и максимальной температуры (штриховая линия) от длительности цикла при подаче водорода в центр реактора

Кривая максимальной температуры на рисунке 79 немонотонна и имеет минимум около 600 сек. Это обусловлено действием двух противоположных факторов: с одной стороны, увеличение длительности цикла приводит к снижению максимальной температуры, поскольку уменьшаются средняя конверсия пропана и количество тепла, удерживаемого в слое.

Сопоставление рассмотренных вариантов подачи водорода в реактор позволяет заключить, что ввод водорода в центр не дает преимуществ и приводит к снижению общей эффективности процесса. Подача водорода на вход реактора совместно с углеводородной смесью позволяет работать на длительных циклах при сохранении высокой (97-100 %) средней конверсии пропана.

5.1.3.3. Изменение концентраций компонентов входной смеси

Аналогично вариации концентраций компонентов питающей смеси для одно- и трехпроходных реакторов, было проведено исследование для реверс-процесса при подаче водорода на вход при длительности полуцикла 600 сек. Как и прежде, предпочтительна концентрация водорода, близкая к стехиометрической (Рисунок 80), поскольку дополнительный расход водорода не дает преимуществ.

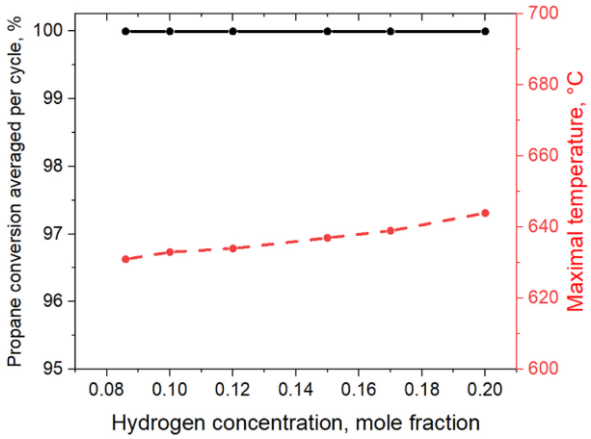


Рисунок 80 – Зависимость средней конверсии пропана (сплошная линия) и максимальной температуры (штриховая линия) от концентрации водорода на входе при постоянной концентрации пропана (4,3 об. %) в реакторе с подачей водорода на вход; длительность полуцикла – 600 сек

Однако в отношении концентрации пропана при постоянном отношении C_{H2}/C_{C3H8} (Рисунок 81), в отличие от реакторов идеального вытеснения, в процессе с реверсом потока концентрация выше 7 об. % приводит к максимальной температуре свыше 750 °C, что может вызвать дезактивацию катализатора.

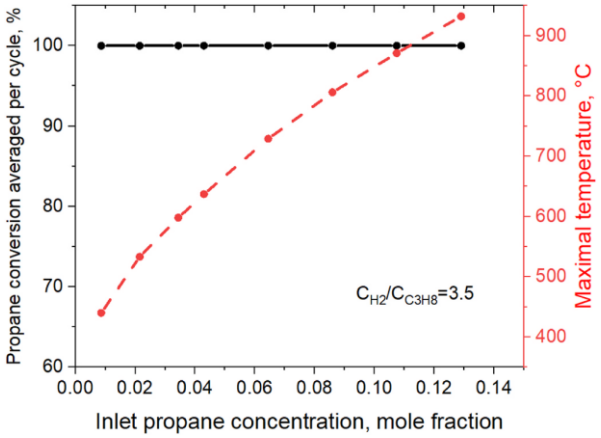


Рисунок 81 – Зависимость средней конверсии пропана (сплошная линия) и максимальной температуры (штриховая линия) от концентрации пропана на входе при постоянном отношении концентраций водорода и пропана (3,5) в реакторе с подачей водорода на вход; длительность полуцикла – 600 сек.

Следует отметить, что приведенные результаты демонстрируют лишь общую применимость реактора с реверсом потока для автотермического ведения процесса, при этом данный подход сохраняет значительный потенциал для дальнейшей оптимизации. Например, количество катализатора можно минимизировать за счет правильного выбора оптимальной длительности цикла и замещения катализатора более дешевым инертным теплорегенерирующим материалом (например, керамической насадкой) во входной и выходной частях реактора.

5.1.4. Технологическая схема гидрогенолиза лёгких парафинов

Технологическая схема гидрогенолиза газового конденсата (лёгких парафинов) может выглядеть следующим образом (Рисунок 82).

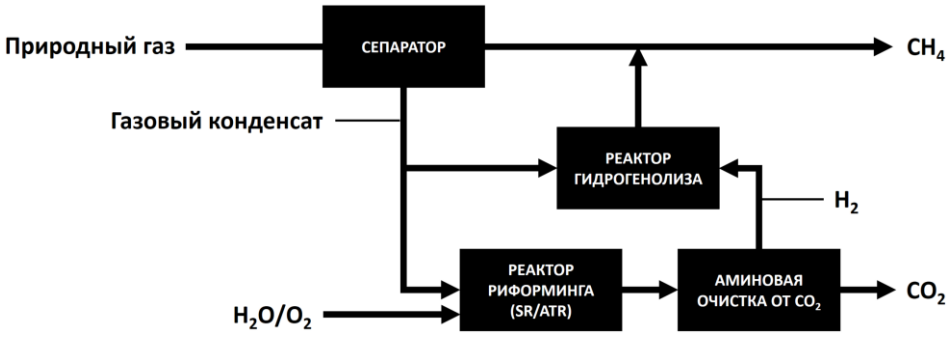


Рисунок 82 – Технологическая схема процесса гидрогенолиза газового конденсата. SR/ATR – паровой/автотермический риформинг

После сепарации природного газа часть газового конденсата вместо сжигания поступает в реактор гидрогенолиза, а часть подвергается паровой или автотермической конверсии с образованием водорода и углекислого газа. Затем из выходного потока риформера удаляется CO_2, например, с помощью процесса аминовой абсорбции. Получаемый таким образом водород смешивается с остальной частью выделенного газового конденсата и подается в каталитический реактор гидрогенолиза, где все компоненты превращаются в метан. После охлаждения полученный метан может быть добавлен в магистральный продуктопровод для дальнейшей транспортировки.

По сравнению с традиционным факельным сжиганием это позволит увеличить производство транспортабельного природного газа и существенно снизить загрязнение атмосферы углекислым газом и вредными побочными продуктами сгорания, такими как CO, NO_x, летучими органическими соединениями и частицами сажи. Несмотря на то, что паровой и автотермический риформинг газового конденсата ведёт к образованию CO_2, его количество значительно ниже, чем при полном сжигании. Кроме того, в данном процессе CO_2 получается в концентрированном виде, что существенно упрощает его дальнейшую утилизацию.

Технология не требует дополнительных реагентов, кроме общедоступных ресурсов, таких как воздух и вода. Энергетический баланс процесса в случае автотермического риформинга и автотермического гидрогенолиза положительный, т.е. не требуется подвода внешней энергии для его функционирования. Одновременно с этим нет и существенного избытка энергии, что потребовало бы специальных мер по ее утилизации на месте.

5.2. Технологическая схема метанирования оксидов углерода

В частности, особый интерес представляют процессы метанирования, в которых водород, произведённый методом электролиза воды с использованием избыточной или возобновляемой электроэнергии, реагирует с углекислым газом с образованием метана и воды. Технологическая схема интеграции процесса метанирования представлена на рисунке 83.

Получаемый синтетический метан может быть аккумулирован и впоследствии использован в качестве энергетического ресурса в периоды пикового спроса или недостаточного производства электроэнергии на возобновляемых источниках. Такой подход обеспечивает не только снижение выбросов парниковых газов, но и возможность интеграции существующей газовой инфраструктуры для хранения и транспортировки энергоресурсов.

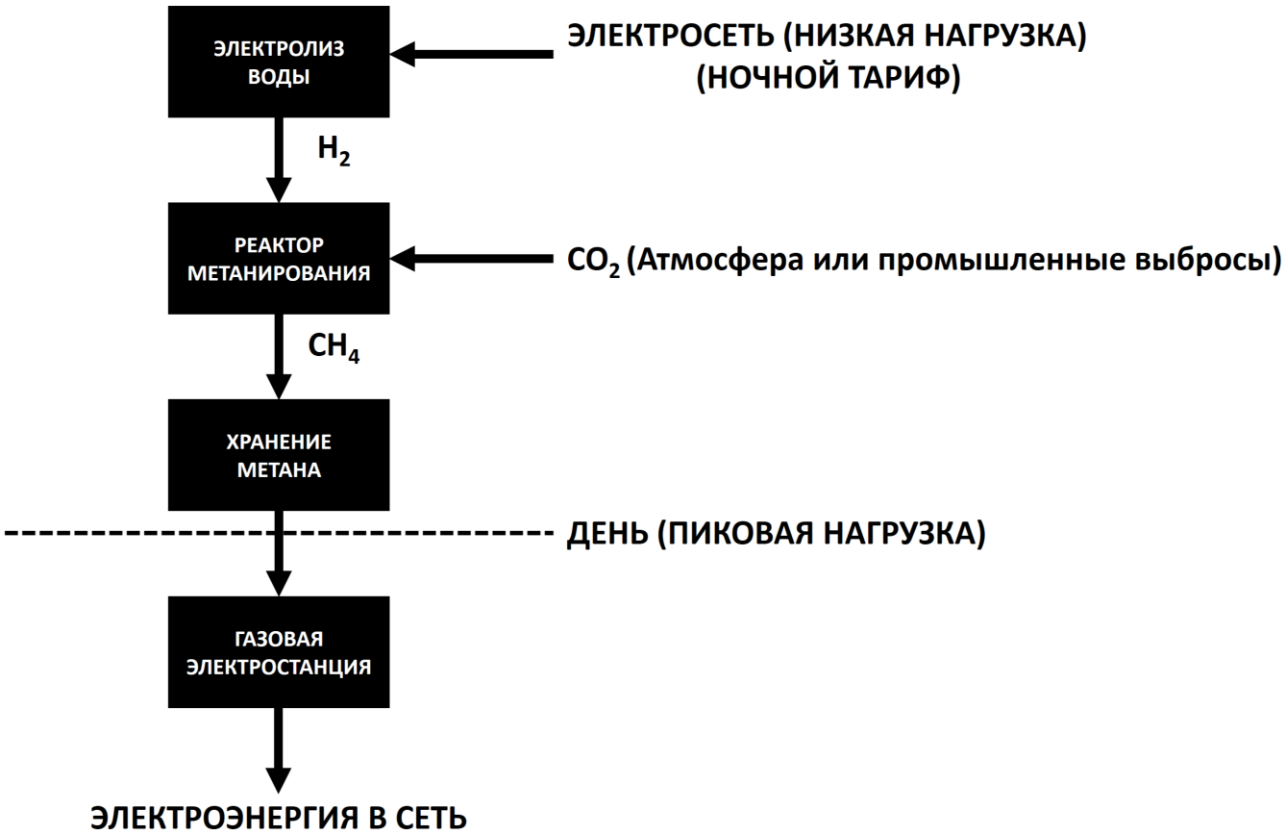


Рисунок 83 – Технологическая схема интеграции процесса метанирования для процессов улавливания и конверсии CO_2 в единую энергетическую систему

5.3. Адсорбционно-каталитический процесс получения водорода из метана

5.3.1. Технологическая схема адсорбционно-каталитической переработки метана

Получение водорода методом парового риформинга метана (ПРМ) является одним из наиболее широко используемых и экономически эффективных способов производства водорода, представляя собой эндотермический процесс, что означает необходимость подачи тепла для его осуществления. В ходе этого процесса метан реагирует с водяным паром при высоких температурах (обычно от 700 до 1000 °C), образуя водород и CO_2. Для повышения эффективности и снижения энергетических затрат, в ПРМ может использоваться адсорбционно-каталитический процесс, в котором одновременно с риформингом происходит адсорбция CO_2 на сорбенте, который вводится вместе с катализатором.

В основу технологии положен адсорбционно-каталитический подход с автотермической регенерацией хемосорбента в движущейся тепловой волне каталитического окисления метана. Принципиальная циклическая схема адсорбционно-каталитической переработки метана может быть представлена следующим образом (Рисунок 84).

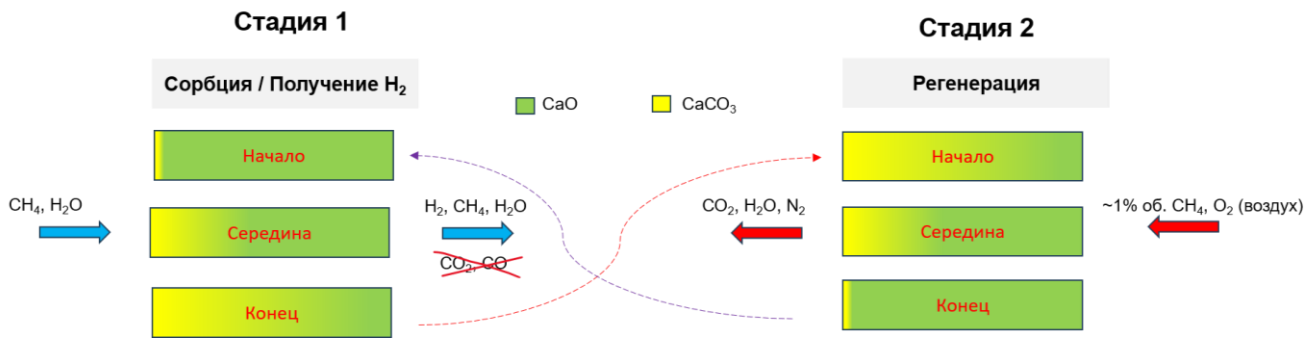


Рисунок 84 – Принципиальная схема двух стадий адсорбционно-каталитического цикла: получение водорода с одновременным связыванием CO_2 и последующая автотермическая регенерация сорбента в суперадиабатической тепловой волне.

Процесс состоит из двух попеременно чередующихся циклов.

В цикле сорбции и получения водорода в адсорбционно-каталитическом слое протекают реакции паровой конверсии метана:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 - 206kJ/mol \quad (5.13)$$

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2 - 165kJ/mol \quad (5.14)$$

и паровой конверсии CO:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 + 41kJ/mol \quad (5.15)$$

Одновременно с ними происходит поглощение диоксида углерода оксидным хемосорбентом, например, на основе оксида кальция:

$$CO_2 + CaO \leftrightarrow CaCO_3 + 178kJ/mol \quad (5.16)$$

Поглощение CO_2, в соответствии с принципом Ла-Шателье, позволяет смещать равновесия в обратимых реакциях (5.14) и (5.15) в сторону образования водорода, в результате поток на выходе из адсорбционно-каталитического слоя не содержит оксидов углерода и представляет собой водород с остатками водяного пара, которые затем могут быть достаточно легко удалены конденсацией.

После насыщения емкости сорбента и начала проскока CO_2 процесс переводят в режим регенерации (красная пунктирная кривая на рисунке 84). На второй стадии проводится регенерация сорбента: карбонат кальция разлагается с восстановлением CaO, при этом необходимое для разложения производится непосредственно в слое за счет высокоэкзотермической реакции глубокого окисления метана в воздухе, что обеспечивает автотермический характер процесса:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 802kJ/mol \quad (5.17)$$

Тепловая волна окисления метана в этом случае обладает свойством сверхадиабатичности, то есть за счет динамических эффектов максимальная температура в тепловой волне может существенно превышать величину адиабатического разогрева. Соответственно, высокая температура, требуемая для разложения карбоната, может достигаться даже при небольших концентрациях метана в газовой смеси (1-2 % об.).

Важной проблемой, которую не смогли решить предшествующие разработчики аналогичных технологий, связана со сложностями формирования однородного адсорбционно-каталитического слоя, состоящего из гранул катализатора и адсорбента CO_2. Процесс может быть эффективным только при условии равномерного распределения обоих типов гранул в объеме слоя (см. рисунок 85 слева вверху), но в реальности гранулы при засыпке будут располагаться хаотично (см. рисунок 85 справа вверху), образуя локальные скопления гранул катализатора и сорбента, что будет приводить к возникновению температурных неоднородностей («горячих пятен» и «холодных пятен»), снижению эффективности переноса CO_2 от катализатора к сорбенту и, таким образом, негативно сказываться на эффективности процесса.

В предлагаемом варианте процесса используется многослойная комбинация микроволокнистых катализаторов, сорбентов, а также структурирующих сеток, в которой требуемая однородность гарантированно обеспечивается на этапе её формирования, кроме того, структура укладки останется неизменной и при эксплуатации процесса.

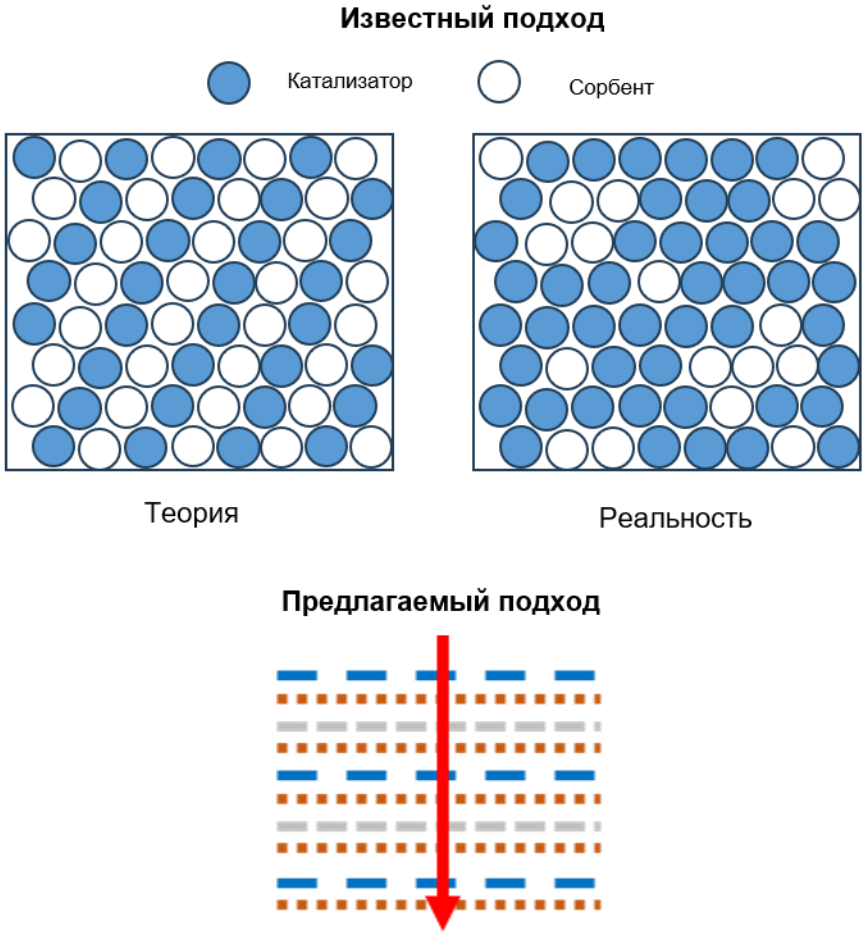


Рисунок 85 – Комбинированные адсорбционно-каталитические слои с проникающим реакционным потоком. Синий пунктир (- - -) – катализатор, серый пунктир (- - -) – сорбент, коричневый пунктир (- - -) – разделительные сетки. Стрелкой показано направление движения реакционного потока

5.3.2. Математическое моделирование адсорбционно-каталитической переработки метана

Моделирование адсорбционно-каталитического процесса было выполнено в ПО Comsol Multiphysics. Расчетная геометрия представляла собой двумерный фрагмент вышеописанного реактора, в котором были расположены слои стеклоткани – прямоугольник высотой 3 мм, длиной 200 мм.

Газовая смесь движется в горизонтальном направлении, при этом высота свободного прохода (синяя область) составляет 1 мм, высота слоев СВК (рыжая область) и стеклоткани-адсорбента (зеленая область) также по 1 мм. Прерывистые красные прямые сверху и снизу геометрии являются границами симметрии.

Нестационарная математическая модель предполагала расчет поля скоростей, для чего были использованы уравнения Навье-Стокса в области свободного течения и уравнения Бринкмана для области стеклоткани, как пористой среды. Массовый баланс рассчитывался для концентрированной смеси с учетом конвективного и диффузионного переносов и протекающих реакций. Тепловой баланс также включал в себя тепловыделение в ходе реакций. Также модель содержала уравнения для расчета доли поверхности, занятой CaO и $CaCO_3$. Уравнения для скоростей химических реакций и кинетические параметры были определены на основе литературных данных.

Для расчета теплофизических параметров стеклоткани за основу был взят материал – стекло. Учитывая, что у ткани плотность ~ 520 кг/м^3, а у стекла ~ 2200 кг/м^3, предполагалось, что пористость ткани составляет 0,75. Эффективные теплопроводность и теплоемкость пористых слоев рассчитывались с учетом доли твердой фазы – 0,25. Адсорбционная емкость предполагалась равной 10 масс. %.

В цикле получения водорода в слой подается смесь с составом после ПРМ метана (H_2=27%, CO=5%, CO_2=7%, CH_4=0.5%, остальное - азот) температуры 250 °C и давлением 5 атм. Начальная температура слоя также составляла 250 °C. За счет реакции 3 при сорбции CO_2 происходит сдвиг в сторону образования водорода и повышение температуры в слое.

На рисунке 86 представлена эволюция температурного профиля по длине слоя за счет экзотермической реакции сорбции CO_2 в моменты 0, 20, 50, 100 и 135 сек.

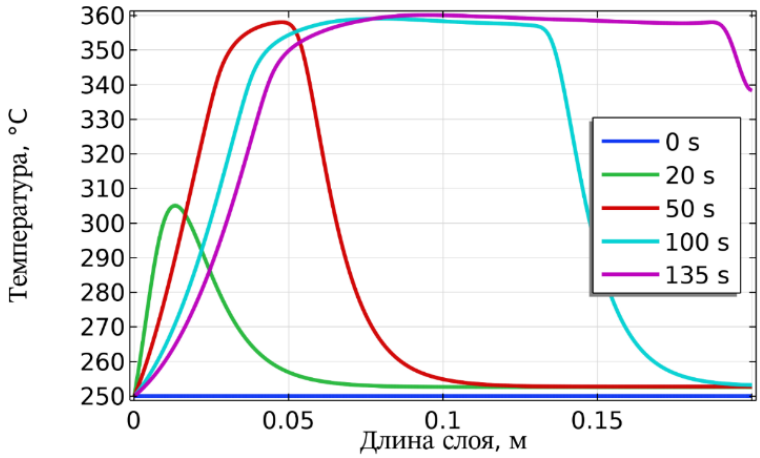


Рисунок 86 – Динамика распределения температуры в слое на стадии сорбции

В начальный момент температура по всему слою практически однородна и составляет около 250 °C, далее со стороны x = 0 формируется выраженный тепловой фронт, который последовательно смещается вглубь слоя: к 20 сек прогрета лишь начальная зона, к 50 сек фронт

достигает примерно 0,05 м, а к 100 сек уже около 0,14 м. Максимальная температура в прогретой области достигает 360 °C, после чего в значительной части слоя устанавливается почти изотермический участок. Резкий перепад температуры на границе прогретой и холодной областей свидетельствует о наличии узкой фронтальной зоны теплообмена. К 135 сек практически весь слой прогрет, однако вблизи выходной границы сохраняется небольшая зона с пониженной температурой, что указывает на незавершённое прохождение теплового фронта.

На рисунках 87-89 представлены концентрации CO, CO_2 и H_2 в области СВК. Часть CO переходит в CO_2, который участвует в образовании карбоната кальция. При этом растёт доля водорода в исходящем потоке с исходных 27 % до 35-36 %.

На стадии регенерации в слой подавалась смесь с содержанием кислорода 21 об. %, метана 2.5 об. %, остальное – азот. Газовая смесь подавалась в обратном направлении при атмосферном давлении с температурой 250 °C. За начальные данные было выбрано распределение температуры и карбоната кальция, полученное на предыдущей стадии в момент времени 135 с. Метан подавался в течение 400 с, далее накопленного тепла было достаточно для регенерации оставшейся части слоя.

На рисунке 87 представлено распределение молярной доли CO по длине слоя в различные моменты времени (0, 20, 50, 100 и 135 сек).

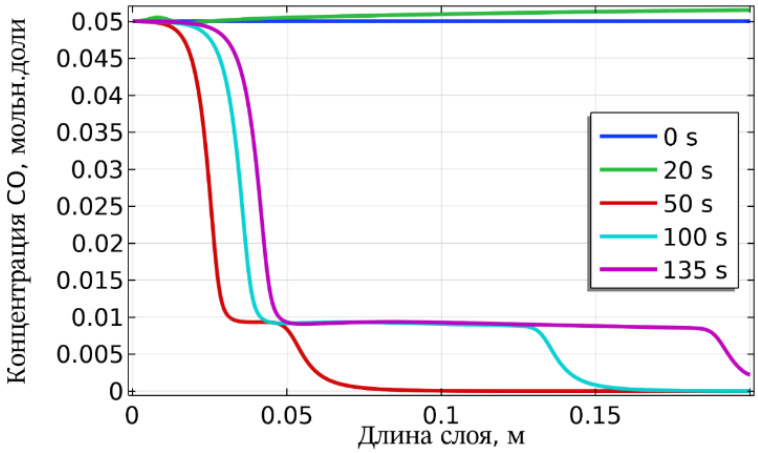


Рисунок 87 – Динамика распределения концентрации CO в слое на стадии сорбции

В начальные моменты времени (0-20 сек) профиль концентрации практически однороден по всей длине слоя, а молярная доля CO составляет около 0.05. Это свидетельствует об отсутствии выраженной пространственной неоднородности концентрации на начальной стадии процесса.

Начиная с 50 сек, в слое формируется резкий градиент концентрации, соответствующий фронту изменения состава газовой фазы. При этом в приповерхностной части слоя концентрация CO снижается от исходного значения ≈ 0,05 до промежуточного уровня ≈ 0,009, после чего на большей части профиля наблюдается квазипостоянный участок. Далее по длине слоя фиксируется второе снижение концентрации до значений, близких к нулю. Таким образом, профиль молярной доли CO приобретает выраженный двухступенчатый характер.

С увеличением времени оба концентрационных фронта смещаются в направлении увеличения координаты x (длина слоя), что указывает на продвижение зоны протекания процесса вглубь слоя. Положение первого фронта изменяется сравнительно слабо, тогда как второй фронт демонстрирует более существенное смещение по длине слоя. Сохранение достаточно крутых переходов между характерными участками профиля свидетельствует о малом размывании фронтов и, следовательно, о локализованном характере изменения концентрации.

Полученные зависимости показывают, что снижение содержания CO в слое происходит последовательно, с формированием промежуточной области, в которой молярная доля CO стабилизируется на уровне порядка 0,009. Наблюдаемая динамика указывает на нестационарный фронтальный режим процесса и последовательное вовлечение различных участков слоя в преобразование или поглощение CO.

На рисунке 88 представлены осевые профили молярной доли CO_2 по длине слоя в моменты времени 0, 20, 50, 100 и 135 сек.

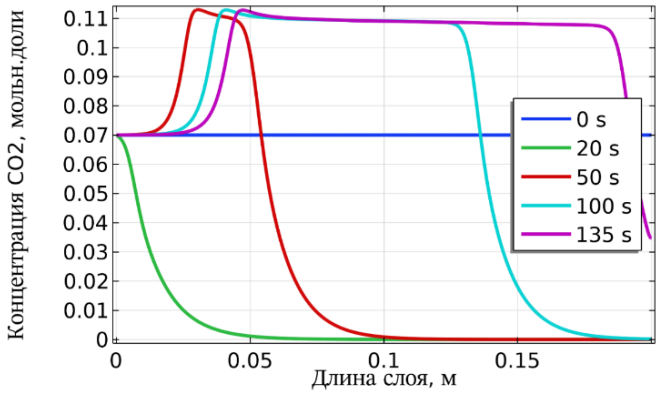


Рисунок 88 – Динамика распределения концентрации CO_2 в слое на стадии сорбции

В начальный момент времени распределение CO_2 является практически однородным по всей длине слоя, при этом молярная доля составляет около 0,07.

К моменту 20 сек в слое формируется выраженный градиент концентрации: при малых значениях координаты x (длина слоя) молярная доля CO_2 остаётся близкой к исходной, после чего по длине слоя наблюдается её монотонное снижение до значений, близких к нулю. Это

указывает на возникновение нестационарной зоны изменения состава, локализованной в начальной части слоя.

Для времён 50, 100 и 135 сек профиль концентрации приобретает немонотонный характер. В прифронтовой области наблюдается резкий рост молярной доли CO_2 от исходного уровня 0,07 до максимальных значений порядка 0,112. После достижения максимума формируется протяжённый участок слабо изменяющейся концентрации на уровне 0,108-0,111, за которым следует резкое падение молярной доли CO_2 до значений, близких к нулю. Таким образом, в слое отчётливо выделяются область повышенной концентрации CO_2 и последующий фронт истощения.

С увеличением времени обе характерные зоны смещаются в направлении увеличения координаты x (длина слоя). Положение фронта нарастания концентрации изменяется от области $x \approx 0{,}025$-$0{,}030$ м для 50 сек до $x \approx 0{,}045$-$0{,}050$ м для 135 сек, тогда как фронт резкого снижения концентрации смещается существенно дальше: приблизительно от $x \approx 0{,}055$-$0{,}060$ м при 50 сек до $x \approx 0{,}19$ м при 135 сек. Сохранение высокой крутизны фронтов свидетельствует о слабом продольном размывании профиля и фронтальном характере перераспределения компонента в слое.

Зависимости на рисунке 88 отражают нестационарный режим формирования и перемещения зоны повышенного содержания CO_2 по длине слоя. По мере развития процесса протяжённость области с повышенной молярной долей CO_2 возрастает, а её границы перемещаются вглубь слоя, что указывает на последовательное вовлечение слоя в процесс преобразования газовой смеси.

На рисунке 89 представлены осевые профили молярной доли H_2 по длине слоя в моменты времени 0, 20, 50, 100 и 135 сек.

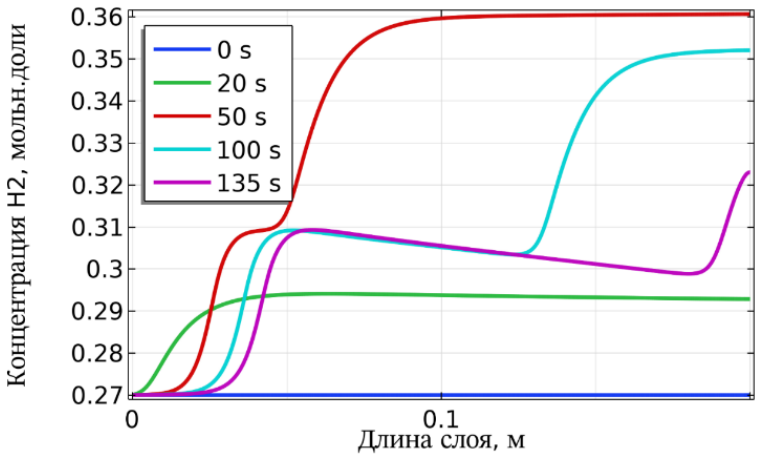


Рисунок 89 – Динамика распределения концентрации H_2 в слое на стадии сорбции

В начальный момент времени (t = 0) распределение водорода по слою является практически однородным, молярная доля H_2 по всей длине составляет около 0,27.

С увеличением времени профиль концентрации существенно изменяется и приобретает выраженный пространственно-неоднородный характер. Уже при t = 20 сек в начальной части слоя наблюдается рост молярной доли H_2 от исходного значения 0,27 до уровня 0,294, после чего по длине слоя формируется протяжённый участок со слабым изменением концентрации. Это указывает на формирование в слое зоны, в которой состав газовой фазы уже существенно отличается от начального.

При t = 50 сек профиль приобретает двухступенчатый характер. В области малых значений координаты x (длина слоя) молярная доля H_2 возрастает сначала до промежуточного уровня порядка 0,310, после чего наблюдается второе увеличение до 0,360. Таким образом, в слое формируются две последовательно расположенные области с различным уровнем содержания H_2, разделённые достаточно узкими переходными зонами.

Для времён t = 100 и 135 сек также сохраняется двухступенчатая структура профиля. В начальной и средней частях слоя молярная доля H_2 возрастает от исходного уровня до значений порядка 0,310, после чего на протяжённом участке наблюдается слабое убывание концентрации. Далее по длине слоя фиксируется второе резкое увеличение молярной доли: при t = 100 сек до уровня порядка 0,35, при t = 135 сек до 0,324. Положение второй переходной зоны заметно смещается в направлении увеличения координаты x, что свидетельствует о продвижении фронта изменения состава газовой смеси по длине слоя.

Следует отметить, что первая переходная зона, соответствующая росту концентрации H_2 от исходного уровня до 0,31, в интервале времени от 50 до 135 сек локализована вблизи входной части слоя и смещается сравнительно незначительно. В то же время вторая переходная зона перемещается существенно дальше по длине слоя: от области $x \approx 0{,}06$ м при t = 50 сек до $x \approx 0{,}19$ м при t = 135 сек.

Сохранение высокой крутизны обеих переходных зон указывает на фронтальный характер перераспределения компонента и на ограниченное продольное размывание концентрационного профиля.

Рисунок 89 демонстрирует нестационарное формирование и перемещение по длине слоя областей с повышенным содержанием H_2. Наблюдаемая двухступенчатая структура профиля свидетельствует о последовательном изменении состава газовой смеси в различных зонах слоя и о постепенном вовлечении слоя в процесс преобразования.

На рисунке 90 представлена динамика распределения доли $CaCO_3$ по длине слоя на стадии сорбции.

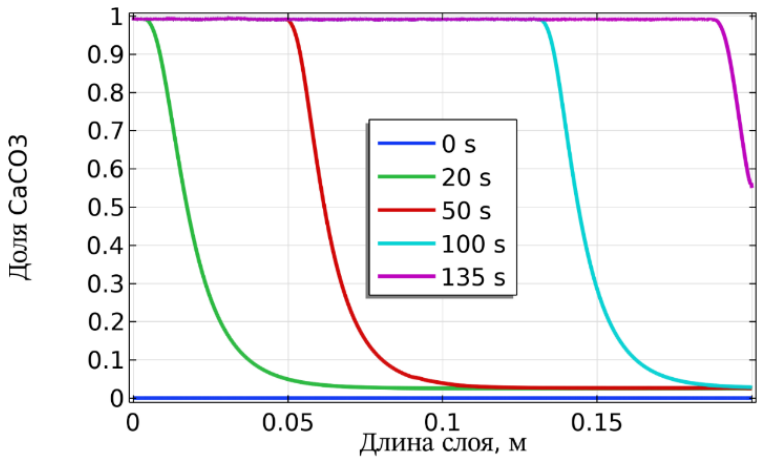


Рисунок 90 – Динамика распределения $CaCO_3$ в слое на стадии сорбции

В начальный момент времени содержание $CaCO_3$ по всей длине слоя практически равно нулю, что соответствует отсутствию продуктов карбонизации в исходном состоянии сорбента. По мере протекания процесса вблизи входной части слоя формируется область с высокой долей $CaCO_3$, близкой к единице. Эта область постепенно расширяется, а граница между прореагировавшей и непрореагировавшей частями слоя смещается в направлении выходного сечения.

Для всех рассмотренных моментов времени наблюдается достаточно узкая переходная зона, в которой доля $CaCO_3$ резко снижается от значений, близких к единице, до величин, близких к нулю. Это свидетельствует о фронтальном характере протекания сорбционного процесса и ограниченном продольном размывании зоны превращения. К концу рассматриваемого интервала времени 135 сек карбонизация охватывает практически весь слой, за исключением узкого участка вблизи выхода, где степень превращения остаётся пониженной.

На рисунке 91 показано распределение температуры по длине слоя в разные моменты времени (0, 200, 400, 600, 1000 и 1500 сек). Видно, что в начале процесса температура в слое сравнительно невысока и почти равномерна, затем формируется выраженный высокотемпературный фронт: в интервале от 200 до 400 сек максимум температуры достигает примерно 580-605 °C и располагается в правой части слоя. Далее, к 600 сек зона максимального нагрева смещается ближе к середине слоя, а к 1000 сек профиль становится убывающим по длине – наиболее горячей становится начальная часть слоя. К 1500 сек температура по всему слою снижается и выравнивается, что указывает на затухание теплового фронта и завершение активной стадии регенерации сорбента.

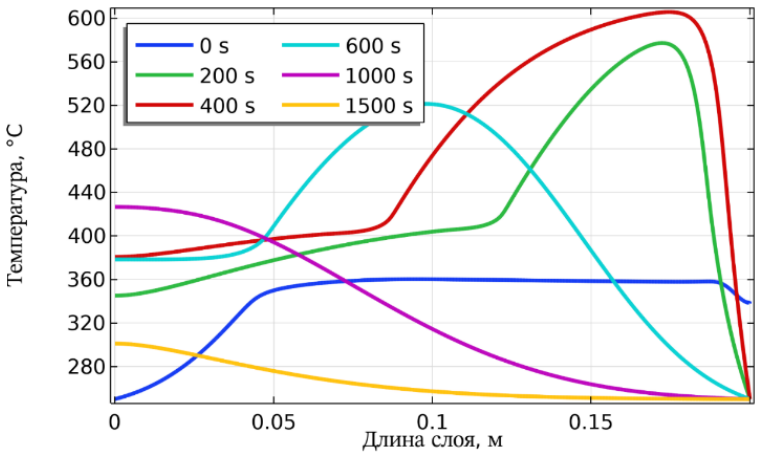


Рисунок 91 – Динамика распределения температуры в слое на стадии регенерации

Из рисунка 92 видно распределение доли $CaCO_3$ по длине слоя в разные моменты времени. В начальный момент слой почти полностью состоит из $CaCO_3$, а затем появляется и смещается справа налево резкий фронт разложения: к 200 сек переходная зона находится примерно у x ≈ 0,12 м, к 400 сек около 0,09 м, к 600 сек уже у 0,05 м. Это означает, что регенерация идёт последовательно по слою, причём реакционная зона остаётся достаточно узкой. В промежуток от 1000 до 1500 сек доля $CaCO_3$ практически по всей длине близка к нулю, то есть слой в основном регенерирован, за исключением очень узкой области у выходной границы вследствие недостаточно высокой температуры в этой зоне.

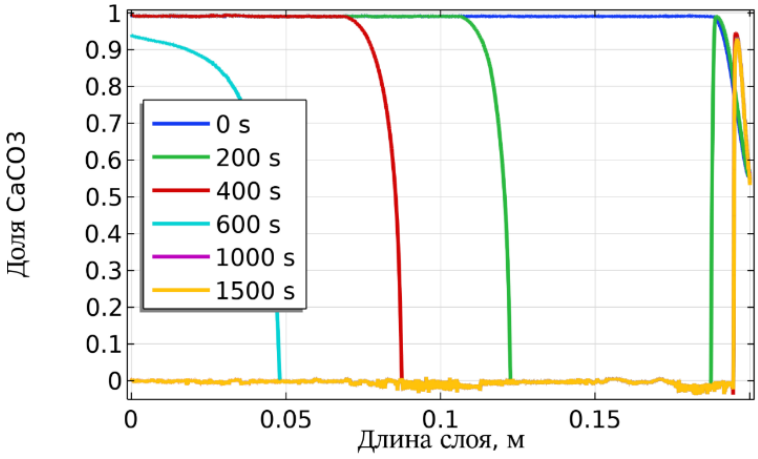


Рисунок 92 – Динамика распределения $CaCO_3$ в слое на стадии регенерации

Рисунок 93 демонстрирует изменение распределения концентрации CO_2 по длине слоя во времени при регенерации: в начальные моменты (200-400 сек) в значительной части слоя сохраняется заметная концентрация газа, а профиль имеет выраженные скачки, соответствующие

движению фронта десорбции. К 600 сек CO_2 остаётся в основном только в начальной части слоя, а к 1000-1500 сек концентрация практически по всей длине стремится к нулю, что указывает на завершение регенерации.

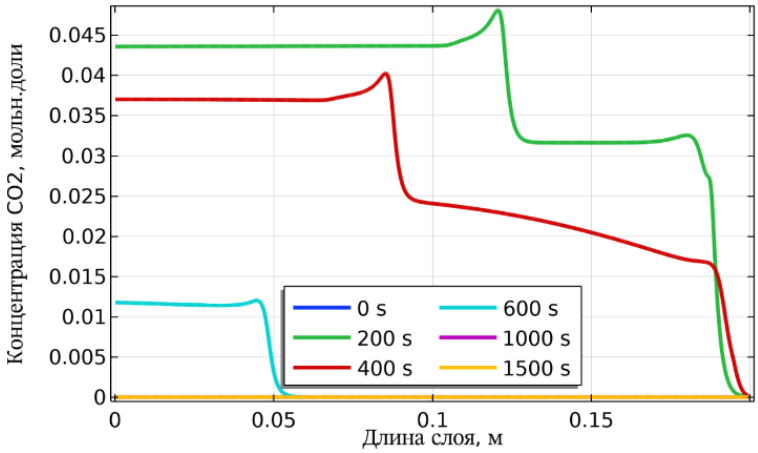


Рисунок 93 – Динамика распределения концентрации CO_2 в слое на стадии регенерации

Процесс имеет циклический характер и после осуществления регенерации снова проводится стадия сорбции. На рисунке 94 показано распределение карбоната кальция в хвостовой части слоя в конце 1, 2 и 3 циклов. Таким образом, нерегенерированная область стабилизируется после 2-го цикла и занимает около 2.5 % слоя сорбента.

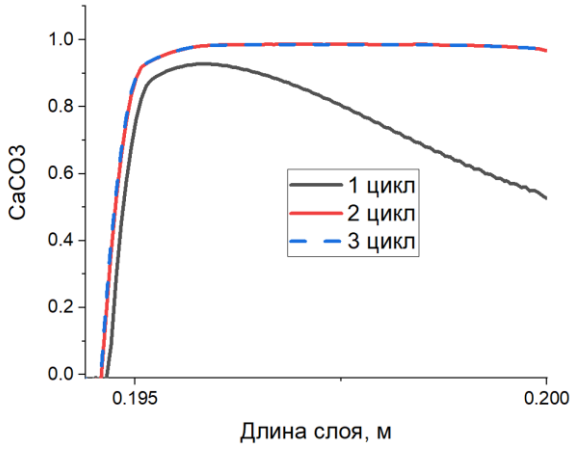


Рисунок 94 – Распределение карбоната кальция в хвостовой части слоя в конце 1, 2 и 3 циклов

Построенная математическая модель процесса одностадийного получения водорода в реакторе с применением стекловолокнистых катализатора и сорбента с использованием кинетических параметров позволила рассчитать процессы массо- и теплопереноса, реакционные, в том числе и сорбционные, процессы в пористых средах, которыми представлена

стекловолокнистая структура. Показана принципиальная возможность проведения описанного циклического процесса.

В качестве базового варианта расчёта толщины трёх слоёв – свободного прохода, каталитического слоя и слоя адсорбента – принимали равными 1 мм. Адсорбционная ёмкость сорбента задавалась на уровне 10 масс. %, теплопроводность материалов адсорбента и СВК принимали приблизительно равной 5 и 1,4 Вт/(м·К) соответственно. Эффективную теплопроводность определяли как усреднённую величину в зависимости от объёмных долей твёрдой и газовой фаз. В цикле получения водорода в слой подавали газовую смесь, соответствующую составу после автотермического риформинга метана: H_2 = 27 %, CO = 5 %, CO_2 = 7 %, CH_4 = 0,5 %, остальное – N_2, при температуре 250∘C и давлении 5 атм. Среднюю линейную скорость по входному сечению принимали равной 0,071 норм.м/с. Начальную температуру слоя задавали равной 250 °C. При регенерации слоя концентрацию метана в подаваемом потоке устанавливали равной 2,5 об. %.

5.3.3. Вариация геометрических параметров слоя

В первую очередь было проведено варьирование соотношения слоёв свободного прохода, катализатора и адсорбента. Рассмотрены случаи с толщиной слоев сорбента и катализатора 2 мм при сохранении свободного прохода; и толщины сорбента 2 мм при сохранении объема слоя катализатора и прохода (Рисунок 95, свободный проход, катализатор и сорбент обозначены синим, оранжевым и зеленым цветами, соответственно). При этом расход газовой смеси корректировался в соответствии с изменением объёма слоя для сохранения постоянного времени контакта. В расчетах было получено, что основной поток движется вдоль свободного прохода и скорость газа в этой области на ~2 порядка выше скорости в пористой среде.

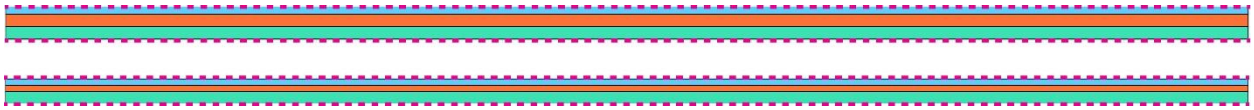


Рисунок 95 – Расчётные области с отношением толщин слоёв свободного прохода/катализатора/сорбента 1/2/2 мм (сверху) и 1/1/2 мм (снизу).

Результаты расчетов представлены в таблице 22. Показано, что при увеличении вдвое количества катализатора и сорбента длительность первой стадии возрастает незначительно, однако же общее количество производимого водорода за цикл почти удваивается. При этом максимальная температура на стадии регенерации немного (~15 K) снижается, а доля слоя,

которая остаётся не регенерированной несколько возрастает. Если же увеличить вдвое только количество сорбента, то, учитывая повышение расхода газовой смеси в этом случае, длительность стадии сорбции закономерно возрастает примерно в 1,5 раза.

Таблица 22 - Значения показателей процесса при различных соотношениях свободного прохода / катализатора / адсорбента

Соотношение	Длительность стадии сорбции, с	Произведено H_2 за цикл, г	Максимальная температура, °С	Не регенерированная доля слоя, %
1/1/1	135	0,089	605	2,5
1/2/2	160	0,153	592	3,8
1/1/2	200	0,161	585	4,5

Однако, если оценивать удельную производительность по водороду в единицу времени, то одновременное увеличение объёма катализатора и сорбента, естественно, обеспечивает более высокие значения. В обоих случаях снижение максимальной температуры можно объяснить эндотермической реакцией декарбонизации на второй стадии процесса в силу большего объема адсорбента.

Распределение доли поверхности, занятой $CaCO_3$ в конце цикла регенерации и температуры в процессе регенерации в момент времени 400 сек показаны на рисунке 96 для различных соотношений слоёв.

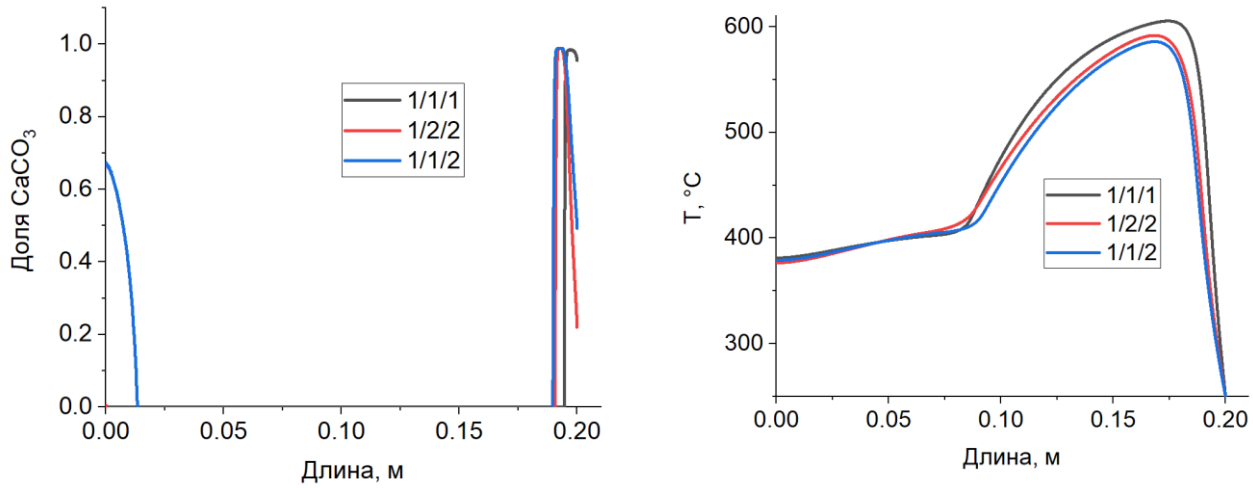


Рисунок 96 – Распределение доли $CaCO_3$ в конце цикла и температуры в момент 400 с вдоль слоев сорбента и катализатора соответственно для различных соотношений свободного прохода / катализатора / адсорбента

Данные кривые построены для значений вдоль центральных линий соответствующих волокнистых слоёв. На стадии регенерации метан подавался в слой в течение 400 сек, далее тепловая волна двигалась в затухающем режиме. Показано, что для случая 1/1/2 требуется более длительная подача топлива, т.к. в начале слоя наблюдается область, в которой регенерация прошла не в полном объёме.

В предыдущих расчетах предполагалась линейная зависимость Дарси градиента давления от линейной скорости потока для пористой среды – слоев катализатора/адсорбента. Однако проведенные экспериментальные исследования показали, что такая зависимость не является корректной для широкого диапазона скоростей и требует коррекции. Таким образом для определения коэффициента гидравлической проницаемости K использовалось уравнение Форхгеймера с учетом квадратичной составляющей:

$$\nabla p = \frac{\mu u}{K} + \frac{C_F}{\sqrt{K}} \rho u^2 \tag{15}$$

При аппроксимации экспериментальных данных были определены коэффициент проницаемости $K = 1{,}6 \cdot 10^{-9}$ м^2 и константа пористой среды $C_F = 0{,}93$. Результаты расчетов базового случая с данными параметрами представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Значения показателей процесса при использовании закона Форхгеймера для расчета гидравлической проницаемости

Длительность стадии сорбции, с	Произведено H_2 за цикл, г	Максимальная температура, °С	Не регенерированная доля слоя, %
130	0,086	605	2,1

Количество производимого водорода и максимальная температура соответствуют базовому случаю с линейной зависимостью Дарси (Таблица 22). Однако не регенерированная доля сорбента на 16 % ниже. Несмотря на то, что использование модели проницаемости Форхгеймера не показало значительных отличий от закона Дарси, такая зависимость является более корректной и может оказать влияние на более низких или высоких скоростях.

5.3.4. Вариация физико-химических параметров слоя и подаваемой смеси

Учитывая, что в данном адсорбционно-каталитическом процессе может применяться СВК с различными теплофизическими свойствами, было проведено варьирование адсорбционной емкости (a) применяемого сорбента и теплопроводности сорбционного и каталитического слоёв

реакционной области. Также рассмотрено влияние на основные показатели процесса давления системы на стадии получения водорода и концентрации метана при регенерации слоя.

При варьировании этих параметров были рассмотрены варианты с вдвое меньшей емкостью (а) и теплопроводностями (λ), и давлением (Р) вдвое меньше и больше, а также концентрацией метана 2 об. % (Таблица 24).

Таблица 24 – Значения показателей процесса при различных значениях сорбционной емкости сорбента, теплопроводности сорбента и катализатора, давления и концентрации метана на стадии регенерации

Изменяемый параметр	Длительность стадии сорбции, с	Произведено H_2 за цикл, г	Максимальная температура, °С	Не регенерированная доля слоя, %
референс	130	0,086	605	2,1
а/2	80	0,022	576	13,3
λ/2	130	0,087	656	1,5
λ*2	130	0,083	552	2,9
Р/2	125	0,086	605	1,9
Р*2	135	0,088	605	2,0
C_{CH4}=2 об.%	130	0,086	567	4,6

Несмотря на то, что стадия регенерации только косвенно влияет на проведение самого процесса получения водорода, можно сказать, что данные во 2 и 3 столбцах таблицы относятся скорее к стадии получения водорода, а в 4 и 5 столбцах – к стадии регенерации. На рисунках 97 и 98 представлены распределения $CaCO_3$ и температуры для рассмотренных вариантов аналогично рисунку 96.

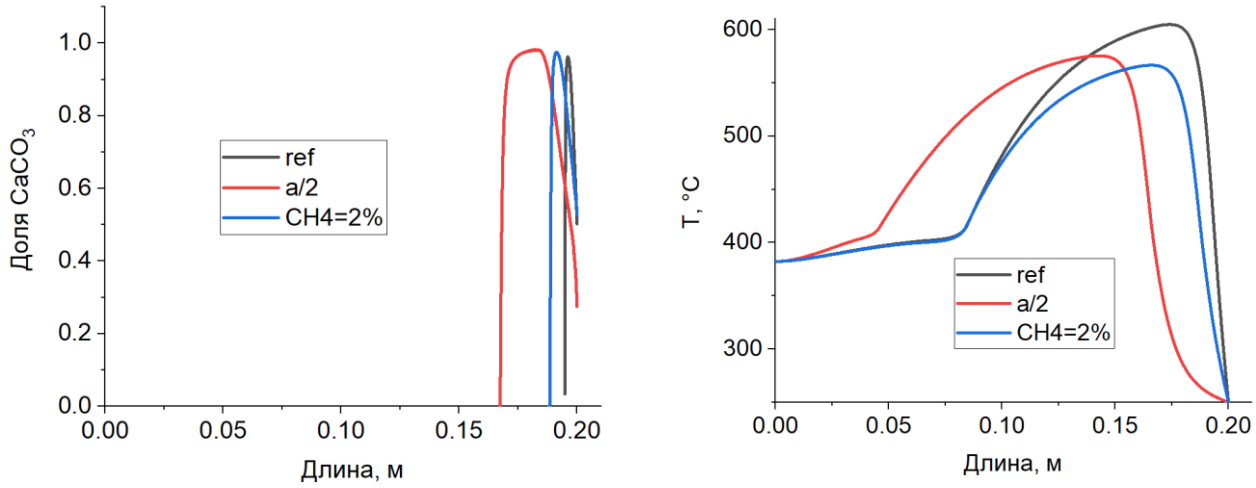


Рисунок 97 – Распределение доли $CaCO_3$ в конце цикла и температуры в момент 400 с вдоль слоев сорбента и катализатора соответственно для базового варианта, вдвое меньшей адсорбционной емкости сорбента и варианта с концентрацией метана при регенерации 2 об. %

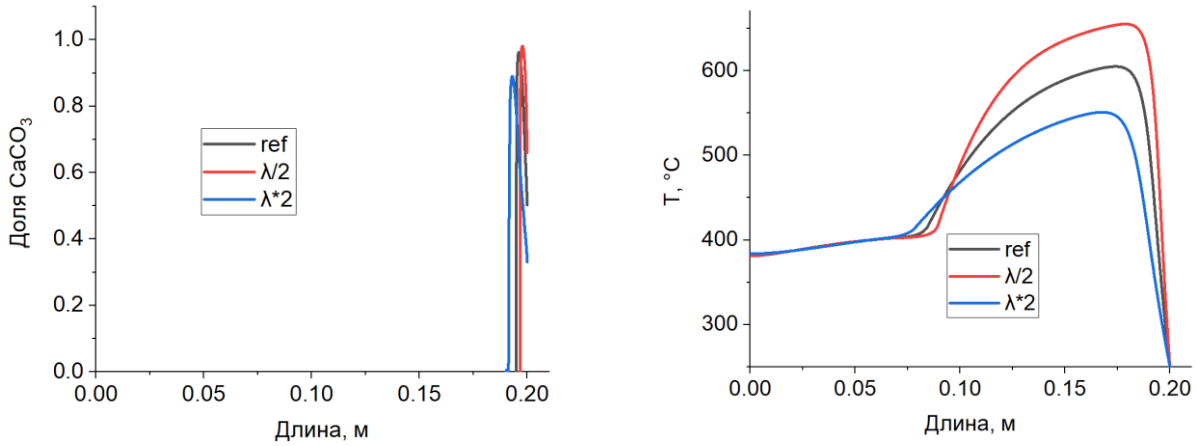


Рисунок 98 – Распределение доли $CaCO_3$ в конце цикла и температуры в момент 400 с вдоль слоев сорбента и катализатора соответственно для базового варианта, вдвое меньшей и большей теплопроводностей стекловолокнистых слоёв

В качестве базового варианта, с которым производится сравнение был выбран вариант с коэффициентом гидравлической проницаемости в виде уравнения Форхгеймера из предыдущих расчетов.

Расчеты показали, что меньшая сорбционная емкость приводит не только к сокращению длительности стадии сорбции, но и заметному снижению количества производимого водорода. Такой эффект объясняется более низкой температурой в слое, т.к. адсорбция – экзотермический

процесс. Также следствием более низкой температуры в слое является более низкая температура во время регенерации и соответствующий рост не регенерированной доли слоя до 13.3 %.

Вариация теплопроводности стекловолокнистых слоёв ожидаемо почти не оказывает влияния на длительность процесса и количество полученного водорода, однако влияет на максимальную температуру во время регенерации и долю слоя, оставшейся не регенерированной. Более низкая теплопроводность ведёт к повышению температуры и при определенных условиях может приводить к локальным перегревам. Вместе с тем, более высокая температура позволяет снизить не регенерированную долю слоя.

Изменение давления незначительно сказывается на длительности процесса и массы полученного водорода. Также в силу того, что регенерация во всех случаях проводится при атмосферном давлении, давление в самом процессе почти не влияет на максимальную температуру и не регенерированную долю.

Снижение концентрации метана при регенерации слоя до 2% позволяет снизить пиковую температуру на ~40 K. Но вместе с этим снижается эффективность регенерации, и доля нерегенерированного слоя увеличивается вдвое.

5.4. Гидродинамическое моделирование трубчатого реактора с неподвижным слоем катализатора для процесса синтеза Фишера-Тропша

В диссертационном исследовании рассматривалась модель трубчатого реактора с неподвижным слоем катализатора, построенного на основе лабораторного реактора диаметром 50 мм и высотой 1000 мм (Рисунок 99).

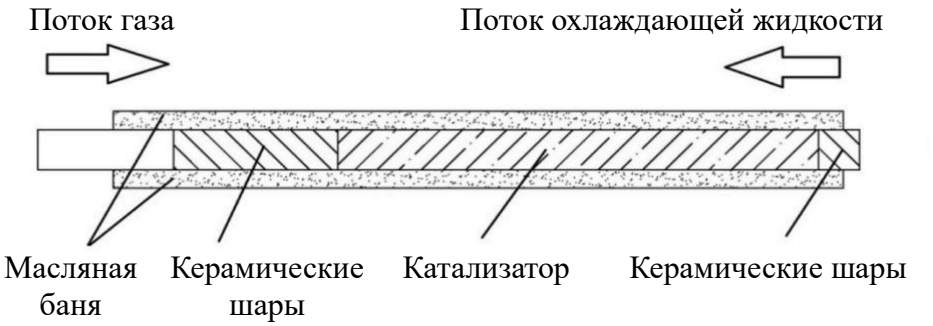


Рисунок 99 - Схема трубчатого реактора с неподвижным слоем катализатора

Трубчатый реактор состоит из двух частей: слоя катализатора с внутренней стороны и охлаждающей масляной бани с внешней стороны, как показано на рисунке 99. Допуская, что

средняя порозность слоя постоянна, реактор поделён на 3 пористые зоны: первый слой керамических шаров, слой с катализатором и второй слой керамических шаров.

5.4.1. Химизм процесса и кинетика протекающих реакций

Так как синтез Ф-Т моделируется на кобальтовом катализаторе, побочной реакцией конверсии водяного газа можно пренебречь. Обычно из-за сложности описания точного распределения продуктов синтеза Ф-Т, скорости образования продуктов с числом атомов углерода 3 и больше определяются умножением скорости образования этана на среднюю вероятность роста цепи (величину α). Для задач данного исследования детальное распределение продуктов не так важно. Пентан был использован для репрезентации продуктов с числом атомов углерода 3 и больше для упрощения кинетики реакции. В таблице 25 представлена обобщённая схема реакции.

Таблица 25 – Обобщенная схема реакций

R_1	$CO + 3H_2 \Leftrightarrow CH_4 + H_2O$
R_2	$2CO + 5H_2 \Leftrightarrow C_2H_6 + 2H_2O$
R_3	$5CO + 11H_2 \Leftrightarrow C_5H_{12} + 5H_2O$

Была построена CFD модель трубчатого реактора со стационарным слоем катализатора. Для упрощения слой катализатора был задан как пористая среда. Операционные параметры работы реактора представлены в таблице 26.

Таблица 26 – Операционные параметры

Параметр	**Значение**
Скорость потока	0,00061 м/с
Давление в реакторе	20 бар
Соотношение CO к H_2	1:2
Температура на входе	420 К
Температура охлаждения	458 К
Пористость	0,64
Теплопроводность катализатора	1,4 Вт/(м*К)

С данными операционными параметрами было проведено параметрическое исследование с целью определения значений констант скоростей реакций на основе значений конверсии, селективности и распределения температур, взятых из экспериментальных данных.

Скорости реакции заданы следующими уравнениями:

$$r_{FT} = \frac{k_1 * exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) C_{CO} C_{H_2}}{\left(1 + k_2 * exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) C_{CO}\right)^2} \quad (5.18)$$

$$r_{CO} = -r_{FT} \quad (5.19)$$

$$r_{C_1} = k_3 * \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) * r_{FT} \quad (5.20)$$

$$r_{C_2} = k_4 * exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) * r_{FT} \quad (5.21)$$

$$r_{C_{3+}} = \left[1 - k_3 * exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) - 2 * k_4 * exp(-\frac{E_3}{RT})\right] * r_{FT}/5 \quad (5.22)$$

Энергии активации (E_1, E_2, E_3) и теплота адсорбции (ΔH) взяты на примере работ: [458-460]. Пред экспоненциальные коэффициенты были определены для соответствия экспериментальным значениям конверсии и селективности, представленным в таблице 27.

Таблица 27 – Сравнение экспериментальных данных селективностей и конверсии с расчетными

	Экспериментальные	2D модель
Конверсия CO/%	48,3	49,0
$S(CH_4)$/%	7,04	6,86
$S(C_2)$/%	0,68	0,69
$S(C_{3+})$/%	92,3	92,4

Сравнение распределения температур внутри реактора с экспериментальными значениями показано на рисунке 100.

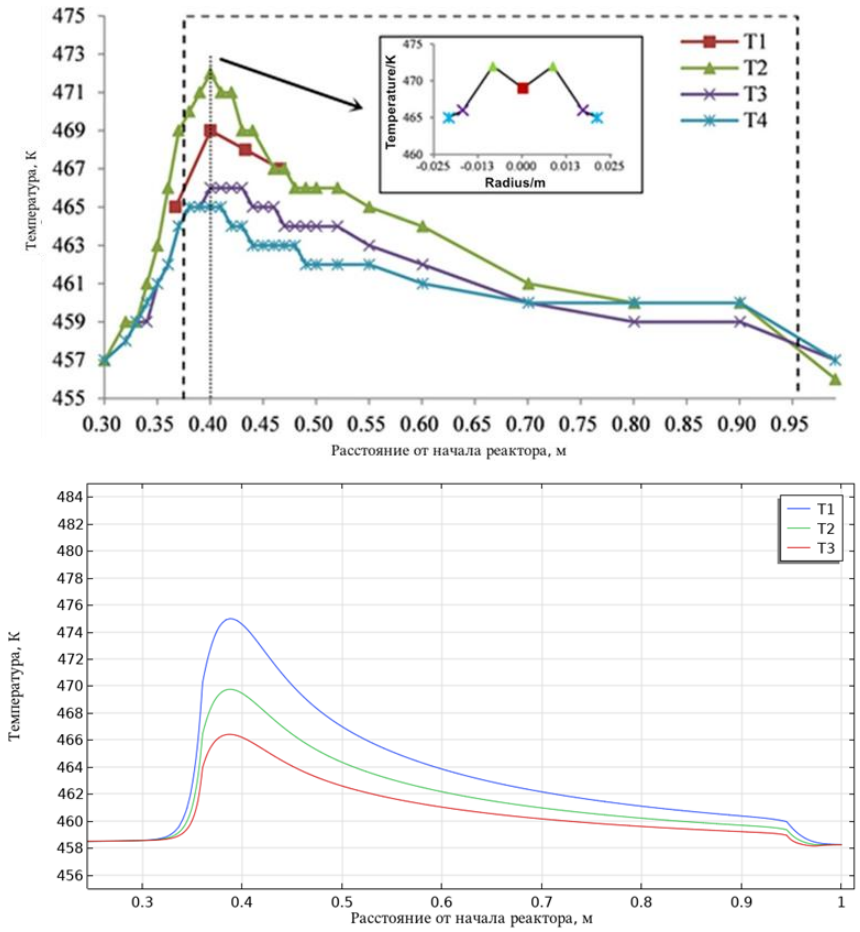


Рисунок 100 – Распределение температуры внутри реактора. Сверху – экспериментальные данные. Снизу – результаты расчетов. Термометры были расположены на удалении от центра реактора на 8,5, 18 и 21 мм для T_1, T_2 и T_3 соответственно

В целом, наблюдается рост температуры в начале слоя катализатора с последующим снижением температуры по длине реактора. Результаты расчета CFD модели соответствуют значениям, полученным в эксперименте.

Важными параметрами, помимо градиента температуры, являются конверсия и селективности продуктов реакции. Сравнение экспериментальных параметров с расчетными представлено в таблице 27. Также, как и в эксперименте наибольшую селективность наибольшая селективность наблюдается по углеводородам с числом атомов углерода 3 и больше. Также, как и в случае с распределением температуры, значения конверсии и селективностей, полученных в ходе расчета синтеза Фишера-Тропша, совпадают с экспериментом.

Получив сходящиеся результаты, как по распределению температуры, так и по конверсиям с селективностью, можно утверждать, что кинетические параметры подобраны верно. Значения параметров, которые подставляются в уравнения 1-5 представлены в таблице 28.

Таблица 28 - Кинетические параметры

k_1	$1.69*10^7$ ($m^6 kg_{cat}^{-1} mol^{-1} s^{-1}$)
k_2	4.68
k_3	$1.85*10^7$
k_4	480

5.4.2. Исследование расчётной сетки

Исследование расчётной сетки проводилось при использовании ПО COMSOL Multiphysics, где модель реактора можно рассчитать с различной точностью, за это отвечает количество элементов сетки. Основной сложностью подбора сетки является выявление баланса между точностью расчета и нагрузкой на вычислительные способности машины. После подбора кинетических параметров в п.3.1.2, было проведено исследование сходимости результатов (Рисунок 101) при различных настройках точности. Сравнивалась селективность по метану, так как её значения наиболее сильно отличались в процентном отношении при разных настройках качества сетки.

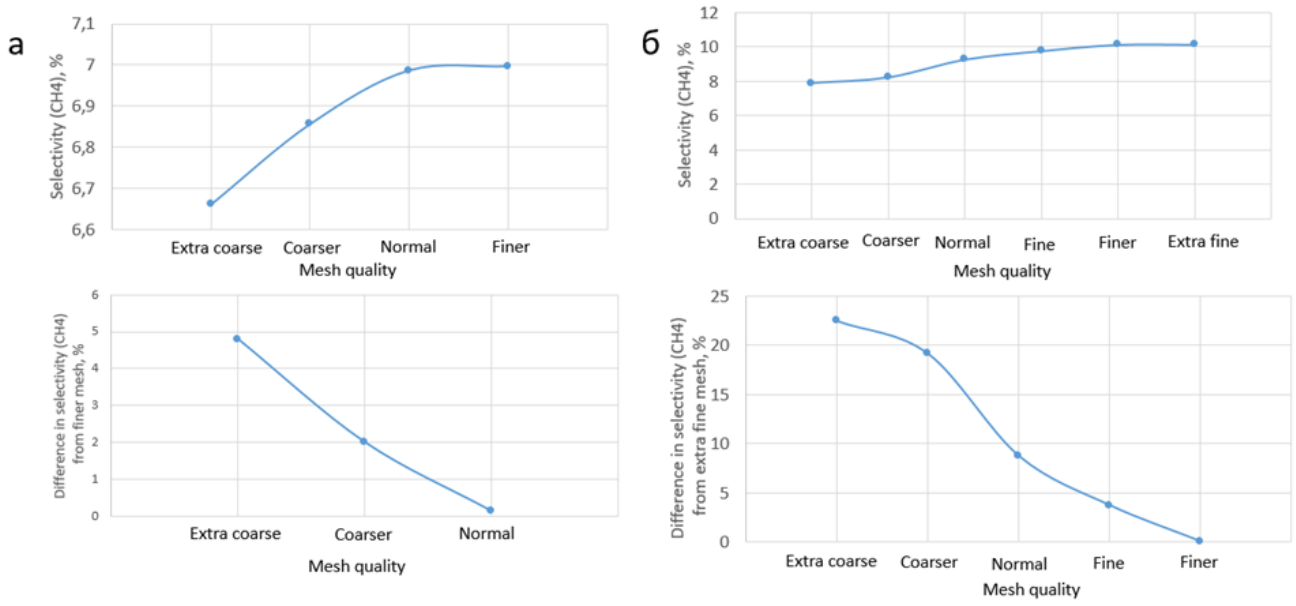


Рисунок 101 – Исследование сходимости результатов при разных настройках качества сетки

Как показано на графике, значение конверсии метана у модели реактора лабораторного диаметра значительно не изменяется выше качества Normal, поэтому дальнейшие расчеты

проведены с данной настройкой. У реактора с наибольшим диаметром (в 3,5 раза больше лабораторного) сходимость результатов достигается при настройке Fine.

5.4.3. Исследование влияния теплопроводности

Так как основной проблемой трубчатого реактора с неподвижным слоем катализатора является плохой теплоотвод из области, в которой происходит реакция, было произведено исследование влияния теплопроводности носителя катализатора на распределение температуры в реакторе (Рисунок 102). Были исследованы катализаторы со значениями теплопроводности: 1.4, 4, 10, 20, 30, 50 Вт/(К*м). Для реакторов с диаметром: 5 см (D), 1.5*D, 2*D, 2.5*D, 3*D, 3.5*D.

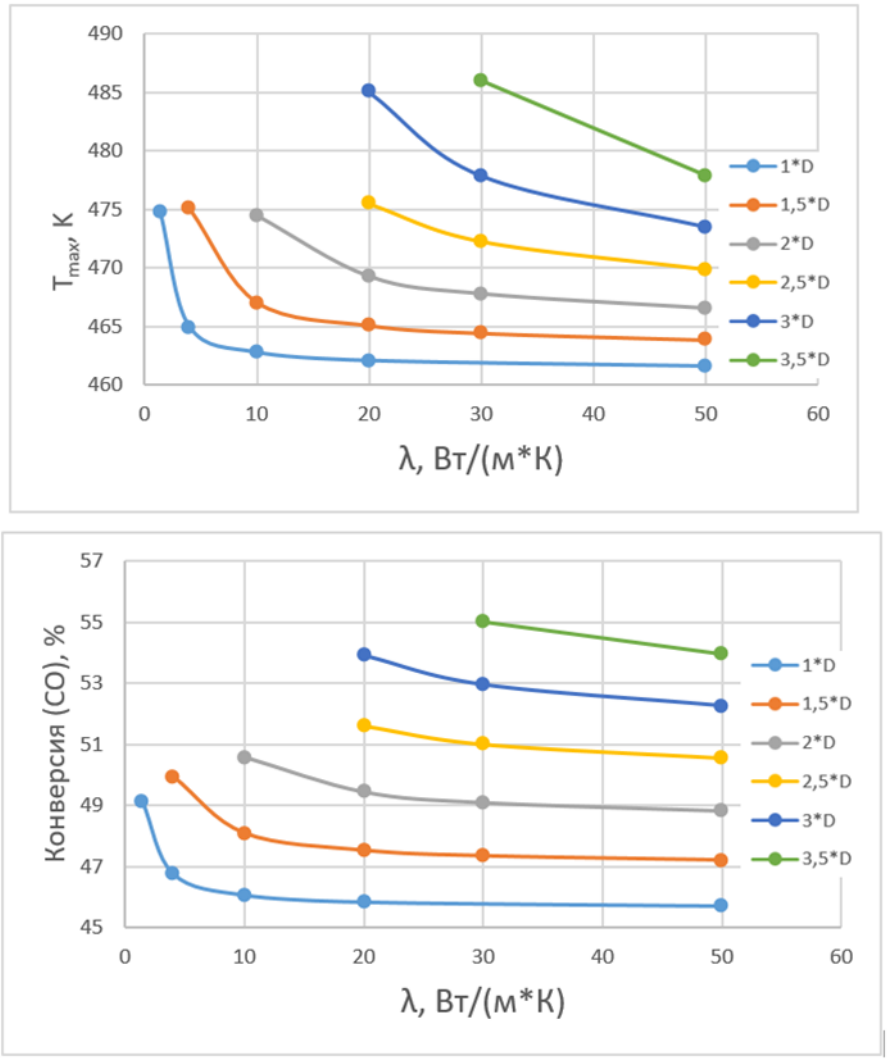


Рисунок 102 – Влияние теплопроводности катализатора на температуру горячей точки (сверху) и на конверсию угарного газа (снизу)

На верхней части рисунка 102 представлены значения температуры горячей точки в зависимости от теплопроводности катализатора для реакторов с различным диаметром. Было замечено, что с увеличением теплопроводности температура горячей точки снижается, однако при значении теплопроводности выше 30 Вт/(м*К) значения теплопроводностей выходят на плато для реакторов с диаметром 5 и 7,5 см. Для реакторов с большим диаметром плато не было достигнуто.

На нижней части рисунка 102 представлены значения конверсии в зависимости от теплопроводности катализатора для реакторов с различным диаметром. Конверсия имеет схожую тенденцию с температурой горячей точки. Также было замечено, что с увеличением теплопроводности конверсия снижается, однако при значении теплопроводности выше 30 Вт/(м*К) значения конверсии выходят на плато для реакторов с диаметром 5 и 7,5 см. Для реакторов с большим диаметром плато также не было достигнуто.

Влияние теплопроводности на селективность по метану и этану имеет схожий характер (Рисунок 103): с увеличением значения теплопроводности селективность по метану и этану снижается для реакторов всех рассчитанных диаметров. Было выявлено, что для реакторов с диаметром 5, 7,5 и 10 см значения селективности по метану и этану выходят на плато при значении теплопроводности слоя катализатора от 30 Вт/(м*К) и выше.

На нижнем графике рисунка 103 представлена зависимость селективности от теплопроводности по углеводородам с числом атомов углерода 3 и выше. Было замечено, что в отличие от селективностей по метану и этану, селективность для углеводорода с большим числом атомов углерода возрастает, а не убывает при увеличении теплопроводности катализатора. Однако, селективность также выходит на плато при значении теплопроводности слоя катализатора от 30 Вт/(м*К) и выше для реакторов с диаметром 5, 7,5 и 10 см.

Для всех графиков, представленных на рисунке 103 при расчете реакторов с диаметром выше 10 см, значения селективностей не выходили на плато при увеличении теплопроводности каталитического слоя.

Полученная зависимость может указывать на изменение температурного профиля в слое катализатора, влияющее на соотношение скоростей параллельных и последовательных реакций. Повышение теплопроводности, по-видимому, способствует более равномерному распределению температуры, что создаёт условия для образования более тяжёлых углеводородов. Выход селективности на плато для реакторов меньшего диаметра свидетельствует о достижении предела влияния теплопереноса на состав продуктов. В реакторах большего диаметра тепловые эффекты, вероятно, остаются значимыми во всём рассмотренном диапазоне теплопроводности, что препятствует стабилизации селективности. Таким образом, влияние теплопроводности

катализатора на распределение продуктов существенно зависит от геометрических характеристик реактора.

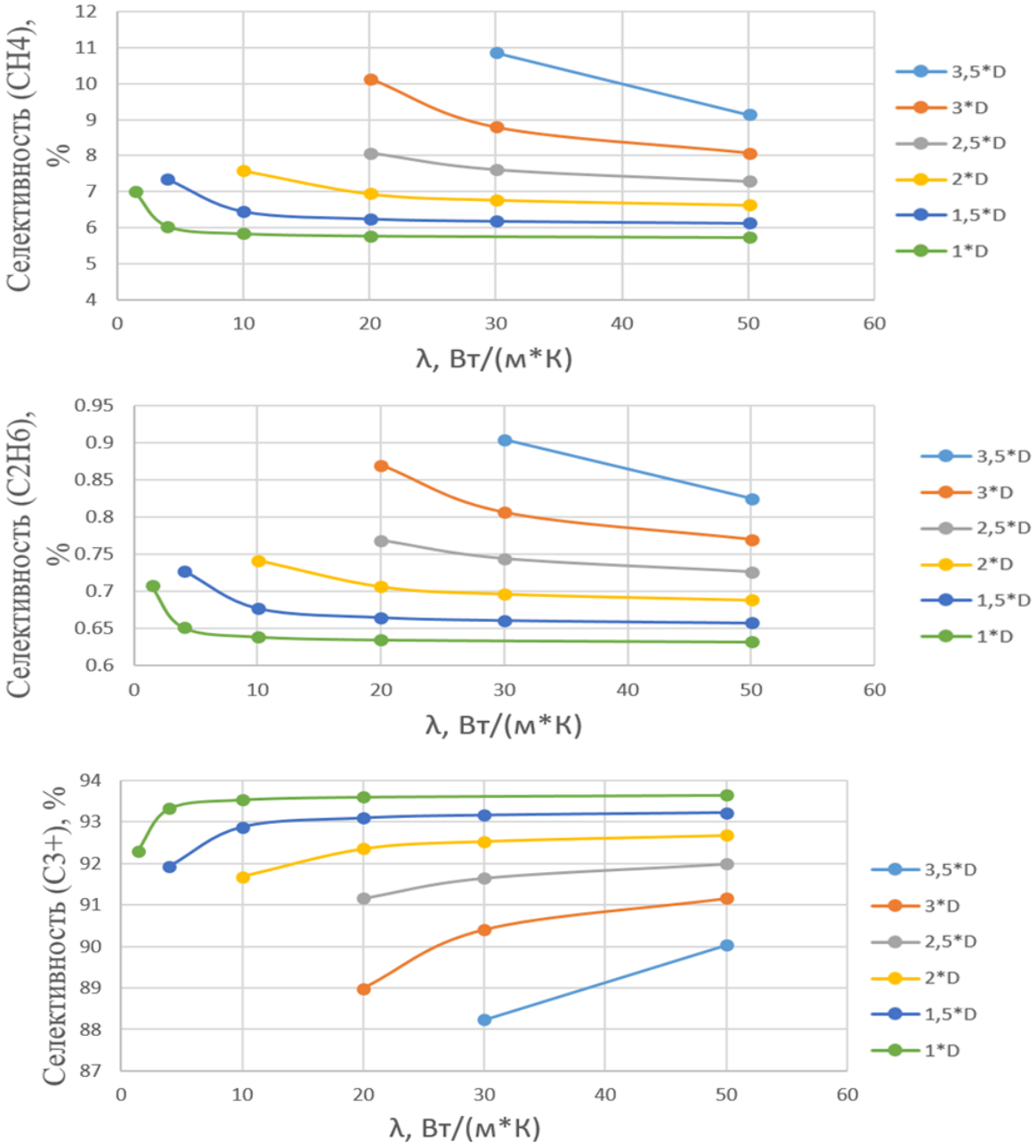


Рисунок 103 – Влияние теплопроводности на селективности по метану этану и углеводородам с числом атомов 3 и больше соответственно сверху вниз

На рисунке 104 представлено распределение температуры по всему объёму для реакторов диаметром 5 и 17,5 см.

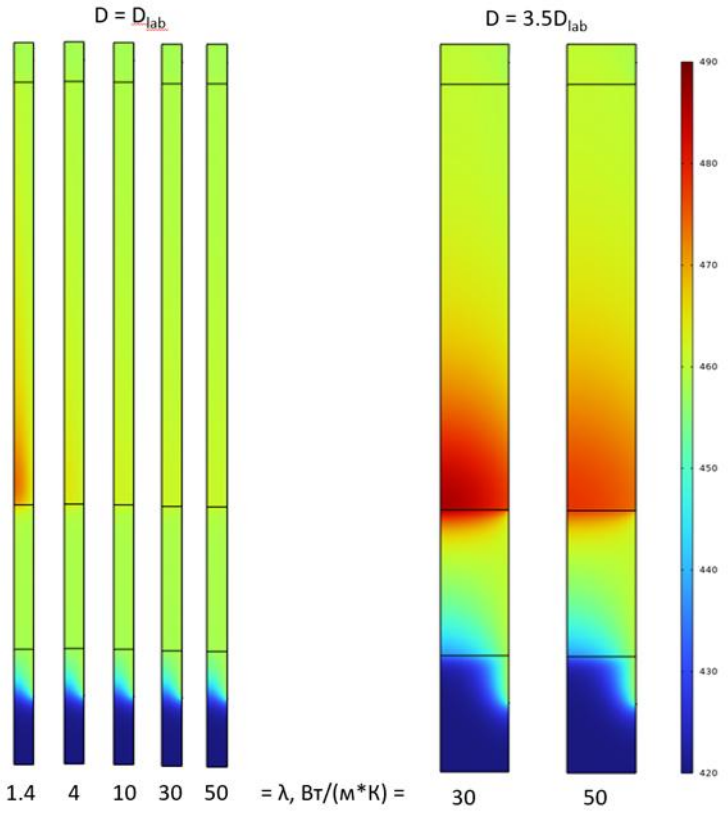


Рисунок 104 – Влияние теплопроводности катализатора на распределение температуры по всему объёму реактора

Для реактора с диаметром, как в эксперименте, при увеличении теплопроводности заметно существенное снижение температуры и сглаживание температурных градиентов с увеличением теплопроводности. Для реактора с диаметром 17,5 см заметно несущественное снижение температуры. Однако стоит отметить, что для реактора с большим диаметром достигается более высокая температура в сравнении с реактором с меньшим диаметром.

Выводы по главе 5

В главе 5 выполнен переход от разработанных каталитических систем, кинетических зависимостей и моделей тепломассопереноса к инженерному обоснованию технологических схем и реакторов для переработки углеводородного сырья и решения природоохранных задач. На основе математического и гидродинамического моделирования определены конструктивные и режимные параметры процессов гидрогенолиза лёгких парафинов, метанирования оксидов углерода, адсорбционно-каталитического получения водорода и синтеза Фишера-Тропша.

По процессу гидрогенолиза лёгких парафинов установлено, что применение автотермического подхода позволяет использовать собственное тепловыделение реакции для

ведения процесса без внешнего подогрева потока. Показано, что трёхпроходной реактор с неподвижным слоем Ni/СВК обеспечивает по сравнению с однопроходной схемой повышение степени превращения пропана на 10-12 % и рост температуры на 15-20 К в области диффузионных ограничений, а полная конверсия пропана достигается уже при температуре входной смеси около 300 °С, тогда как в однопроходной схеме не достигается даже при 400 °С. Установлено, что предпочтительным является содержание водорода, близкое к стехиометрическому, поскольку его избыток не даёт существенного прироста конверсии. Для каталитического реверс-процесса показана возможность устойчивого автотермического режима при подаче водорода на вход слоя, а при длительности полуцикла до 860-890 сек обеспечивается средняя конверсия пропана на уровне 97-100 %. Схема с подачей водорода в центральную часть слоя преимуществ не имеет и сопровождается снижением средней конверсии. Обоснована технологическая схема переработки газового конденсата с получением водорода из части сырья и последующим гидрогенолизом оставшейся части в метан и показано, что процесс может быть реализован без внешнего подвода энергии на нагрев и с сокращением капитальных затрат за счёт минимизации теплообменной обвязки.

По процессу метанирования оксидов углерода предложена схема интеграции метанирования в единую энергетическую систему, сочетающую электролитическое получение водорода, улавливание CO_2 и его каталитическую конверсию в синтетический метан. Показано, что такой подход обеспечивает химическую утилизацию углекислого газа, преобразование избыточной электроэнергии в химически связанный энергоноситель и использование существующей газовой инфраструктуры для хранения и транспорта синтетического метана. Тем самым подтверждена технологическая перспективность метанирования, как элемента экологически ориентированной переработки углеродсодержащих потоков.

По адсорбционно-каталитическому процессу получения водорода из метана разработана и подтверждена расчётами концепция одностадийного циклического процесса, основанного на совмещении паровой конверсии метана, конверсии CO и химического связывания CO_2 сорбентом. Построенная нестационарная модель описала движение температурных и концентрационных фронтов в адсорбционно-каталитическом слое в ходе сорбционной стадии: по длине слоя последовательно перемещаются тепловой фронт, фронты изменения концентраций CO, CO_2, H_2 и фронт карбонизации $CaO \rightarrow CaCO_3$. Установлено, что в ходе сорбции доля водорода в газовой фазе возрастает с 27 % до 35-36% (остальное – водяной пар и непрореагировавший метан), а к концу стадии карбонизация охватывает практически весь слой. Показано, что регенерация сорбента может осуществляться в автотермическом режиме за счёт окисления метана в потоке воздуха непосредственно в адсорбционно-каталитическом слое с формированием высокотемпературного фронта 580-605 °С и после нескольких циклов не

регенерированная часть слоя стабилизируется на уровне около 2,5%. Установлено, что наибольшее влияние на эффективность процесса оказывает сорбционная ёмкость сорбента, тогда как теплопроводность слоёв определяет прежде всего полноту регенерации и риск локальных перегревов. Тем самым доказана принципиальная возможность получения чистого водорода, не содержащего CO и CO_2, в одну технологическую стадию с автотермической регенерацией сорбента.

По процессу синтеза Фишера-Тропша построена и верифицирована CFD-модель трубчатого реактора со стационарным слоем катализатора, адекватно воспроизводящая экспериментальные температурные профили, конверсию CO и селективности по продуктам. Установлено, что повышение теплопроводности каталитического слоя приводит к снижению температуры горячей точки, выравниванию температурного поля, уменьшению селективности по метану и этану и росту селективности по тяжёлым углеводородам. Для реакторов малого и среднего диаметра выявлена область насыщения по влиянию теплопроводности и рациональным является диапазон эффективной теплопроводности порядка 20-30 Вт/(м·К), при котором достигается снижение перегревов и повышение выхода фракции C_{3+} без чрезмерного усложнения конструкции. Полученные результаты формируют количественную основу для проектирования и масштабирования трубчатых реакторов Фишера-Тропша с использованием структурированных каталитических упаковок.

Результаты главы 5 подтверждают, что применение стекловолокнистых каталитических и адсорбционно-каталитических систем в сочетании с автотермическими и нестационарными режимами обеспечивает создание энерго- и ресурсоэффективных реакторных решений для глубокой переработки углеводородного сырья, повышения выхода целевых продуктов и снижения экологической нагрузки. Полученные выводы непосредственно коррелируют с общими положениями диссертации о целесообразности использования СВК и природовдохновлённых подходов к организации каталитических процессов.

Заключение

В диссертационной работе решена научная задача, имеющая важное значение для развития процессов и аппаратов химических технологий, заключающаяся в формировании научных основ и аппаратурного оформления процессов переработки углеводородного сырья и отходов с использованием структурированных микроволокнистых катализаторов.

В ходе выполнения исследования получены следующие основные результаты:

− Разработан метод получения микроволокнистых каталитических систем на основе оксидов переходных металлов с использованием сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза, обеспечивающий формирование развитого вторичного пористого слоя, увеличение удельной поверхности стекловолокнистого носителя до 40-60 $м^2/г$ и получение высокодисперсной активной фазы. Установлено, что определяющим фактором формирования каталитически активного состояния является высокая скорость нагрева, обеспечивающая образование частиц активного компонента размером порядка 15-25 нм.

− Установлены закономерности влияния способа синтеза, состава и состояния активного компонента на каталитические свойства стекловолокнистых систем в реакциях гидрогенолиза газовых углеводородных смесей, метанирования диоксида углерода и синтеза Фишера-Тропша. Показано, что никельсодержащие стекловолокнистые катализаторы по удельной активности превосходят традиционные промышленные катализаторы в процессах метанирования CO_2 и гидрогенолиза легких парафинов, а кобальтовые стекловолокнистые катализаторы обеспечивают высокую эффективность процесса синтеза Фишера-Тропша с преимущественным образованием жидких углеводородов фракции C_{5+}.

− Разработаны кинетические модели реакций метанирования CO_2 и гидрогенолиза легких парафинов на стекловолокнистых катализаторах. Установлено, что для адекватного описания указанных процессов необходимо учитывать ингибирующее влияние реагентов, прежде всего водорода. Полученные кинетические зависимости обеспечивают удовлетворительное описание экспериментальных данных и пригодны для расчета, разработки и оптимизации реакторов.

− На основе гидродинамического моделирования впервые выявлены и количественно описаны специфические особенности массообмена в структурированных слоях стекловолокнистых катализаторов. Показано, что механическая гибкость волокнистой структуры обусловливает увеличение в 1,7 раз и более эффективной омываемой поверхности при росте скорости потока и способствует интенсификации внешнего массопереноса. Установлено также наличие внутренней конвективной составляющей переноса вещества в нитях стекловолокнистого катализатора, что является особенностью, нехарактерной для традиционных форм катализаторов.

− Разработаны новые конструкции каталитических картриджей и предложены принципы их аппаратурного применения в процессах переработки углеводородного сырья и отходов. Показано, что использование структурированных стекловолокнистых каталитических систем позволяет улучшить гидродинамические характеристики слоя, повысить эффективность тепло- и массообмена и создать основу для проектирования компактных реакторных устройств.

− Разработаны и исследованы технологические схемы автотермических и нестационарных процессов гидрогенолиза легких парафинов. Установлено, что применение реверс-процесса позволяет обеспечить практически полную конверсию сырья при существенном снижении внешнего энергопотребления и сокращении капитальных затрат за счет минимизации теплообменной обвязки.

− Предложена и теоретически обоснована концепция одностадийного адсорбционно-каталитического получения водорода на основе сочетания стекловолокнистого катализатора и хемосорбента CO_2. Показана принципиальная возможность реализации циклического процесса, обеспечивающего получение водородсодержащего газа без примесей оксидов углерода в одну технологическую стадию.

− Определены рациональные технологические параметры структурированных каталитических систем на основе стекловолокнистых катализаторов для трубчатых реакторов синтеза Фишера-Тропша. Показано, что повышение эффективной теплопроводности структурированного слоя способствует улучшению температурного режима реактора и увеличению выхода целевых продуктов, при этом существует оптимальная эффективная теплопроводность около 20 Вт/(м·К), обеспечивающая выход продуктов, близкий к максимальному, и относительно легко реализуемая на практике в структурированных каталитических системах.

Таким образом, поставленная цель достигнута, задачи исследования решены в полном объеме. Полученные результаты в совокупности формируют научно обоснованную основу для создания нового поколения ресурсосберегающих, энергоэффективных и природоохранных технологий переработки углеводородного сырья и отходов и вносят вклад в развитие научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Основные выводы

Разработаны научные основы и предложено аппаратурное оформление комплекса каталитических процессов переработки углеводородного сырья в целях решения природоохранных задач, базирующиеся на применении стекловолокнистых катализаторов и нестационарных автотермических режимов, включающее многоуровневое структурирование каталитической среды и реакторных упаковок в диапазоне нано-микро-макромасштабов, установление и количественное описание кинетики протекающих реакций, ключевых закономерностей тепло- и массопереноса в СВК-структурах, в том числе специфических механизмов переноса, обусловленных механической гибкостью материала, разработку и экспериментальную верификацию кинетических, гидродинамических и тепломассообменных моделей, пригодных для расчёта, проектирования и оптимизации реакторов целевых превращений, а также формирование критериев выбора структурных и режимных параметров, обеспечивающих интенсификацию каталитических процессов со снижением энергоёмкости и материалоёмкости и уменьшением экологической нагрузки за счёт повышения ресурсной эффективности и утилизации углеродсодержащих отходов. При этом:

1. Разработан способ синтеза микроволокнистых каталитических систем на основе оксидов переходных металлов (Ni, Fe, Co, Cu, Cr) с применением метода сверхбыстрого импульсного поверхностного термосинтеза (СИПТ), позволяющий увеличивать удельную поверхность стекловолокнистого носителя в десятки раз (с 0,5-1 до 40-60 $м^2/г$) и наносить активные компоненты в значительных количествах (10-15 масс. %). Установлена связь между параметрами синтеза, свойствами активной фазы и активностью: показано, что ключевой стадией СИПТ является скорость нагрева при термообработке прекурсора ~100 °C/c, обеспечивающая диспергирование активного компонента до частиц 15-25 нм и рост каталитической активности, и выявлено, что наиболее заметный прирост активности Ni/СВК проявляется при низком содержании водорода. Синтезированы и исследованы микроволокнистые каталитические системы для процессов метанирования CO_2, гидрогенолиза компонентов газового конденсата и синтеза Фишера-Тропша: показано, что 10%Ni/СВК превосходит промышленный 16%Ni/Al_2O_3 по удельной активности на единицу массы Ni более чем в 2,5 раза в реакции метанирования CO_2 и в 10-30 раз в реакции гидрогенолиза парафинов, в процессе Фишера-Тропша для 10%Co/СВК при 250 °C и 20 атм достигнута конверсия синтез-газа 60 % при селективности по фракции C_{5+} до 77 %.

2. Построены кинетические модели для реакций метанирования CO_2 и гидрогенолиза легких парафинов на Ni/СВК в виде степенных кинетических уравнений, учитывающих сорбционное ингибирование реакций исходными реагентами, в особенности водородом, в том

числе потенциально описывающих отрицательный наблюдаемый порядок скорости реакции по водороду. Погрешность описания экспериментальных данных не превышает 1.8-2.5%, что обеспечивает возможность применения созданных моделей для разработки и оптимизации реакторов и технологических процессов.

3. С помощью гидродинамического моделирования упаковок СВК показано, что омываемая потоком поверхность катализатора возрастает с ростом скорости потока и может увеличивать интенсивность внешнего массообмена до 1,7 раза, а также теоретически описан конвективный поток внутри нитей катализатора, повышающий внутренний массообмен, что обеспечивает рост коэффициента массообмена на 10-30% и более. Показано, что такая специфика процессов массопереноса является исключительным следствием механической гибкости СВК, она неизвестна и невозможна в известных катализаторах традиционных форм.

4. Предложены и исследованы методом математического и гидродинамического моделирования технологические схемы и конструкции реакторов для автотермичных процессов гидрогенолиза компонентов ГК на основе разработанных Ni/СВК. Показано, что реверс-процесс гидрогенолиза компонентов ГК может обеспечить практически полную (97-100 %) конверсию легких парафинов в метан при длительности циклов между реверсами потока до ~860 с без потребления внешней энергии на нагрев потока и снижением капитальных затрат на не менее чем 20-30 % за счет минимизации теплообменной обвязки.

5. Предложена концепция одностадийного адсорбционно-каталитического производства водорода на основе высокооднородной комбинации микроволокнистых катализаторов и хемосорбентов CO_2, и показана принципиальная реализуемость циклического процесса с получением чистого водорода, не содержащего CO/CO_2, в одну технологическую стадию.

6. Определены оптимальные технологические параметры каталитических систем на основе СВК (эффективная теплопроводность ~20 Вт/(м·К), порозность 0.2-0.3), позволяющие достигать максимально возможного повышения выхода целевых продуктов в трубчатых реакторах Фишера-Тропша при минимальном усложнении упаковок СВК.

Список сокращений и условных обозначений

БЭТ-метод – Метод Брунауэра-Эмметта-Теллера

БДХ-метод – Метод Барретта-Джойнера-Халенды

ГХ – Газовая хроматография

ДМЭ – Диметиловый эфир

ЛОС – Легколетучие органические соединения

РФА – Рентгенофазовый анализ

КСВК – Каталитический стекловолокнистый картридж

СВК – Стекловолокнистый катализатор

СТА – Синхронный термический анализ

СНТР – Стратегия научно-технологического развития

СЭМ – Сканирующая электронная микроскопия

СПО – Специализированное программное обеспечение

ФХА – Физико-химический анализ

ЭСДО – Метод электронной спектроскопии диффузного отражения

ЯМР-метод – Метод ядерного магнитного резонанса

Э.я. – Элементарная ячейка

CAE – Computer-Aided Engineering – программные комплексы и инструменты, позволяющие проводить компьютерные расчёты и инженерный анализ на различных этапах проектирования

CPU – Лицензия на процессорные ядра

FNL – «Плавающая» сетевая лицензия

SST – Shear Stress Transport – модель с учетом переноса сдвиговых напряжений

Список используемой литературы

1. Шульгинов, Н.Г. (2024) Николай Шульгинов: «Российский ТЭК в 2023 году продолжил надёжно обеспечивать потребителей» // Сайт Minenergo.gov.ru 20 марта (https://minenergo.gov.ru/?news-item=nikolay-shulginov-rossiyskiy-tek-v-2023-godu-prodolzhil-nadyezhno-obespechivat-potrebiteley) Просмотрено 20.04.2024;

2. Выбросы метана в нефтегазовой отрасли. Аналитический центр при правительстве РФ. Энергетический бюллетень. Июль 2020. 28 с;

3. Balzhinimaev, B.S. Glass-fiber catalysts: Novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection / B.S. Balzhinimaev, E.A. Paukshtis, S.V. Vanag, A.P. Suknev, A.N. Zagoruiko // Catalysis Today. – 2010. – V. 151. – pp. 195-199;

4. Лопатин, С.А. Структурированный стеклотканный катализатор ИК-12-С111 для глубокого окисления органических соединений / С.А. Лопатин, П.Г. Цырульников, Ю.С. Котолевич, П.Е. Микенин, Д.А. Писарев, А.Н. Загоруйко // Катализ в промышленности. – 2015. – № 3. – С. 67-72;

5. Загоруйко, А.Н. Каталитический процесс дожига отходящих газов с использованием платинового стекловолокнистого катализатора ИК-12-С102 / А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин, Б.С. Бальжинимаев, Н.Р. Гильмутдинов, Г.Г. Сибагатуллин, В.П. Погребцов, И.Ф. Назмиева // Катализ в промышленности. – 2010. – № 2. – С. 28-32;

6. Mamedov, S.E. Conversion of gas condensate on zinc-containing Ultrasil type high-silica zeolite / S.E. Mamedov, E.I. Akhmedov, S.S. Dadasheva, N.F. Akhmedova // Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 56(7), – pp. 587-590;

7. Насибуллина, А.И. Создание гибкой технологической схемы переработки газового конденсата / А.И. Насибуллина, А.С. Шувалов, Х.Э. Харлампиди // Казань: Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – 89 с.;

8. Бабынин, А.А. Реконструкция установки переработки газового конденсата / А.А. Бабынин, А.И. Насибуллина, А.С. Шувалов, Х.Э. Харлампиди // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 5. – С. 44-50;

9. Wang, Y. Low-temperature catalytic CO2 dry reforming of methane on Ni-based catalysts: A review / Y. Wang, L. Yao, S. Wang, D. Mao, C. Hu // Fuel Processing Technology. – 2018. – 169. – pp. 199-206;

10. Nielsen, D.U. Chemically and electrochemically catalysed conversion of CO2 to CO with follow-up utilization to value-added chemicals / D.U. Nielsen, X.-M. Hu, K. Daasbjerg, T. Skrydstrup // Nature Catalysis. – 2018. – V. 1(4). – pp. 244-254;

11. Gani, R. A multi-layered view of chemical and biochemical engineering / R. Gani et al. // Chemical Engineering Research and Design. – 2020. – V. 155. – pp. A133-A145;

12. Gorak, A. Intensified reaction and separation systems / A. Gorak, A. Stankiewicz // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. – 2011. – V. 2(1). – pp. 431-451;

13. Zhang, J. Design and scaling up of microchemical systems: a review / J. Zhang et al. // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. – 2017. – V. 8(1). – pp. 285-305;

14. Goldfield, E.C. Developmental bioengineering: recapitulating development for repair / E.C. Goldfield, M.O. Coppens // Molecular Systems Design & Engineering. – 2020. – V. 5(7). – pp. 1168-1180;

15. Perera, A.S. Re-designing materials for biomedical applications: from biomimicry to nature-inspired chemical engineering / A.S. Perera, M.O. Coppens // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2019. – V. 377(2138). – pp. 20180268;

16. Kalyanasundaram, K. Artificial photosynthesis: biomimetic approaches to solar energy conversion and storage / K. Kalyanasundaram, M. Graetzel // Current Opinion in Biotechnology. – 2010. – V. 21(3). – pp. 298-310;

17. Патент 364342 Великобритания. An improved catalytic unit for heating / F. Diemel. – Заявл. 09.01.1930; опубл. 07.01.1932;

18. Патент 2349844 США. Catalyst carrier / J.A. Bertsch. – Заявл. 29.07.1942; опубл. 30.05.1944;

19. Патент 1014846 Великобритания. Radiant burner / Clare Brothers Ltd. – Заявл. 10.09.1962; опубл. 31.12.1965;

20. Патент 3189563 США. Open mesh glass fabric supported catalyst / Anna P. Hauel. – Заявл. 01.12.1960; опубл. 15.06.1965;

21. Патент 3804647 США. Porous glass supports for automotive emissions control catalysts / T.H. Elmer, R.E. Tischer. – Заявл. 15.12.1971; опубл. 16.04.1974;

22. Патент 1372806 Великобритания. Exhaust gas purifying apparatus / H. Makamura – Заявл. 27.05.1971; опубл. 06.11.1974;

23. Патент 3897366 США. Automotive exhaust gas catalyst / Harutoki Nakamura. – Заявл. 05.11.1973; опубл. 29.07.1975;

24. Nicholas, D.M. Carbon monoxide oxidation over a platinum-porous fiber glass supported catalyst / D.M. Nicholas, Y.T. Shah // Industrial & Engineering Chemestry Product Research and Development. – 1975. – V. 15. – P. 35-40;

25. Webber, G.F. Simultaneous NOx and particulate control using a catalyst-coated fabric filter / G.F. Webber, S.R. Ness, D.L. Laudal // International Joint Power Generation Conference, San Diego, CA, October 6-10, 1991. – Sa Diego, 1991. – (ASME Technical Paper N 91-JPGC-FACT-2);

26. Патент 2069584 Российская Федерация. Катализатор для химических процессов, например, для конверсии аммиака, окисления углеводородов, диоксида серы, очистки выхлопных газов / В.В. Барелко, П.И. Хальзов, В.Н. Звягин, В.Я. Онищенко. – Заявл. 24.11.1994; опубл. 27.11.1996;

27. Патент 2143948 Российская Федерация. Носитель и катализатор для гетерогенных реакций / В.В. Барелко, В.С. Бальжинимаев, С.П. Кильдяшев, М.Г. М.Г. Макаренко, В.А. Чумаченко. – Заявл. 02.11.1998; опубл. 10.01.2000;

28. Барелко, В.В. Каталитические системы на основе стекловолокнистых аморфных матриц, допированных металлами и их оксидами в реакции восстановления оксидов азота / В.В. Барелко, И.А. Юранов, А.Ф. Черашев, А.П. Хрущ, В.А. Матышак, Т.И. Хоменко, О.Н. Сильченкова, О.В. Крылов // Доклады академии наук. – 1998. – Т. 361, № 4. – С. 385-488;

29. Kiwi-Minsker, L. Glass fiber catalyst for total oxidation of CO and hydrocarbons in waste gases / L. Kiwi-Minsker, I. Yuranov, B, Siebenhaar, A. Renken // Catalysis Today. – 1999. – V. 54, № 1, – pp. 39-46;

30. Загоруйко, А.Н. Каталитические процессы на основе стекловолокнистых катализаторов / А.Н. Загоруйко, Б.С. Бальжинимаев // Химическая промышленность сегодня. – 2011. - № 2. – С. 5-11;

31. Balzhinimaev, B.S. Glass fiber materials as a new generation of structured catalysts / B.S. Balzhinimaev, E.V. Paukshtis, O.B. Lapina, A.P. Suknev, P.E. Mikenin, A.N. Zagoruiko // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2010. – V. 175. – P. 43-50;

32. Бальжинимаев, Б.С. Окислительная деструкция хлорорганических соединений на стекловолокнистых катализаторах / Б.С. Бальжинимаев, Е.А. Паукштис, Л.Г. Симонова, Л.В. Малышева, А.Н. Загоруйко, В.Н. Пармон // Катализ в промышленности. – 2004. – № 5. – С. 21-27;

33. Lopatin, S. Pressure drop and mass transfer in the structured cartridges with fiber-glass catalyst / S. Lopatin, P. Mikenin, D. Pisarev, D. Baranov, S. Zazhigalov, A. Zagoruiko // Chemical Engineering Journal. – 2015. – V. 282. – pp. 58-65;

34. Zagoruiko, A.N. Novel structured catalytic systems-cartridges on the base of fibrous catalysts / A.N. Zagoruiko, S.A. Lopatin, P.E. Mikenin, D.A. Pisarev, S.V. Zazhigalov, D.V. Baranov // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2017. – V. 122. – pp. 460-472.;

35. Лопатин, С.А. Исследование гидродинамики и массообмена в структурированных стекловолокнистых катализаторах глубокого окисления углеводородов: дис. ... канд. техн. наук / С.А. Лопатин. – Новосибирск, 2019;

36. Zagoruiko, A.N. Structured Glass-Fiber Catalysts / A.N. Zagoruiko, S.A. Lopatin // Francis & Taylor group, CRC Press. – 2019, – 158 p.;

37. Zagoruiko, A. Catalytic flue gas conditioning in electrostatic precipitators of coal-fired power plants / A. Zagoruiko, S. Vanag, B. Balzhinimaev, E. Paukshtis, L. Simonova, A. Zykov, S. Anichkov, N. Hutson // Chemical Engineering Journal. – 2009. – V. 154(1–3). – pp. 325-332;

38. Bal'zhinimaev, B.S. Pt-containing catalysts on a base of woven glass fiber support: a new alternative for traditional vanadium catalysts in SO_2 oxidation process / B.S. Bal'zhinimaev, L.G. Simonova, V.V. Barelko, A.V. Toktarev, V.I. Zaikovskii, V.A. Chumachenko // Chemical Engineering Journal. – 2003. – V. 91(2–3). – pp. 175-179;

39. Zagoruiko, A. Novel catalytic process for flue gas conditioning in electrostatic precipitators of coal-fired power plants / A. Zagoruiko, B. Balzhinimaev, S. Vanag, V. Goncharov, S. Lopatin, A. Zykov, S. Anichkov, Yu. Zhukov, V. Yankilevich, N. Proskokov, N. Hutson // Journal of the Air & Waste Management Association. – 2010. – V. 60(8). – pp. 1002-1008

40. Vanag, S.V. Properties of platinum-containing glass-fiber catalysts in the SO oxidation reaction / S.V. Vanag, E.A. Paukshtis, A.N. Zagoruiko // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2015. – V. 116. – pp. 147-158;

41. Патент 2549906 Российская Федерация. Способ приготовления нанесенных катализаторов методом импульсного поверхностного термосинтеза / Ю.С. Котолевич, С.С. Сигаева, П.Г. Цырульников, А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин. – Заявл. 06.03.2014; опубл. 10.05.2015;

42. Патент 2633369 Российская Федерация. Способ приготовления микроволокнистого катализатора / А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин, С.В. Зажигалов, Д.А. Писарев, Д.В. Баранов, П.Е. Микенин, О.Б. Абдулла. – Заявл. 03.11.2016; опубл. 12.10.2017;

43. Загоруйко, А.Н. Структурированные каталитические системы на основе стекловолокнистых катализаторов / А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин // Новосибирск, издательство – НГТУ. – 2018. – 204 с.;

44. Mikenin, P. Iron oxide catalyst at the modified glass fiber support for selective oxidation of H_2S / P. Mikenin, S. Zazhigalov, A. Elyshev, S. Lopatin, T. Larina, S. Cherepanova, D. Pisarev, D. Baranov, A. Zagoruiko // Catalysis Communications. – 2016. – V. 87. – pp. 36-40;

45. Elyshev, A. Physical and chemical properties of $CuCr_2O_4$-based glass fiber catalyst synthesized by surface thermo-synthesis method / A. Elyshev, T. Larina, S. Cherepanova, P. Mikenin, S. Lopatin, S. Zazhigalov, D. Pisarev, D. Baranov, A. Zagoruiko // In proc. of II Scientific Technological Symposium "Catalytic Hydroprocessing In Oil Refining" – 2016. – pp.113-114;

46. Elyshev, A. Physical and chemical properties of FeOx-based glass fiber catalyst synthesized by surface thermo-synthesis method / A. Elyshev, T. Larina, S. Cherepanova, P. Mikenin, S. Lopatin, S. Zazhigalov, D. Pisarev, D. Baranov, A. Zagoruiko // In proc. of II Scientific Technological Symposium "Catalytic Hydroprocessing In Oil Refining". – 2016. – pp.115-116;

47. Елышев, А.В. Состояние активных оксидных компонентов в стекловолокнистых катализаторах со вторичным носителем / А.В. Елышев, Д.В. Баранов, С.А. Лопатин, Д.А. Писарев, С.В. Зажигалов, П.Е. Микенин, А.Н. Загоруйко // Материалы 2-ой международной Российско-Казахстанской научно-практической школы-конференции «Химические технологии функциональных материалов». – 2016. – С. 123-125;

48. Zazhigalov, S. Copper-chromite glass fiber catalyst and its performance in the test reaction of deep oxidation of toluene in air / S. Zazhigalov, A. Elyshev, S. Lopatin, T. Larina, S. Cherepanova, P. Mikenin, D. Pisarev, D. Baranov, A. Zagoruiko // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2017. – 120(1), – pp. 247-260;

49. Golyashova, K. Structured Catalytic Cartridges for SO2 Oxidation in Flue Gases of Coal-Fired Powerplants / K. Golyashova, P. Mikenin, A. Elyshev, A. Bobylev, A. Matigorov, E. Paukshtis, S. Lopatin, A. Zagoruiko // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 378. 122194:1-9;

50. Елышев, А.В. Получение тонких пленок активного компонента на поверхности стекловолокнистого материала методом реактивного магнетронного распыления / А.В. Елышев, С.Ю. Удовиченко, А.Н. Бобылев, А.В. Матигоров, А.Н. Загоруйко // Пленки и покрытия-2019: Труды 14-й Международной конференции. – СПбПУ. – 2019. – С. 424-427;

51. Lopatin, S. Catalytic Device on the Base of Glass-Fiber Catalyst for Environmentally Safe Combustion of Fuels and Utilization of Toxic Wastes / S. Lopatin, P. Mikenin, A. Elyshev, S. Udovichenko, A. Zagoruiko // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 373. – pp. 406-412;

52. Елышев, А.В. Состояние активных оксидных и металлических компонентов на поверхности стекловолокнистых катализаторов / А.В. Елышев, С.А. Лопатин, П.Е. Микенин, С.Ю. Удовиченко, А.А. Домбровский, А.Н. Бобылев, А.Н. Загоруйко // Химические технологии функциональных материалов. Материалы V Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции, посвещенной 85-летию Казахского национального университета имени аль-Фараби..–НГТУ. – 2019. – С. 244-246;

53. Загоруйко, А.Н. Экспериментальные исследования и кинетика окисления водорода кислородом в среде углекислого газа при повышенном давлении на Pt/Pd стекловолокнистых катализаторах / А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин, П.Е. Микенин, А.В. Елышев // Катализ в промышленности. – 2022. – Т. 22. – № 4. – С. 22-27.

54. Lopatin, S. Catalytic device for environmentally friendly combustion of liquid fuels on the base of structured glass-fiber catalyst / S. Lopatin, A. Elyshev, A. Zagoruiko // Catalysis Today. – 2022. – V. 383. – P. 259-265;

55. Mikhajlov, Y.A. Development and Optimization of New Glass Fiber Catalysts for the Process of Methanation of Carbon Dioxide with Hydrogen / Y.A. Mikhajlov, K.S. Polyakova, V.V. Soromotin, E.A. Uslamin, S.A. Lopatin, A.N. Zagoruiko, A.V. Elyshev // Catalysis: from science to

industry: Proceedings of VII International scientific school-conference for young scientists. – ТГУ. – 2022. – С.62;

56. Lopatin, S. CFD Modeling of the Structured Cartridges with Glass-Fiber Catalysts / S. Lopatin, A. Elyshev, A. Zagoruiko // Chemical Engineering Research and Design. – 2023. – V.190. – pp. 255-267;

57. Сибаа, М. Применение никелевых структурированных микроволокнистых катализаторов для процесса гидрогенолиза компонентов газового конденсата в транспортируемые компоненты природного газа / М. Сибаа, Т.Р. Кадыров, В.Б. Харитонцев, А.Н. Загоруйко, А.В. Елышев // Catalysis for a sustainable World. II International scientific conference. December 12-15, 2023 RUDN University, Moscow, Russia. Abstracts. – РУДН. –2023. – С. 60-63;

58. Сибаа, М. Гидрогенолиз пропана на модифицированных микроволокнистых катализаторах с получением синтетического метана / М. Сибаа, В.Б. Харитонцев, А.Н. Загоруйко, А.В. Елышев // Водород как основа низкоуглеродной экономики. Школа-конференция Центра компетенций НТИ. Сборник тезисов (26 ноября − 1 декабря 2023 г., Шерегеш, Россия). – ИК СО РАН. – 2023. – С. 92-93;

59. Михайлов, Я.А. Изучение каталитических свойств никелевого катализатора, нанесенного на стеклоткань в реакции метанирования углекислого газа / Я.А. Михайлов, Н.О. Азарапин, А.В. Матигоров, А.Н. Загоруйко, А.В. Елышев // Водород как основа низкоуглеродной экономики. Школа-конференция Центра компетенций НТИ. Сборник тезисов (26 ноября − 1 декабря 2023 г., Шерегеш, Россия). – ИК СО РАН. – 2023. – С. 90-91;

60. Елышев, А.В. Кобальтовые катализаторы на основе стекловолокна в процессе Фишера-Тропша / А.В. Елышев, Б.Ф. Султанов, М.С. Молокеев, К.А. Мотаев и др. // Водород как основа низкоуглеродной экономики. Школа-конференция Центра компетенций НТИ. Сборник тезисов (26 ноября − 1 декабря 2023 г., Шерегеш, Россия). – ИК СО РАН. – 2023. – С. 44-45;

61. Михайлов, Я.А. Разработка новых микроволокнистых стекловолокнистых катализаторов с цеолитсодержащим вторичным носителем / Я.А. Михайлов, М. Сибаа, А.В. Елышев, С.А. Лопатин, А.Н. Загоруйко // XXV Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-25), Сборник тезисов, (8-13 октября 2023 г., Тюмень, Россия). – ИК СО РАН. – 2023. – С. 286-287;

62. Голяшова, К.Е. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей для очистки отходящих газов промышленных предприятий от оксидов азота / К.Е. Голяшова, А.В. Елышев, С.А. Лопатин, А.Н. Загоруйко // Экология и промышленность России. – 2023. – Т. 27. – № 9. – С. 4-10.

63. Лопатин, С. Исследование интенсивности массообмена в структурированных микроволокнистых катализаторах методом гидродинамического моделирования / С. Лопатин, А.

Елышев, А. Загоруйко // XXV Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-25), Сборник тезисов, (8-13 октября 2023 г., Тюмень, Россия). – ИК СО РАН. –2023. – С. 227-228;

64. Лопатин, С. Исследование интенсивности массообмена в структурированных микроволокнистых катализаторах методом гидродинамического моделирования / С. Лопатин, А. Елышев, А. Загоруйко // Химические технологии функциональных материалов: материалы IX Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. – НГТУ. – 2023. – С. 164-167;

65. Султанов, Б.Ф. Состав продуктов процесса Фишера-Тропша с применением стекловолокнистых катализаторов, содержащих Ni и Co / Б.Ф. Султанов, В.Б. Харитонцев, А.Н. Загоруйко, А.В. Елышев и др. // Международная конференция «Динамические процессы в каталитических структурах» (ДПКС 2024), Сборник тезисов, (28 октября – 1 ноября 2024 г., Тюмень, Россия). – ИК СО РАН. – 2024. – С. 159-160;

66. Сибаа, М. Применение никельсодержащих структурированных микроволокнистых катализаторов для процесса гидрогенолиза пропана / М. Сибаа, В.Б. Харитонцев, Н.О. Азарапин, А.В. Елышев // Катализ в промышленности. – 2024. – Т. 24. – № 5. – С. 14-24. Импакт-фактор РИНЦ: 1,399 // Перевод: Catalysis in Industry. – 2024. – Т. 24. – № 5. – С. 14-24. Impact Factor: 0,867

67. Баранов, Д.В. Глубокое окисление толуола на стекловолокнистых катализаторах в структурированных картриджах различной геометрии / Д.В. Баранов, А.В. Елышев, С.А. Лопатин, А.Н. Загоруйко // Катализ в промышленности. – 2024. – Т. 24. – № 4. – С. 25-34

68. Lopatin, S. Fibrous catalyst flexibility as a source of mass transfer intensification / S. Lopatin, A. Elyshev, A. Zagoruiko // Chemical Engineering and Processing. – 2024. – V. 196. – P. 109654;

69. Лопатин, С. Исследование процессов массообмена в структурированных каталитических системах на основе стекловолокнистых катализаторов методом гидродинамического моделирования / С. Лопатин, А. Елышев, А. Загоруйко // Международная конференция «Динамические процессы в каталитических структурах» (ДПКС 2024), Сборник тезисов, (28 октября – 1 ноября 2024 г., Тюмень, Россия). – ИК СО РАН. – 2024. – С. 155-156;

70. Елышев, А.В. Новые каталитические процессы на основе микроволокнистых катализаторов / А.В. Елышев, А.Н. Загоруйко // Международная конференция «Динамические процессы в каталитических структурах» (ДПКС 2024), Сборник тезисов, (28 октября – 1 ноября 2024 г., Тюмень, Россия). – ИК СО РАН. – 2024. – С.133-134;

71. Сибаа, М. Ni-содержащий стекловолокнистый катализатор для процесса гидрогенолиза пропана: взаимосвязь активности и размеров кристаллитов активного компонента / М. Сибаа, В.Б. Харитонцев, А.Н. Загоруйко, А.В. Елышев // Международная конференция

«Динамические процессы в каталитических структурах» (ДПКС 2024), Сборник тезисов, (28 октября – 1 ноября 2024 г., Тюмень, Россия). – ИК СО РАН. – 2024. – С. 106-107;

72. Михайлов, Я.А. Исследование никель-стекловолокнистого катализатора процесса метанирования CO2, полученного методами термосинтеза / Я.А. Михайлов, М.В. Григорьев, А.Н. Загоруйко, А.В. Елышев и др. // Международная конференция «Динамические процессы в каталитических структурах» (ДПКС 2024), Сборник тезисов, (28 октября – 1 ноября 2024 г., Тюмень, Россия). – ИК СО РАН. – 2024. – С. 55-57;

73. Mikhailov, I.A. Efficiency study of nickel-containing glass-fiber catalysts for CO2 methanation / I.A. Mikhailov, M.V. Grigoriev, K.A. Motaev, A.N. Zagoruiko, A.V. Elyshev // e-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy. – 2024. – V. 10. 100774 :1-11.

74. Сибаа, М. Ni-содержащий стекловолокнистый катализатор для процесса гидрогенолиза пропана: взаимосвязь активности катализатора и условий его приготовления / М. Сибаа, В.Б. Харитонцев, Я.А. Михайлов, А.Н. Загоруйко, А.В. Елышев // «Гидропроцессы в катализе» V Научно-технологический симпозиум, Сборник тезисов (3 − 6 октября 2024 г., Сочи, Россия). – ИК СО РАН. – 2024. – С. 183-184;

75. Султанов, Б.Ф. Определение начальных условий образования жидкофазных продуктов в процессе Фишера-Тропша с использованием стекловолокнистого кобальтового катализатора / Б.Ф. Султанов, В.Б. Харитонцев, А.В. Матигоров, А.В. Елышев и др. // «Гидропроцессы в катализе» V Научно-технологический симпозиум, Сборник тезисов (3 − 6 октября 2024 г., Сочи, Россия). – ИК СО РАН. – 2024. – С. 147-148;

76. Mikhailov, I.A. The Influence of Nickel Content in the Process of Carbon Dioxide Methanation on Glass-Fiber Catalysts with a Secondary Layer / I.A. Mikhailov, A.V. Matigorov, S.A. Lopatin, A.N. Zagoruiko, A.V. Elyshev // Catalysis: from science to industry: Proceedings of VII International scientific school conference for young scientists «Catalysis: from science to industry». – TSU. – 2024. – С. 48-49;

77. Михайлов, Я.А Оптимизация восстановления NiO на стеклотканном катализаторе с вторичным пористым носителем SiO2 для процесса метанирования CO2 / Я.А. Михайлов, М.В. Григорьев, К.А. Мотаев, А.В. Елышев и др. // Материалы X международной Российско-Казахстанской научно- практической конференции «Химические технологии функциональных материалов», посвященной 90-летию образования Казахского национального университета имени аль-Фараби. – КазНУ. – 2024. – С. 215-218;

78. Сибаа, М. Ni-содержащий стекловолокнистый катализатор для процесса гидрогенолиза пропана: взаимосвязь активности и методов приготовления катализаторов / М. Сибаа, В.Б. Харитонцев, А.Н. Загоруйко, А.В. Елышев // Материалы X международной Российско-Казахстанской научно- практической конференции «Химические технологии

функциональных материалов», посвященной 90-летию образования Казахского национального университета имени аль-Фараби. – КазНУ. – 2024. – С. 122-123;

79. Мотаев, К.А. Оптимизация стекловолоконных катализаторов для процесса метанирования оксидов углерода при помощи машинного обучения / К.А. Мотаев, Я.А. Михайлов, И.А. Жованик, А.Н. Загоруйко, А.В. Елышев // В сборнике XXVI Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-26), Сборник тезисов, (27-31 октября 2025 г., Минск, Республика Беларусь) [Электронный ресурс].–ИК СО РАН., 2025. – С.43-44.УД-I-8– ISBN 978-5-906376-65-7

80. Sebaa, M. Optimization of Nickel-Based Catalysts for Hydrogenolysis of Light Paraffins Using Machine Learning / M. Sebaa, K. Motaev, M. Molokeev, N. Azarapin, A. Petrishena, A. Matigorov, A. Zagoruiko, A. Elyshev // Catalysis Science and Technology. – 2025. – V. 15. – P. 3226-3237

81. Сибаа, М. Ni-содержащий стекловолокнистый катализатор гидрогенолиза легких парафинов: взаимосвязь активности и условий приготовления катализаторов / М. Сибаа, В.Б. Харитонцев, Н.А. Шулаев, Е.А. Тиссен, А.Н. Загоруйко, А.В. Елышев // Кинетика и катализ. – 2025. – Т. 66. – № 3. – С. 235-248.

82. Михайлов, Я.А. Сравнительный анализ различных форм укладки стеклотканного катализатора для процесса метанирования углекислого газа / Я.А. Михайлов, А.В. Матигоров, С.А. Лопатин, А.Н. Загоруйко, А.В. Елышев // В сборнике XXVI Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-26), Сборник тезисов, (27-31 октября 2025 г., Минск, Республика Беларусь) [Электронный ресурс].–ИК СО РАН.,2025.– С.251-252.СД-37– ISBN 978-5-906376-65-7;

83. Сибаа, М. Ru-содержащие стекловолокнистые катализаторы для процесса гидрогенолиза пропана / М. Сибаа, В.Б. Харитонцев, А.В. Матигоров, А.Н. Загоруйко, А.В. Елышев // В сборнике XXVI Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-26), Сборник тезисов, (27-31 октября 2025 г., Минск, Республика Беларусь) [Электронный ресурс].–ИК СО РАН.,2025.– С.271-272.СД-47– ISBN 978-5-906376-65-7

84. Султанов, Б.Ф. Структурированные стекловолокнистые катализаторы для селективного синтеза олефинов в реакции Фишера-Тропша / Б.Ф. Султанов, О.В. Андреев, А.Н. Загоруйко, А.В. Елышев // В сборнике XXVI Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-26), Сборник тезисов, (27-31 октября 2025 г., Минск, Республика Беларусь) [Электронный ресурс].–ИК СО РАН.,2025.– С.283-284.СД-53– ISBN 978-5-906376-65-7.

85. Reichelt, E. Fiber based structured materials for catalytic applications / E. Reichelt, M. P. Heddrich, M. Jahn et al. // Appl Catal A-Gen. – 2014. – V. 476. – pp. 78–90;

86. Tianjie, Pei A novel glass fiber catalyst for the catalytic combustion of ethyl acetate / Pei Tianjie, Liu Laishuan, Xu Longkun et al. // Catal Commun. – 2016. – V. 74. – pp. 19-23;

87. Дорохов, В.Г. Новый процесс восстановления нитробензола до анилина в жидкой фазе на стекловолокнистых катализаторах, активированных палладием / В.Г. Дорохов, В.В. Барелко, Б.С. Бальжинимаев, И.А. Юранов // Химическая промышленность. – 1999. – Т. 76(8). – С. 44-48;

88. Патент 2160157 C1 Российская Федерация. Катализатор для конверсии аммиака / В.В. Барелко, В.Я. Онищенко, Б.С. Бальжинимаев [и др.]. – Заявл. 02.11.1999; опубл. 10.12.2000;

89. Патент 2164814 C1 Российская Федерация. Катализатор для селективного гидрирования ацетиленовых и/или диеновых углеводородов / В.В. Барелко, А.А. Фомин, С.И. Сердюков [и др.]. – Заявл. 05.10.1999; опубл. 10.04.2001;

90. Патент 2160156 C1 Российская Федерация. Высококремнеземистый носитель, катализатор для гетерогенных реакций и способ его получения / В.В. Барелко, Б.С. Бальжинимаев, С.П. Кильдяшев [и др.]. – Заявл. 28.12.1999; опубл. 10.12.2000;

91. Патент 2158633 C1 Российская Федерация. Катализатор для окисления диоксида серы в триоксид серы / Л.Г. Симонова, Б.С. Бальжинимаев, С.П. Кильдяшев [и др.]. – Заявл. 02.11.1999; опубл. 10.11.2000;

92. Патент 2156654 C1 Российская Федерация. Катализатор для гидрирования ароматических нитросоединений / В.Г. Дорохов, В.В. Барелко, Б.С. Бальжинимаев [и др.]. – Заявл. 22.07.1999; опубл. 27.09.2000;

93. Matatov-Meytal, Y. Cloth catalysts in water denitrification. I. Pd on glass fibers / Y. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, V. Barelko, I. Yuranov // Applied Catalysis B: Environmental. – 2000. – V. 27(2). – pp. 127-135. – DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00141-7;

94. Симонова, Л.Г. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. I: Физико-химические свойства кремнеземных стекловолокнистых носителей / Л.Г. Симонова, В.В. Барелко, О.Б. Лапина [и др.] // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42(5). – С. 762-772;

95. Симонова, Л.Г. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. II: Физико-химические свойства алюмоборосиликатных стекловолокнистых носителей / Л.Г. Симонова, В.В. Барелко, Е.А. Паукштис [и др.] // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42(6). – С. 907-916;

96. Симонова, Л.Г. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. III: Свойства нанесённых металлов (Pt, Pd) по данным электронной микроскопии и РФЭС / Л.Г. Симонова, В.В. Барелко, А.В. Токтарев [и др.] // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42(6). – С. 917-927;

97. Krauns, C. Fiber glass supported catalysts and pure platinum: laser ignition of catalytic combustion of propane / C. Krauns, V. Barelko, G. Fabre [et al.] // Catalysis Letters. – 2001. – V. 72(3-4). – pp. 161-165. – DOI: 10.1023/A:1009057825027;

98. Matatov-Meytal, Y. Cloth catalysts for water denitrification. II. Removal of nitrates using Pd-Cu supported on glass fibers / Y. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, V. Barelko [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2001. – V. 31(4). – pp. 233-240. – DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00284-8;

99. Симонова, Л.Г. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. IV. Исследование Pt-катализаторов на основе стеклотканных носителей в реакциях окисления углеводородов (пропан, н-бутан) и диоксида серы / Л.Г. Симонова, В.В. Барелко, А.В. Токтарев [и др.] // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43(1). – С. 67-73;

100. Бальжинимаев, Б.С. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. V. Абсорбционные и каталитические свойства Pd-катализаторов на основе выщелоченного кремнеземного стекловолокнистого носителя в реакции селективного гидрирования этилен-ацетиленовой смеси / Б.С. Бальжинимаев, В.В. Барелко, А.П. Сукнев [и др.] // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43(4). – С. 586-594;

101. Бальжинимаев, Б.С. Платиновые катализаторы на кремнеземных стеклотканых носителях: особенности и перспективы их практического использования / Б.С. Бальжинимаев, Л.Г. Симонова, В.В. Барелко [и др.] // Катализ в промышленности. – 2002. – № 5. – С. 33-39;

102. Патент 2186621 C1 Российская Федерация. Катализатор для очистки отходящих газов с избытком кислорода от оксидов азота, способ его получения и способ очистки отходящих газов / Б.С. Бальжинимаев, В.В. Барелко, С.П. Кильдяшев [и др.]. – Заявл. 18.04.2001; опубл. 10.08.2002;

103. Чунтян, В. Особенности селективного действия легированных платиной стекловолокнистых тканых катализаторов в жидкофазных реакциях восстановления полифункциональных ароматических нитросоединений / В. Чунтян, В.Г. Дорохов, Г.А. Бойко [и др.] // Доклады Академии наук. – 2005. – Т. 402(4). – С. 503-506;

104. Барелко, В.В. Синтетические каталитические материалы и катализаторы природного происхождения на основе силикатных волокнистых матриц в реакции конверсии природного газа (метана) / В.В. Барелко, О.Г. Сафонов, Н.В. Быкова [и др.] // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – № 20(160). – С. 115-123;

105. Петров, С.В. Разработка волокнистых катализаторов для окисления сульфидсодержащих соединений в промышленных выбросах: дис. … канд. техн. Наук / С.В. Петров; Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна. – Санкт-Петербург, 2000. – 126 с.;

106. Витковская, Р.Ф. Разработка и исследование полимерных волокнистых катализаторов и контактных элементов для ресурсосбережения и охраны окружающей среды:

дис. … д-ра техн. Наук / Р.Ф. Витковская; Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна. – Санкт-Петербург, 2005. – 367 с.;

107. Витковская, Р.Ф. Оксидные катали3аторы на основе стеловолокнистых тканых материалов для очистки газовых выбросов / Р.Ф. Витковская, В.С. Федеряева, С.В. Петров // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 4: Промышленные технологии. – 2009. – № 3(18). – С. 21-24;

108. Федеряева, В.С. Разработка технологии получения оксидных катализаторов на стекловолокнистой подложке / В.С. Федеряева, Р.Ф. Витковская, С.В. Петров // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. – 2010. – № 16. – С. 341-346;

109. Федеряева, В.С. Стекловолокнистые катализаторы: получение и парофазная деструкция органических соединений / В.С. Федеряева, Р.Ф. Витковская, С. В. Петров // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2010. – № 11(35). – С. 32-36;

110. Федеряева, В.С. Парофазное окисление органических соединений в промышленных сбросах на стекловолокнистых катализаторах / В.С. Федеряева, Р.Ф. Витковская, С.В. Петров, Я. Горальски // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2010. – Т. 8(2). – С. 83-86;

111. Федеряева, В.С. Получение и свойства оксидных катализаторов на основе стеклянных и базальтовых волокон для очистки газовых выбросов от оксида углерода и углеводородов / В.С. Федеряева, Р.Ф. Витковская, С.В. Петров // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2012. – Т. 17, № 3. – С. 121-125;

112. Смирнов, А.Ю. Изучение кинетики процесса окисления фенола на волокнистом катализаторе / А.Ю. Смирнов, С.В. Петров, Р.Ф. Витковская // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 2. – С. 259-262;

113. Петров, А.Н. Синтез и исследование каталитических свойств волокнистых высокотемпературных катализаторов окисления органических соединений / А.Н. Петров, Р.Ф. Витковская, С.В. Петров, А.М. Дрегуло // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2016. – Т. 33(3). – С. 60-63;

114. Биненко, В.И. Окислительная деструкция органических и неорганических загрязнений в сточных водах на волокнистых катализаторах / В.И. Биненко, Р.Ф. Витковская, С.В. Петров, Л.Н. Быкова // Вода: химия и экология. – 2017. – № 4(106). – С. 29-36;

115. Витковская, Р.Ф. Сравнительное исследование каталитической активности волокнистых катализаторов, содержащих переходные металлы / Р.Ф. Витковская, И.Г. Румынская, Л.Н. Быкова [и др.] // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. – 2021. – № 4. – С. 117-120;

116. Котолевич, Ю.С. Разработка катализаторов м/стеклоткань (м = Cu, Pt, Pd), полученных методом импульсного поверхностного термосинтеза (ИПТ), для экологических процессов окисления СО и сжигания топлив / Ю.С. Котолевич, И.Ю. Пахаруков, А.Н. Загоруйко, П.Г. Цырульников // Россия молодая: передовые технологии – в промышленность. – 2011. – № 1. – С. 396-398;

117. Гончаров, В.Б. Влияние топливной добавки на характеристики полученных методом ИПТ серебряных катализаторов на стеклотканных носителях / В.Б. Гончаров, Ю.С. Котолевич, Е.А. Супрун [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54(12-2). – С. 48-53;

118. Kotolevich, Y.S. Pd and Ag catalysts by surface selfpropagating thermal synthesis / Y.S. Kotolevich, P.G. Tsyrul'nikov, M.R. Sharafutdinov [et al.] // Izvestiya Vuzov. Fizika. – 2011. – V. 54(1-2). – pp. 370-376;

119. Десятых, И.В. Приготовление катализаторов CuO-CeO_2, нанесённых на стеклоткань методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза / И.В. Десятых, А.А. Ведягин, Ю.С. Котолевич, П.Г. Цырульников // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47(6). – С. 68-74;

120. Котолевич, Ю.С. Термосинтез нанесенных на стеклоткань серебряных катализаторов: дис. … канд. хим. Наук / Ю.С. Котолевич; Институт проблем переработки углеводородов СО РАН. – Омск, 2012. – 170 с.;

121. Matyshak, V.A. Catalytic systems based on glass fiber amorphous matrices doped with metals and their oxides in reduction of nitrogen oxides / V.A. Matyshak, T.I. Khomenko, O.N. Sil'chenkova [et al.] // Doklady Physical Chemistry. – 1998. – V. 361(4-6). – pp. 233-236;

122. Загоруйко, А.Н. Разработка и моделирование каталитических процессов в неподвижных адиабатических слоях в условиях искусственно создаваемого нестационарного состояния катализатора: дис. ... д-ра техн. наук / А.Н. Загоруйко. – Новосибирск, 2006;

123. Zazhigalov, S. Catalytic Reverse-Flow Oxidation Process in Reactors of Various Designs: Axial, Side and Tangential Gas Inlet/ S. Zazhigalov, A. Elyshev, A. Zagoruiko // Chemical Engineering Research and Design. – 2023. –V. 191. – pp. 364-374;

124. Микенин, П.Е. Ванадийоксидные катализаторы на основе структурированных микроволокнистых носителей для селективного окисления сероводорода / П.Е. Микенин, П.Г. Цырульников, Ю.С. Котолевич, А.Н. Загоруйко // Катализ в промышленности, №1, 2015, с.65-70;

125. Golyashova, K. Glass-fiber catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen oxides by CO and hydrocarbons / K. Golyashova, N. Glazov, S. Lopatin, A. Zagoruiko // Catalysis Communications. – 2023. – V. 183. – 106765:1-11;

126. Матрос, Ю.Ш. Нестационарный каталитический способ получения серы методом Клауса / Ю.Ш. Матрос, А.Н. Загоруйко // Доклады Академии наук СССР. – 1987. – Т. 294(6). – С. 1424-1428;

127. Zagoruiko, A.N. Reactor performance with periodic flow reversal for a multistep complex reaction / A.N. Zagoruiko, Y.S. Matros, V.R. Kumar, B.D. Kulkarni // Chemical Engineering Science. – 1992. – V. 47(17-18). – pp. 4315-4321;

128. Noskov, A. Application of the nonstationary state of a catalyst surface for gas purification from toxic impurities / A. Noskov, L. Bobrova, G. Bunimovich, O. Goldman, A. Zagoruiko, Y. Matros // Catalysis Today. – 1996. – V. 27(1-2). – pp. 315-319;

129. Ellis, G. Grand challenges for engineering / G. Ellis // IEEE Engineering Management Review. – 2009. – Т. 37. – №. 1. – pp. 3;

130. United Nations. The 17 goals // Sustainable Development Goals. – 2021. – URL: https://sdgs.un.org/goals;

131. Баткин, Л.М. Леонардо да Винчи и особенности ренессансного творческого мышления. – М.: Искусство. – 1990;

132. Волынский, А.Л. Жизнь Леонардо да Винчи. – М.: Алгоритм. – 1997. – 525 с.;

133. Николл, Ч. Леонардо да Винчи. Полёт разума / Пер. с англ. Т. Новиковой. – М.: Эксмо, – 2006. – 768 с.;

134. Feynman, R. There’s plenty of room at the bottom / R. Feynman // Feynman and Computation. – CRC Press, 2018. – pp. 63-76;

135. May, R.M. Simple mathematical models with very complicated dynamics / R.M. May // Nature. – 1976. – V. 261(5560). – pp. 459-467;

136. Mandelbrot, B.B. The fractal geometry of nature / B.B. Mandelbrot. – Revised and enlarged ed. – New York. – 1983;

137. Ben-Jacob, E. Communication, regulation and control during complex patterning of bacterial colonies / E. Ben-Jacob et al. // Fractals. – 1994. – V. 2(1). – pp. 15-44;

138. Sheintuch, M. Oscillations in catalytic reactions / M. Sheintuch, H.A. Schmitz // Catalysis Reviews: Science and Engineering. – 1977. – V. 15(1). – pp. 107-172;

139. Benyus, J. Biomimicry: innovation inspired by nature / J. Benyus. – New York: William Morrow. – 1997. – 361 p.;

140. Marcano, J.G.S. Catalytic membranes and membrane reactors / J.G.S. Marcano, T.T. Tsotsis. – Weinheim: Wiley-VCH. – 2002. – 252 p.;

141. Coppens, M.O. Structuring chaotic fluidized beds / M.O. Coppens, J.R. van Ommen // Chemical Engineering Journal. – 2003. – V. 96(1-3). – pp. 117-124;

142. Coppens M.O. Method for operating a chemical and/or physical process by means of a hierarchical fluid injection system : пат. 6333019 США. – 2001;

143. Prausnitz, J.M. Chemical engineering and the postmodern world / J.M. Prausnitz // Chemical Engineering Research and Design. – 2001. – V. 79(7). – pp. 777-788;

144. Mann, S. Biomineralization: principles and concepts in bioinorganic materials chemistry / S. Mann. – 2001. – 198 p.;

145. Johannessen, E. Optimal distributor networks in porous catalyst pellets. I. Molecular diffusion / E. Johannessen, G. Wang, M.O. Coppens // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2007. – V. 46(12). – pp. 4245-4256;

146. Coppens, M.O. A nature-inspired approach to reactor and catalysis engineering / M.O. Coppens // Current Opinion in Chemical Engineering. – 2012. – V. 1(3). – pp. 281-289;

147. В Курчатовском институте создали новый метод самообучения нейросетей [http://nrcki.ru/product/press-nrcki/-48128.shtml]. - Пресс-центр НИЦ «Курчатовский институт», 2023;

148. Ученые Курчатовского института усовершенствовали электроды биотопливных элементов для нейростимуляторов [http://nrcki.ru/product/press-nrcki/-49824.shtml] - Пресс-центр НИЦ «Курчатовский институт», 2024;

149. Сбоев, А.Г. Нейросети: биологический путь к машинному мышлению / А.Г. Сбоев // В мире науки. – 2022. – № 5/6. – С. 88-95;

150. Ковальчук, М. В. Природоподобные технологии - новые возможности и новые угрозы / М. В. Ковальчук, О. С. Нарайкин // Индекс безопасности. – 2016. – Т. 22, № 3-4(118-119). – С. 103-108;

151. Ковальчук, М. В. Природоподобные технологии: новые возможности и новые вызовы / М. В. Ковальчук, О. С. Нарайкин, Е. Б. Яцишина // Вестник Российской академии наук. – 2019. – Т. 89, № 5. – С. 455-465;

152. Калиниченко, В.П. Природоподобные технологии биогеосистемотехники / В.П. Калиниченко, А.П. Глинушкин, М.С. Соколов [и др.] // Агрохимия. – 2020. – № 2. – С. 61-68;

153. Ковальчук, М. В. Конструктор для будущего / М. В. Ковальчук, О. С. Нарайкин // В мире науки. – 2011. – № 9. – С. 26-33;

154. Прозоровский, В.П. От новой науки к новой инженерии / В.П. Прозоровский // В мире науки. – 2011. – № 12. – С. 28-31;

155. Coppens, M.O. Nature inspired chemical engineering / M.O. Coppens. – Inaug. Lect., Oct. 11. – Delft University of Technology, Delft, Netherlands. – 2002;

156. Coppens, M.O. Nature-inspired chemical engineering for process intensification / M.O. Coppens // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. – 2021. – V. 12(1). – pp. 187-215;

157. van den Bleek, C.M. Application of chaos analysis to multiphase reactors / C.M. van den Bleek, M.O. Coppens, J.C. Schouten // Chemical Engineering Science. – 2002. – V. 57(22-23). – pp. 4763-4778

158. Gladden, L.F. Magnetic resonance in reaction engineering: beyond spectroscopy / L.F. Gladden // Current Opinion in Chemical Engineering. – 2013. – V. 2(3). – pp. 331-337;

159. Hou, C. Gas diffusion through the fractal landscape of the lung: how deep does oxygen enter the alveolar system? / C. Hou et al. // Fractals in Biology and Medicine. – Basel: Birkhäuser Basel, 2005. – pp. 17-30;

160. Gheorghiu, S. Is the lung an optimal gas exchanger? / S. Gheorghiu et al. // Fractals in Biology and Medicine. – Basel: Birkhäuser Basel, 2005. – pp. 31-42;

161. Kjelstrup, S. Nature-inspired energy- and material-efficient design of a polymer electrolyte membrane fuel cell / S. Kjelstrup et al. // Energy & Fuels. – 2010. – V. 24(9). – pp. 5097-5108;

162. Song, W. Artificial water channels: toward and beyond desalination / W. Song, M. Kumar // Current Opinion in Chemical Engineering. – 2019. – V. 25. – pp. 9-17;

163. Majumder, M. Enhanced flow in carbon nanotubes / M. Majumder et al. // Nature. – 2005. – V. 438. – p. 44;

164. Stankiewicz, A.I. Process intensification: transforming chemical engineering / A.I. Stankiewicz, J.A. Moulijn // Chemical Engineering Progress. – 2000. – V. 96. – pp. 22-33;

165. Van Gerven, T. Structure, energy, synergy, time—the fundamentals of process intensification / T. Van Gerven, A. Stankiewicz // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009. – V. 48. – pp. 2465-2474;

166. Stankiewicz, A.I. The missing link unearthed: materials and process intensification / A.I. Stankiewicz, P. Yan // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2019. – V. 58. – pp. 9212-9222;

167. Bielenberg, J. The RAPID Manufacturing Institute—reenergizing US efforts in process intensification and modular chemical processing / J. Bielenberg, I. Palou-Rivera // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2019. – V. 138. – pp. 49-54;

168. Mikhailova, I.A. Mathematical modelling of exothermic catalytic reaction in a single partially-wetted porous catalyst particle / I.A. Mikhailova, V.A. Kirillov, S.I. Fadeev, M.G. Slin'ko // Chemical Engineering Journal. – 2003. – V. 91(2-3). – pp. 181-189;

169. Slin'ko, M.G. Mathematical model of a catalytic process on a porous grain in a gas–liquid–solid three-phase system / M.G. Slin'ko, V.A. Kirillov, I.A. Mikhailova, S.I. Fadeev // Doklady Chemistry. – 2001. – V. 376(1-3). – pp. 42-45;

170. Кириллов, В.А. Некоторые вопросы математического моделирования гетерогенных каталитических процессов с участием жидкой фазы / В.А. Кириллов, М.Г. Слинько // Химическая промышленность. – 1981. – Т. 58(11). – С. 10-16;

171. Tajkhorshid, E. Control of the selectivity of the aquaporin water channel family by global orientational tuning / E. Tajkhorshid, P. Nollert, M.O. Jensen, L.J. Miercke, J. O'Connell et al. // Science. – 2002. – V. 296. – pp. 525-530;

172. Shalygin, A. Light olefins synthesis from C1-C2 paraffins via oxychlorination processes / A. Shalygin, E. Paukshtis, E. Kovalyov, B. Bal′zhinimaev // Frontiers of Chemical Science and Engineering. – 2013. – V. 7(3). – pp. 279-288;

173. Aldashukurova, G.B. Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides / G.B. Aldashukurova, A.V. Mironenko, Z.A. Mansurov, N.V. Shikina, S.A. Yashnik, V.V. Kuznetsov, Z.R. Ismagilov // Journal of Energy Chemistry. – 2013. – V. 22(5). – pp. 811-818;

174. Gulyaeva, Y.K. Selective hydrogenation of acetylene over novel Pd/fiberglass catalysts / Y.K. Gulyaeva, V.V. Kaichev, V.I. Zaikovskii, E.V. Kovalyov, A.P. Suknev, B.S. Bal′zhinimaev // Catalysis Today. – 2015. – V. 245. – pp. 139-146;

175. Лопатин, С. Каталитическая роса: синтез стекловолокнистых катализаторов методом напыления / С. Лопатин, Д. Баранов, А. Загоруйко // Международная конференция «Динамические процессы в каталитических структурах» (ДПКС 2024): сборник тезисов (28 октября – 1 ноября 2024 г., Тюмень, Россия). – 2024. – С. 171-172;

176. Сукнёв, А.П. Глубокое окисление метана на Pd-стекловолокнистых катализаторах, приготовленных методом химического осаждения из газовой фазы / А.П. Сукнёв, С.И. Доровских, Д.А. Борисова, Е.М. Садовская, М. Жежера, Е.А. Максимовский, Д.А. Свинцицкий, В.С. Деревщиков, Е.С. Викулова // Катализ в промышленности. – 2025. – № 6. – С. 45-55;

177. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез – технология XXI века // Наука. Инженер. Технолог. Рабочий. – 2002. – № 9(21). – С. 36-42;

178. Завьялова, У.Ф. Поверхностный самораспространяющийся термосинтез катализаторов нейтрализации выхлопных газов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / У.Ф. Завьялова. – М., 2005. – 152 с.;

179. Xanthopoulou, G. Investigation of catalytic oxidation of carbon monoxide over a Cu–Cr-oxide catalyst made by self-propagating high-temperature synthesis / G. Xanthopoulou, G. Vekinis // Applied Catalysis B: Environmental. – 1998. – V. 19(1). – pp. 37-44;

180. Specchia, S. In situ combustion synthesis of perovskite catalysts for efficient and clean methane premixed metal burners / S. Specchia, A. Civera, G. Saracco // Chemical Engineering Science. – 2004. – V. 59. – pp. 5091-5098;

181. Zav’yalova, U.F. Self-propagating synthesis of supported oxide catalysts for deep oxidation of CO and hydrocarbons / U.F. Zav’yalova, V.F. Tretyakov, T.N. Burdeinaya, V.V. Lunin, N.B. Shitova, N.D. Ryzhova, A.N. Shmakov, A.I. Nizovskii, P.G. Tsyrul'nikov // Kinetics and Catalysis. – 2005. – V. 46(5). – pp. 752-757;

182. Fino, D. Catalytic removal of NO x and diesel soot over nanostructured perovskite-type oxides / D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia // Journal of Catalysis. – 2006. – V. 242. – pp. 38-47;

183. Mukasyan, A.S. Solution combustion synthesis of nanomaterials / A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. – V. 31. – pp. 1789-1795;

184. Kumar, A. Combustion synthesis of Ni, Fe and Cu multi-component catalysts for hydrogen production from ethanol reforming / A. Kumar, A.S. Mukasyan, E.E. Wolf // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 401. – pp. 20-28;

185. Morsi, K. The diversity of combustion synthesis processing: a review / K. Morsi // Journal of Materials Science. – 2012. – V. 47. – pp. 68-92;

186. Yadav, G.D. Preparation of highly superacidic sulfated zirconia via combustion synthesis and its application in Pechmann condensation of resorcinol with ethyl acetoacetate / G.D. Yadav, N.P. Ajgaonkar, A. Varma // Journal of Catalysis. – 2012. – V. 292. – pp. 99-110;

187. Postole, G. Efficient hydrogen production from methane over iridium-doped ceria catalysts synthesized by solution combustion / G. Postole, T.-S. Nguyen, M. Aouine, P. Gélin, L. Cardenas, L. Piccolo // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – V. 166-167. – pp. 580-591;

188. Патент 200622 Российская Федерация. – 2002;

189. Патент 66975 Российская Федерация. Каталитическая система для осуществления гетерогенных реакций / А.Н. Загоруйко, Д.А. Арендарский, Б.С. Бальжинимаев. – Опубл. 10.10.2007;

190. Патент 101652 Российская Федерация. Каталитический блок и каталитическая система для дожига вредных органических примесей в отходящих газах / А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин, Б.С. Бальжинимаев [и др.]. – Опубл. 27.01.2011;

191. Zagoruiko, A.N. Pressure drop of structured cartridges with fiber-glass catalysts / A.N. Zagoruiko, S.A. Lopatin // Chemical Engineering Journal. – 2014. – V. 238. – pp. 31-36;

192. Патент 124888 Российская Федерация. Реактор для проведения гетерогенного каталитического процесса / А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин, О.П. Кленов. – Опубл. 20.02.2013;

193. Патент 124924 Российская Федерация. Каталитическая система для очистки и охлаждения выхлопных газов дизельных двигателей / С.Ф. Махов, С.Н. Ушаков, В.С. Баскаков [и др.]. – Опубл. 20.02.2013;

194. Патент 124925 Российская Федерация. Каталитическая система для очистки выхлопных газов дизельных двигателей / О.П. Кленов, С.А. Лопатин, А.Н. Загоруйко. – Опубл. 20.02.2013;

195. Патент 125094 Российская Федерация. Каталитическая система для осуществления гетерогенных реакций / О.П. Кленов, С.А. Лопатин, А.Н. Загоруйко. – Опубл. 20.02.2013;

196. Патент 145037 Российская Федерация. Каталитический картридж для осуществления гетерогенных каталитических реакций / А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин, С.В. Зажигалов, Д.А. Писарев, П.Е. Микенин, Д.В. Баранов. – Опубл. 20.11.2016;

197. Lopatin, S.A. Pressure drop of structured cartridges with fiber-glass catalysts / S.A. Lopatin, A.N. Zagoruiko // Proceedings of the XX International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-20, Luxemburg, December 3–7, 2012. – Luxemburg, 2012. – pp. 168-169;

198. Лопатин, С.А. Микроволокнистый катализатор с лемнискатными структурными элементами / С.А. Лопатин, П.Е. Микенин, Д.А. Писарев, С.В. Зажигалов, Д.В. Баранов, А.Н. Загоруйко // Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 16(5). – С. 35-42;

199. Боресков, Г.К. Гетерогенный катализ / Г.К. Боресков. – Новосибирск: Наука, 1986;

200. Малиновская, О.А. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах / О.А. Малиновская, В.С. Бесков, М.Г. Слинько. – Новосибирск: Наука, СО РАН, 1975. – 268 с.;

201. Киперман, С.Л. Кинетика гетерогенных каталитических реакций / С.Л. Киперман. – М.: Наука, 1964. – 608 с.;

202. Afandizadeh, S. Design of packed bed reactors: guides to catalyst shape, size, and loading selection / S. Afandizadeh, E.A. Foumeny // Applied Thermal Engineering. – 2001. – V. 21(6). – pp. 669-682;

203. Аэров, М.Э. Аппараты со стационарным зернистым слоем. Гидравлические и тепловые основы работы / М.Э. Аэров, О.М. Тодес, Д.А. Наринский. – Л.: Химия, 1979;

204. Klenov, O.P. Effect of mass transfer on the reaction rate in a monolithic catalyst with porous walls / O.P. Klenov, S.A. Pokrovskaya, N.A. Chumakova, S.N. Pavlova, V.A. Sadykov, A.S. Noskov // Catalysis Today. – 2009. – V. 144(3-4). – pp. 258-264;

205. Giani, L. Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts / L. Giani, G. Groppi, E. Tronconi // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2005. – V. 44. – pp. 4993-5002

206. Twigg, M.V. Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts / M.V. Twigg, J.T. Richardson // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2007. – V. 46. – pp. 4166-4177;

207. Bal’zhinimaev, B.S. The innovative Russian approaches to catalysts design: new generation of fiberglass catalysts / B.S. Bal’zhinimaev, V.N. Parmon // Topics in Catalysis. – 2012. – V. 55(19-20). – pp. 1289-1296;

208. Mariani, N.J. Evaluating the effectiveness factor from a 1D approximation fitted at high Thiele modulus: spanning commercial pellet shapes with linear kinetics / N.J. Mariani, C. Mocciaro, S.D. Keegan, O.M. Martínez, G.F. Barreto // Chemical Engineering Science. – 2009. – V. 64(11). – pp. 2762-2766;

209. Boger, T. Monolithic catalysts for the chemical industry / T. Boger, A.K. Heibel, C.M. Sorensen // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2004. – V. 43. – pp. 4602-4611;

210. Чуб, О.В. Исследование процессов массообмена в стеклотканых каталитических системах: дис. ... канд. техн. наук / О.В. Чуб. – Новосибирск: ИК СО РАН, 2009;

211. Padovani, C. Gasification of liquid hydrocarbons / C. Padovani // Institution of Gas Engineers Journal. – 1964. – V. 4. – p. 760;

212. Jockei, H. Ullmann Encyklopädie der Technischen Chemie. – Weinheim: Verlag Chemie, 1977. – V. 14. – p. 403.;

213. Bridger, G.W. Catalyst Handbook. – London: Wolfe Scientific Books, 1970. – p. 64.;

214. Bridger, G.W. Specialist Periodical Reports / G.W. Bridger // Catalysis. – V. 3 / eds. C. Kemball, D.A. Dowden. – London: The Chemical Society, 1980. – p. 39.;

215. Rostrup-Nielsen, J.R. Steam reforming catalysts / J.R. Rostrup-Nielsen. – Copenhagen: Danish Technical Press, 1975;

216. Ross, J.R.H. Specialist Periodical Report / J.R.H. Ross // Surface and Defect Properties of Solids. – V. 4 / eds. M.W. Roberts, J.M. Thomas. – London: The Chemical Society, 1974. – p. 34;

217. Trimm, D.L. The Formation and Removal of Coke from Nickel Catalyst / D.L. Trimm // Catalysis Reviews: Science and Engineering. – 1977. – V. 16. – p. 155;

218. van Hook, J.P. Methane-Steam Reforming / J.P. van Hook // Catalysis Reviews: Science and Engineering. – 1981. – V. 21. – p. 1;

219. Bartholomew, C.H. Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation / C.H. Bartholomew // Catalysis Reviews: Science and Engineering. – 1982. – V. 24. – p. 67;

220. Horn, R. Methane activation by heterogeneous catalysis / R. Horn, R. Schlögl // Catalysis Letters. – 2015;

221. Li, Y. Catalytic partial oxidation of methane to syngas / Y. Li, J.N. Armor // Applied Catalysis A: General. – 1992;

222. Trimm, D.L. The catalytic reforming of natural gas / D.L. Trimm // Catalysis Today. – 1997;

223. Wang, S. Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al 2 O 3 catalysts / S. Wang, G.Q. Lu // Applied Catalysis B: Environmental. – 1996;

224. Dybkjaer, I. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas—an overview of available processes / I. Dybkjaer // Fuel Processing Technology. – 1995;

225. IEA. The future of hydrogen / IEA. – International Energy Agency, 2019;

226. Зажигалов, С.В. Вариация формы каталитических блоков в процессе автотермического риформинга гексадекана, пропана и метана методом математического моделирования / С.В. Зажигалов, В.А. Шилов, А.Н. Загоруйко, П.В. Снытников // Катализ в промышленности. – 2024. – Т. 24(2). – С. 51-58;

227. Шилов, В.А. Экспериментальные исследования и математическое моделирование каталитической конверсии биодизельного топлива в синтез-газ / В.А. Шилов, С.В. Зажигалов,

М.А. Бурматова, А.Н. Загоруйко, П.В. Снытников // Катализ в промышленности. – 2024. – Т. 24(2). – С. 43-50;

228. Ishaq, H. A review on hydrogen production and utilization: challenges and opportunities / H. Ishaq, I. Dincer, C. Crawford // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 47(62). – pp. 26238-26264;

229. Xu, J. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics / J. Xu, G.F. Froment // AIChE Journal. – 1989. – V. 35. – pp. 88-96;

230. Brun-Tsekhovoi, A.R. Thermodynamics of methane conversion in presence of carbon dioxide absorbent / A.R. Brun-Tsekhovoi, S.S. Kurdyumov, Y.R. Katsobashvili, N.V. Sidorova // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1976. – V. 12(2). – pp. 97-101;

231. Barelli, L. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: a review / L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, S. Servili // Energy. – 2008. – V. 33(4). – pp. 554-570;

232. Ding, Y. Adsorption-enhanced steam–methane reforming / Y. Ding, E. Alpay // Chemical Engineering Science. – 2000. – V. 55(18). – pp. 3929-3940;

233. Soltani, S.M. Sorption-enhanced steam methane reforming for combined CO 2 capture and hydrogen production: a state-of-the-art review / S.M. Soltani, A. Lahiri, H. Bahzad, P. Clough, M. Gorbounov, Y. Yan // Carbon Capture Science & Technology. – 2021. – V. 1. – 17 p.;

234. Zagoruiko, A.N. Unsteady-state operation of reactors with fixed catalyst beds / A.N. Zagoruiko, L. Bobrova, N. Vernikovskaya, S. Zazhigalov // Reviews in Chemical Engineering. – 2019. – V. 0(0). – 33 p.;

235. Wang, S. A review on bi/polymetallic catalysts for steam methane reforming / S. Wang, S.A. Nabavi, P.T. Clough // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48(42). – pp. 15879-15893;

236. Xiu, G. Sorption-enhanced reaction process with reactive regeneration / G. Xiu, P. Li, A.E. Rodrigues // Chemical Engineering Science. – 2002. – V. 57(18). – pp. 3893-3908;

237. Хасин, А.А. Новые подходы к организации процесса синтеза Фишера—Тропша. Использование реакторов с каталитически активными мембранами / А.А. Хасин // Российский химический журнал. – 2003. – № 6;

238. Елисеев, О.Л. Промотирование Со-катализаторов синтеза Фишера-Тропша щелочными металлами / О.Л. Елисеев, М.В. Цапкина, О.С. Дементьева [и др.] // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54(2). – С. 216;

239. Савостьянов, А.П. Промышленный катализатор селективного синтеза длинноцепочечных углеводородов по методу Фишера-Тропша / А.П. Савостьянов, Р.Е. Яковенко, Г.Б. Нарочный [и др.] // Кинетика и катализ. – 2017. – Т. 58(1). – С. 86-97;

240. Teimouri, Z. Kinetics and selectivity study of Fischer-Tropsch synthesis to C_{5+} hydrocarbons: a review / Z. Teimouri, N. Abatzoglou, A.K. Dalai // Catalysts. – 2021. – V. 11(3);

241. Крылова, А.Ю. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша для процессов получения жидких топлив из различного сырья / А.Ю. Крылова, М.В. Куликова, А.Л. Лапидус // Химия твердого топлива. – 2014. – № 4. – С. 18;

242. Khodakov, A.Y. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels / A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107(5). – pp. 1692-1744;

243. Синева, Л.В. Перспективные тенденции в катализе газохимических процессов: кобальтовые катализаторы синтеза Фишера-Тропша. Часть 1 / Л.В. Синева, В.З. Мордкович // Научный журнал Российского газового общества. – 2019. – № 1(20). – С. 42-57;

244. Dry, M.E. Present and future applications of the Fischer-Tropsch process / M.E. Dry // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 276(1-2). – pp. 1-3;

245. Ma, W. Quantitative comparison of iron and cobalt based catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis under clean and poisoning conditions / W. Ma, G. Jacobs, D.E. Sparks, B. Todic, D.B. Bukur, B.H. Davis // Catalysis Today. – 2019;

246. Davis, B.H. Fischer-Tropsch synthesis: comparison of performances of iron and cobalt catalysts / B.H. Davis // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2007. – V. 46(26). – pp. 8938-8945;

247. Ten Have, I.C. The active phase in cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis / I.C. Ten Have, B.M. Weckhuysen // Chem Catalysis. – 2021. – V. 1(2). – pp. 339-363;

248. De Smit, E. The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour / E. De Smit, B.M. Weckhuysen // Chemical Society Reviews. – 2008. – V. 37(12). – pp. 2758-2781;

249. Saib, A.M. Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts / A.M. Saib, D.J. Moodley, I.M. Ciobîcă, M.M. Hauman, B.H. Sigwebela, C.J. Weststrate // Catalysis Today. – 2010. – V. 154(3-4). – pp. 271-282;

250. Yang, J.H. Exploring direct electrochemical Fischer-Tropsch chemistry of C1-C7 hydrocarbons via perimeter engineering of Au-SrTiO3 catalyst / J.H. Yang, G.B. Sim, S.J. Park, C.K. Rhee, C.W. Myung, Y. Sohn // Advanced Energy Materials. – 2024. – V. 14. – 2402062;

251. Kim, S.Y. Electrochemical syngas production over Au/SrTiO3 and Fischer-Tropsch synthesis chemistry for long-chain hydrocarbons / S.Y. Kim, S.Y. Hwang, J.Y. Maeng, C.K. Rhee, Y. Sohn // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 51. – pp. 571-587;

252. Kim, S.Y. Electrochemical CO_2 and CO reduction using Au/TiO_2 model catalysts for syngas and Fischer-Tropsch chemistry / S.Y. Kim, S.Y. Hwang, G. Yun, Y. Gwon, S. Bae, C.K. Rhee, Y. Sohn // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 80. – pp. 754-770;

253. Luo, N. Recent advances in utilizing molybdenum and tungsten carbides for Fischer-Tropsch synthesis / N. Luo, W. Yang, L. Feng, S. Huang, P. Huang, M. Wei // Molecular Catalysis. – 2024. – V. 553. – 113683;

254. Kountoupi, E. The impact of oxygen surface coverage and carbidic carbon on the activity and selectivity of two-dimensional molybdenum carbide (2D-Mo_2C) in Fischer-Tropsch synthesis / E. Kountoupi, A.J. Barrios, Z. Chen, C.R. Müller, V.V. Ordomsky, A. Comas-Vives, A. Fedorov // ACS Catalysis. – 2024. – V. 14(3). – pp. 1834-1845;

255. Vo, D.-V.N. Fischer-Tropsch synthesis over alumina-supported molybdenum carbide catalyst / D.-V.N. Vo, A.A. Adesina // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 399(1-2). – pp. 221-232;

256. Schaidle, J.A. Fischer-Tropsch synthesis over early transition metal carbides and nitrides: CO activation and chain growth / J.A. Schaidle, L.T. Thompson // Journal of Catalysis. – 2015. – V. 329. – pp. 325-334;

257. Zhang, Q. Development of novel catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: tuning the product selectivity / Q. Zhang, J. Kang, Y. Wang // ChemCatChem. – 2010. – V. 2(9). – pp. 1030-1058;

258. Gholami, Z. The influence of catalyst factors for sustainable production of hydrocarbons via Fischer-Tropsch synthesis / Z. Gholami, N.A.M. Zabidi, F. Gholami, O.B. Ayodele, M. Vakili // Reviews in Chemical Engineering. – 2017. – V. 33(4);

259. Eschemann, T.O. Effect of support surface treatment on the synthesis, structure, and performance of Co/CNT Fischer-Tropsch catalysts / T.O. Eschemann, W.S. Lamme, R.L. Manchester, T.E. Parmentier, A. Cognigni, M. Rønning, K.P. de Jong // Journal of Catalysis. – 2015. – V. 328. – pp. 130-138;

260. Патент RU 279907013 C1 Российская Федерация. Мезопористый биметаллический катализатор синтеза Фишера–Тропша / В.А. Винокуров, А.П. Глотов, П.А. Гущин, Е.В. Иванов, К.М. Мазурова, А.Ф. Мияссарова, А.В. Ставицкая. – Опубл. 03.07.2023. – Бюл. № 19;

261. Martínez, A. Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters / A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz // Journal of Catalysis. – 2003. – V. 220(2). – pp. 486-499;

262. Патент RU 2455066 C1 Российская Федерация. Катализатор синтеза Фишера–Тропша и способ его получения / А.Н. Логинова, В.М. Янина, С.Н. Потапова, С.А. Свидерский. – Опубл. 10.07.2012. – Бюл. № 19;

263. Sineva, L.V. The role of zeolite in the Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-zeolite catalysts / L.V. Sineva, E.Y. Asalieva, V.Z. Mordkovich // Russian Chemical Reviews. – 2015. – V. 84(11). – pp. 1176-1189;

264. Wu, H. Effect of TiO_2 promotion on the structure and performance of silica-supported cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis / H. Wu, Y. Yang, H. Suo, M. Qing, L. Yan, B. Wu et al. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2014. – V. 390. – pp. 52-62;

265. Savost'yanov, A.P. The impact of Al_2O_3 promoter on an efficiency of C_{5+} hydrocarbons formation over Co/SiO_2 catalysts via Fischer-Tropsch synthesis / A.P. Savost'yanov, R.E. Yakovenko, S.I. Sulima, V.G. Bakun, G.B. Narochnyi, V.M. Chernyshev, S.A. Mitchenko // Catalysis Today. – 2017. – V. 279. – pp. 107-114;

266. Sineva, L.V. Zeolite-containing Co catalysts for Fischer-Tropsch synthesis with tailor-made molecular-weight distribution of hydrocarbons / L.V. Sineva, V.Z. Mordkovich, E.Yu. Asalieva, V.S. Smirnova // Reactions. – 2023. – V. 4(3). – pp. 359-380;

267. Sineva, L.V. Zeolites as a tool for intensification of mass transfer on the surface of a cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalyst / L.V. Sineva, E.O. Gorokhova, K.O. Gryaznov, I.S. Ermolaev, V.Z. Mordkovich // Catalysis Today. – 2021. – V. 378. – pp. 140-148;

268. Wang, R. Reversing the selectivity of alkanes and alkenes in iron-based Fischer-Tropsch synthesis: the precise control and fundamental role of sodium promotor / R. Wang, Y. Chen, X. Shang, B. Liang, X. Zhang, H. Zhuo, H. Duan, X. Li, X. Yang, S. Su, Y. Huang, T. Zhang // ACS Catalysis. – 2024. – V. 14(14). – pp. 11121-11130;

269. Schulz, H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis / H. Schulz // Applied Catalysis A: General. – 1999. – V. 186(1-2). – pp. 3-12;

270. Yang, Y. Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis / Y. Yang // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 266(2). – pp. 181-194;

271. Tian, Z. Effect of potassium promoter on Fischer-Tropsch synthesis to light olefins over iron carbide catalysts encapsulated in graphene-like carbon / Z. Tian, C. Wang, J. Yue, X. Zhang, L. Ma // Catalysis Science & Technology. – 2019;

272. Tao, Z. Effect of manganese on a potassium-promoted iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst / Z. Tao, Y. Yang, H. Wan, T. Li, X. An, H. Xiang, Y. Li // Catalysis Letters. – 2007. – V. 114(3-4). – pp. 161-168;

273. Ribeiro, M.C. Fischer-Tropsch synthesis: influence of Mn on the carburization rates and activities of Fe-based catalysts by TPR-EXAFS/XANES and catalyst testing / M.C. Ribeiro, G. Jacobs, R. Pendyala, B.H. Davis, D.C. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115(11). – pp. 4783-4792;

274. Xu, D. Reaction performance and characterization of Co/Al_2O_3 Fischer-Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru / D. Xu, W. Li, H. Duan, Q. Ge, H. Xu // Catalysis Letters. – 2005. – V. 102(3-4). – pp. 229-235;

275. Tsubaki, N. Different functions of the noble metals added to cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis / N. Tsubaki, S. Sun, K. Fujimoto // Journal of Catalysis. – 2001. – V. 199(2). – pp. 236-246;

276. Cook, K.M. Effect of promoter deposition order on platinum-, ruthenium-, or rhenium-promoted cobalt Fischer-Tropsch catalysts / K.M. Cook, H.D. Perez, C.H. Bartholomew, W.C. Hecker // Applied Catalysis A: General. – 2014. – V. 482. – pp. 275-286;

277. Cook, K.M. Reducibility of alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts: effects of noble metal type, distribution, retention, chemical state, bonding, and influence on cobalt crystallite size / K.M. Cook, S. Poudyal, J.T. Miller, C.H. Bartholomew, W.C. Hecker // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 449. – pp. 69-80;

278. Di Fronzo, A. Co-based hydrotalcites as new catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis process / A. Di Fronzo, C. Pirola, A. Comazzi, F. Galli, C.L. Bianchi, A. Di Michele, R. Vivani, M. Nocchetti, M. Bastianini, D.C. Boffito // Fuel. – 2014. – V. 119. – pp. 62-69;

279. Jalama, K. A comparison of $Au/Co/Al_2O_3$ and $Au/Co/SiO_2$ catalysts in the Fischer-Tropsch reaction / K. Jalama, N.J. Coville, H. Xiong, D. Hildebrandt, D. Glasser, S. Taylor, A. Carley, J.A. Anderson, G.J. Hutchings // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 395(1-2). – pp. 1-9.;

280. Rahmati, M. Effects of Ag promotion and preparation method on cobalt Fischer-Tropsch catalysts supported on silica-modified alumina / M. Rahmati et al. // Journal of Catalysis. – 2018. – V. 362. – pp. 118-128;

281. Jermwongratanachai, T. Fischer–Tropsch synthesis: comparisons between Pt and Ag promoted Co/Al 2 O 3 catalysts for reducibility, local atomic structure, catalytic activity, and oxidation–reduction (OR) cycles / T. Jermwongratanachai et al. // Applied Catalysis A: General. – 2013. – V. 464. – pp. 165-180;

282. Chen, W. Silver addition to a cobalt Fischer–Tropsch catalyst / W. Chen et al. // Journal of Catalysis. – 2018. – V. 366. – pp. 107-114;

283. Abbas, M. Ultrasound induced morphology-controlled synthesis of Au nanoparticles decorated on Fe_2O_3/ZrO_2 catalyst and their catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis / M. Abbas et al. // Fuel Processing Technology. – 2019. – V. 187. – pp. 63-72;

284. Ma, W. Mo-Fe catalysts supported on activated carbon for synthesis of liquid fuels by the Fischer-Tropsch process: effect of Mo addition on reducibility, activity, and hydrocarbon selectivity / W. Ma, E.L. Kugler, J. Wright, D.B. Dadyburjor // Energy & Fuels. – 2006. – V. 20(6). – pp. 2299-2307;

285. Rönsch, S. Review on methanation – from fundamentals to current projects / S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr // Fuel. – 2016. – V. 166. – pp. 276-296;

286. Kopyscinski, J. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – a technology review from 1950 to 2009 / J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz // Fuel. – 2010. – V. 89(8). – pp. 1763-1783;

287. Khorsand, K. Modeling and simulation of methanation catalytic reactor in ammonia unit / K. Khorsand // Petroleum & Coal. – 2007. – V. 49. – pp. 46-53;

288. Un démonstrateur Power to gas en service à Nantes // Le Moniteur. – 2018;

289. Zhang, Y. Carbon dioxide utilization: a carbon-neutral energy cycle / Y. Zhang // Nature Reviews Chemistry. – 2017. – V. 1(7). – 0057;

290. Kummer, K. Seasonal and multi-seasonal energy storage by power-to-methane technology / K. Kummer, A.R. Imre // Energies. – 2021. – V. 14(11). – 3265;

291. Miao, B. Catalysis mechanisms of CO_2 and CO methanation / B. Miao, S.S.K. Ma, X. Wang, H. Su, S.H. Chan // Catalysis Science & Technology. – 2016. – V. 6(12). – p. 4048;

292. Xavier, K.O. Doping effects of cerium oxide on Ni/Al_2O_3 catalysts for methanation / K.O. Xavier, R. Sreekala, K.K.A. Rashid, K.K.M. Yusuff, B. Sen // Catalysis Today. – 1999. – V. 49(1). – pp. 17-21;

293. Utaka, T. CO removal from reformed fuels over Cu and precious metal catalysts / T. Utaka // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 246(1). – pp. 117-124;

294. Panagiotopoulou, P. Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance / P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios // Applied Catalysis A: General. – 2008. – V. 344(1-2). – pp. 45-54;

295. Men, Y. Selective methanation of carbon oxides in a microchannel reactor—primary screening and impact of gas additives / Y. Men, G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, H. Löwe // Catalysis Today. – 2007. – V. 125(1-2). – pp. 81-87;

296. Cao, P. Selective regulation of product generation from CO 2 hydrogenation on Pd-based catalysts: a critical review from a pathway perspective / P. Cao, M. Long, X. Zheng, C. Zhou, Y. Chen, B.E. Rittmann // Energy & Environmental Sustainability. – 2025. – V. 1(2). – 100020;

297. Fang, Q. Recent advances in doping engineering of heterogeneous catalyst for carbon dioxide hydrogenation / Q. Fang, Q. Sun, R. Zhong, H. Wang, J. Qi // Materials Today Chemistry. – 2025. – V. 46. – 102770;

298. Gac, W. Effects of support composition on the performance of nickel catalysts in CO_2 methanation reaction / W. Gac, W. Zawadzki, M. Rotko, M. Greluk, G. Słowik, G. Kolb // Catalysis Today. – 2020. – V. 357. – pp. 468-482;

299. Van Ho, S. The kinetics of methanation on nickel catalysts / S. Van Ho, P. Harriott // Journal of Catalysis. – 1980. – V. 64(2). – pp. 272-283;

300. Fang, Z. The DFT and machine learning method accelerated the discovery of DMSCs with high ORR and OER catalytic activities / Z. Fang, S. Li, Y. Zhang, Y. Wang, K. Meng, C. Huang, S. Sun // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2024. – V. 15. – pp. 281-289;

301. Barros, Ó. Machine learning approach for classification of REE/Fe-zeolite catalysts for Fenton-like reaction / Ó. Barros, P. Parpot, E. Rombi, T. Tavares, I.C. Neves // Chemical Engineering Science. – 2024. – V. 285. – 119571;

302. Snytnikov, P. Flare gas monetization and greener hydrogen production via combination with cryptocurrency mining and carbon dioxide capture / P. Snytnikov, D. Potemkin // iScience. – 2022. – V. 25(2). – 103769;

303. Sinfelt, J.H. Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by Metals / J.H. Sinfelt // Advances in Catalysis. – 1973. – V. 23. – pp. 91-119;

304. Machiels, C.J. The effect of sulfur on the activity and selectivity of nickel catalysts in the hydrogenation of ethylene / C.J. Machiels, R.B. Anderson // Journal of Catalysis. – 1979. – V. 82(2).;

305. Bond, G.C. Sustained hysteresis in a catalysed reaction: Hydrogenolysis of alkanes on Re/Al_2O_3 catalysts / G.C. Bond, M.R. Gelsthorpe // Catalysis Letters. – 1989. – V. 2. – pp. 257-261;

306. Bond, C.G. Catalytic and structural properties of ruthenium bimetallic catalysts: kinetics of hydrogenolysis of lower alkanes on variously pretreated $RuAl_2O_3$ catalysts / C.G. Bond, C.S. Joop // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 1995. – V. 98(2). – pp. 81-99;

307. Leclercq, G. Hydrogenolysis of saturated hydrocarbons. IV. Kinetics of the hydrogenolysis of ethane, propane, butane, and isobutane over nickel / G. Leclercq, L. Leclercq, L.M. Bouleau, S. Pietrzyk, R. Maurel // Journal of Catalysis. – 1984. – V. 88(1). – pp. 8-17;

308. Bond, G.C. Alkane transformations on supported platinum catalysts: Part 4: kinetics of hydrogenolysis of ethane, propane, and n-butane on Pt/Al_2O_3 (EUROPT-3) and $PtRe/Al_2O_3$ (EUROPT-4) / G.C. Bond, R.H. Cunningham // Journal of Catalysis. – 1997. – V. 166(2). – pp. 172-185;

309. Jackson, S.D. Supported nickel catalysts: hydrogenolysis of ethane, propane, n-butane and iso-butane over alumina-, molybdena-, and silica-supported nickel catalysts / S.D. Jackson, G.J. Kelly, G. Webb // Physical Chemistry Chemical Physics. – 1999. – V. 1(10). – pp. 2581-2587;

310. Sinfelt, J.H. Catalytic hydrogenolysis over supported metals / J.H. Sinfelt // Catalysis Reviews: Science and Engineering. – 1970. – V. 3(1). – pp. 175-205;

311. Leclercq, G. Hydrogenolysis of saturated hydrocarbons. II. Comparative hydrogenolysis of some aliphatic light hydrocarbons on platinum-alumina / G. Leclercq, L. Leclercq, R. Maurel // Journal of Catalysis. – 1976. – V. 44(1). – pp. 68-75;

312. Leclercq, G. Hydrogenolysis of saturated hydrocarbons. III. Selectivity in hydrogenolysis of various aliphatic hydrocarbons on platinum/alumina / G. Leclercq, L. Leclercq, R. Maurel // Journal of Catalysis. – 1977. – V. 50(1). – pp. 87-97;

313. Leclercq, G. Hydrogenolysis of saturated hydrocarbons. V. Influence of hydrocarbon structures on the activity and selectivity of Ni on silica / G. Leclercq, S. Pietrzyk, M. Peyrovi, M. Karroua // Journal of Catalysis. – 1986. – V. 99(1). – pp. 1-11;

314. Bond, G.C. Hydrogenolysis of alkanes. Part 1. Hydrogenolysis of ethane, propane and n-butane on 6% Pt/SiO 2 (EUROPT-1) / G.C. Bond, X. Yide // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1984. – V. 80(4). – pp. 969-980;

315. Dalmon, J.A. Hydrogenolysis of C_2H_6, C_3H_8 and n-C_4H_{10} over silica-supported nickel-copper catalysts / J.A. Dalmon, G.A. Martin // Journal of Catalysis. – 1980. – V. 66(1). – pp. 214-221;

316. Brooks, C.T. High-pressure thermal hydrogenolysis of hydrocarbons / C.T. Brooks // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1967. – V. 6(4). – pp. 236-243;

317. Engstrom, J.R. Hydrogenolysis of ethane, propane, n-butane, and neopentane on the (111) and (110)-(1x2) surfaces of iridium / J.R. Engstrom, D.W. Goodman, W.H. Weinberg // Journal of the American Chemical Society. – 1988. – V. 110(25). – pp. 8305-8319;

318. Che, M. The influence of particle size on the catalytic properties of supported metals / M. Che, C.O. Bennett // Advances in Catalysis. – 1989. – V. 36. – pp. 55-172;

319. Jackson, S.D. Supported metal catalysts; preparation, characterisation, and function: Part VI. Hydrogenolysis of ethane, propane, n-butane and iso-butane over supported platinum catalysts / S.D. Jackson, G.J. Kelly, G. Webb // Journal of Catalysis. – 1998. – V. 176(1). – pp. 225-234;

320. Hibbitts, D.D. Effects of chain length on the mechanism and rates of metal-catalyzed hydrogenolysis of n-alkanes / D.D. Hibbitts, D.W. Flaherty, E. Iglesia // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – V. 120(15). – pp. 8125-8138;

321. Wang, G. Dehydrogenation versus hydrogenolysis in the reaction of light alkanes over Ni-based catalysts / G. Wang, S. Zhang, X. Zhu, C. Li, H. Shan // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2020. – V. 86. – pp. 1-12;

322. Flaherty, D.W. Transition-state enthalpy and entropy effects on reactivity and selectivity in hydrogenolysis of n-alkanes / D.W. Flaherty, E. Iglesia // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – V. 135(49). – pp. 18586-18599;

323. Jutan, A. Multivariable computer control of a butane hydrogenolysis reactor: Part I. State space reactor modeling / A. Jutan, J.P. Tremblay, J.F. MacGregor, J.D. Wright // AIChE Journal. – 1977. – V. 23(5). – pp. 732-742;

324. Zagoruiko, A.N. The reverse-flow operation of catalytic reactors: history and prospects / A.N. Zagoruiko // Current Topics in Catalysis. – 2012. – V. 10. – pp. 113-129;

325. Boreskov, G.K. Catalytic processes carried out under nonstationary conditions. I. Thermal front in a fixed bed of catalyst / G.K. Boreskov, Yu.Sh. Matros, O.V. Kiselev // Kinetics and Catalysis. – 1979. – V. 20(3). – pp. 773-780;

326. Boreskov, G.K. Estimation of the heat front characteristics by exothermic reaction in the catalyst fixed-bed / G.K. Boreskov, O.V. Kiselev, Yu.Sh. Matros // Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1979. – V. 248(2). – pp. 406-408;

327. Kiselev, O.V. Propagation of the combustion front of a gaseous mixture in a granular catalyst bed / O.V. Kiselev, Yu.Sh. Matros // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 1980. – V. 16(2). – pp. 152-157;

328. Gerasev, A.P. Simulations of traveling hybrid waves / A.P. Gerasev // Combustion and Flame. – 2015. – V. 162(3). – pp. 736-744;

329. Gerasev, A.P. Autowave solutions of a mathematical model of a catalytic fixed-bed with a reversible reaction / A.P. Gerasev, N.A. Chumakova, Yu.Sh. Matros // Chemical Engineering Science. – 1997. – V. 52(5). – pp. 693-701;

330. Gerasev, A.P. Emergence of traveling wave endothermic reaction in a catalytic fixed bed under microwave heating / A.P. Gerasev // Energy. – 2017. – V. 119. – pp. 989-995;

331. Matros, Yu.Sh. Unsteady processes in catalytic reactors / Yu.Sh. Matros. – Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1985;

332. Matros, Yu.Sh. Catalytic processes under unsteady-state conditions / Yu.Sh. Matros. – Studies in Surface Science and Catalysis. – V. 43. – Amsterdam: Elsevier Science, 1989;

333. Загоруйко, А.Н. Нестационарные каталитические процессы и сорбционно-каталитические технологии / А.Н. Загоруйко // Успехи химии. – 2007. – Т. 76(7). – С. 691-706;

334. Cottrell, F.G. Patent 2121733 USA / F.G. Cottrell. – 1935;

335. Houdry, E.J. Patent 2946651 USA / E.J. Houdry. – 1956;

336. Houdry, E.J. Patent 2898202 USA / E.J. Houdry, M.R. Eriksson, M.A. Coudray. – 1955;

337. Asker, G.C.F. Patent 3159450 USA / G.C.F. Asker, G.K.A. Siggelin. – 1958;

338. Frank-Kamenetskii, D.A. Diffusion and heat exchange in chemical kinetics / D.A. Frank-Kamenetskii. – Princeton (NJ): Princeton University Press, 1955;

339. Watson, W.E. Patent 3865927 USA / W.E. Watson. – 1970;

340. Watson, W.E. Patent 3653833 USA / W.E. Watson, D.A. Aubrecht. – 1969;

341. Bobrova, L.N. Unsteady-state performance of NO_x catalytic reduction by NH_3/ L.N. Bobrova, E.M. Slavinskaya, A.S. Noskov, Yu.Sh. Matros // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1988. – V. 37(2). – pp. 267-272;

342. Boreskov, G.K. Patent 994400 USSR / G.K. Boreskov, Yu.Sh. Matros, V.Yu. Volkov, A.A. Ivanov. – 1975;

343. Boreskov, G.K. Performance of heterogeneous catalytic process in unsteady-state conditions / G.K. Boreskov, Yu.Sh. Matros, O.V. Kiselev, G.A. Bunimovich // Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1977. – V. 237. – pp. 160-163;

344. Boreskov, G.K. Patent 865796 SU / G.K. Boreskov, N.M. Zhavoronkov, O.S. Chekhov, Yu.Sh. Matros, V.N. Orlyk, V.A. Chumachenko, V.S. Lakhmostov, A.M. Alekseev, Yu.A. Sokolinskiy. – 1978;

345. Boreskov, G.K. Patent 849594 USSR / G.K. Boreskov, Yu.Sh. Matros, V.I. Lugovskoy. – 1979;

346. Boreskov, G.K. Patent 1150879 USSR / G.K. Boreskov, Yu.Sh. Matros, V.S. Epifanov, G.A. Bounimovitch, D.V. Safonov, A.A. Balashov, L.E. Popov, V.P. Kozlov, M.K. Bulychev. – 1980;

347. Boreskov, G.K. Patent 882056 USSR / G.K. Boreskov, Yu.Sh. Matros, V.S. Lakhmostov, V.I. Puzhilova, V.I. Lugovskoy. – 1980;

348. Boreskov, G.K. Patent 1021104 USSR / G.K. Boreskov, Yu.Sh. Matros, V.A. Surikov, G.A. Bounimovitch, M.A. Polischuk, V.S. Lakhmostov, V.S. Epifanov, B.M. Maslennikov, A.A. Balashov, Yu.V. Filatov, V.P. Kozlov, V.S. Lyutikov. – 1980;

349. Boreskov, G.K. Patent 911852 USSR / G.K. Boreskov, Yu.Sh. Matros, A.I. Oruzheinikov, A.V. Filatov, V.I. Volkov, A.I. Toporovskiy, V.A. Orlov, N.N. Kundo. – 1980;

350. Boreskov, G.K. Patent 1160201 USSR / G.K. Boreskov, Yu.Sh. Matros, V.S. Lakhmostov. – 1981;

351. Boreskov, G.K. Cyclic regimes in the fixed bed of the catalyst for the switching of the direction of the gas mixture / G.K. Boreskov, G.A. Bunimovich, Yu.Sh. Matros, O.V. Kiselev, I.A. Zolotarsky // Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1983. – V. 268(3). – pp. 646-650;

352. Borisova, E.S. Effect of unsteady-state catalyst surface on the SCR-process / E.S. Borisova, A.S. Noskov, L.N. Bobrova // Catalysis Today. – 1997. – V. 38(1). – pp. 97-105;

353. Bunimovich, G.A. SO 2 oxidation in a reverse-flow reactor: influence of a vanadium catalyst dynamic properties / G.A. Bunimovich, N.V. Vernikovskaya, V.O. Strots, B.S. Balzhinimaev, Yu.Sh. Matros // Chemical Engineering Science. – 1995. – V. 50(4). – pp. 565-580;

354. Chumakova, N.A. Reverse-flow operation of fixed-bed catalytic reactor: analysis of relaxed steady-state regimes / N.A. Chumakova, I.A. Zolotarskii // International Conference on Unsteady-State Processes in Catalysis, June 5-8, 1990, Novosibirsk, USSR. – Zeist, Netherlands: VSP, 1990. – pp. 477-484;

355. Gerasev, A.P. Nonstationary method for ammonia synthesis / A.P. Gerasev, Yu.Sh. Matros // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 1991. – V. 25. – pp. 821-827;

356. Matros, Yu.Sh. Performance of catalytic processes under unsteady conditions / Yu.Sh. Matros // Chemical Engineering Science. – 1990. – V. 45(8). – pp. 2097-2102;

357. Matros, Yu.Sh. Reverse-flow operation in fixed bed catalytic reactors / Yu.Sh. Matros, G.A. Bunimovich // Catalysis Reviews: Science and Engineering. – 1996. – V. 38(1). – pp. 1-68;

358. Matros, Yu.Sh. Patent 4478808 USA / Yu.Sh. Matros, G.K. Boreskov, V.S. Lakhmostov, V.Yu. Volkov, A.A. Ivanov. – 1979;

359. Matros, Yu.Sh. Theory and application of unsteady catalytic detoxication of effluent gases from sulfur dioxide, nitrogen oxides and organic compounds / Yu.Sh. Matros, A.S. Noskov, V.A. Chumachenko, O.V. Goldman // Chemical Engineering Science. – 1988. – V. 43(8). – pp. 2061-2066;

360. Matros, Yu.Sh. The decontamination of gases by unsteady-state catalytic method. Theory and practice / Yu.Sh. Matros, G.A. Bunimovich, A.S. Noskov // Catalysis Today. – 1993. – V. 17(1-2). – pp. 261-274;

361. Matros, Yu.Sh. Comparison of technological design of the catalytic processes under unsteady-state conditions / Yu.Sh. Matros, A.S. Noskov, A.N. Zagorujko, O.V. Goldman // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 1994. – V. 28(2). – pp. 139-144;

362. Gosiewski, K. Studies of multitubular reactors with internal heat recovery. Experiments with SO_2 oxidation / K. Gosiewski, R. Sztaba, M. Moszczyński // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 1996. – V. 35(1). – pp. 75-85;

363. Lintz, H.-G. The oxidation of solvents in air on oxidic catalysts — formation of intermediates and reaction network / H.-G. Lintz, K. Wittstock // Applied Catalysis A: General. – 2001. – V. 216(1-2). – pp. 217-225;

364. Zagoruiko, A.N. Modeling of reverse-flow reactor for VOC incineration with account of reversible adsorption: the way to minimize the negative influence of desorption phenomena / A.N. Zagoruiko // International Journal of Chemical Reactor Engineering. – 2009. – V. 6(1). – Article A110;

365. Zagoruiko, A.N. Mathematical modelling of Claus reactors undergoing sulfur condensation and evaporation / A.N. Zagoruiko, Yu.Sh. Matros // Chemical Engineering Journal. – 2002. – V. 87(1). – pp. 73-88;

366. Tsyrulnikov, P.G. Behavior of some deep oxidation catalysts under extreme conditions / P.G. Tsyrulnikov, O.N. Kovalenko, L.L. Gogin, T.G. Starostina, A.S. Noskov, A.V. Kalinkin, G.N. Krukova, S.V. Tsybulya, E.N. Kudrya, A.V. Bubnov // Applied Catalysis A: General. – 1998. – V. 167(1). – pp. 31-37;

367. Matros, Yu.Sh. Patent 5366708 USA / Yu.Sh. Matros, R.A. Yeo, D.E. McCombs. – 1992;

368. Matros, Yu.Sh. Patent 5823770 USA / Yu.Sh. Matros, G.A. Bounimovitch, V.A. Strots. – 1997;

369. Smith, W.R. Mathematical modelling of a reverse flow reactor with catalytic surface dynamics / W.R. Smith, L.N. Bobrova // Chemical Engineering Science. – 2002. – V. 57(3). – pp. 393-407;

370. Bobrova, L.N. Patent 2089269 RU / L.N. Bobrova, A.S. Noskov, Yu.Sh. Matros, E.M. Slavinskaya. – 1997;

371. Lakhmostov, V.S. Patent 2194570 RU / V.S. Lakhmostov, Yu.N. Zhukov, A.S. Noskov, V.M. Yankilevich, B.S. Balzhinimaev, A.N. Zhukov, A.N. Zagoruiko, S.A. Sartakov. – 2000;

372. Noskov, A.S. Reverse-process for NO x -off gases decontamination / A.S. Noskov, L.N. Bobrova, Yu.Sh. Matros // Catalysis Today. – 1993. – V. 17(1-2). – pp. 293-300;

373. Zagoruiko, A.N. Patent 2213045 RU / A.N. Zagoruiko. – 2002;

374. Zagoruiko, A.N. Reverse-flow reactor concept for combined SO 2 and CO oxidation in smelter off-gases / A.N. Zagoruiko, S.V. Vanag // Chemical Engineering Journal. – 2014. – V. 238. – pp. 86-92;

375. Matros, Yu.Sh. Mathematical modeling of non-stationary processes of neutralization in fixed-bed reactors / Yu.Sh. Matros, A.S. Noskov, V.A. Chumachenko // Mathematical modeling of catalytic reactors / ed. Yu.Sh. Matros. – Novosibirsk: Nauka, 1989. – pp. 232-258;

376. Vanden Bussche, K.M. Modelling and simulation of the reversed flow operation of a fixed bed reactor for methanol synthesis / K.M. Vanden Bussche, S.N. Neophytides, I.A. Zolotarskii, G.F. Froment // Chemical Engineering Science. – 1993. – V. 48(19). – pp. 3335-3345;

377. Matros, Yu.Sh. Patent 1696387 USSR / Yu.Sh. Matros, A.P. Gerasev;

378. Boreskov, G.K. Patent 1188095 USSR / G.K. Boreskov, A.S. Noskov, Yu.Sh. Matros, I.A. Zolotarskiy, V.N. Menshov. – 1984;

379. Matros, Yu.Sh. Generation of high potential energy from low-grade gases and fuels in the unsteady-state operated catalytic reactor / Yu.Sh. Matros, A.G. Ivanov, L.L. Gogin // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 1988. – V. 22. – pp. 481-487;

380. Matros, Yu.Sh. Patent 4978519 USA / Yu.Sh. Matros, A.N. Zagoruiko, I.V. Malakhova, O.G. Eremin. – 1986;

381. Zagoruiko, A.N. Patent 2081816 RU / A.N. Zagoruiko. – 1994;

382. Zagoruiko, A.N. Patent 2081838 RU / A.N. Zagoruiko. – 1994;

383. Matros, Yu.Sh. Patent 6314722 USA / Yu.Sh. Matros, G.A. Bunimovich, V.O. Strots. – 1999;

384. Matros, Yu.Sh. Reversed flow converter for emission control after automotive engines / Yu.Sh. Matros, G.A. Bunimovich, V.O. Strots, E.A. Mirosh // Chemical Engineering Science. – 1999. – V. 54(13-14). – pp. 2889-2898;

385. Zakharov, V.P. CFD simulation of “gauze pad–honeycomb” catalytic system / V.P. Zakharov, I.A. Zolotarskii, V.A. Kuzmin // Chemical Engineering Journal. – 2003. – V. 91(2-3). – pp. 249-255;

386. Bykov, V.I. Steady state multiplicity of the kinetic model of CO oxidation reaction / V.I. Bykov, G.S. Yablonskii, V.I. Elokhin // Surface Science. – 1981. – V. 107(1). – pp. L334-L338;

387. Slinko, M.M. Oscillating heterogeneous catalytic systems / M.M. Slinko, N.I. Jaeger. – Studies in Surface Science and Catalysis. – V. 86. – Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1994;

388. Tomilov, V.N. Kinetic studies mathematical modeling of forced oscillation regimes of CO oxidation on Fe-Sb oxide catalyst / V.N. Tomilov, A.N. Zagoruiko, S.A. Veniaminov // 13th International Conference on Chemical Reactors “Chemreactor-13”, June 18-21, 1996, Novosibirsk. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 1996. – V. 2. – pp. 175-176;

389. Veniaminov, S.A. The phasic mechanisms and the influence of the reaction medium on the catalyst / S.A. Veniaminov // Mechanisms of heterogeneous and catalytic oxidation / ed. V.S. Muzykantov. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 1993. – p. 73;

390. Strots, V.O. Periodically forced SO_2 oxidation in CSTR / V.O. Strots, Yu.Sh. Matros, G.A. Bunimovich // Chemical Engineering Science. – 1992. – V. 47(9-11). – pp. 2701-2706;

391. Zolotarskii, I.A. Increase of the efficiency of catalytic reactions by periodic concentration oscillations / I.A. Zolotarskii, Yu.Sh. Matros // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1982. – V. 20(3-4). – pp. 321-326;

392. Sadykov, V.A. Cation/anion modified ceria-zirconia solid solutions promoted by Pt as catalyst of methane oxidation into syngas by water in reversible redox cycles / V.A. Sadykov, T.G. Kuznetsova, S.A. Veniaminov, D.I. Kochubey, B.N. Novgorodov, E.B. Burgina, E.M. Moroz, E.A. Paukshtis, V.P. Ivanov, S.N. Trukhan, S.A. Beloshapkin, Yu.V. Potapova, V.V. Lunin, E. Kemnitz, A. Aboukais // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2002. – V. 76(1). – pp. 83-92;

393. Balzhinimaev, B.S. Nonsteady-state oxidation of propylene on supported silver catalysts / B.S. Balzhinimaev, D.W. Park, G. Gau // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1984. – V. 24(1-2). – pp. 59-64;

394. Tomilov, V.N. Kinetic investigation and mathematical modeling of oscillation regimes for oxidative dehydrogenation of butene-1 / V.N. Tomilov, A.N. Zagoruiko, P.A. Kuznetsov // Chemical Engineering Science. – 1999. – V. 54(20). – pp. 4359-4364;

395. Roginskii, S.Z. Chemical reactions in chromatographic regime / S.Z. Roginskii, A.L. Rosental // Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1962. – V. 146(1). – pp. 152-155;

396. Roginskii, S.Z. Catalytic reactions and catalysts under chromatographic conditions / S.Z. Roginskii, M.I. Yanovskii, G.A. Gaziev // Kinetics and Catalysis. – 1962. – V. 3. – pp. 529-540;

397. Roginskii, S.Z. The possibility of carrying out catalytic dehydrogenation under chromatographic conditions / S.Z. Roginskii, E.I. Semenenko, M.I. Yanovskii // Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1963. – V. 153(2). – pp. 383-385;

398. Kurdyumov, S.S. Steam conversion of methane in the presence of a carbon dioxide acceptor / S.S. Kurdyumov, A.R. Brun-Tsekhovoi, A.L. Rosental // Petroleum Chemistry. – 1996. – V. 36(2). – pp. 139-143;

399. Zagoruiko, A.N. Sorption-enhanced steam reforming of hydrocarbons with autothermal sorbent regeneration in a moving heat wave of a catalytic combustion reaction / A.N. Zagoruiko, A.G. Okunev // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2007. – V. 91(2). – pp. 315-324;

400. Zagoruiko, A.N. Anaerobic catalytic oxidation of hydrocarbons in moving heat waves. Case simulation: propane oxidative dehydrogenation in a packed adiabatic V–Ti oxide catalyst bed / A.N. Zagoruiko // Chemical Engineering Science. – 2008. – V. 63(20). – pp. 4962-4968;

401. Dumesic, J.A. The microkinetics of heterogeneous catalysis / J.A. Dumesic, D.F. Rudd, L.M. Aparicio, J.E. Rekoske, A.A. Treviño. – Washington, DC: American Chemical Society, 1993;

402. Chorkendorff, I. Concepts of modern catalysis and kinetics / I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet. – 3rd ed. – Weinheim: Wiley-VCH, 2017;

403. Ardagh, M.A. Principles of dynamic heterogeneous catalysis: surface resonance and turnover frequency response / M.A. Ardagh, O.A. Abdelrahman, P.J. Dauenhauer // ACS Catalysis. – 2019. – V. 9(8). – pp. 6929-6937;

404. Shetty, M. The catalytic mechanics of dynamic surfaces: stimulating methods for promoting catalytic resonance / M. Shetty, K. Murugappan, W.H. Green, Y. Román-Leshkov, P.J. Dauenhauer // ACS Catalysis. – 2020. – V. 10(21). – pp. 12666-12695;

405. Bartholomew, C.H. Fundamentals of industrial catalytic processes / C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto. – 2nd ed. – Hoboken: Wiley-Interscience, 2006;

406. Nørskov, J.K. Toward the computational design of solid catalysts / J.K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C.H. Christensen // Nature Chemistry. – 2009. – V. 1. – pp. 37-46;

407. Dixon, A.G. Packed tubular reactor modeling and catalyst design using computational fluid dynamics / A.G. Dixon, M. Nijemeisland, E.H. Stitt // Advances in Chemical Engineering. – 2006. – V. 31. – pp. 307-389;

408. Maestri, M. Coupling CFD with detailed microkinetic modeling in heterogeneous catalysis / M. Maestri, A. Cuoci // Chemical Engineering Science. – 2013. – V. 96. – pp. 106-117;

409. Vernikovskaya, N.V. An equation-oriented approach to modeling heterogeneous catalytic reactors / N.V. Vernikovskaya // Chemical Engineering Journal. – 2017. – V. 329. – pp. 15-24;

410. Zazhigalov, S.V. Adsorption-catalytic process for removal of volatile organic compounds from lean waste gases: optimization of the adsorbent-catalyst bed geometry / S.V. Zazhigalov, N.A.

Chumakova, A.N. Zagoruiko // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2018. – V. 132. – pp. 1-10;

411. Патент RU 2039601 C1 Российская Федерация. – Опубл. 20.07.1995;

412. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 527 с;

413. Кирьянов К.В. Калориметрические методы исследования // Нижний Новгород: ННГУ. – 2007. – 76. с.;

414. Cammenga, H.K. Die Temperaturkalibrierung dynamischer Kalorimeter II. Kalibriersubstanzen / H.K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, W. Hemminger, G.W.H. Höhne // Thermochimica Acta. – 1993. – V. 219. – pp. 333-342;

415. Sarge, St.M. Die kalorische Kalibrierung dynamischer Kalorimeter / St.M. Sarge, E. Gmelin, G.W.H. Höhne, H.K. Cammenga, W. Hemminger // Thermochimica Acta. – 1993. – V. 103. – pp. 491-512;

416. Sarge, St.M. Die kalorische Kalibrierung dynamischer Kalorimeter / St.M. Sarge, E. Gmelin, G.W.H. Höhne, H.K. Cammenga, W. Hemminger // Thermochimica Acta. – 1994. – V. 104. – p. 93;

417. Sarge, S.M. Temperature, heat and heat flow rate calibration of scanning calorimeters in the cooling mode / S.M. Sarge, G.W.H. Höhne, H.K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin // Thermochimica Acta. – 2000. – V. 361. – pp. 1-20;

418. Crystallographica and Crystallographica Search-Match. – Oxford Cryosystems Ltd., 2006. – 44 p. – URL: http://www.crystallographica.com/;

419. Базы данных PDF ICDD. – Release 2009. – URL: http://www.icdd.com/index.htm;

420. Cambridge Structural Database. Cambridge Crystallographic Data Centre. – URL: http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/;

421. Pecharsky, V.K. Основы порошковой дифракции / V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij. – Boston: Kluwer Academic Publishers, 2003;

422. Zevin, L.S. Quantitative X-ray diffractometry / L.S. Zevin, G. Kimmel. – New York: Springer-Verlag, 1995. – 372 p.;

423. Rius, J. A standardless X-ray diffraction method for the quantitative analysis of multiphase mixtures / J. Rius et al. // Journal of Applied Crystallography. – 1987. – V. 20. – pp. 457-460;

424. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Ф. Лифшин. – М.: Мир, 1984. – 303 с;

425. Криштал, М.М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полунин. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.;

426. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород: Российская академия наук, Институт физики микроструктур, 2004. – 110 с;

427. Zhou, W. Scanning microscopy for nanotechnology (techniques and applications) / W. Zhou, Z.L. Wang. – Springer, 2006. – 522 p.;

428. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2004. – 384 с.;

429. Бухараев, А.А. Диагностика поверхности с помощью сканирующей силовой микроскопии / А.А. Бухараев, Д.В. Овчинников, А.А. Бухараева // Заводская лаборатория. – 1997. – Т. 62(5). – С. 10-27.;

430. Binnig, G. Atomic force microscope / G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber // Physical Review Letters. – 1986. – V. 56. – pp. 930-933;

431. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.;

432. Champon, I. Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al 2 O 3 catalyst / I. Champon et al. // Journal of CO_2 Utilization. – 2019. – V. 34. – pp. 256-265;

433. Ríos, J.J. Kinetic models for the methanation of CO x gases to produce methane: a critical analysis / J.J. Ríos, J. Ancheyta, Á. Mantilla, A. Elyshev, A. Zagoruiko // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 93. – pp. 387-402;

434. Schmider, D. Reaction kinetics of CO and CO 2 methanation over nickel / D. Schmider, L. Maier, O. Deutschmann // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2021. – V. 60(16). – pp. 5792-5805;

435. Miguel, C.V. Intrinsic kinetics of CO_2 methanation over an industrial nickel-based catalyst / C.V. Miguel, A. Mendes, L.M. Madeira // Journal of CO_2 Utilization. – 2018. – V. 25. – pp. 128-136;

436. Dixon, A.G. Wall-to-particle heat transfer in steam reformer tubes: CFD comparison of catalyst particles / A.G. Dixon, M.E. Taskin, M. Nijemeisland, E.H. Stitt // Chemical Engineering Science. – 2008. – V. 63. – pp. 2219-2224;

437. Karthik, G.M. Effect of particle shape on catalyst deactivation using particle-resolved CFD simulations / G.M. Karthik, V.V. Buwa // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 377. – 120164;

438. Yang, X. Evaluation of coke deposition in catalyst particles using particle-resolved CFD model / X. Yang, S. Wang, K. Zhang, Y. He // Chemical Engineering Science. – 2021. – V. 229. – 116122;

439. Bouras, H. Use of CFD for pressure drop, liquid saturation and wetting predictions in trickle bed reactors for different catalyst particle shapes / H. Bouras, Y. Haroun, F.F. Bodziony, R. Philippe, P. Fongarland, F. Augier // Chemical Engineering Science. – 2022. – V. 249. – 117315;

440. You, Y. CFD modeling of unsteady SCR deNO x coupled with regenerative heat transfer in honeycomb regenerators partly coated by vanadium catalysts / Y. You, Z. Wu, W. Zeng, Z. Zhang, S. Wang, F. Dai, Z. Yi // Chemical Engineering Research and Design. – 2019. – V. 150. – pp. 234-245;

441. Klenov, O. Impact of heat and mass transfer in porous catalytic monolith: CFD modeling of exothermic reaction / O. Klenov, N. Chumakova, S. Pokrovskaya, A. Noskov // Chemical Engineering Science. – 2019. – V. 205. – pp. 1-13;

442. Bracconi, M. A fundamental investigation of gas/solid mass transfer in open-cell foams using a combined experimental and CFD approach / M. Bracconi, M. Ambrosetti, M. Maestri, G. Groppi, E. Tronconi // Chemical Engineering Journal. – 2018. – V. 352. – pp. 558-571;

443. Dong, Y. Microtomography-based CFD modeling of a fixed-bed reactor with an open-cell foam monolith and experimental verification by reactor profile measurements / Y. Dong, O. Korup, J. Gerdts, B.R. Cuenya, R. Horn // Chemical Engineering Journal. – 2018. – V. 353. – pp. 176-188.;

444. Sinn, C. Coupled conjugate heat transfer and heat production in open-cell ceramic foams investigated using CFD / C. Sinn, G. Pesch, J. Thöming, L. Kiewidt // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2019. – V. 139. – pp. 600-612;

445. Wehinger, G. Modeling fixed-bed reactors from metal-foam pellets with detailed CFD / G. Wehinger, S. Kolaczkowski, L. Schmalhorst, D. Beton, L. Torkuhl // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 373. – pp. 709-719;

446. George, G. Radial heat transport in a fixed-bed reactor made of metallic foam pellets: experiment and particle-resolved computational fluid dynamics / G. George, M. Bockelmann, L. Schmalhorst, D. Beton, A. Gerstle, A. Lindermeir, G. Wehinger // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2022. – V. 197. – 123376;

447. Iwaniszyn, M. Experimental and CFD investigation of heat transfer and flow resistance in woven wire gauzes / M. Iwaniszyn, K. Sindera, A. Gancarczyk, M. Korpyś, R. Jędrzejczyk, A. Kołodziej, P. Jodłowski // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2021. – V. 163. – 108364;

448. Zazhigalov, S.V. Mathematical modeling of diesel autothermal reformer geometry modifications / S.V. Zazhigalov, V.A. Shilov, V.N. Rogozhnikov, D.I. Potemkin, V.A. Sobyanin, A.N. Zagoruiko, P.V. Snytnikov // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 442(1). – 136160:1-10;

449. Iwaniszyn, M. Structured intra-tubular catalyst carrier for highly exothermic processes: modelling and CFD study / M. Iwaniszyn, A. Gancarczyk, A. Gąszczak, A. Kołodziej // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2021. – V. 175. – 121357;

450. Jurković, D. Methane dry reforming over Ni/Al 2 O 3 catalyst in spark plasma reactor: linking computational fluid dynamics (CFD) with reaction kinetic modelling / D. Jurković, Jing-Lin Liu, A. Pohar, B. Likozar // Catalysis Today. – 2021. – V. 362. – pp. 11-21;

451. Tedesco, G. Innovative design of a continuous flow photoelectrochemical reactor: hydraulic design, CFD simulation and prototyping / G. Tedesco, P. Moraes // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – V. 9. – 105917;

452. Chub, O.V. Research of mass-transfer in fibrous sorption-active materials / O.V. Chub, E.S. Borisova, O.P. Klenov, A.S. Noskov, A.V. Matveev, I.V. Koptyug // Catalysis Today. – 2005. – V. 105. – pp. 680-688;

453. Amin, A. Review of autothermal reactors: catalysis, reactor design, and processes / A. Amin // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 65. – pp. 271-291;

454. Brown, R.C. Process intensification through directly coupled autothermal operation of chemical reactors / R.C. Brown // Joule. – 2020. – V. 4(11). – pp. 2268-2289;

455. Balaji, S. Performance comparison of autothermal reactor configurations for methane combustion / S. Balaji, S. Lakshminarayanan // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – V. 45(11). – pp. 3880-3890;

456. Balakotaiah, V. Scaling relations for autothermal operation of catalytic reactors / V. Balakotaiah, Z. Sun, T. Gu, D.H. West // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2021. – V. 60(18). – pp. 6565-6582;

457. Baldea, M. Dynamics and control of autothermal reactors for the production of hydrogen / M. Baldea, P. Daoutidis // Chemical Engineering Science. – 2007. – V. 62(12). – pp. 3218-3230;

458. Sarup, B. Studies of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst. II. Kinetics of carbon monoxide conversion to methane and to higher hydrocarbons / B. Sarup, B.W. Wojciechowski // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1989. – V. 67;

459. Yates, I.C. Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst / I.C. Yates, C.N. Satterfield // Energy & Fuels. – 1991. – V. 5. – pp. 168-173;

460. Keyser, M.J. Fischer-Tropsch kinetic studies with cobalt-manganese oxide catalysts / M.J. Keyser, R.C. Everson, R.L. Espinoza // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2000. – V. 39. – pp. 48-54

Приложение А

Копии полученных патентов, актов и справок о внедрении

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 836 162**(13) **C1**

(51) МПК
B01J 32/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B01J 37/02 (2025.01); B01J 37/08 (2025.01); B01J 21/08 (2025.01); B01J 21/18 (2025.01)

(21)(22) Заявка: **2024101502, 23.01.2024**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.01.2024

Дата регистрации:
11.03.2025

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **23.01.2024**

(45) Опубликовано: **11.03.2025** Бюл. № 8

Адрес для переписки:
625003, г. Тюмень. ул. Володарского, 6, ФГАОУ ВО ТГУ, ЦЕНТР ТРАНСФЕРА ТЕХНОЛОГИЙ ТюмГУ, Волосников Александр Павлович

(72) Автор(ы):
Елышев Андрей Владимирович (RU),
Загоруйко Андрей Николаевич (RU),
Лопатин Сергей Алексеевич (RU),
Зажигалов Сергей Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2624216 C1, 03.07.2017. RU 2215578 C2, 10.11.2003. RU 2549906 C1, 10.05.2015. RU 2234979 C1, 27.08.2004. US 10279341 B2, 07.05.2019.**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОВОЛОКНИСТОГО НОСИТЕЛЯ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к каталитическим процессам с высокими тепловыми эффектами и высокой чувствительностью к изменению температуры, такими как процесс Фишера-Тропша. Предложен способ получения многослойного композитного носителя для катализаторов с высокой удельной поверхностью на основе стеклянных или минеральных микроволокон диаметром от 1 до 30 мкм, которые содержат на поверхности микроволокон слой пористого диоксида кремния, получаемого за счет пропитки микроволокон кремнийсодержащим коллоидом и последующей термообработки, на наружной поверхности которого находится дополнительный слой активированного углерода, получаемый путем пиролиза углеводородов на катализаторе пиролиза углеводородов, нанесенный на слой пористого диоксида кремния. Катализатор пиролиза углеводородов синтезируют путем внесения прекурсора, способного при термообработке образовывать активный компонент катализатора пиролиза углеводородов с одновременным выделением газообразных продуктов непосредственно в состав кремнийсодержащего коллоида, в качестве которого используют силиказоль или смеси на его основе, перед пропиткой микроволокон на стадии формирования слоя пористого диоксида кремния. В составе прекурсора для синтеза катализатора пиролиза углеводородов используют соли переходных металлов из ряда: карбонаты, гидрокарбонаты, ацетаты, оксалаты, нитраты, сульфиты. В качестве активного компонента используют один или несколько переходных металлов: никель, железо или кобальт в металлическом виде или в виде соединений. Предложенный способ позволяет существенно упростить производство многослойных композитных носителей для катализаторов с

RU 2836162 C1

RU 2836162 C1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 637 118**(13) **C2**

(51) МПК
B01D 53/34 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2015148453, 11.11.2015**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.11.2015

Дата регистрации:
30.11.2017

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **11.11.2015**

(43) Дата публикации заявки: **16.05.2017** Бюл. № **14**

(45) Опубликовано: **30.11.2017** Бюл. № **34**

Адрес для переписки:
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Новосибирский государственный университет, отдел защиты и управления ИС, Беляевой Н.А.

(72) Автор(ы):
Зажигалов Сергей Валерьевич (RU),
Загоруйко Андрей Николаевич (RU),
Лопатин Сергей Алексеевич (RU),
Писарев Данил Александрович (RU),
Баранов Дмитрий Васильевич (RU),
Микенин Павел Евгеньевич (RU),
Елышев Андрей Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет" (Новосибирский государственный университет, НГУ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2147457 C1, 20.04.2000. RU 2241524 C1, 10.12.2004. US 7527670 B2, 05.05.2009. RU 2040313 C1, 25.07.1995.**

(54) **Способ очистки газов от летучих органических примесей**

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологиям окисления токсичных примесей летучих органических соединений в отходящих газах промышленных предприятий и может быть использовано в химической, нефтехимической, лакокрасочной, машиностроительной и других отраслях промышленности. Способ очистки газов от органических примесей основан на последовательно чередующихся во времени стадии очистки газов за счет адсорбции примесей в слое адсорбента-катализатора, через который пропускают очищаемый газовый поток, при температурах ниже температур окисления примесей и стадии регенерации адсорбента-катализатора за счет окисления сорбированных на поверхности адсорбента-катализатора примесей в токе кислородсодержащего регенерирующего газа при температуре выше температуры начала окисления адсорбированных примесей. В этом способе, согласно изобретению, слой адсорбента-катализатора разделяют не менее чем на два равных по объему сегментов слоя, очищаемый газовый поток разделяют на несколько параллельных потоков по числу сегментов слоя, каждый из таких потоков пропускают отдельно через соответствующий сегмент слоя адсорбента-катализатора, после чего все разделенные потоки смешивают обратно в один общий поток очищенных газов, при этом стадию регенерации адсорбента-катализатора в каждом из сегментов слоя производят поочередно. Технический результат заключается в повышении общей степени очистки газов. 1 з.п. ф-лы, 1 ил.

RU 2637118 C2

RU 2637118 C2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **164 557** (13) **U1**

(51) МПК
B01D 53/34 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2015148451/04, 11.11.2015**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.11.2015

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **11.11.2015**

(45) Опубликовано: **10.09.2016**

Адрес для переписки:
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Новосибирский государственный университет, отдел защиты и управления ИС, Беляевой Н.А.

(72) Автор(ы):
Зажигалов Сергей Валерьевич (RU),
Загоруйко Андрей Николаевич (RU),
Лопатин Сергей Алексеевич (RU),
Писарев Данил Александрович (RU),
Баранов Дмитрий Васильевич (RU),
Микенин Павел Евгеньевич (RU),
Елышев Андрей Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет" (Новосибирский государственный университет, НГУ) (RU)

(54) АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

(57) Реферат:

Полезная модель относится к технологиям окисления токсичных примесей летучих органических соединений в отходящих газах промышленных предприятий и может быть использовано в химической, нефтехимической, лакокрасочной, машиностроительной и других отраслях промышленности. Адсорбционно-каталитический реактор для очистки газов от летучих токсичных органических примесей за счет адсорбции этих примесей в неподвижном слое адсорбента-катализатора и периодического окисления сорбированных примесей при повышении температуры адсорбента-катализатора, состоит из неподвижного слоя адсорбента-катализатора, расположенного внутри реактора с герметичным корпусом, снабженным входным и выходным патрубками, а также нагревательного элемента, предназначенного для периодического нагрева слоя адсорбента-катализатора, реактор включает не менее, чем два равных по объему отдельных слоя адсорбента-катализатора, при этом отдельные слои адсорбента-катализатора располагаются в одном общем корпусе реактора с общим входным патрубком для ввода очищаемого газового потока и общим выходным патрубком для вывода очищенного газового потока, при этом слои отделены друг от друга непроницаемыми для газа теплоизолирующими перегородками. Технический результат - повышение общей степени очистки газов. 1 н.п. ф-лы,. 1 илл.

RU 164557 U1

RU 164557 U1

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Тюменский государственный университет»

Володарского ул., д. 6, г. Тюмень, 625003
Тел.: +7 (3452) 59-74-29, 59-74-82
Факс +7 (3452) 59-75-59
E-mail: ceo@utmn.ru
http://www.utmn.ru

ОКПО 02069361
ОГРН 1027200780749
ИНН 7202010861
КПП 720301001

16.02.2026 № 16/359

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ
Проректор
по образовательной деятельности
_____ А.А. Харунова
«16» февраля 2026 г.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов научно-исследовательской работы в образовательный процесс Тюменского государственного университета

Настоящий акт подтверждает внедрение результатов научно-исследовательской работы «Научные основы каталитических процессов переработки углеводородного сырья и принципы охраны окружающей среды с использованием микроволокнистых каталитических систем на базе концепции природовдохновлённого инжиниринга химических реакторов» директора Школы естественных наук, руководителя технологического развития и проектной деятельности ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», к.х.н. А.В. Елышева, в образовательный процесс подготовки обучающихся Школы естественных наук по направлениям 04.03.01 «Химия» (бакалавриат) и 04.04.01 «Химия» (магистратура). Внедрение работы подтверждено выполнением выпускных квалификационных работ (ВКР) бакалавров и магистерских диссертаций по темам, входящим в научную работу А.В. Елышева. Всего защищено 5 ВКР бакалавров и 2 диссертации магистров.

В рамках образовательной программы магистратуры «Материалы, нефтедобыча, экология» результаты научно-исследовательской работы Елышева А.В.

по моделированию процессов массообмена методом вычислительной гидродинамики используются при проведении лабораторных работ и практических занятий по дисциплинам «Современные материалы и технологии их производства», «Физико-химический анализ природных и технических многофазных систем», «Химия окружающей среды» и «Химия нефти и газа». В рамках образовательной программы бакалавриата «Промышленная и прикладная химия» результаты научно-исследовательской работы по разработке технологических схем и реакторов для повышения эффективности переработки углеводородов и решения природоохранных задач применяются как практические рекомендации при реализации дисциплин «Кинетика и катализ» и «Общая химическая технология».

Использование моделей процессов массообмена в каталитических системах, полученных методом вычислительной гидродинамики и технологических схем и реакторов для повышения эффективности переработки углеводородов и решения природоохранных задач в образовательном процессе обеспечивает:

- актуализацию содержания приведенных ранее дисциплин за счёт включения современных подходов к моделированию, расчёту и оптимизации химико-технологических процессов (в т.ч. CFD-моделирования массообмена и анализа структурированных каталитических слоёв);
- формирование и закрепление практических компетенций по постановке и выполнению расчётов, интерпретации экспериментальных и расчётных данных, а также обоснованию выбора технологических режимов и конструктивных решений;
- развитие навыков инженерного мышления: увязку кинетики, массо- и теплопереноса, гидродинамики и ограничений по эксплуатации реакторов при решении прикладных задач;
- повышение качества лабораторных и практических занятий за счёт использования методических материалов и кейсов, основанных на реальных исследованиях и практических рекомендациях;
- усиление проектной и исследовательской составляющей обучения при подготовке курсовых работ, ВКР и магистерских диссертаций (выбор тем, постановка задач, верификация моделей, анализ эффективности);
- повышение готовности выпускников к профессиональной деятельности в области химической технологии, катализа, переработки углеводородов и

природоохранных решений за счёт ориентации на прикладные результаты и отраслевые требования.

Модернизация учебных дисциплин с учетом результатов обширных теоретических и экспериментальных наработок позволяет формировать у студентов навыки научной работы по самым актуальным направлениям современной газохимии, химической технологии и катализу, применению вычислительных методов.

Заведующий кафедрой неорганической и физической химии Школы естественных наук, ТюмГУ, д.х.н. Андреев О.В.

Руководитель программы магистратуры «Материалы, нефтедобыча, экология», профессор кафедры органической и экологической химии Школы естественных наук, ТюмГУ, д.х.н. Кремлева Т.А.

ИНТОР
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
Разработка и производство средств измерения и контроля технологических параметров и программно-аппаратных комплексов
Россия, 346428, г. Новочеркасск, ул. Троицкая 39/166
тел/факс. (863-52) 2-11-77, 2-73-36, email: market@intor.ru; http://www.intor.ru
ИНН 6150019234; КПП 615001001, ОКПО 31636677, ОКВЭД 26.51.6 46.19 46.90 47.78.9 72.19
р/с 40702810300300002502 ПАО КБ «Центр-инвест» к/с 30101810100000000762, БИК 046015762

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО НПП «Интор»
_____ С.А. Поляков
«____» _____ 2026 г.

СПРАВКА О ВНЕДРЕНИИ

научных результатов диссертационной работы А.В. Елышева при осуществлении каталитических процессов переработки углеводородного сырья на структурированных микроволокнистых катализаторах на проточно-циркуляционной установке (ПЦУ-1) ООО НПП «Интор»

Мы, нижеподписавшиеся представители Общества с ограниченной ответственностью Научно-производственное предприятие «Интор» (ООО НПП «Интор») подтверждаем факт внедрения на проточно-циркуляционной установке ПЦУ-1 ООО НПП «Интор» научных результатов, представленных в докторской диссертации директора Школы естественных наук, руководителя технологического развития и проектной деятельности ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», к.х.н. А.В. Елышева, в виде:

- Технологической схемы, обеспечивающей мониторинг и прогнозирование ключевых параметров процессов гидрогенолиза газового конденсата, метанирования оксидов углерода и синтеза Фишера-Тропша;

- Рекомендаций по поддержанию оптимального температурного режима, объёмной скорости подачи сырья и соотношения H_2/сырьё в реакторе гидрогенолиза

компонентов газового конденсата с учётом фракционного состава сырья, активности катализатора и требований к целевому распределению продуктов;

- Рекомендаций по поддержанию оптимального соотношения H_2/CO, температуры, давления и газовой нагрузки (GHSV) в процессе метанирования оксидов углерода при изменении состава синтез-газа, тепловыделения в слое катализатора и степени его дезактивации;

- Рекомендаций по поддержанию оптимального соотношения H_2/CO_2, температуры, давления, степени конверсии за проход и циркуляционного отношения в процессе синтеза Фишера-Тропша с учётом распределения углеводородных фракций, селективности катализатора и ограничений по отводу тепла/подавлению перегрева слоя.

- Рекомендаций по оптимальному составу микроволокнистого катализатора для процессов гидрогенолиза газового конденсата, метанирования оксидов углерода и синтеза Фишера-Тропша.

Рекомендации по внедрению технологической схемы мониторинга и прогнозирования параметров процессов гидрогенолиза, метанирования и синтеза Фишера–Тропша обеспечивают непрерывный контроль и предиктивную оценку ключевых показателей. Это повышает управляемость режимов, сокращает время вывода на режим и снижает технологические риски за счёт раннего выявления отклонений.

Рекомендации по поддержанию оптимального температурного режима, объёмной скорости подачи сырья и соотношения H_2/сырьё в процессе гидрогенолиза компонентов газового конденсата обеспечивают стабилизацию качества и целевого распределения продуктов при изменении свойств сырья и активности катализатора. Дополнительно снижаются коксообразование и удельный расход водорода, что увеличивает ресурс катализатора.

Рекомендации по поддержанию оптимального соотношения H_2/CO_2, температуры, давления и GHSV в процессе метанирования CO_2 обеспечивают требуемую конверсию CO. Управление тепловыми режимами процесса снижает риск перегрева слоя и замедляет дезактивацию катализатора.

Рекомендации по поддержанию оптимальных соотношений реагентов, температуры, давления, конверсии за проход и циркуляционного отношения в синтезе

СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ ГОСТ Р ИСО 9001-2015
Зарегистрирован Регистром систем качества
№ РОСС RU.0001.13ФК39.00203 от 16.09.2024

Фишера-Тропша обеспечивают управляемое формирование продуктового спектра и стабильность селективности. Соблюдение ограничений по теплоотводу снижает вероятность перегрева и повышает надёжность работы реакторного блока.

Рекомендации по оптимальному составу микроволокнистого катализатора для гидрогенолиза, метанирования и синтеза Фишера–Тропша повышают активность/селективность и улучшают теплоперенос в каталитическом слое. Это повышает устойчивость к дезактивации и увеличивает межрегенерационный пробег.

Рекомендации по внедрению технологической схемы мониторинга/прогнозирования, оптимизации режимов и состава микроволокнистого катализатора в совокупности позволило обеспечить снижение удельных расходов H_2 и энергозатрат на 3-10 %, рост производительности (или конверсии за проход) на 5-15 %, увеличение межрегенерационного пробега катализатора на 20-50% и сокращение внеплановых остановок на 10-30%.

Генеральный конструктор _____ В.В.Горчаков

Начальник ПО _____ А.А.Гарматин

СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ ГОСТ Р ИСО 9001-2015
Зарегистрирован Регистром систем качества
№ РОСС RU.0001.13ФК39.00203 от 16.09.2024