

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 55, номер 3, 2021

---

---

Перспективы создания $H^+$ - или $OH^-$ -проводящих и водород- или кислородпроизводящих поверхностей в реакционных аппаратах из поливинилхлоридных материалов <i>А. Ю. Цивадзе, А. Я. Фридман, В. Н. Титова, А. А. Явич, М. П. Шабанов</i>	267
Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса <i>Ф. М. Гумеров, В. Ф. Хайрутдинов, З. И. Зарипов</i>	273
Повышение эффективности электромембранных процессов на участке электрохимического кадмирования <i>С. С. Кругликов, Е. А. Архипов, Д. А. Жирухин, К. Н. Смирнов, Т. А. Ваграмян, В. А. Колесников, Е. А. Филатова</i>	286
Теоретическая оценка области существования технологических решений биотехнологического процесса получения молочной кислоты <i>Л. В. Равичев, Ю. Л. Гордеева, Н. В. Меньшутина, Е. Л. Гордеева, О. А. Кишкинова</i>	291
Глубокий эвтектический растворитель на основе хлорида холина и сульфосалициловой кислоты: свойства и применение <i>И. В. Зиновьева, А. Я. Федоров, Н. А. Милевский, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин</i>	299
Исследование реакции селективного гидрирования метилацетилена в метилацетилен-пропиленовых смесях на модифицированных палладий-оксидных нанокатализаторах <i>Е. В. Писаренко, А. Б. Пономарев, В. Н. Писаренко</i>	309
Моделирование паровой конверсии метана в мембранном реакторе с никелевым катализатором и фольгой из палладиевого сплава <i>В. Н. Бабак, Л. П. Диденко, Ю. П. Квурт, Л. А. Семенцова, С. Е. Закиев</i>	319
Об анализе данных о равновесии жидкость–пар в многокомпонентных системах с применением искусственных нейронных сетей <i>А. М. Тойка, Г. Х. Мисиков, А. В. Петров</i>	332
Математическое моделирование тепло- и массопереноса при сушке гранул носителя для никелевого катализатора <i>М. К. Кошелева, В. П. Мешалкин, О. Р. Дорняк</i>	339
Синтез теплообменных систем, интегрированных с технологическим процессом <i>А. М. Цирлин, Л. Г. Гагарина, А. И. Балун</i>	347
Процесс $\alpha$ -релаксации и температурно-частотная неупругость композита поливинилового спирта–хитозана <i>В. А. Ломовской, Н. А. Абатурова, Н. Ю. Ломовская, Т. Б. Галушко</i>	359
Агрегативная устойчивость наноразмерных частиц оксидов алюминия и магния в воздухе, воде и физиологическом растворе <i>Н. В. Зайцева, М. А. Землянова, А. М. Игнатова, М. С. Степанков</i>	367
Влияние избытка титана в реакционной смеси Ti–Si на синтез композита в волне горения <i>Ю. А. Чумаков, А. Г. Князева, Г. А. Прибытков</i>	375
Риформинг углеводов на цеолитсодержащих катализаторах в инертной среде <i>Р. И. Кузьмина, М. А. Заикин, В. О. Давыдов</i>	390

---

---



УДК 691.175.743:544.622

## ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ $H^+$ - ИЛИ $OH^-$ -ПРОВОДЯЩИХ И ВОДОРОД-ИЛИ КИСЛОРОДПРОИЗВОДЯЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В РЕАКЦИОННЫХ АППАРАТАХ ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. А. Ю. Цивадзе<sup>а</sup>, А. Я. Фридман<sup>а</sup>, В. Н. Титова<sup>а</sup>, А. А. Явич<sup>а</sup>, М. П. Шабанов<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*e-mail: sha444@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.11.2020 г.

После доработки 01.12.2020 г.

Принята к публикации 14.01.2021 г.

Показана возможность химической инкапсуляции поверхностей технологического оборудования из ПВХ материалов в пористые  $H^+$ - или  $OH^-$ -проводящие и водород- или кислородпроизводящие слои. Они состоят из активного угля с привитыми этаноламиновыми производными ПВХ и аквакомплексами  $H_2SO_4$ , NaOH или KOH и являются мостиками между растворами электролитов в реакционных электрохимических матрицах. При катодной поляризации слой становится источником водорода, а при анодной поляризации — источником кислорода. Скорость их выделения в реакционные массы определяется величиной тока в матрице.

*Ключевые слова:* реакционная матрица, электрон-ионный проводник, поливинилхлорид, инкапсуляция, активный уголь, этаноламиновые производные

DOI: 10.31857/S0040357121030234

### ВВЕДЕНИЕ

Сорбирующие водород- и кислородпроизводящие электрохимические матрицы — это устройства с пористым электрон-ионным проводником между растворами кислот и гидроокисей, в котором при катодной или анодной поляризации образуются активные водород и кислород [1]. В качестве проводников используются пористые слои из активного угля, этаноламиновых производных поливинилхлорида (ПВХ) и аквакомплексов  $H_2SO_4$ , NaOH, химически инкапсулирующие волокна целлюлозных, асбестовых или никелевых тканей [1, 2]. На их основе разработаны матрицы для производства активных  $H_2$  или  $O_2$  для низкотемпературного обессеривания и деметаллизации нефти [3, 4], матрицы поглощения  $Cl_2$ ,  $F_2$ ,  $J_2$ , NO,  $NO_2$ , CO,  $SO_2$  с их превращением в  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $J^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  и транспортированием в соответствующие растворы [1, 5]. Включение соответствующих проводников как слоев, инкапсулирующих поверхности конструкций химических аппаратов, может существенно расширить их технологические возможности. В этом плане перспективны ПВХ-материалы. В настоящее время они используются в химической промышленности для изготовления реакционных сосудов, электролизеров, сорбционных и ректификационных колон, миксе-

ров, скрубберов, градирен, вентиляционных систем и трубопроводов [6–8]. Ранее был разработан доступный метод химической инкапсуляции поверхности ПВХ-материалов пористыми слоями активного угля с привитыми этаноламиновыми производными ПВХ, перспективных как основа электрон-ионных проводников в матрицах [9]. Он основан на нанесении геля из микрочастиц активного угля с сорбированными макромолекулами ПВХ в смеси бензилового спирта и триэтанолamina, одновременной прививкой ПВХ к частицам в геле и химической пришивкой геля к поверхности конструкционного материала и последующим превращением геля в инкапсулирующий слой, содержащий аквакомплексы или гидроксиды. Слой таким образом используется как мостик между растворами соответствующих электролитов в реакционных электрохимических матрицах. Однако характеристики таких матриц до настоящего времени не установлены.

Цель настоящей работы — сформировать и измерить показатели водород- и кислородпроизводящих матриц с инкапсулирующим слоем из активного угля с привитыми этаноламиновыми производными ПВХ и аквакомплексами  $H_2SO_4$ , NaOH и KOH на поверхности ПВХ материала.

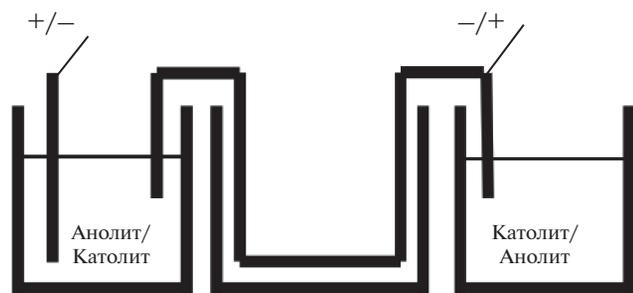


Рис. 1. Схема реактора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

**Реактивы и химические материалы.** Активный уголь (марка БАУ), смола ПВХ (Германия), тетрагидрофуран, бензиловый спирт, триэтанолламин, моноэтанолламин, серная кислота, гидроокись натрия, гидроокись калия (квалификация “ч” и “хч”), детергент “Поликомплесоны” — композиция натриевых солей иминодиацетатных производных полимукосахаридов и триглицеридов жирных кислот из белковых гидролизатов белокосодержащих отходов [3] (Россия), резервуарный нефтешлам с содержанием серы 4,3%.

**Оборудование.** Источник постоянного тока УНУА-605D.

**Заготовки подложек для проводников.** Пластины из ПВХ толщиной 1 мм белого цвета (Россия), нарезали на полоски (длина 16 см, ширина 1,5 см), сгибали в дуги с загнутыми концами (длина 4 см), отмывали в 2% растворе поликомплесонов, промывали водой и сушили.

**Синтез проводников.** Синтез проводников проводили по следующей методике [9]. В 5% растворе смолы ПВХ в тетрагидрофуране, бензиловом спирте и этанолаmine путем измельчения диспергировали активный уголь в количествах, отвечающих массовым отношениям уголь : ПВХ = 1 : 1 (I), 2 : 1, (II) и 3 : 1 (III). Суспензию наносили на внешнюю сторону заготовки, выдерживали на воздухе до испарения тетрагидрофурана и формирования на поверхности покрытия из геля микрочастиц активного угля с сорбированным ПВХ, сольватированным бензиловым спиртом и триэтанолламином и прогревали в течение 1,5 ч при температуре 105–110°C, выдерживали в 95% растворе моноэтанолламина при 105–110°C, отмывали горячей водой от бензилового спирта и оставшегося моноэтанолламина, сушили, выдерживали в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH или KOH (3 моль/л). Характеристики проводников приведены в табл. 1.

**Описание установки.** Экспериментальный лабораторный реактор был сформирован следующим образом. В качестве реакционной емкости использовали прямоугольную кювету из ПВХ

(ширина 4 см, длина 10 см, высота 5,5 см). На торце в одном из 2 см бортиков было приспособлено устройство для подведения тока к проводнику. К кювете с противоположных сторон (2 см) стыковали два стаканчика с 3 моль/л растворами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH или KOH. В кювету помещали проводник таким образом, чтобы его концы были в растворах. В стаканчик у бортика без контакта помещали угольный углерод. В комплекте реактора использовали источник постоянного тока (УНУА-605D). Подключение проводили по следующей схеме электрохимической цепи (рис. 1).

При включении источника тока в катодно поляризованных проводниках с сорбированной серной кислотой (I(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), II(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и III(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)) в порах угля проводника происходит реакция H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2e = H<sub>2</sub> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, в растворе анолита (А) на электроде — реакция 2H<sub>2</sub>O – 4e = O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup>. В проводнике ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> переходят из угля в полимер, а H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — из полимера в уголь. Ионы H<sup>+</sup> переходят из раствора А в проводник и участвуют в регенерации аквакомплексов, а молекулы воды через проводник переходят из раствора католита (К) в раствор. В анодно поляризованном проводнике происходит разложение воды 2H<sub>2</sub>O – 4e = O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup>, а в растворе К — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2e = H<sub>2</sub> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ионы H<sup>+</sup> переносятся из проводника в раствор, а молекулы воды — из раствора А в проводник. В случае I(NaOH), II(NaOH) и III(NaOH) или I(KOH) II(KOH) и III(KOH) при катодной поляризации в порах угля проводника проходит реакция 2H<sub>2</sub>O + 2e = H<sub>2</sub> + 2OH<sup>-</sup>, в растворе А — реакция 4H<sub>2</sub>O – 4e + 4OH<sup>-</sup> = O<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O. Ионы OH<sup>-</sup> переходят в раствор А, а молекулы воды переносятся из раствора К в проводник. При анодной поляризации в угле происходит реакция 4H<sub>2</sub>O – 4e + 4OH<sup>-</sup> = O<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O, в растворе К — реакция 2H<sub>2</sub>O + 2e = H<sub>2</sub> + 2OH<sup>-</sup>. Ионы OH<sup>-</sup> переходят из раствора К в проводник, а молекулы воды — из раствора А в проводник.

В табл. 2–4 приведены значения тока в цепи *J* при задаваемом напряжении *U*.

Видно, что величина *J* в матрицах при одном и том же *U* увеличивается в рядах I(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) < II(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) < III(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), I(NaOH) < II(NaOH) < III(NaOH), I(KOH) < II(KOH) < III(KOH). Для одного и того же проводника *J* при катодной поляризации больше, чем при анодной. Величина тока в матрицах с проводником соответствует скорости движения ионов в проводнике и растворе А или К. Используя данные таблиц были рассчитаны показатели водород- и кислородпроизводящей способности матриц: перенапряжение электродных реакций *U*<sub>в</sub><sup>0</sup> или *U*<sub>к</sub><sup>0</sup> в проводнике, константы скорости *k*<sub>1в</sub> или *k*<sub>1к</sub> образования H<sub>2</sub>

**Таблица 1.** Состав проводников и их потенциалы в растворах электролитов (3 моль/л)

Проводник	ω <sub>с</sub> , %	ω <sub>у</sub> , %	с <sub>э</sub> , ммоль/г	E, мВ
I(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	63.6	51.5	5.76	-563
II(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	68.4	68.6	3.90	-573
III(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	73.1	76.8	4.55	-574
I(NaOH)	63.6	51.5	2.27	-91
II(NaOH)	68.4	68.6	2.06	-115
III(NaOH)	73.1	76.8	3.20	-99
I(KOH)	63.6	51.5	1.46	-145
II(KOH)	68.4	68.6	1.37	-177
III(KOH)	73.1	76.8	2.46	-156

**Таблица 2.** Ток в I(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), II(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), III(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) на ПВХ при заданном напряжении

U, В	J, mA					
	Катодная поляризация			Анодная поляризация		
	I(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	II(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	III(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	I(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	II(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	III(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
5	1.4	2.1	—	1.4	2.0	—
10	3.0	4.7	5.2	3.0	4.6	6
15	4.7	7.3	8.5	4.5	6.8	10
20	6.35	10.0	11.5	5.8	8.9	13.8
25	8.05	12.8	14.5	7.3	10.7	17.5
30	9.8	15.5	17.9	8.85	12.8	21.2
35	11.5	18.0	20.8	10.5	14.7	24.2
40	13.2	20.3	23.9	12.0	16.5	28
45	14.9	2.5	26.3	13.3	18.3	31.2
50	16.3	24.5	29	14.7	20.0	34
55	17.8	26.3	31.5	16.0	21.5	37.2
60	19.0	28.0	—	17.2	23.0	—

или O<sub>2</sub> константы ускорения k<sub>2в</sub> или k<sub>2к</sub> этих процессов вследствие изменения проводимости проводника в поле движущихся ионов. Расчеты проводили согласно [1] с помощью уравнений  $J/(2F) = k_{1в}(U - U_{в}^0) + k_{2в}(U - U_{в}^0)^2$  и  $J/(4F) = k_{1к}(U - U_{к}^0) + k_{2к}(U - U_{к}^0)^2$ , где I – сила тока, F – число Фарадея, U – напряжение, U<sub>в</sub><sup>0</sup> и U<sub>к</sub><sup>0</sup> – перенапряжение электродных реакций при выделении водорода и кислорода, k<sub>1в</sub> и k<sub>1к</sub> – константы скорости образования водорода и кислорода, k<sub>2в</sub> и k<sub>2к</sub> – константы ускорения образования кислорода или водорода вследствие изменения проводимости. Данные расчетов приведены в табл. 5.

Видно, что показатели матриц зависят от состава проводника и от его поляризации. Во всех случаях величина перенапряжения реакций уменьшается, а константы скорости k<sub>1в</sub> и k<sub>1к</sub> возрастают с увели-

чением массовой доли угля в слое, а при одних и тех же значениях ω<sub>у</sub> в проводниках с NaOH и KOH они меньше, чем в случае с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. С увеличением U процесс образования водорода и кислорода в I(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), II(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и III(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) замедляется, а в I(NaOH), II(NaOH) и III(NaOH), как и в I(KOH), II(KOH) и III(KOH) – возрастает.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что величина силы тока в матрицах при одном и том же напряжении увеличивается при увеличении содержания угля в материалах. Для одного и того же проводника сила тока при катодной поляризации больше, чем при анодной. Величина тока в матрицах с проводником соответствует скорости движения ионов в проводнике и растворе анолита или католита.

**Таблица 3.** Ток в I(NaOH), II(NaOH) и III(NaOH) при заданном напряжении

U, В	J, мА					
	Катодная поляризация			Анодная поляризация		
	I(NaOH)	II(NaOH)	III(NaOH)	I(NaOH)	II(NaOH)	III(NaOH)
2	0.37	0.6	1.0	0.34	0.4	0.5
4	0.72	1.15	1.1	0.65	0.92	0.9
6	1.09	1.65	2.1	0.97	1.47	1.83
8	1.43	2.2	3.05	1.29	2	2.75
10	1.8	2.75	4.1	1.6	2.5	3.7
12	2.1	3.35	5.0	1.97	3.1	4.5
15	2.6	4.3	6.3	2.5	4.0	5.7
20	3.4	5.8	8.5	3.2	5.2	7.7
25	4.2	7.4	10.7	4.0	6.4	9.7
30	4.9	9.1	12.9	4.6	7.7	11.8
40	6.4	12.3	17.5	6	10.05	15.9
50	7.8	15.2	22	7.3	12.5	19.5
60	9.05	17.6	26	8.6	14.5	23

**Таблица 4.** Ток в I(KOH), II(KOH), III(KOH) при заданном напряжении

U, В	J, мА					
	Катодная поляризация			Анодная поляризация		
	I(KOH)	II(KOH)	III(KOH)	I(KOH)	II(KOH)	III(KOH)
2	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5
4	0.75	0.95	1.3	0.6	0.6	1.2
6	1.15	1.6	2.1	0.95	0.95	1.8
8	1.55	2.25	2.8	1.3	1.3	2.5
10	1.95	2.8	3.7	1.65	1.65	3.25
12	2.3	3.5	4.4	2.0	2.0	4.0
15	2.85	4.35	5.6	2.6	2.6	5.0
20	3.8	5.9	7.5	3.3	3.3	6.65
25	4.7	7.4	9.5	4.1	4.1	8.5
30	5.45	9.0	11.4	4.7	4.7	10.3
40	7.1	12.0	15	6.2	6.2	13.9
50	8.7	15.0	18.5	7.5	7.5	17.0
60	9.9	17.3	22	8.7	8.7	20.0

С помощью уравнений  $J/(2F) = k_{1в}(U - U_{в}^0) + k_{2в}(U - U_{в}^0)^2$  и  $J/(4F) = k_{1к}(U - U_{к}^0) + k_{2к}(U - U_{к}^0)^2$  были рассчитаны показатели водород- и кислородпроизводящей способности матриц: перенапряжение электродных реакций  $U_{в}^0$  или  $U_{к}^0$  в проводнике, константы скорости  $k_{1в}$  или  $k_{1к}$ , скоро-

сти образования  $H_2$  или  $O_2$ , константы ускорения  $k_{2в}$  или  $k_{2к}$  этих процессов вследствие изменения проводимости проводника в поле движущихся ионов. Показано, что данные показатели зависят от состава проводника и от его поляризации. Во всех случаях величина перенапряжения реакций уменьшается, а константы скорости  $k_{1в}$  и  $k_{1к}$  воз-

**Таблица 5.** Показатели водород- и кислородпроизводящей способности матриц

Проводник	Производство водорода			Производство кислорода		
	$U_{в}^0$ , В	$k_{1в} \times 10^9$ , моль/(В с)	$k_{2в} \times 10^{11}$ , моль/(В с <sup>2</sup> )	$U_{к}^0$ , В	$k_{1к} \times 10^9$ , моль/(В с)	$k_{2к} \times 10^{11}$ , моль/(В с <sup>2</sup> )
I(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2.20	1.65	-5.01	1.56	0.85	-12.2
II(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1.56	2.72	-2.62	0.96	1.31	-15.4
III(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1.57	3.21	-0.60	0.6	2.02	-7.25
I(NaOH)	0.26	0.93	10.8	0.88	0.41	1.4
II(NaOH)	0.24	1.36	21.5	0.47	0.67	5.8
III(NaOH)	0.05	2.59	22.3	0.14	1.16	17.6
I(KOH)	0.84	1.03	12.5	0.86	0.1	6.0
II(KOH)	0.64	1.61	9.0	0.84	0.16	9.1
III(KOH)	0.25	2.02	10.1	0.57	0.29	5.08

растают с увеличением массовой доли угля в слое, причем в проводниках с NaOH и KOH они меньше, чем для H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. С увеличением  $U$  процесс образования водорода и кислорода в материалах с сорбированной серной кислотой замедляется, а в материалах с щелочами – возрастает.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24137.

**ОБОЗНАЧЕНИЯ**

- $c$  мольное содержание в слое, ммоль/г
- $E$  потенциал, мВ
- $F$  число Фарадея, 96500 Кл/моль
- $J$  сила тока в цепи, mA
- $k_1$  константа скорости образования кислорода или водорода, моль/(В с)
- $k_2$  константа ускорения образования кислорода или водорода вследствие изменения проводимости, моль/(В с<sup>2</sup>)
- $U$  напряжение в цепи, В
- $U^0$  перенапряжение электродных реакций, В
- $\omega$  массовая доля

**ИНДЕКСЫ**

- В водород
- к кислород
- С слой

- У уголь
- Э электролит

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- Tsivadze A. Yu., Fridman A. Ya., Voloshchuk A. M., Morozova E. M., Sokolova N. P., Bardyshev I. I., Gorbunov A. M., Novikov A. K., Petukhova G. A., Polyakova I. Ya., Titova V. I., Yavich A. A.* Electrochemically reactive matrices based on electron-ion conducting and adsorption-active tissues // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 1. P. 39. [Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Волощук А.М., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Бардышев И.И., Горбунов А.М., Новиков А.К., Петухова Г.А., Полякова И.Я., Титова В.И., Явич А.А. Реакционные электрохимические матрицы на основе электропроводных ионопроводящих адсорбционно-активных тканей // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 1. С. 46.]
- Tsivadze A. Yu., Fridman A. Ya., Averin A. A., Shabanov M. P., Morozova E. M., Petukhova G. A., Novikov A. K., Bardyshev I. I., Polyakova I. Ya., Gorbunov A. M., Titova V. N., Yavich A. A.* Formation and Properties of Electron- and Ion-Conducting Layers of N-Substituted PVC Derivatives Grafted onto Active Carbon // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2019. V. 55. № 6. P. 1071. [Цивадзе А.Ю., Аверин А.А., Фридман, Шабанов М.П., Морозова Е.М., Петухова Г.А., Новиков А.К., Бардышев И.И., Полякова И.Я., Горбунов А.М., Титова В.Н., Явич А.А. Формирование и свойства привитых к активному углероду электрон- и ионпроводящих слоев п-замещенных производных ПВХ // Физикохим. по-верхн. защ. матер. 2019. Т. 55. № 6. С. 610.]
- Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Максимов А.Л., Новиков А.К., Полякова И.Я., Горбунов А.М., Петрухина Н.Н., Шабанов М.П., Титова В.Н., Явич А.А.* Композиция поликомплексон – реагент нового поколения для переработки тяжелой высоковязкой нефти // Universum: хим. биол. 2019. Т. 65. № 11.

4. Цивадзе А.Ю., Максимов А.Л., Фридман А.Я., Туманян Б.П., Новиков А.К., Горбунов А.М., Шабанов М.П., Кучинская Т.С., Бурыхина Е.С. Переработка резервуарного нефтешлама методом гидротермического диспергирования с помощью поликомплексонов и солей аминокислот // Хим. технол. топл. масел. 2020. № 2. С. 48.
5. Tsivadze A. Yu., Fridman A. Ya., Morozova E. M., Sokolova N. P., Voloshchuk A. M., Bardyshev I. I., Gorbunov A. M., Novikov A. K., Polyakova I. Ya., Titova V. N., Yavich A. A. Porous Proton- and Chloride-Ion Conducting Layers Based on Ethanolamine Derivatives of PVC on the Surfaces of Fabrics // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 2. P. 368. [Цивадзе, А.Ю., Фридман, А.Я., Морозова, Е.М., Соколова, Н.П., Волощук, А.М., Бардышев, И.И., Горбунов, А.М., Новиков, А.К., Полякова, И.Я., Титова, В.Н., Явич, А.А. Пористые протон- и хлорид-ионпроводящие слои на основе этаноламинных производных ПВХ на тканях // Журн. физ. хим. 2018. Т. 92. № 2. С. 330.]
6. Petterson R. Polyvinyl Chloride Use in Cooling Towers // Proc. Conference "Cooling Technology". Houston, 2016.
7. Jemii H., Amir B., Boubakri A., Hammiche D., Elleuch K., Guermazi N. On the mechanical behaviour of industrial PVC pipes under pressure loading: experimental and numerical studies // J. Polym. Res. 2020. V. 27.
8. Jain A. Polyvinyl Chloride Market Share, Forecast Report to 2026. Pune: Value Market Research, 2020.
9. Shabanov M. P., Tsivadze A. Yu., Fridman A. Ya., Morozova E. M., Gorbunov A. M., Averin A. A. Layers of active carbon with grafted sodium and potassium glycinate derivatives on the surface of PVC film // Carbon: Sci. Technol. 2018. V. 10. № 3. P. 1.

УДК 544.72,541.123

## ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ УСЛОВИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА

© 2021 г. Ф. М. Гумеров<sup>а</sup>, \*, В. Ф. Хайрутдинов<sup>а</sup>, З. И. Зарипов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

\*e-mail: gum@kstu.ru

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.

После доработки 30.09.2020 г.

Принята к публикации 14.01.2021 г.

На примере задачи экстракционного извлечения ценных компонентов (метилфенилкарбинол, ацетофенон, этилбензол, фенол, пропиленгликоль) промышленного водного стока процесса совместного получения стирола и оксида пропилен гидропероксидным методом ПАО «Нижнекамскнефтехим» сформулированы и обсуждены предпосылки к повышенной эффективности экстракционного процесса, реализуемого в сверхкритических флюидных условиях за пределами бинодали для систем целевая компонента–экстрагент I и II типов фазового поведения. Экспериментальное подтверждение высказанных предположений осуществлено посредством реализации процессов экстракционного извлечения метилфенилкарбинола и фенола из их водных растворов с использованием в качестве экстрагента диоксида углерода в жидком и сверхкритическом флюидном состояниях, а также сверхкритической пропан/бутановой смеси. Представлены результаты экспериментального исследования фазового равновесия термодинамической системы пропан/бутан–пропиленгликоль, проведенного при температурах 403, 423 и 443 К.

**Ключевые слова:** растворимость, бинарная система, тип фазового равновесия, экстракция, жидкость, сверхкритический флюид, эффективность процесса

**DOI:** 10.31857/S0040357121030076

### ВВЕДЕНИЕ

Сверхкритические флюидные технологии, окончательно утвердившиеся в своем статусе в 1970-е годы, существенно расширили границы профессионального интереса к такому понятию как растворимость. Если в прежние годы с этим понятием в подавляющем большинстве случаев мы сталкивались лишь в форме равновесной концентрации растворяемого вещества в жидком органическом растворителе, то в обновленных реалиях крайне важных и перспективных сверхкритических флюидных (СКФ) растворителей и экстрагентов (состояние плотного газа) [1–3] с аномальным ростом сжимаемости и иных свойств [4–6] в асимптотической близости к критической точке (на фоне практически несжимаемых растворителей в жидком состоянии) сформировано значимое в размерах научное пространство [7] для изучения, уточнения и расширения классических представлений. Речь идет, прежде всего, о таких подлежащих внимательному рассмотрению вопросах, как: границы применимости традиционных представлений о растворимости в СКФ-условиях применительно к некоторым типам фазовых равновесий в

системах «растворяемое–растворитель»; кроссоверное поведение изотерм растворимости веществ в СКФ-растворителях [7]; сопоставительная эффективность экстракционных процессов с жидкофазным и сверхкритическим флюидным состояниями экстрагентов применительно к различным типам фазового равновесия в системах «растворяемое–растворитель» [3]; разработка новых методов описания и обобщения экспериментальных данных по растворимости с поиском прогностических возможностей в рамках обсуждаемого вопроса [7, 8] и, наконец, изучение целесообразности использования СКФ-растворителей иной физико-химической природы (за пределами широко распространенных CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O) [9–11].

Касательно существования вопроса о границах применимости традиционных представлений о растворимости в СКФ-условиях и необходимости увязки этого понятия с многообразием типов фазовых равновесий достаточно остановиться на одном простом примере: в наилучшем с точки зрения охвата веществ, анализа качества экспериментальных данных и объема материала справочнике по растворимости веществ в сверхкритическом ди-

оксиде углерода (СК-СО<sub>2</sub>) [12] под вышеотмеченный статус введено достаточно большое количество экспериментальных данных, полученных на основе информации по составу для паровой ветви бинадали бинарной системы с диоксидом углерода (I и II типы фазового поведения [13]). Речь, к примеру, идет о таких системах, как “СО<sub>2</sub>-*n*-октан”, “СО<sub>2</sub>-декан”, “СО<sub>2</sub>-этанол”, “СО<sub>2</sub>-бутанол”, “СО<sub>2</sub>-пропанол”, “СО<sub>2</sub>-изопропанол”, “СО<sub>2</sub>-1-гексанол”, “СО<sub>2</sub>-3-гексанол”, “СО<sub>2</sub>-1-деканол”, “СО<sub>2</sub>-хлорбензол”, “СО<sub>2</sub>-уксусная кислота” и др. Казалось бы, легко понять, что лишь вершина бинадали для бинарной системы, полученной для определенной температуры, характеризует критическое давление, а все что предшествует этому и предполагает наличие границы раздела фаз является не сверхкритическим, а докритическим. Даже, если этот казус рассматривать, как условный и определяемый лишь выбором точки отсчета, то, как в этом случае определить (дать определение) и квалифицировать поведение растворимости во всей остальной и более значимой по размерам части термодинамического пространства, подпадающего под классическое определение СКФ-состояния:  $T > T_c$  и  $P > P_c$ ? Анализ этого вопроса в литературе отсутствует.

Наличие двухфазного равновесия жидкость–пар и границы раздела фаз применительно к системе растворимое–растворитель является необходимым условием реализации традиционных методов исследования растворимости веществ в СКФ-растворителях [7, 13], осуществляемых в статическом или динамическом режимах. В бинарных термодинамических системах V и VI типов с разрывной критической кривой по классификации Уильямса [13, 14] именно подобное поведение в широком диапазоне изменения параметров в СКФ-области состояния позволяет успешно исследовать растворимость, которая определяется его основными параметрами ( $P$ ,  $T$ ) и физико-химической природой растворимого и растворителя. Однако для бинарных систем I и II типов (с непрерывной критической кривой) в СКФ-области состояния (за пределами бинадали) граница раздела фаз отсутствует. Стало быть, традиционные методы исследования растворимости в этом случае становятся неприменимыми и сразу возникают вопросы: как соотносятся представления о растворимости в этом случае и традиционном, а также какова в этой области растворимость с точки зрения его численного значения?

По факту, а это показывает наблюдение за фазовым состоянием обсуждаемой системы с использованием оптической ячейки высокого давления, граница раздела фаз отсутствует и даже независимо от количества растворимой субстанции, изначально помещенной в измерительную ячейку. В этом случае растворимость, а возможно уже и “псевдо-

растворимость”, не являвшаяся никогда предметом обсуждения, в результате осуществления упомянутого метода исследования растворимости в динамическом режиме приобретает численные значения, существенно превосходящие, к примеру, те, что характерны для паровой ветви бинадали бинарной системы “растворяемое–растворитель”. Напомним, что именно динамический режим исследования растворимости по своей сути является аналогом экстракционного процесса.

В работе [15] при исследовании растворимости стирола, метилфенилкарбинола (1-фенилэтанол), ацетофенона и этилбензола в сверхкритическом СО<sub>2</sub> (I–II типы фазового поведения) в отсутствие у авторов какой-либо информации по фазовым равновесиям систем и визуализации фазового состояния исследуемых объектов были сделаны ошибочные предположения о том, что гарантированно существует граница раздела фаз, что недостаточное заполнение ячейки (ниже среднего) не обеспечивает достаточного времени контакта фаз для установления равновесия и ведет к заниженным неравновесным значениям, тогда как излишнее заполнение той же экспериментальной ячейки, якобы способствует “поршневому выталкиванию” или капельному уносу растворимого вещества с получением очевидно завышенных результатов, не имеющих нечего общего с характеристикой, основной на молекулярном взаимодействии растворимого и растворителя (основное методическое условие способа измерения растворимости). И, наконец, что где-то, близкая к серединной заливка обеспечивает равновесную концентрацию растворимого вещества в растворителе. В итоге, авторами работы [15] в рамках динамического метода исследования растворимости на самом деле получены значения “псевдорстворимости”, отвечающие некоему среднему уровню заполнения измерительной ячейки растворимым веществом.

Таким образом, в сверхкритической флюидной области состояния за пределами бинадали (для бинарных систем, проявляющих I–II тип фазового поведения) отсутствуют ограничения по смешиваемости растворимого и растворителя, что в принципе может явиться дополнительным условием для существенного увеличения эффективности СКФ-экстракционного процесса. И если это действительно так, то подбор соответствующего растворителя, обеспечивающего I или II типы фазового поведения с растворимым веществом, и осуществление экстракционного процесса в СКФ-условиях является залогом повышенной эффективности экстракционного процесса!

В случае же V–VI типов фазового равновесия с разрывной критической кривой (наличие границы раздела фаз в широком диапазоне изменения давления, включая область сверхкритических значе-

ний для растворителя), а также при достаточно хорошей, но не безграничной, смешиваемости растворяемого и растворителя, казалось бы можно ограничиться лишь жидкостной экстракцией при пониженных давлениях (без необходимости осуществления СКФ-экстракции, традиционно реализуемой при более высоких давлениях). Напомним, что плотность СКФ-растворителя, определяющая его растворяющую способность, достигает плотности жидкости лишь при более высоких и энергозатратных значениях давления, при которых растворяющие способности растворителя в жидком и сверхкритическом флюидном состояниях при прочих равных условиях становятся равными. Однако, склоняясь к подобному выводу, не следует забывать о высокой вероятности противоположной тенденции в части энергозатрат на этапах регенерации экстрагента и выделения экстракта. Важно отметить и то, что подобные рассуждения применительно к системам с V–VI типом фазового поведения вовсе не распространяются на случаи экстракционной и импрегнационной обработки высокопористых твёрдых матриц, так как полноценному осуществлению жидкофазного процесса препятствует имеющий место капиллярный эффект.

Таким образом, выбор в пользу процесса СКФ-экстракции не всегда является однозначным и, тем более произвольным [3, 13]. Вышеизложенное в ее экстракционной части и, в особенности, касательно возможных преимуществ осуществления экстракционного процесса в СКФ-области состояния за пределами бинодали бинарной системы целевая компонента–экстрагент согласуется с представлениями авторов работы [16], которые впервые обратили на это внимание.

Обсужденные выше вопросы термодинамической и экстракционной частей, сформировали предмет настоящего исследования применительно к задаче утилизации молибденсодержащего промышленного водного стока с использованием рабочих сред в сверхкритическом флюидном состоянии.

Утилизация молибденсодержащего стока процесса совместного получения стирола и оксида пропилен гидропероксидным методом, реализованным на ПАО “Нижнекамскнефтехим”, на протяжении достаточно длительного времени является важной, но до конца нерешенной задачей. Содержащиеся в водном стоке компоненты такие, как стирол, фенол, метилфенилкарбинол, ацетофенон, этилбензол, пропиленгликоль, молибден и др. представляют большую ценность для химических производств как исходное сырье. К примеру, по состоянию на момент завершения начального этапа исследований, результаты которых представлены в работах [15, 17], расход молибдена (металлический порошок) для приготовления каталитиче-

ского комплекса составлял 48 т/год; из которого в процессе разделения и очистки продуктов реакции не менее 90%, переходя в вышеотмеченный сток, безвозвратно терялось. Очень неоправданная роскошь. По результатам ранее проведенных исследований [15, 17] был сделан вывод о том, что в задаче утилизации молибденсодержащего водного стока целесообразен двухстадийный процесс с использованием рабочих сред в СКФ-состоянии. Для выделения основной массы вышеперечисленных компонентов стока за исключением молибдена (первая стадия) был рекомендован сверхкритический флюидный экстракционный процесс. В качестве задач для второй стадии были поставлены окисление остатков компонентов водного стока в СКФ-условиях (СКВО-процесс) и одновременное осаждение неорганической составляющей стока, включающей и подлежащий выделению молибден.

Таким образом, целью настоящего исследования является экспериментальное подтверждение сформулированных выше предпосылок к повышенной эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса, осуществляемого за пределами бинодали для бинарных систем целевая компонента–экстрагент I–II типа фазового поведения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы и методы.** В качестве компонентов термодинамических систем при изучении фазового равновесия и исследовании характеристик экстракционного процесса с экстрагентом (диоксид углерода в жидком и СКФ-состояниях, а также СКФ-пропан/бутановая смесь) использованы:

– пропиленгликоль (1,2-пропандиол) марки ЧДА с содержанием основного вещества не менее 93%;

– пропан/бутановая смесь (ГОСТ 8267-93), содержащая 45.8 мол. % пропана и 54.2 мол. % бутана. Критические параметры пропана и бутана согласно [18] характеризуются следующими значениями: пропан:  $T_c = 369.82$  К ( $96.67^\circ\text{C}$ ),  $P_c = 4.247$  МПа; бутан  $T_c = 425$  К ( $151.85^\circ\text{C}$ ),  $P_c = 3.797$  МПа. Согласно [19] вышеприведенный состав пропан/бутановой смеси имеет следующие значения критических параметров:  $T_c = 394.25$  К ( $\sim 121.1^\circ\text{C}$ );  $P_c = 4.30$  МПа;

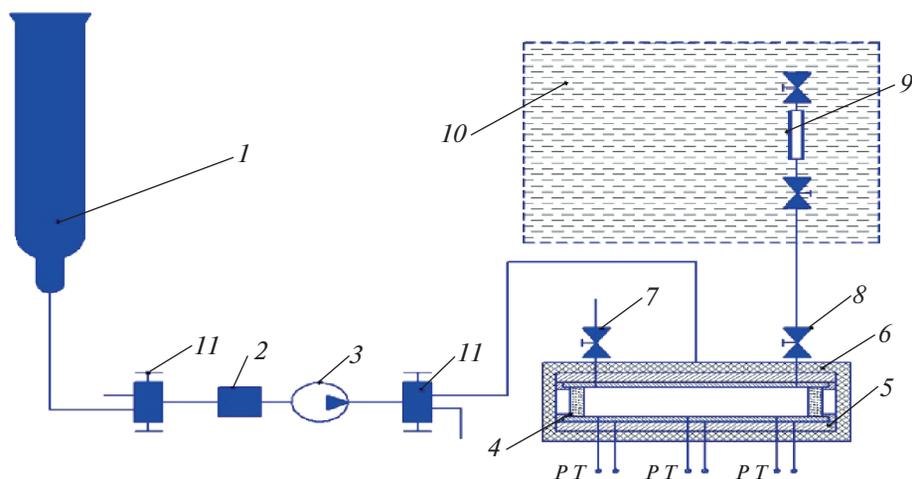
– вода дистиллированная;

– метилфенилкарбинол (МФК, альфа-метилбензиловый спирт) марки ЧДА с содержанием основного вещества не менее 98%;

– фенол марки ЧДА производства “Реахим”;

– диоксид углерода (ГОСТ 8050-85) с содержанием основного вещества не менее 99.0%.

**Описание установок.** Принципиальная схема экспериментальной установки, предназначенной



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления: 1 – баллон; 2 – фильтр-осушитель; 3 – насос; 4 – оптическая ячейка высокого давления; 5 – медная рубашка; 6 – термоизоляция; 7 – вентиль для отбора верхней (газовой) фазы; 8 – вентиль для отбора нижней (жидкой) фазы; 9 – пробоотборник; 10 – термостатирующая ванна; 11 – вентиль.

для исследования фазового равновесия жидкость–пар бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления, приведена на рис. 1. Экспериментальная установка состоит из системы создания, регулирования и измерения давления, системы регулирования и измерения температуры, сосуда равновесия, системы вакуумирования, узла качания и аналитической части.

Для проведения статического эксперимента оптическая ячейка на одну треть заполняется исследуемым веществом. Затем, чтобы избавиться от воздуха, вся система с помощью вакуумного насоса вакуумируется. Далее ячейка нагревается до нужной температуры и в нее с помощью насоса высокого давления подается пропан/бутановая смесь до достижения необходимого значения давления. В целях достижения равновесия в двухфазной системе осуществляется интенсивное перемешивание содержимого оптической ячейки. Факт достижения состояния равновесия в термодинамической системе устанавливается одним или двумя контрольными опытами с помощью отбора проб на анализ и/или по изменению давления оптической ячейки.

Принципиальная схема экстракционной установки, позволяющей реализовывать процесс с экстрагентом в жидком и СКФ-состояниях, приведена на рис. 2. Установка включает в себя систему создания и поддержания давления, а также систему регулирования и поддержания температуры. Система создания давления состоит из баллона с экстрагентом (1); холодильного агрегата (2) фирмы Thermo Electronic Corporation (марки Neslab RTE 7), охлаждающего рабочие камеры насоса; плунжерного градиентного насоса фирмы Thar Technology (3) для подачи экстрагента с по-

стоянным объемным расходом в диапазоне от 0.1 до 10.0 мл/мин и регулятора давления фирмы Go-Reg марки VR66-1A11CJ0151.

В начальный момент времени экстрагент, находящийся в рабочей камере насоса, охлаждается и конденсируется с помощью холодильного агрегата, и затем выталкивается плунжером насоса в систему. Благодаря тому, что в насосе установлены две камеры, плунжеры которых работают в противофазе, и благодаря наличию ресивера (4), установленного перед входом в систему, достигается равномерная подача экстрагента. После ресивера диоксид углерода или пропан/бутановая смесь по трубкам через теплообменник (5) поступает в экстрактор (6), куда предварительно был залит соответствующий водный раствор. Экстрактор представляет собой сосуд высокого давления объемом 0.001 м<sup>3</sup>. Выводимый из экстрактора (верхняя часть) раствор экстракта в соответствующем экстрагенте подается в сепаратор (9), где и имеет место выделение целевого продукта. В случае СКФ-экстракционного процесса выделение экстракта происходит благодаря осуществлению декомпрессии, резко снижающей растворяющую способность экстрагента. А при осуществлении экстракционного процесса с экстрагентом в жидком состоянии регенерация экстрагента и выделение экстракта осуществляются за счет увеличения температуры, реализуемого в сепараторе. Соответствующие температурные режимы в экстракторе и сепараторе поддерживаются с помощью электронагревательных рубашек с возможностями ступенчатого регулирования.

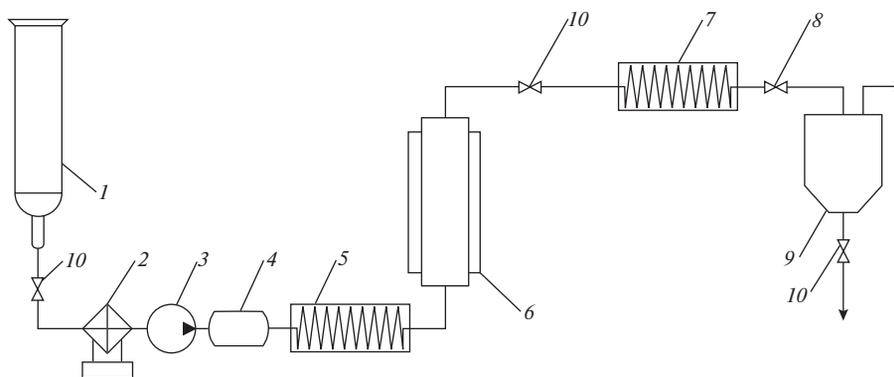


Рис. 2. Принципиальная схема экстракционной установки. 1 – баллон с экстрагентом; 2 – холодильный агрегат; 3 – насос; 4 – ресивер; 5 – теплообменник; 6 – экстрактор; 7 – теплообменник; 8 – клапан регулятор; 9 – обогреваемый сепаратор; 10 – вентиль.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Некоторые термодинамические характеристики систем.** Растворимость целевой компоненты в экстрагенте (как одна из ключевых характеристик фазового равновесия бинарной системы) в условиях осуществления процесса в значительной степени определяет эффективность экстракционного извлечения. Сама же растворимость определяется физико-химической природой растворяемого и растворителя, а также термодинамическими условиями осуществления процесса растворения.

Рассмотрим фазовое поведение систем целевая компонента–экстрагент применительно к компонентам обсуждаемого водного стока и широко применяемому в качестве СКФ–экстрагента диоксиду углерода.

Фазовое равновесие в системе  $\text{CO}_2$ –стирол широко исследовано многочисленными авторскими коллективами. В работе [20] приведены результаты собственных исследований и представлен своего рода обзор и анализ имеющихся в литературе данных. Ярко выраженные бинодали для соответствующих температур, насыщенные экспериментальными точками, включая и области вблизи их вершин (с положением критической точки), определяют I–II тип фазового поведения с непрерывной критической кривой. В целом, бинодали системы  $\text{CO}_2$ –стирол, исследованные в температурном диапазоне 308–373 К, охватывают интервал давлений до 16.0 МПа.

Аналогичное поведение имеет место и в случаях систем  $\text{CO}_2$ –метилфенилкарбинол [21],  $\text{CO}_2$ –этилбензол [22, 23] и  $\text{CO}_2$ –ацетофенон [24, 25]. Если бинодали системы  $\text{CO}_2$ –метилфенилкарбинол исследованы при температурах 303.15, 313.15 и 323.15 К и укладываются в диапазон давлений до 16.0 МПа, то в случае системы  $\text{CO}_2$ –этилбензол температурному диапазону  $T = 308$ –328 К отвечает область давлений до 8.5 МПа.

Применительно к системе  $\text{CO}_2$ –ацетофенон осуществлено как минимум два подробных исследования фазового равновесия. В работе [24] наличие бинодалей при температурах 313.15, 328.15 и 348.15 К и I–II тип фазового поведения, реализованных в диапазоне давлений до 16.0 МПа, показаны достаточно убедительно. Авторами работы [25] охвачен более высокий диапазон температур. Измерения в этом случае проведены при температурах 313.1, 353.2 и 393.2 К с самыми высокими по факту значениями давления, равными соответственно 7.61, 12.11 и 15.11 МПа, что отвечает мольной доле диоксида углерода на линии насыщенной жидкости, равной соответственно 0.71, 0.59 и 0.52. Если при  $T = 313.1$  К совместное описание обеих ветвей с высокой вероятностью указывает на вершину бинодали со значением давления в  $\sim 8$  МПа и I–II тип фазового поведения, то при более высоких температурах такая экстраполяция затруднительна в виду недостаточного количества экспериментальных точек вблизи вершин бинодалей. Тем не менее гипотетические бинодали при температурах 353.2 и 393.2 К авторами исследования прорисованы.

В работе [26] приведены результаты исследования фазового равновесия в системе  $\text{CO}_2$ –фенол. Экспериментальные данные, полученные в диапазоне температур 343–453 К при давлениях до 13.0 МПа, а также результаты исследования растворимости [27] фенола в сверхкритическом диоксиде углерода однозначно указывают на V–VI тип фазового поведения с разрывной критической кривой. И в частности, при температурах 373 и 423 К экспериментальным точкам, полученным при самых высоких давлениях в 10–12 МПа, отвечает мольные доли диоксида углерода на линии насыщенной жидкости даже меньшие 0.3. А если обратиться к весьма ограниченным по объему данным, полученным при температуре  $T = 363$  К (эксперимент и расчет), то вершине описываю-

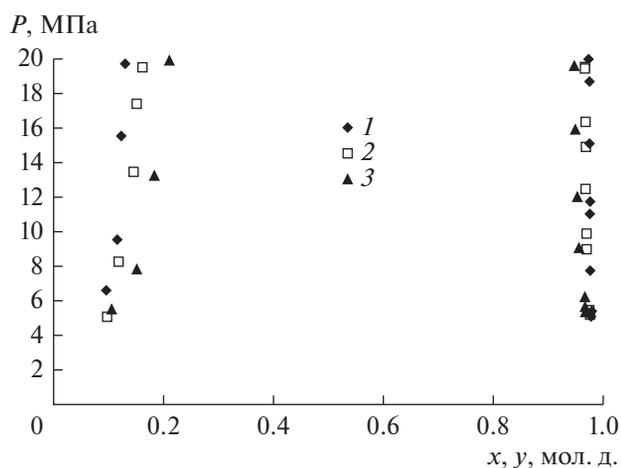


Рис. 3. Фазовое равновесие системы пропан/бутан–пропиленгликоль: 1 –  $T = 403$  К, 2 – 423, 3 –  $T = 443$  К.

шей обе ветви кривой (некое подобие бинодали) отвечает значение давления равное невообразимым 40 МПа в рамках одного подхода и 63 МПа для другого.

Касательно системы  $\text{CO}_2$ –пропиленгликоль необходимо отметить следующее. Согласно результатов экспериментального исследования [28], осуществленного при достаточно высоких температурах  $T = 398.2, 423.2$  и  $453.2$  К в диапазоне давлении до 55 МПа это однозначно V–VI тип фазового поведения с разрывной критической кривой. Однако в работе [29], посвященной лишь исследованию зародышеобразования в пересыщенных парах этой же системы вблизи критической линии, авторы утверждают, что эта линия является непрерывной. Справедливости ради необходимо отметить, что подобное утверждение не опирается на результаты предметных экспериментальных исследований фазового равновесия и сформировано лишь с помощью некоторых расчетно-теоретических представлений.

Выше было отмечено, что подбор соответствующего растворителя, обеспечивающего I или II тип фазового поведения с растворяемым веществом, и осуществление экстракционного процесса в СКФ-условиях за пределами бинодали может явиться залогом повышенной эффективности экстракционного процесса. К примеру, замена диоксида углерода на пропан/бутановую смесь в системе с фенолом [30] приводит к смене типа фазового равновесия с V–VI на I–II. Тогда как в случае замены диоксида углерода на этан [24] в системе с ацетофеноном происходит смена уже I–II типа фазового поведения на V–VI. При замене  $\text{CO}_2$  на пропан/бутановую смесь в системах с ацетофеноном [31] и пропиленгликолем (рис. 3) тип фазового поведения сохраняется.

Представляются важными и абсолютные значения таких характеристик, как растворимость каждой из ключевых подлежащих извлечению компонент (стирол, МФК, ацетофенон, этилбензол, фенол и пропиленгликоль) водного стока в потенциальном экстрагенте ( $\text{CO}_2$ ), а также коэффициент их фазового распределения в системе вода–целевая компонента– $\text{CO}_2$ . Рассчитывая применить эти данные в процессе анализа результатов осуществленного в работе [15] СКФ-экстракционного процесса, примем во внимание условия имевшей место реализации:  $T = 318$  К,  $P = 12$  МПа.

Лишь две из перечисленных ранее ключевых компонент обсуждаемого водного стока (фенол, пропиленгликоль) формируют с диоксидом углерода (экстрагент) фазовое поведение V–VI типа и, следовательно, можно рассчитывать на наличие литературных данных по растворимости в области высоких давлений СКФ-состояния в рамках традиционных представлений и методов исследования. В остальных случаях: стирол, МФК, ацетофенон и этилбензол формируют с диоксидом углерода I–II тип фазового поведения и, стало быть, мы располагаем лишь численными значениями “растворимости” часто в узком диапазоне изменения термодинамических условий, которое можно получить, опираясь на характеристики паровой ветви бинодали. В табл. 1 приведены соответствующие литературные данные.

В части значений коэффициента фазового распределения (КФР) обсуждаемых компонентов водного стока в системе вода–целевая компонента– $\text{CO}_2$  удалось установить лишь литературные данные применительно к фенолу. И, в частности, значения КФР для системы  $\text{H}_2\text{O}$ –фенол– $\text{CO}_2$  при  $T = 323$  К и давлениях, равных 12 и 24 МПа, составляют соответственно 0.3 и 6.0 [3]. Интересным представляется то, что КФР этой системы в присутствии пропиленгликоля кратно возрастает и при той же температуре, и тех же давлениях уже составляет 0.8 и 11.0 соответственно.

**Сверхкритическая флюидная экстракция.** В табл. 2 представлены результаты СК– $\text{CO}_2$ -экстракционной обработки обсуждаемого водного стока, осуществленной в работе [15]. При этом необходимо напомнить, что проблемы молибдена и его выделения не являются предметом настоящей статьи и, как следствие, обсуждаться не будут. Соответственно, в табл. 2 не будут представлены количественные характеристики присутствия металлоорганического комплекса на основе молибдена, как в исходном стоке, так и в экстракте СК– $\text{CO}_2$ -экстракционного процесса.

Даже, несмотря на то, что вероятность взаимного влияния компонентов стока велика и в анализе это почти не учитывается, содержание табл. 1 может достаточно качественно объяснить резуль-

**Таблица 1.** Растворимость ключевых компонент водного стока в CO<sub>2</sub>

Вещество	<i>T</i> , К	<i>P</i> , МПа	<i>Y</i> × 10 <sup>6</sup> , мол. д.	Источник
Метилфенилкарбинол	313.15	11.9	23800	[21]
Метилфенилкарбинол	313.15	12.2	24400	[21]
Метилфенилкарбинол	323.15	12.0	14200	[21]
Метилфенилкарбинол	323.15	13.2	17000	[21]
Ацетофенон	313.15	7.5	1260	[24]
Ацетофенон	313.15	8.1	1860	[24]
Ацетофенон	328.15	11.0	26900	[24]
Ацетофенон	328.15	11.5	34700	[24]
Этилбензол	308	7.1	3700	[22]
Этилбензол	318	7.7	4700	[22]
Этилбензол	318	8.3	6500	[22]
Этилбензол	328	8.2	6600	[22]
Фенол	309.15	11.8	13670	[32]
Фенол	309.15	12.2	13900	[32]
Фенол	333.15	11.2	6496	[32]
Фенол	333.15	12.5	12330	[32]
Пропиленгликоль	318	8.4	360	[12]
Пропиленгликоль	328	8.0	341	[12]
Пропиленгликоль	318	12.0	2500	[15]
Вода	313	10.26	4140	[33]
Вода	313	12.36	4500	[33]
Вода	323	10.34	7170	[33]
Вода	323	14.19	8510	[33]

**Таблица 2.** Состав водного стока и СК-CO<sub>2</sub>-экстракта, полученного в процессе, осуществленном при *T* = 318 К и *P* = 12.0 МПа [15]

Компоненты стока	Фазовое равновесие с CO <sub>2</sub>	Состав исходного стока, г	Состав СК-CO <sub>2</sub> -экстракта, г	Степень извлечения, мас. %
МФК	I-II тип	6.99	6.62	94.7
Ацетофенон	I-II тип	0.70	0.63	90.0
Этилбензол	I-II тип	2.39	0.13	5.4
Фенол	V-VI тип	3.23	3.14	97.2
Пропиленгликоль	V-VI тип	11.50	0.07	0.6
Вода (и прочие)	V тип	69.30	1.11	1.6

таты осуществления СК-CO<sub>2</sub> экстракционного процесса, представленные в табл. 2. А именно: низкие значения растворимости воды, пропиленгликоля и этилбензола в диоксиде углерода в условиях эксперимента определили низкую степень их извлечения в экстракционном процессе. Высокая растворимость метилфенилкарбинола, ацетофенона и фенола в диоксиде углерода определила и высокую степень их извлечения. При этом, выше приведенные данные по коэффици-

енту фазового распределения фенола между водой и диоксидом углерода в присутствии пропиленгликоля с большой вероятностью указывают на то, что именно присутствие пропиленгликоля в стоке обеспечивает абсолютный максимум извлечения в случае фенола, даже несмотря на то, что ее растворимость в CO<sub>2</sub> кратно уступает растворимости МФК и ацетофенона в диоксиде углерода (табл. 1).

**Таблица 3.** Характеристики процесса экстракционного извлечения МФК из его водного 5 об. % раствора (ХПК = 1325.5, рН 7.78) с использованием CO<sub>2</sub> в качестве экстрагента (CO<sub>2</sub>-МФК I-II тип фазового поведения)

Характеристики	1	2	3
Температура в процессе, К	300	318	318
Давление в процессе, МПа	12	18	25
Плотность экстрагента, г/см <sup>3</sup> [45]	0.833	0.790	0.857
Фазовое состояние экстрагента	жидкость	СКФ	СКФ
Масса экстрагента в процессе, г	1371	1265	1262
Длительность процесса, мин.	80	180	135
Масса раствора исходная, г	96.00	103.54	195.00
Масса рафината, г	90.15	96.33	184.42
Масса экстракта, г	5.85	7.21	10.58
ХПК рафината, мг O <sub>2</sub> /л	123.5	65.3	38.3
рН рафината	7.50	7.08	5.15

ХПК – химическое потребление кислорода в процессе окисления органической компоненты 1 л водного раствора.

И в первом и во втором случаях группы веществ и диоксид углерода формируют различные типы фазового поведения [13, 34–36]. Как следствие, для подтверждения вышеотмеченных представлений о дополнительном условии эффективности СКФ-экстракционного процесса необходима реализация экстракционных процессов с жидкофазным и сверхкритическим флюидным экстрагентами и, в том числе различной физико-химической природы, на модельных системах. И такие эксперименты реализованы с использованием экстракционной установки, схема которой приведена на рисунке 2. В качестве исследуемых растворов выбраны водные растворы МФК (5.0 об. %) и фенола (1.5 об. %), целевые компоненты которых (МФК и фенол) формируют с диоксидом углерода I–II и V–VI типы фазового поведения, соответственно [13], тогда как замена CO<sub>2</sub> на пропан/бутановую смесь в системе с фенолом меняет тип фазового поведения с V–VI на I–II. Концентрации МФК и фенола в водных растворах близки к значениям, имеющим место в промышленном водном стоке процесса эпоксицирования пропилена ПАО “Нижнекамскнефтехим”. Характеристики и результаты осуществления экстракционного процесса с экстрагентами в жидком и сверхкритическом флюидном состояниях приведены в табл. 3 и 4.

При этом, необходимо отметить, что в отличие от практически неисследованной системы H<sub>2</sub>O–МФК–CO<sub>2</sub> система H<sub>2</sub>O–фенол–CO<sub>2</sub> и связанные с ней жидкостной и сверхкритический флюидный CO<sub>2</sub> экстракционные процессы неоднократно становились объектом внимания и исследования многочисленных исследовательских групп [3, 37–44].

Применительно к табл. 3 и процессу CO<sub>2</sub>-экстракционной обработки водного раствора метилфенилкарбинола (МФК) приведем следующие комментарии: 1) Охвачены жидкое и два сверхкритических флюидных состояния экстрагента, причем, если давление во втором режиме ( $P = 18$  МПа) осуществления процесса достаточно близко к аналогичному значению для вершины бинадали, ограничивающей двухфазное состояние бинарной системы CO<sub>2</sub>–МФК при  $T = 318$  К [21], то давление в третьем режиме ( $P = 25$  МПа) при той же температуре позволяет говорить о значимой удаленности от двухфазной области состояния и гарантирует развитое СКФ-поведение системы по сути. 2) Плотность экстрагента, определяющая его растворяющую способность, варьируется в достаточно узком диапазоне изменения значений от 0.790 до 0.857 г/см<sup>3</sup>. 3) Близкие значения массы экстрагента в режимах процесса, изменяющиеся в диапазоне 1262–1371 г, в совокупности с вышеотмеченной близостью значений плотности указывают с одной стороны на близкий по величине растворяющий потенциал экстрагента во всех случаях, а с другой на право говорить о “прочих равных условиях” за пределами лишь возможностей в данном случае фазового состояния экстрагента. 4) СКФ-экстракционный процесс на примере двух осуществленных режимов в сопоставлении с жидкостным экстракционным, как и следовало ожидать [46–54], более эффективен.

Учитывая, что именно растворимость извлекаемой компоненты в экстрагенте главным образом определяет эффективность экстракционного процесса и то, что СК-СО<sub>2</sub>-экстракционный процесс извлечения МФК из его водного раствора реализован в СКФ-условиях за пределами бинадали, попытаемся порассуждать на тему о “псевдорастворимо-

**Таблица 4.** Характеристики процесса экстракционного извлечения фенола из его водного 1.5 об. % раствора (ХПК = 1755, рН 7.85; CO<sub>2</sub>-фенол V–VI тип фазового поведения; пропан/бутан-фенол I–II тип фазового поведения)

Характеристики	1	2	3
Экстрагент	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Температура в процессе, К	300	318	403.2
Приведенная температура $T/T_c$	0.986	1.046	1.046
Давление в процессе, МПа	12.0	18.0	10.5
Приведенное давление $P/P_c$	1.626	2.440	2.440
Плотность экстрагента, г/см <sup>3</sup>	0.833	0.790	0.417
Фазовое состояние экстрагента	жидкость	СКФ	СКФ
Масса экстрагента в процессе, г	1320	1290	1300
Длительность процесса, мин.	135	135	135
Масса раствора исходная, г	121.70	120.00	124.95
Масса рафината, г	118.12	114.13	79.06
Масса экстракта, г	3.58	5.87	45.89
ХПК рафината, мг O <sub>2</sub> /л	95.5	76.5	60.5
рН рафината	6.83	6.60	6.20

сти” и, в том числе МФК в СК-CO<sub>2</sub> в обсуждаемых условиях. К примеру, можно предположить, что “псевдорастворимость”, включает в себя в качестве слагаемых регулярную составляющую, отвечающую вершине паровой ветви бинодали [ $f(T, P_c)$ ] бинарной системы растворимое–растворитель и избыточную составляющую, определяемую, в том числе, безграничной смешиваемостью растворимого и растворителя, имеющей место за пределами бинодали. Опять-таки можно предположить, что второе слагаемое по величине превосходит первое и, тем не менее, интересно, как же они соотносятся? Вначале обратимся к табл. 1, где применительно к МФК, ацетофенону и этилбензолу, формирующим с CO<sub>2</sub> I–II типы фазового поведения, приведены данные по растворимости, полученные на основе характеристик для паровой ветви бинодали, а для фенола, пропиленгликоля и воды (V–VI типы фазового поведения с CO<sub>2</sub>) представлены значения растворимости, полученные в рамках традиционно принятого эксперимента с растворителем в СКФ-состоянии. В большинстве случаев обсуждаемая характеристика на основе параметров для паровой ветви бинодали в схожих термодинамических условиях превосходит ту, что установлена в рамках прямого исследования растворимости в сверхкритическом диоксиде углерода. Однако не факт, что это является общим правилом, и можно допустить, что величины, к примеру, сопоставимы. А теперь обратимся к работе [15], относительно которой во вводящей части этой статьи было отмечено, что там для МФК, ацетофенона и этилбензола (системы с I–II типами фазового поведения) были получены данные не по растворимости, а именно

по их “псевдорастворимости” в СК-CO<sub>2</sub>, отвечающие серединной заливке измерительной ячейки растворимым веществом. Каковы же численные значения “псевдорастворимости” в условиях этого эксперимента? Максимальное значение для МФК, полученное при  $T = 328$  К и  $P = 24$  МПа, составляет 0.09 мол. д. ( $Y^* \times 10^6 = 90000$  мол. д.). Максимальное значение для ацетофенона, полученное в тех же условиях, составляет 0.12 мол. д. ( $Y^* \times 10^6 = 120000$  мол. д.). Максимальное значение для этилбензола, полученное при  $T = 338$  К и  $P = 30$  МПа, составляет 0.07 мол. д. ( $Y^* \times 10^6 = 70000$  мол. д.). Превышение этих численных значений над теми, что представлены в таблице 1, от ~4-кратного для МФК и ацетофенона до ~10-кратного для этилбензола. По сути, именно, повышенные значения, пусть даже “псевдорастворимости”, создают предпосылки и обуславливают повышенную эффективность СКФ-экстракционного процесса за пределами бинодали для систем I–II типа фазового поведения.

И, наконец, в табл. 4 приведены характеристики процесса экстракционного извлечения фенола из его водного 1.5 об. % раствора с использованием в качестве экстрагента диоксида углерода (CO<sub>2</sub>-фенол V–VI тип фазового поведения) в жидком (реж.1) и СКФ (реж.2) состояниях, а также пропан/бутановой смеси (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-фенол I–II тип фазового поведения) в СКФ-состоянии (реж.3). При этом, для корректности сопоставления возможностей диоксида углерода и пропан/бутановой смеси, использованных в качестве экстрагента в СКФ-состоянии, приняты единые условия осуществления экстракционных процес-

сов, согласно закона соответственных состояний выраженные в одинаковых значениях приведенных параметров ( $\pi = P/P_c = 2.44$ ;  $\tau = T/T_c = 1.046$ ). Комментарии к табл. 4 следующие:

– процесс СКФ-экстракции с диоксидом углерода в сопоставлении с жидкостным более эффективен и это даже при том, что плотность СК-СО<sub>2</sub> в условиях эксперимента, пусть незначительно, но уступает плотности жидкого СО<sub>2</sub> и результат получен меньшим количеством сверхкритического диоксида углерода;

– эффективность процесса СКФ-экстракции с экстрагентом (пропан/бутановая смесь), обеспечивающим I–II типы фазового поведения с извлекаемой компонентой раствора, как и предполагалось, существенным образом (в ~7.8 раза) превосходит показатели той же СКФ-экстракции, но с экстрагентом, определяющим V–VI типы фазового поведения; и это, при том, что плотность пропан/бутановой смеси (как впрочем и любого экстрагента), традиционно определяющая ее растворяющую способность, в два и более раза уступает плотности диоксида углерода в жидкостном и СКФ-процессах; и это указывает на то, что для систем I–II типа фазового поведения, именно роль неограниченной смешиваемости компонентов бинарного раствора за пределами бинодали в СКФ-области состояния становится особенно значимой; аналогичный результат (~4-кратное превышение эффективности) получен авторами настоящей статьи и применительно к СКФ-экстракционной технологии утилизации отработанных древесных железнодорожных шпал, где также осуществлена замена диоксида углерода на пропан/бутановую смесь, обеспечивающую желаемое изменение типа фазового поведения применительно к таким компонентам материала пропитки (каменноугольное масло), как фенол, антрацен и нафталин.; при этом, энергозатратность, связанная с более высокими температурами в пропан/бутановом процессе, в значительной степени нивелируется благодаря существенно более низким значениям давления.

Анализ обсужденных экстракционных процессов будет неполным, если не охарактеризовать взаимодействие максимально представленной в растворах воды с использованными в качестве экстрагентов диоксидом углерода и пропан/бутановой смесью. Растворимость воды в СКФ-условияхкратно уступает растворимости МФК и фенола в соответствующих экстрагентах и, в том числе, потому, что в обоих случаях системы СО<sub>2</sub>–вода и пропан/бутан–вода демонстрируют невыгодный с точки зрения эффективности СКФ-экстракционного процесса V тип фазового поведения с разрывной критической кривой (т.е. в ячейке исследования растворимости и реализации СКФ-экстракционного процесса присутствуют как жидкая, так и

паровая фазы с четкой границей раздела фаз), тогда как, именно системы СО<sub>2</sub>–МФК и пропан/бутан–фенол в СКФ-условиях демонстрируют наиболее выгодный I–II тип фазового поведения с безграничной смешиваемостью компонентов за пределами бинодали, отсутствием границы раздела фаз и непрерывной критической кривой (т.е. если вода в этих условиях представлена по-прежнему как в жидкой, так и в паровой фазах, то целевая компонента водного раствора, имея с экстрагентами I–II тип фазового поведения, стремится в полном объеме перейти в СКФ-фазу. И препятствием этому являются лишь несовершенство массообменного устройства и предельная степень извлечения, определяемая значением равновесного коэффициента распределения целевой компоненты в системе вода–целевая компонента–экстрагент в соответствующих термодинамических условиях.

СКФ-экстракционный процесс с пропан/бутановым экстрагентом в перспективе может быть реализован и в промышленном варианте. И в этой связи возникает вопрос о сохранности состава пропан/бутановой смеси после осуществления элементарного цикла непрерывного (многоциклического) экстракционного процесса. В рамках ранее проведенных исследований СКФ-экстракционного процесса с тем же экстрагентом применительно к задаче извлечения нефтепродукта из нефтеносных песков [10] посредством анализа состава пропан/бутановой смеси до и после этапа восстановления экстракта и регенерации экстрагента установлено следующее: снижение содержания пропана до ~6 мас. %; увеличение содержания бутана до ~9 мас. %; содержание таких компонентов, как метан, этан–этилен и изобутан, представленных незначительными количествами, не претерпело существенных изменений. Касательно представленных в статье результатов необходимо отметить, что фактор возможного изменения состава экстрагента, крайне важный для промышленной реализации, существенно менее важен в части его влияния на приведенные в статье результаты и качество их анализа. Последнее связано с тем, что в лабораторных исследованиях экстракционный цикл не был замкнутым и после каждого цикла на этапе сепарации экстрагент выбрасывался в атмосферу, а новый цикл начинался со свежей порции пропан/бутановой смеси исходного состава.

Когда мы говорим о химическом средстве, которое способствует более успешному протеканию тех или иных процессов, то, прежде всего, подразумеваем влияние особого и предпочтительного характера межмолекулярных взаимодействий, которое в рамках настоящей исследования формализовано через особенности фазовых состояний тех или иных систем, которые, по сути, определяются той же природой межмолекулярных взаимодействий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулированы и обсуждены предпосылки, а также экспериментально подтверждено, что подбор соответствующей физико-химической природы экстрагента, обеспечивающего I или II типы фазового поведения с извлекаемым компонентом, и осуществление экстракционного процесса в СКФ-условиях за пределами бинодали является залогом существенно более высокой эффективности экстракционного процесса!

В рамках экспериментального исследования фазового равновесия установлено, что система пропан/бутан–пропиленгликоль проявляет V–VI тип фазового поведения с разрывной критической кривой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-06041).

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$f$	функция
$P$	давление, Па
$T$	температура, К
$x$	мольная доля пропан/бутана в жидкой фазе, мол. д.
$Y$	растворимость, мол. д.
$Y^*$	“псевдорастворимость”, мол. д.
$y$	мольная доля пропан/бутана в паровой фазе, мол. д.
$p$	безразмерное давление
$t$	безразмерная температура

## ИНДЕКСЫ

$c$	критические параметры вещества
-----	--------------------------------

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жузе Т.П. Сжатые газы как растворители. М.: Наука, 1974.
2. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей. М.: Недра, 1981.
3. Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. Казань: АН РТ, 2019.
4. Gumerov F.M., Amirchanov D.G., Usmanov A.G., Le Neindre B. The thermal diffusivity of argon in the critical region // Int. J. Thermophys. 1991. V. 12. № 1. P. 67.
5. Le Neindre B., Garrabos Y., Gumerov F., Sabirzhanov A. Measurements of the thermal conductivity of HFC-134a in the supercritical region // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. P. 2678.
6. Shamsedinov F.N., Zaripov Z.I., Abdulagatov I.M., Huber M.L., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Kazakov A.F. Experimental study of the thermal conductivity of ammonia + water refrigerant mixtures at temperatures from 278K to 356K and at pressures up to 20 MPa // Int. J. Refrigeration. 2013. V. 36. P. 1347.
7. Гумеров Ф.М., Сагдеев А.А., Амирханов Д.Г. Растворимость веществ в сверхкритических флюидных средах. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2016.
8. Bilalov T.R., Gumerov F.M. Computation of the solubility of aromatic hydrocarbons in supercritical media based on the entropic method of similarity theory // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 4. P. 487. [Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М. Расчет растворимости ароматических углеводородов в сверхкритических средах на основе энтропийного метода теории подобия // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 4. С. 387.]
9. Khairutdinov V.F., Akhmetzyanov T.R., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Farakhov M.I., Mukhutdinov A.V., Gumerov F.M., Yarullin R.S. Extraction of oil-products from oil sludge with the use of liquid and supercritical fluid extraction processes with propane-butane extractant // Petroleum Science and Technology. 2016. V. 34. № 4, P. 372.
10. Khairutdinov V.F., Akhmetzyanov T.R., Gumerov F.M., Khabriev I.Sh., Farakhov M.I. Supercritical fluid propane-butane extraction treatment of oil-bearing sands // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 3, P. 299. [Хайрутдинов В.Ф., Ахметзянов Т.Р., Гумеров Ф.М., Хабриев И.Ш., Фарахов М.И. Сверхкритическая флюидная пропан-бутановая экстракционная обработка нефтеносных песков // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 3. С. 288.]
11. Khairutdinov V.F., Gabitova A.R., Gumerov F.M., Gabitov R.F., Kurdyukov A.I. Extraction of petroleum products and asphaltene-resin mixtures from highly watered oil sludge with supercritical fluid method // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. № 7. P. 1128. [Хайрутдинов В.Ф., Габитова А.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Р.Ф., Курдюков А.И. Извлечение нефтепродуктов и смолоасфальтеновых смесей из высокообводненных нефтяных шламов методом сверхкритической флюидной экстракции // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2018. Т. 13. № 3. С. 97.]
12. Gupta R.B., Shim J.-J. Solubility in supercritical carbon dioxide. CRC Press. Taylor & Francis Group, 2007.
13. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2000.
14. Williams D.F. Extraction with supercritical gases // Chem. Eng. Science. 1981. V. 36. № 11. P. 1769.
15. Каюмов Р.А., Галимова А.Т., Сагдеев А.А., Петухов А.А., Гумеров Ф.М. Экстракция компонентов отхода процесса эпоксицирования пропилена сверхкритическим CO<sub>2</sub> // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2012. Т. 7. № 1. С. 3.
16. Kazunari O., Takashi K. Verfahren zur herstellung eines extraktes. Patentschrift DE 34 24 614 C2. 1984.
17. Gumerov F.M., Kayumov R.A., Usmanov R.A., Sagdeev A.A., Abdullin I.Sh., Sharafiev R.F. Waste management in propylene epoxidation process with the use of supercritical fluid media // Amer. J. Anal. Chem. 2012, V. 3. Iss. 12A. P. 950.

18. Kay W.B. Vapor-liquid equilibrium relations of binary systems. The propane-*n*-alkane systems. *n*-Butane and *n*-pentane // J. Chem. Eng. Data, 1970. V. 15. P. 46.
19. Juntarachat N, Bello S., Privat R., Jaubert J.-N. Validation of a new apparatus using the dynamic for determining the critical properties of binary gas/gas mixtures // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 671.
20. Peper S., Haverkamp V., Dohrn R. Measurement of phase equilibria of the systems CO<sub>2</sub> + styrene and CO<sub>2</sub> + vinyl acetate using different experimental methods // J. Supercritical Fluids. 2010. V. 55. P. 537.
21. Gamse T., Marr R. Phase equilibrium properties of the 1-phenylethanol-carbon dioxide and 2-octanol-carbon dioxide binary systems at 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 117.
22. Tan C.-S., Yarn S.-J., Hsu J.-H. Vapor-liquid equilibria for the systems carbon dioxide-ethylbenzene and carbon dioxide-styrene // J. Chem. Eng. Data. 1991. V. 36. P. 23.
23. Zhang J., Gao L., Zhang X., Zong B., Jiang T., Han B. Phase behaviors, density and isothermal compressibility of styrene-CO<sub>2</sub>, ethylbenzene-CO<sub>2</sub>, ethylbenzene-styrene-CO<sub>2</sub> systems // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. P. 1818.
24. Weng W.-I., Lee M.-J. Vapor-liquid equilibrium for binary systems containing a heavy liquid and a dense fluid // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. P. 2769.
25. Bamberger A., Maurer G. High-pressure vapor-liquid equilibria in binary mixtures of carbon dioxide and aromatic hydrocarbons experimental data and correlation for CO<sub>2</sub> + acetophenone, CO<sub>2</sub> + 1-chloronaphthalene, CO<sub>2</sub> + methyl benzoate and CO<sub>2</sub> + *n*-propylbenzene // J. Supercritical Fluids. 1994. V. 7. P. 115.
26. Margon V., Agarwal U.S., Peters C.J., de Wit G., van Kasteren J.M.N., Lemstra P.J. Phase equilibria of carbon dioxide with phenol and diphenyl carbonate // J. Supercritical Fluids. 2003. V. 27. P. 25.
27. Garcia-Gonzalez J., Molina M.J., Rodriguez F., Mirada F. Solubilities of phenol and pyrocatechol in supercritical carbon dioxide // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 918.
28. Skerget M., Cucek D., Knez Z. Phase equilibria of the propylene glycol/CO<sub>2</sub> and propylene glycol/ethanol/CO<sub>2</sub> systems // J. Supercritical Fluids. 2014. V. 95. P. 129.
29. Anisimov M.P., Koropchak J.A., Nasibullin A.G., Timoshina L.V. 1,2-propane-diol and 1,3-propanediol homogeneous nucleation rates and phase transitions in the new phase critical embryos // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 22. P. 9917.
30. Хайрутдинов В.Ф. Термодинамические основы и технологические закономерности процессов диспергирования, экстракции и пропитки с использованием сверхкритических флюидных сред применительно к задачам полимерной химии, фармацевтики и нефтехимии. Диссертация на соискание ученой степени докт. техн. наук. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2019.
31. Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Zarirov Z.I., Khabriev I.Sh., Akhmetzyanov T.R., Abdulagatov I.M. New design of the high-pressure optical cell for VLE measurements. Supercritical binary mixture (propane/*n*-butane) + acetophenone // J. Chem. Eng. Data. 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00104>
32. Van Leer R.A., Paulaitis M.E. Solubilities of phenol and chlorinated phenol in supercritical carbon dioxide // J. Chem. Eng. Data. 1980. V. 25. P. 257.
33. Sabirzyanov A.N., Il'in A.P., Akhunov A.R., Gumerov F.M. Solubility of water in supercritical carbon dioxide // High Temperature. 2002. V. 40. № 2. P. 203.
34. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Т. 1. М.: Мир, 1989.
35. Кричевский И.П. Термодинамика критических бесконечно разбавленных растворов. М.: Химия, 1975.
36. Краткая химическая энциклопедия. Т. 4 / Под ред. Кнунянца И.Л. М.: Советская энциклопедия, 1965.
37. Roop R.K., Hess R.K., Akgerman A. Supercritical extraction of pollutants from water and soil / Supercritical Fluid Science and Technology. Am. Chem. Soc., 1989. Ch. 29. P. 468.
38. Ghonasi D., Gupta S., Dooley K.M., Knopf F.C. Measurement and modeling of supercritical carbon dioxide extraction of phenol from water // J. Supercritical Fluids. 1991. V. 4. № 1. P. 53.
39. Sabirzyanov A.N., Il'in A.P., Akhunov A.R., Gumerov F.M. Distribution coefficient of impurities in the liquid-supercritical fluid system // Theor. Found. Chem. Eng. 2001. V. 35. № 5. P. 492. [Сабирзянов А.Н., Ильин А.П., Ахунوف А.П., Гумеров Ф.М. Коэффициент фазового распределения примесей в системе жидкость-сверхкритический флюид // Теорет. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 5, С. 492.]
40. Sabirzyanov A.N., Gumerov F.M., Maksudov R.N., Gabitov F.R. Phase equilibrium in the system phenol (aqueous solution) – supercritical carbon dioxide // Russ. J. Phys. Chem. 2004. V. 78. № 8. P. 1260. [Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М., Максудов Р.Н., Габитов Ф.Р. Фазовое равновесие в системе водный раствор фенола – сверхкритический диоксид углерода // Журн. физическая химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1438.]
41. Combs M.T., Ashraf-Khorassani M., Taylor L.T. pH-effects on the direct supercritical fluid extraction of phenols from aqueous matrices // J. Supercritical Fluid. 1996. V. 9. № 2. P. 122.
42. Brudi K., Dahmen N., Schmieder H. Partition coefficients of organic substances in two – phase mixtures of water and carbon dioxide at pressures of 8 to 30 MPa and temperatures of 313 to 333 K // J. Supercritical Fluid. 1996. V. 9. № 3. P. 146.
43. Wagner K.D., Brudi K., Dahmen N., Schmieder H. Partition coefficients of aromatic organic substances in two – phase mixtures of water and carbon dioxide at pressures from 8 to 30 MPa and at temperatures of 313 to 333 K. Part II // J. Supercritical Fluids. 1999. V. 15. P. 109.
44. Sengupta S., Gupta S., Dooley K.M., Knopf F.C. Measurement and modeling of extraction of chlorinated hydrocarbons from water with supercritical carbon dioxide // J. Supercritical Fluids. 1994. V. 7. № 3. P. 201.
45. Варафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.

46. *Taylor L.T.* Supercritical Fluid Extraction. Wiley. Interscience, 1996.
47. *Kiran E., Debenedetti P.G., Peters C.Y.* Supercritical Fluids Fundamentals and Applications. Kluwer Academic Publisher, 2000.
48. *Mukhopadhyay M.* Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide. CRC Press, 2000.
49. *Brunner G.* Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Applications to Separation Processes. Springer Verlag, 1994.
50. *Cansell F., Petit J.-P.* Fluides Supercritiques et matériaux. LIMHP CNRS, 1995.
51. *McHugh M.A., Krukonis V.J.* Supercritical Fluids Extraction: Principles and Practice. Sec. Edit. Butterworth-Heinemann, 1994.
52. *Tadanoki A.* Design of plant for supercritical extraction // Kagaku Kogyo. 1988. V. 52. № 7. P. 502.
53. *Eggers R., Sievers U.* Current state of extraction of natural materials with supercritical fluids and developmental trends / Supercritical Fluid Science and technology. Am. Chem. Soc., 1989. Ch 30. P. 478.
54. *Bohm F., Heinisch R., Peter S., Weinder E.* Design, construction and operation of a multipurpose plant for commercial supercritical gas extraction // Supercritical Fluid Science and Technology. Am. Chem. Soc., 1989. Ch. 31. P. 499.

УДК 628.16.067:661.183.12:669.73

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ НА УЧАСТКЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КАДМИРОВАНИЯ

© 2021 г. С. С. Кругликов<sup>а</sup>, \*, Е. А. Архипов<sup>а</sup>, Д. А. Жирухин<sup>а</sup>, К. Н. Смирнов<sup>а</sup>,  
Т. А. Ваграмян<sup>а</sup>, В. А. Колесников<sup>а</sup>, Е. А. Филатова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

\*e-mail: skruglikov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2021 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

На пилотной установке определены основные параметры электромембранного процесса извлечения ионов кадмия из сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с высокими эксплуатационными характеристиками и ванны промывки кадмированных деталей в непроточной воде (ванны улавливания). Показано, что степень извлечения в стационарных условиях составляет около 99%, что соответствует значениям, полученным с другими сульфатно-аммонийными электролитами кадмирования, и позволяет рекомендовать исследуемый электролит для использования в промышленности.

**Ключевые слова:** электрохимическое кадмирование, электромембранные процессы, очистка промывной воды

**DOI:** 10.31857/S0040357121030106

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается постепенная замена традиционных реагентных технологий обезвреживания отработанных технологических растворов и очистки сточных вод гальванических производств новыми безреагентными и безотходными процессами, которые обеспечивают практически 100% извлечение металлов из технологических растворов [1–37]. Среди таких безреагентных технологий наиболее широкое применение в промышленности получил электромембранный процесс извлечения ионов кадмия из промывной воды [38–42]. На участках кадмирования из цианидных электролитов степень извлечения ионов кадмия превышает 99.9% [38–41].

При использовании электролитов кадмирования, содержащих соли аммония, образование аммиакатных комплексов исключает возможность очистки сточных вод с помощью традиционной реагентной технологии. В то же время наблюдается тенденция замены цианидных электролитов сульфатно-аммонийными, не уступающими цианидным по рассеивающей и кроющей способности и пригодными для кадмирования высокопрочных сталей [42–44]. Это означает, что при использовании новых сульфатно-аммонийных электролитов необходимо обеспечить максимальную степень удаления ионов кадмия из промывных вод и отработанных растворов еще на участке кадмирова-

ния, чтобы после соединения с другими сточными водами цеха можно было обеспечить выполнение требований по ПДК для кадмия за счет эффекта разбавления.

Задача данного исследования — определение на пилотной установке параметров электромембранного процесса, обеспечивающих максимальную степень извлечения ионов кадмия из сульфатно-аммонийного электролита и промывной воды в ванне улавливания — ванне с непроточной водой.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Процессы, используемые на участке электрохимического кадмирования, можно разделить на две группы на основе характера взаимосвязи между основными параметрами процесса и его производительностью:

(А) Процессы, скорость которых контролируется скоростью миграционного и диффузионного переноса ионов определенного вида через мембрану.

(Б) Процессы, скорость которых не зависит от переноса каких-либо ионов через мембрану.

Во всех технологических растворах, используемых на участках электрохимического кадмирования, молярная концентрация ионов кадмия составляет небольшую долю суммарной концен-

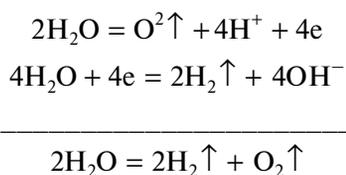
трации всех катионов, что означает невысокие значения числа переноса для ионов кадмия и, соответственно, низкую скорость их извлечения при относительно высоких энергозатратах для всех процессов, относящихся к группе А.

В группу А входят процессы регенерации хроматных растворов пассивирования кадмиевых покрытий и растворов снятия кадмиевых покрытий с бракованных деталей и с подвесок, а также процессы извлечения ионов кадмия из промывной воды после этих операций. Скорость извлечения ионов кадмия из сульфатно-аммонийного электролита кадмирования и промывной воды после этой операции не зависит от переноса каких-либо ионов через мембрану, а контролируется условиями конкуренции двух независимых электрохимических реакций – катодного восстановления ионов гидроксония и ионов кадмия. Восстановление ионов гидроксония повышает рН в прикатодной зоне раствора, и в присутствии ионов аммония это приводит к росту концентрации молекул аммиака.

Последние образуют с ионами кадмия комплексы, потенциал восстановления которых смещается в отрицательном направлении. Таким образом, необходимо, с одной стороны, предотвратить чрезмерное подкисление католита, ускоряющее разряд ионов гидроксония, а с другой – не создавать условий для связывания ионов кадмия в аммиакатные комплексы. Наряду с эффектами комплексобразования на кинетику процесса катодного разряда ионов кадмия оказывает влияние процесс массопереноса, который при рабочих режимах электролиза может играть решающую роль.

В отношении состава анолита основным требованием является присутствие свободной серной кислоты, обеспечивающее стабильную работу свинцового анода.

Баланс основных катодных и анодных процессов в ваннах улавливания – это преимущественно разряд молекул воды на аноде и на катоде:



Участки кадмирования, как правило, работают в одну смену, поэтому изменения рН католита в рабочую смену компенсируются диффузией ионов гидроксила в анолит в нерабочие смены. Кроме того, постоянный занос ионов аммония в католит придает ему буферные свойства, а также предотвращает гидролиз соли кадмия благодаря образованию растворимых аммиакатных комплексов.

Последний эффект, очевидно, будет смещать потенциал осаждения кадмия в отрицательном

направлении, т.е. способствовать снижению выхода по току кадмия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводили на пилотной установке, параметры которой (за исключением объема катодной камеры) были соизмеримы с параметрами ванны улавливания на участке кадмирования:

- объем анодной камеры – 2 л (в цехе – 4 л);
- площадь мембраны МК-40Л – 3 дм<sup>2</sup> (в цехе – 4 дм<sup>2</sup>);
- объем катодной камеры – 5 л (в цехе – 50–200 л);
- анод – свинцовый, площадью 2.2 дм<sup>2</sup> (в цехе – 1–2 дм<sup>2</sup>);
- катод – сталь 08КП – 8 шт. с рабочей поверхностью каждого 2–16 дм<sup>2</sup> (в цехе – один катод 10–20 дм<sup>2</sup>).

Концентрацию ионов кадмия в растворе определяли титриметрическим и атомно-абсорбционным методами. Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Состав электролита кадмирования:  
 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - 50 \text{ г/л}$  ( $\text{Cd}_{\text{мет}} - 22 \text{ г/л}$ ),  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 220 \text{ г/л}$ ,  
 Добавка ЦКН-04 – 10 мл/л.

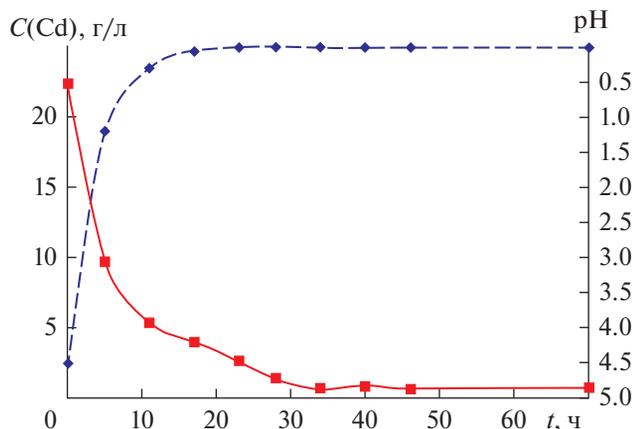
Анолит – раствор серной кислоты – 10 г/л (выбор такого состава анолита для промышленных установок обеспечивает устойчивую работу свинцового анода).

Электролиз проводили как в режиме стабилизации рН католита (рН 8), так и без корректировки, когда величина рН католита постепенно уменьшалась за счет диффузии ионов водорода из анолита во время межсменных перерывов.

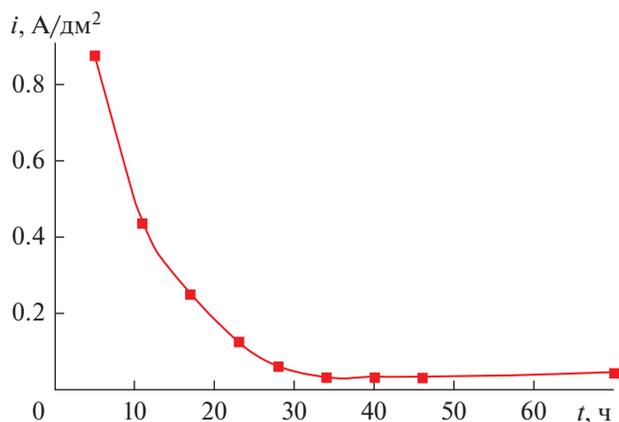
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой серии экспериментов (рис. 1) был изучен процесс полного извлечения кадмия из электролита вышеуказанного состава. Необходимость такой операции возникает при загрязнении электролита примесями, очистка от которых технически затруднительна или нецелесообразна экономически. В процессе электролиза постепенно снижали катодную плотность тока (рис. 2), что позволило, с одной стороны, существенно интенсифицировать процесс на начальных стадиях, а с другой – исключить бесполезный расход электроэнергии на электролиз воды на последующих стадиях.

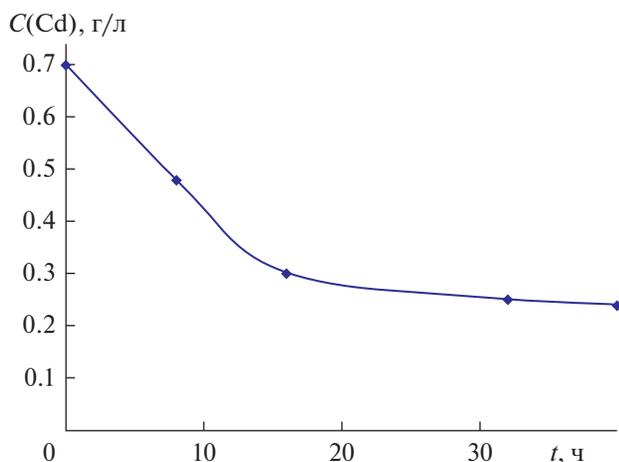
Во второй серии экспериментов воспроизведены условия электролиза, соответствующие режиму работы ванны улавливания. В первую оче-



**Рис. 1.** Зависимость концентрации кадмия в растворе католита от времени электролиза. Пунктирная линия отображает изменение pH католита по мере протекания электролиза.



**Рис. 2.** Зависимость катодной плотности тока от времени электролиза.



**Рис. 3.** Зависимость концентрации кадмия в растворе католита, соответствующего составу промывной воды в ванне улавливания, от времени электролиза.

редь это относится к величине pH католита, которую поддерживали на уровне 8. При электролизе катодная плотность тока составляла  $0.7 \text{ A/dm}^2$  и во времени не изменялась. На рис. 3 показано изменение концентрации ионов кадмия в процессе электролиза. Стационарное значение концентрации ионов кадмия в ванне улавливания около  $0.2 \text{ г/л}$  означает снижение выноса кадмия на очистные сооружения в 100 раз. Этот показатель практически совпадает со значениями, измеренными в аналогичных ваннах улавливания на нескольких промышленных предприятиях, использующих электролиты кадмирования, близкого химического состава [42–44].

Поскольку выделившийся на катоде металлический кадмий можно полностью вернуть в производственный цикл анодным растворением кадмиевого осадка путем периодического завешивания катода на анодную штангу в ванне кадмирования, данная технология позволяет построить безотходный замкнутый технологический цикл по отношению к высокотоксичным ионам кадмия. При необходимости можно снизить вынос ионов кадмия на очистные сооружения еще на порядок, введя уже практикуемое в гальванических цехах опрыскивание водой подвесок, выгружаемых из ванны улавливания.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успешные результаты экспериментальной проверки применимости электромембранной технологии для утилизации отработанного электролита нового состава и извлечения ионов кадмия из ванн улавливания после операции кадмирования в этом электролите позволяют рекомендовать его как вполне приемлемый в отношении экологической безопасности.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C$	концентрация, г/л
$i$	катодная плотность тока, $\text{A/dm}^2$
$t$	время, ч

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kruglikov S.S.* The Use of electrochemical Modules (IEMs) in Plating Industry // Proc. NASF SUR/FIN'2006 Conference Milwaukee, USA. 18–21 Sept. 2006. P. 432.
2. *Yurchuk T.Y., Bergmann H., Kruglikov S.S.* Verfahren der elektrochemischen Umweltschutztechnik am Beispiel der Regenerierung chromathaltiger Baeder der Galvanotechnik // Chem. Ing. Tech. 1997. V. 69. № 9. P. 43.
3. *Paidar M., Fateev V., Bouzek K.* Membrane electrolysis—history, current status and perspective // Electrochim. Acta. 2016. V. 209. P. 737.

4. *Chen G.* Electrochemical technologies in wastewater treatment // *Sep. Purif. Technol.* 2004. V. 38. P. 11.
5. *Steathamann H., Grabovski A., Eigenberger B.* Electromembrane processes, efficient and versatile tools in a sustainable industrial development // *Desalination.* 2006. V. 199. P. 1.
6. *Varentsov V.K., Koshev A.N., Sukhov I.F.* Mathematical modeling and experimental studies of the joint electro-deposition of gold and silver from sulfuric acid-thiourea solutions on flow-through 3D electrodes taking into account its nonstationary state // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. P. 495. [*Варенцов В.К., Кошев А.Н., Сухов И.Ф.* Процессы совместного осаждения золота и серебра из сернокислых растворов на проточном электроде // *Теор. осн. хим. технол.* 2018. Т. 52. С. 391.]
7. *Желонкина Е.А., Шишкина С.В., Михайлова И.Ю., Ананченко Б.А.* Исследование электродиализа раствора хлорида меди при сверхпредельных токах // *Мембр. мембр. технол.* 2017. Т. 7. № 3. С. 330. [*Zhelonkina E.A., Shishkina S.V., Mihailova I. Yu., Ananchenko B.A.* Study of electro dialysis of a copper chloride solution at overlimiting currents // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. № 11. P. 947.]
8. *Marder L., Bernardes A.M., Ferreira J.Z.* Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system // *Sep. Purif. Technol.* 2004. V. 37. P. 247.
9. *Первов А.Г., Андрианов А.П., Горбунова Т.П., Багдасарян А.С.* Мембранные технологии в решении экологических проблем // *Мембр. мембр. технол.* 2011. Т. 1. № 2. С. 83. [*Perov A.G., Adrianov A.P., Gorbunova T.P., Bagdasaryan A.S.* Membrane technologies in solving environmental problems // *Pet. Chem.* 2011. V. 1. № 2. P. 83.]
10. *Koshev A.N., Varentsov V.K.* Mathematical modeling of operation of a reactor with flow-through electrodes at limiting diffusion current under non-steady-state conditions // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. P. 779. [*Кошев А.Н., Варенцов В.К.* Математическое моделирование работы реактора с проточными трехмерными электродами в режиме предельного диффузионного тока в условиях нестационарности // *Теор. осн. хим. технол.* 2018. Т. 52. С. 497.]
11. *Koshev A.N., Varentsov V.K.* Mathematical modeling of effective systems of reactors with flow-through 3D electrodes // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 1. P. 87. [*Кошев А.Н., Варенцов В.К.* Математическое моделирование эффективных систем реакторов с проточными трехмерными электродами // *Теор. осн. хим. технол.* 2018. Т. 52. № 1. С. 93.]
12. *Landaburu Aguirre J., Pongracz E., Keiski R.L.* Separation of cadmium and copper from phosphorus rich synthetic water by micellar enhanced ultrafiltration // *Sep. Purif. Technol.* 2011. V. 81. P. 41.
13. *Vasudevan S., Lakshmi J.* Effect of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water – a novel approach // *Sep. Purif. Technol.* 2011. V. 80. P. 643.
14. *Singh V., Panley S., Singh S.K., Sanghi R.* Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption using poly(acrylamide) modified guar gum-silica nanocomposites // *Sep. Purif. Technol.* 2009. V. 67. P. 251.
15. *Cay S., Uyanik A., Ozasik A.* Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea industry waste // *Sep. Purif. Technol.* 2004. V. 38. P. 273.
16. *Zhai Y., Wei X., Zeng G., Zhang D., Chu K.* Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> in aqueous solutions // *Sep. Purif. Technol.* 2004. V. 38. P. 191.
17. *Reddy B.R., Priya D.N., Park K.H.* Separation and recovery of cadmium(II), cobalt(II), and nickel(II) from sulfate leach liquors of spent Ni-Cd batteries using phosphorous based extractants // *Sep. Purif. Technol.* 2006. V. 50. P. 161.
18. *Abbasn I.A., Al-Amer A.M., Laoui T., Atieh M.A.* Heavy metals removal by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption application // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 157. P. 141.
19. *Okieimen F.E., Sokbaikie C.E., Ebhoaye J.E.* Removal of cadmium and copper ions from aqueous solution with cellulose graft polymers // *Sep. Purif. Technol.* 2005. V. 44. P. 85.
20. *Shenashen M.A., Elshehi E.A., Sherif A. ElSafty, Khairy M.* Visual monitoring and removal of divalent copper, cadmium, and mercury ions from the water by using mesoporous cubic Ia3d aluminosilica sensors // *Sep. Purif. Technol.* 2013. V. 116. P. 73.
21. *Densili A., Garipcan B., Karabakan A., Sai R., Patir S.* Metal-complexing ligand methacryloylamidocysteine containing polymer beads for Cd(II) removal // *Sep. Purif. Technol.* 2003. V. 30. P. 3.
22. *Salehi E., Madaleni S.S., Heidari F.* Dynamic adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions from water using 8-hydroxyquinoline ligand immobilized PVDF membrane isotherms, thermodynamix and kinetics // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 94. P. 18.
23. *Fiol N., Escusa I.V., Martinez M., Miralles N., Seratols J.* Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste // *Sep. Purif. Technol.* 2006. V. 59. P. 132.
24. *Al Hamouz O.C.S., Estatie M., Saleh T.A.* Removal of cadmium ions from wastewater by dithiocarbamate functionalized pyrrole based terpolymers // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 177. P. 101.
25. *Jiha M.K., Gupta D., Choubey P.K., Kumar V., Lee J.-Ch.* Solvent extraction of copper, zinc, cadmium, and nickel from sulfate solution in mixer settler unit (MSU) // *Sep. Purif. Technol.* 2014. V. 122. P. 119.
26. *Mauchauffee S., Meux E., Schneider M.* Selective precipitation of cadmium from nickel cadmium sulfate solutions using sodium deconate // *Sep. Purif. Technol.* 2008. V. 62. P. 394.
27. *Ghaebabghi M., Irannajad M., Azadmehr A.R.* Leaching behavior of cadmium from hazardous waste // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 86. P. 9.
28. *Mahandra H., Singh R., Gupta B.* Liquid-liquid extraction studies on Zn(II) and Cd(II) using phosphonium ionic liquid (Cyphos IL 104) and recovery of zinc from zinc plating mud // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 177. P. 281.
29. *Sharma R.K., Puri A., Monga Y., Adholeya A.* Newly modified silica-based magnetically-driven nano-adsorbent: A sustainable and versatile platform for efficient

- and selective recovery of cadmium from water and fly-ash ameliorated soil // *Sep. Purif. Technol.* 2014. V. 127. P. 121.
30. *Segund J.O.D.V., Salazar-Banda G.R., Feitoza A.C.O., Vilar E.O., Cavalcanti E.B.* Cadmium and lead removal from aqueous synthetic waste utilizing Chemelec electrochemical reactor: Study of the operating conditions // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 88. P. 1107.
31. *Yafian M.R., Zamani A.A., Parinejad M., Shams E.* Ion-pair extraction of cadmium complex anions from hydrochloric acid media using oxonium dicyclohexyl-18-crown-6-complex // *Sep. Purif. Technol.* 2005. V. 42. P. 175.
32. *Svecova L., Spanelova M., Kubal M., Guibal E.* Cadmium, lead, and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies // *Sep. Purif. Technol.* 2006. V. 52. P. 142.
33. *Некрасова Н.Е., Кругликова Е.С., Тележкина А.В., Капустин Е.С., Кравченко Д.В.* Применение анода  $Ti/IrO_2 - SnO_2/PbO_2$  в растворе пассивирования кадмия // *Гальванотех. обраб. поверхн.* 2017. Т. 25. № 4. С. 4.
34. *Kruglikov S.S.* Application of Electromembrane Processes in Chromium Electroplating Technology // *Pet. Chem.* 2016. V. 56. № 10. P. 976. [*Кругликов С.С.* Применение электромембранных процессов в технологии электрохимического хромирования // *Мембр. мембр. технол.* 2016. Т. 6. № 3. С. 305.]
35. *Кругликов С.С., Тележкина А.В., Капустин Е.С., Кравченко Д.В.* Анодные материалы для электролиза хроматно-нитратных растворов // *Гальванотех. обраб. поверхн.* 2017. Т. 25. № 3. С. 37.
36. *Kruglikov S.S., Kolesnikov V.A., Nekrasova N.E., Gubin A.F.* Regeneration of Chromium Electroplating Electrolytes by the Application of Electromembrane Processes // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 5. P. 800. [*Кругликов С.С., Колесников В.А., Некрасова Н.Е., Губин А.Ф.* Регенерация электролитов хромирования с помощью электромембранных процессов // *Теор. осн. хим. технол.* 2018. Т. 52. № 5. С. 519.]
37. *Кругликов С.С.* Применение электромембранных процессов для стабилизации и регулирования состава раствора в электролизерах // *Гальванотех. обраб. поверхн.* 2018. Т. 26. № 2. С. 41.
38. *Кругликов С.С., Кочергин Л.И., Белкина Л.Н., Яшина О.А.* Опыт промышленной эксплуатации погружных электрохимических модулей в ваннах улавливания после операции кадмирования и хромирования // *Гальванотех. обраб. поверхн.* 2005. Т. 13. № 1. С. 69.
39. *Kruglikov S.S., Sirotkin V.I.* Removal of Cadmium and Cyanide Ions from Rinse Water in Plating Shops // *Proc. AEFS SUR/FIN`2006 Conference. Milwaukee, 2006.* P. 474.
40. *Кругликов С.С., Сироткин В.И., Воробьева М.А., Тогузов Б.М.* Об эффективности использования ПЭМ в ваннах улавливания после операции кадмирования. Опыт московских предприятий // *Гальванотех. обраб. поверхн.* 2009. Т. 17. № 4. С. 48.
41. *Kruglikov S.S., Nekrasova N. E., Kuznetsov V.V., Filatova E.A.* An electromembrane process for cadmium recovery from dilute cadmium electroplating dragout solutions // *Membr. Membr. Technol.* 2019. V. 1. № 2. P. 120. [*Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Кузнецов В.В., Филатова Е.А.* Электромембранный метод извлечения кадмия из разбавленных растворов ванн улавливания после электрохимического кадмирования // *Мембр. мембр. технол.* 2019. Т. 9. № 2. С. 146.]
42. *Архипов Е.А., Григорян Н.С., Шувалов Д.А., Жирухин Д.А., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А.* Универсальная добавка для кислых электролитов кадмирования // *Гальванотех. обраб. поверхн.* 2018. Т. 26. № 4. С. 21.
43. *Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В.* Добавки для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования. Практика применения // *Гальванотех. обраб. поверхн.* 2016. Т. 24. № 2. С. 35.
44. *Архипов Е.А., Смирнов К.Н., Жирухин Д.А., Володин И.А., Калинин А.А., Ваграмян Т.А.* Способ электроосаждения защитных кадмиевых покрытий (варианты). Пат. 2644639 РФ. 2018.

УДК 574.6.663.1

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. Л. В. Равичев<sup>а</sup>, Ю. Л. Гордеева<sup>б, \*</sup>, Н. В. Меньшутина<sup>а</sup>,  
Е. Л. Гордеева<sup>а</sup>, О. А. Кишкинова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>б</sup>Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина, Москва, Россия

\*e-mail: l.s.gordeev@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.11.2020 г.

После доработки 16.11.2020 г.

Принята к публикации 20.11.2020 г.

Приведены результаты теоретического анализа с оценкой технологических показателей, обеспечивающих возможность реального осуществления непрерывного биотехнологического процесса получения молочной кислоты. Анализ выполнен с использованием математического моделирования, включающего учет образования продукта, биомассы, побочного продукта. В качестве сырьевых источников рассмотрены основной субстрат, потребляемый микроорганизмами, и компонент, образующий основной субстрат в процессе синтеза. В анализе решены две задачи – определение области значений входных показателей, обеспечивающих реальное осуществление технологии для заданного значения продуктивности по целевому продукту (молочной кислоте), и оценка множественности входных показателей при заданном значении одного из них. Приведены аналитические соотношения расчета показателей множественности для точек, ограничивающих область реального осуществления процесса. Приведены примеры численных вычислений, реализующих теоретические выводы. Результаты численных расчетов показали значительные возможности пользователя в выборе исходных показателей процесса для реализации технологии при одинаковом значении продуктивности.

*Ключевые слова:* биотехнология, молочная кислота, особые точки, множественность показателей

DOI: 10.31857/S0040357121030180

### ВВЕДЕНИЕ

Молочная кислота  $\text{CH}_3\text{C(ONHCOOH)}$  является продуктом ферментативного метаболизма, генерируемая определенными микроорганизмами. Молочная кислота может существовать в виде двух оптических изомеров, отличающихся пространственным расположением водородных атомов и спиртовых гидроксильных групп:  $D(-)$  молочная кислота не усваивается организмом;  $L(+)$  молочная кислота полностью усваивается организмом [1, 2]. Настоящий анализ относится к  $L(+)$  молочной кислоте, получаемой непрерывной ферментацией.

Молочная кислота рассматривается как наиболее полезный продукт для пищевой, косметической, фармацевтической, текстильной и химической промышленности. Значение молочной кислоты выросло в связи с возможностью ее использования как мономера для получения биоразлагаемых полимеров.

В работе [1] приведен достаточно подробный анализ проблемы получения молочной кислоты, в том числе с учетом pH среды, температуры и др. Наиболее важным является представление перечня штаммов микроорганизмов, продуцирующих молочную кислоту с указанием видов субстратов, используемых соответствующими штаммами (всего 61 штамм). Здесь же представлен перечень способов ферментации, которые использовались в ряде публикаций. Число способов содержит около 50 позиций, некоторые из которых повторяются для различных видов штаммов. Основным выводом здесь заключается в том, что наиболее часто в технологии используются процессы периодической и непрерывной ферментации, реже с рециркуляцией клеток. Таким образом, в виде технологических аппаратов чаще всего применяются реакторы с перемешиванием, реже аппараты со стационарным слоем, с псевдоожиженным слоем, с волокнистой насадкой и др.

В обзоре [2] показано, что исследования по математическому моделированию биотехнологических процессов ориентировано на периодическую ферментацию в аппаратах с перемешиванием.

Основопологающим при моделировании процесса синтеза молочной кислоты является кинетика ее образования. Разнообразие штаммов, производящих молочную кислоту, формирует собственную кинетику. Приемлемые кинетические соотношения (естественно, разные) приведены в обзорной публикации [3]. В большинстве исследований кинетика учитывает эффекты ингибирования биомассой, продуктом, субстратом и т.п.

Исследования по математическому моделированию направлены на оценку эффективности той или иной технологии. В работе [4] математическая модель содержит только три уравнения: баланса по биомассе, субстрату и продукту. В уравнениях семь констант, требующих экспериментальной оценки. Приведем численные значения констант в публикации:  $\mu_{\max} = 0.48 \text{ ч}^{-1}$ ;  $P_{\max} = 50 \text{ г/л}$ ;  $K_m = 1.2 \text{ г/л}$ ;  $K_i = 22 \text{ г/л}$ ;  $Y_{X/S} = 0.4 \text{ г/г}$ ;  $\alpha = 2.2 \text{ г/г}$ ;  $\beta = 0.2 \text{ ч}^{-1}$ .

Отметим, что в данной публикации в качестве субстрата учитывается только компонент, непосредственно потребляемый микроорганизмами (основной субстрат).

Более сложная математическая модель изучалась в публикации [5], где в технологии предполагается использовать основной субстрат и компонент, воспроизводящий основной субстрат в процессе синтеза. Например, основным субстратом являлась глюкоза, а компонентом, воспроизводящим основной субстрат, мальтоза.

Математическая модель включает четыре уравнения, т.е. добавлено уравнение баланса по мальтозе. В системе дополнительно появляется константа  $k_M$ , определяющая скорость дегидратации мальтозы. Численное значение  $k_M$  в публикации равно  $0.035 \text{ ч}^{-1}$  при  $\mu_{\max} = 0.28 \text{ ч}^{-1}$ .

В работе [6] изучалась математическая модель, в которой учитывался только основной субстрат, однако штамм микроорганизмов в качестве продукта метаболизма кроме молочной кислоты еще воспроизводил побочный продукт – бактериоцин. При этом бактериоцин рассматривался как ценный продукт. Моделировалась периодическая ферментация для штаммов *Lactococcus lactis* и *Pediococcus acidilactici*. В математическую модель введено уравнение образования побочного продукта.

В настоящем исследовании приведена обобщенная математическая модель, учитывающая как образование побочного продукта, так и использование компонента сырья, воспроизводящего основной субстрат.

Математическая модель включает уравнения баланса по биомассе, баланса по продукту; балан-

са по побочному продукту, баланса по основному субстрату, баланса по компоненту, воспроизводящему основной субстрат в процессе синтеза.

Модель включает кинетическое соотношение общего характера, учитывающее ингибирование биомассой, продуктом и субстратом.

Уравнения математической модели имеют следующий вид:

$$-DX + \mu X = 0, \quad (1)$$

$$(\alpha\mu + \beta)X - DP = 0, \quad (2)$$

$$(\alpha_B\mu + \beta_B)X - DB = 0, \quad (3)$$

$$D(S_0 - S) - \frac{1}{Y_{X/S}}\mu X + k_M M = 0, \quad (4)$$

$$D(M_0 - M) - k_M M = 0, \quad (5)$$

$$\mu = \mu_{\max} \left(1 - \frac{X}{X_{\max}}\right)^{n_1} \left(1 - \frac{P}{P_{\max}}\right)^{n_2} \frac{S}{K_m + S + S^2/K_i}. \quad (6)$$

В приложении приведены соотношения (П.1)–(П.5), полученные преобразованием системы (1)–(6).

Входными показателями процесса получения молочной кислоты являются величина протока  $D$ ,  $\text{ч}^{-1}$  ( $D = V/v$ , где  $V$  – объем заполнения ферментера, л;  $v$  – объемная скорость, л/ч); концентрация основного субстрата  $S_0$ , г/л (основной субстрат, непосредственно потребляемый микроорганизмами); концентрация компонента, воспроизводящего основной субстрат в процессе синтеза,  $M_0$ , г/л.

Определяющим показателем процесса является величина продуктивности по целевому продукту  $Q_P$ , г/(л ч),  $Q_P = PD$ , где  $P$ , г/л – концентрация продукта (молочной кислоты) на выходе из ферментера.

Теоретический анализ [2, 3, 7] показал, что для каждого значения концентрации входного компонента существует множество значений двух других для одного и того же  $Q_P$ .

Отсюда возникают две задачи. Первая – определить область значений входных показателей, обеспечивающих реальное осуществление технологии для заданного  $Q_P$ ; вторая – получить оценки входных показателей компонентов множества при заданном значении одного из них, т.е. если задано  $D$  необходимо получить множество  $\{S_0, M_0\}$ ; если задано  $S_0$  – получить  $\{D, M_0\}$ ; если задано  $M_0$  – получить  $\{D, S_0\}$ .

Решение этих задач реализуется посредством математического моделирования процесса. В настоящем сообщении используется математическая модель достаточно общего характера (обобщенная математическая модель), сформированная на базе ряда исследований [4–6].

**ФОРМИРОВАНИЕ ОБЛАСТИ ЗНАЧЕНИЙ  
ВХОДНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦЕССА  
(ПЕРВАЯ ЗАДАЧА)**

В формировании области ключевым элементом является величина протока  $D$ ,  $\text{ч}^{-1}$ , так как эта величина, практически является независимой, в то время как  $S_0$  и  $M_0$  связаны соотношением (П.2).

Однако величина  $D$  является ограниченной в любом непрерывном процессе. Ограничением является значение  $D_{\text{пред}}$ , при которой имеет место вымывание поступающих компонентов, “не успешных” вступить в процесс синтеза. В этом случае в (П.1) имеем  $A(D) = 1.0$ ;  $S = S_0$ . Откуда для  $D_{\text{пред}}$  получаем

$$D_{\text{пред}} = \mu_{\text{max}} \frac{K_i S_0}{K_m K_i + S_0 K_i + S_0^2}. \quad (7)$$

Используя условие  $\max D_{\text{пред}}$  по  $S_0$ , получаем

$$S_0 = (K_m K_i)^{1/2}. \quad (8)$$

Максимальное значение  $D_{\text{пред}}$ , используя (7) и (8):

$$\max D_{\text{пред}} = \frac{\mu_{\text{max}}}{2 \left( \frac{K_m}{K_i} \right)^{1/2} + 1}. \quad (9)$$

Таким образом, максимальное значение  $D_{\text{пред}}$  определяется только величинами кинетических констант.

Для дальнейшего анализа область значений входных показателей представлена в двух вариантах.

В первом – область сформирована в виде зависимости  $S_0$  от  $D$ ; во втором –  $M_0$  от  $D$ .

Формирование областей значений входных показателей реализуется вычислением значений  $D$ , обеспечивающих существование решения уравнений (П.3) и (П.4).

Вычисляется  $D^{\text{opt}}$  для максимального значения  $Q_p$  по уравнению

$$\left( \frac{K_i}{2} \right)^2 \left[ A(D) \frac{\mu_{\text{max}}}{D} - 1 \right]^2 - K_m K_i = 0, \quad (10)$$

где  $A(D)$  по (П.1).

Получаем значения  $D^{\text{opt}}$  и  $\max Q_p(D^{\text{opt}})$ . Вычисляется  $S_0(D^{\text{opt}})$  по решению (П.3) и (П.4) при  $D^{\text{opt}}$  и  $\max Q_p(D^{\text{opt}})$ , т.е.  $S_0(D^{\text{opt}})$  получаем по формуле

$$\begin{aligned} S_0(D^{\text{opt}}) &= S_1'(D^{\text{opt}}) = S_2'(D^{\text{opt}}) = \\ &= \frac{\max Q_p}{Y_{X/S}(\alpha D^{\text{opt}} + \beta)} + (K_m K_i)^{1/2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Получили координату оптимальной точки:

$$[D^{\text{opt}}, S_0(D^{\text{opt}})] \text{ для первого варианта; } \quad (12)$$

$$[D^{\text{opt}}, M_0(D^{\text{opt}})] \text{ для второго варианта, } \quad (13)$$

где

$$M_0(D^{\text{opt}}) = \frac{D^{\text{opt}} + k_M}{k_M} S_0(D^{\text{opt}}). \quad (14)$$

Определяются границы по  $D$  для обоих вариантов формирования областей при условии

$$Q_p < \max Q_p. \quad (15)$$

Для этого также решается уравнение (10), в котором используют  $A(D)$  по (П.1) при  $Q_p$  по (15).

Получено два значения  $D_1$  и  $D_2$ . Значения одинаковы для обоих вариантов.

Вычисляются координаты  $S_0(D_1)$ ,  $S_0(D_2)$  и  $M_0(D_1)$ ,  $M_0(D_2)$ . Отметим, что  $D_2 > D_1$ :

$$S_0(D_1) = \frac{Q_p}{Y_{X/S}(\alpha D_1 + \beta)} + (K_m K_i)^{1/2}; \quad (16)$$

$$S_0(D_2) = \frac{Q_p}{Y_{X/S}(\alpha D_2 + \beta)} + (K_m K_i)^{1/2},$$

$$M_0(D_1) = \frac{D_1 + k_M}{k_M} S_0(D_1); \quad (17)$$

$$M_0(D_2) = \frac{D_2 + k_M}{k_M} S_0(D_2).$$

Учитывая  $D_2 > D_1$ , получаем  $S_0(D_1) > S_0(D_2)$  и  $M_0(D_2) > M_0(D_1)$ .

Координаты двух ограничивающих точек:

для первого варианта

$$[D_1, S_0(D_1)] \text{ и } [D_2, S_0(D_2)] \quad (18)$$

для второго варианта

$$[D_1, M_0(D_1)] \text{ и } [D_2, M_0(D_2)]. \quad (19)$$

Далее вычисляются ограничивающие значения  $D_3$  и  $D_4$ .

Для двух вариантов эти значения разные.

Для первого варианта обозначим  $D_3$  и  $D_4$  как  $D_3^1$  и  $D_4^1$ .

$$D_3^1 \text{ по условию } \max S_1'(D), \quad (20)$$

где  $S_1'(D)$  по (П.3).

$$D_4^1 \text{ по условию } \min S_2'(D), \quad (21)$$

где  $S_2'(D)$  по (П.4).

По  $D_3^1$  и  $D_4^1$  вычисляются  $S_0(D_3^1)$  и  $S_0(D_4^1)$ :

$$S_0(D_3^1) = S_1'(D_3^1); S_0(D_4^1) = S_2'(D_4^1).$$

Для первого варианта определены координаты еще двух ограничивающих точек:

$$\left[ D_3^1, S_0(D_3^1) \right] \text{ и } \left[ D_4^1, S_0(D_4^1) \right]. \quad (22)$$

Таким образом, область значений  $S_0$  для первого варианта полностью определена.

$D_3$  и  $D_4$  для второго варианта обозначим  $D_3^2$  и  $D_4^2$ .  $D_3^2$  вычисляется по условию

$$D_3^2 \text{ есть } \max \frac{D + k_M}{k_M} S_1'(D), \quad (23)$$

где  $S_1'(D)$  по (П.3);

$$D_4^2 \text{ есть } \min \frac{D + k_M}{k_M} S_2'(D), \quad (24)$$

где  $S_2'(D)$  по (П.4).

По  $D_3^2$  и  $D_4^2$  вычисляются

$$M_0(D_3^2) = \frac{D_3^2 + k_M}{k_M} S_1'(D_3^2);$$

$$M_0(D_4^2) = \frac{D_4^2 + k_M}{k_M} S_1'(D_4^2).$$

Для второго варианта также определены координаты еще двух ограничивающих точек:

$$\left[ D_3^2, M_0(D_3^2) \right] \text{ и } \left[ D_4^2, M_0(D_4^2) \right]. \quad (25)$$

Таким образом, область значений  $M_0$  для второго варианта полностью определена.

Точки с координатами для первой области (по  $S_0$ ) и второй (по  $M_0$ ) назовем “особыми” точками. Номера особых точек для первого варианта обозначим 1, 2, 3, 4, 5; для второго 1', 2', 3', 4', 5':

первый вариант	второй вариант	
особая точка 1 $[D_1, S_0(D_1)]$	1' $[D_1, M_0(D_1)]$	(26)

особая точка 2 $[D_2, S_0(D_2)]$	2' $[D_2, M_0(D_2)]$	(27)
----------------------------------	----------------------	------

особая точка 3 $[D_3^1, S_0(D_3^1)]$	3' $[D_3^2, M_0(D_3^2)]$	(28)
--------------------------------------	--------------------------	------

особая точка 4 $[D_4^1, S_0(D_4^1)]$	4' $[D_4^2, M_0(D_4^2)]$	(29)
--------------------------------------	--------------------------	------

особая точка 5 $[D^{\text{opt}}, S_0(D^{\text{opt}})]$	5' $[D^{\text{opt}}, M_0(D^{\text{opt}})]$	(30)
--	--	------

Точки 5 и 5' есть точки экстремума.

#### ОЦЕНКИ КОМПОНЕНТОВ МНОЖЕСТВ В ВХОДНЫХ ПОКАЗАТЕЛЯХ (ВТОРАЯ ЗАДАЧА)

Для каждой из особых точек первого и второго варианта сформированы формулы вычисления компонентов множеств  $S_0$  и  $M_0$ . Значение величины протока для каждой особой точки является фиксированным.

В табл. 1 представлены соотношения, формирующие множества  $S_0$  и  $M_0$  для точки экстремума и особых точек первого варианта.

Условия вычисления  $S_0^i$  определяются следующими неравенствами:

для оптимальной точки

$$0 \leq S_0^i \leq S_{\text{opt}}; \quad (35)$$

для особых точек 1–4

$$0 \leq S_0^i \leq S_k. \quad (36)$$

Пользователь имеет возможность выбрать или задать значение  $S_0^i$ , отвечающее условиям точки оптимума или какой-либо из особых точек.

Формула вычисления  $M_0^i$  в табл. 1 получена для каждого принятого или заданного значения  $S_0^i$ :

$$M_0^i = \frac{D^{\text{opt}} + k_M}{k_M} [S_{\text{opt}} - S_0^i] - \quad (37)$$

для оптимальной точки,

$$M_0^i = \frac{D_k + k_M}{k_M} [S_k - S_0^i] - \quad (38)$$

для особых точек 1–4,

где  $S_{\text{opt}}$  и  $S_k$  – значения исходных данных.

В табл. 2 представлены соотношения, формирующие множества  $M_0$  и  $S_0$  для точки экстремума и особых точек второго варианта.

Условия вычисления  $M_0^i$  определяются следующими неравенствами:

для точки экстремума

$$0 \leq M_0^i \leq M_{\text{opt}}; \quad (43)$$

**Таблица 1.** Соотношения для вычисления компонент множеств для  $S_0$  и  $M_0$  для точки оптимального условия и особых точек

<u>Обозначения</u>	
Оптимальная точка $D^{\text{opt}}, \text{ч}^{-1}; S_{\text{opt}} = S_0(D^{\text{opt}}), \text{г/л}$	$S_0^i = S_{\text{opt}} \frac{n_0 - i}{n_0}$ (31)
	$M_0^i = \frac{i}{n_0} \cdot \frac{D^{\text{opt}} + k_M}{k_M} S_{\text{opt}}$ (32)
$k = 1.0$ . Особая точка 1: $D_1; S_1 = S_0(D_1)$	$S_0^i = S_k \frac{n_k - i}{n_k}$ (33)
$k = 2.0$ . Особая точка 2: $D_2; S_2 = S_0(D_2)$	$M_0^i = \frac{i}{n_k} \cdot \frac{D_k + k_M}{k_M} S_k$ (34)
$k = 3.0$ . Особая точка 3: $D_3 = D_3^1; S_3 = S_0(D_3^1)$	Значения $n_0$ и $n_k$ задает пользователь; $i = 0 - n_0; i = 0 - n_k$
$k = 4.0$ . Особая точка 4: $D_4 = D_4^1; S_4 = S_0(D_4^1)$	

**Таблица 2.** Соотношения для вычисления компонент множеств для  $M_0$  и  $S_0$  для точки оптимального условия и особых точек

<u>Обозначения</u>	
Оптимальная точка $D^{\text{opt}}, \text{ч}^{-1}; M_{\text{opt}} = M_0(D^{\text{opt}}), \text{г/л}$	$M_0^i = M_{\text{opt}} \frac{n_0 - i}{n_0}$ (39)
	$S_0^i = \frac{i}{n_0} \cdot \frac{k_M}{D^{\text{opt}} + k_M} M_{\text{opt}}$ (40)
$k = 1.0$ . Особая точка 1': $D_1; M_1 = M_0(D_1)$	$M_0^i = M_k \frac{n_k - i}{n_k}$ (41)
$k = 2.0$ . Особая точка 2': $D_2; M_2 = M_0(D_2)$	$S_0^i = \frac{i}{n_k} \cdot \frac{k_M}{D_k + k_M} M_k$ (42)
$k = 3.0$ . Особая точка 3': $D_3 = D_3^2; M_3 = M_0(D_3^2)$	
$k = 4.0$ . Особая точка 4': $D_4 = D_4^2; M_4 = M_0(D_4^2)$	

для особых точек

$$0 \leq M_0^i \leq M_k. \quad (44)$$

Пользователь имеет возможность выбрать или задать значение  $M_0^i$ , отвечающее условиям точки оптимума или какой-либо из особых точек.

Формула вычисления  $S_0^i$  в табл. 2 получена для каждого принятого или заданного значения  $M_0^i$ .

### ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ

Численный расчет выполняется с использованием констант для уравнений (1)–(6), приведенных в табл. 3 [1–3].

Используя теоретические соотношения, получены следующие координаты особых точек для обоих вариантов:

$$1: S_0 = 77.6 \text{ г/л}; D_1 = 0.09818 \text{ ч}^{-1}; 2: S_0 = 35.35 \text{ г/л}; D_2 = 0.3107 \text{ ч}^{-1}; 3: S_0 = 143.28 \text{ г/л}; D_3 = 0.138 \text{ ч}^{-1};$$

**Таблица 3.** Численные значения констант для базового варианта

$K_m, \text{г/л}$	$K_i, \text{г/л}$	$\mu_{\text{max}}, \text{ч}^{-1}$	$X_{\text{max}}, \text{г/л}$	$P_{\text{max}}, \text{г/л}$	$n_1$	$n_2$	$Y_{X/S}, \text{г/г}$	$k_M, \text{ч}^{-1}$	$\alpha, \text{г/г}$	$\beta, \text{ч}^{-1}$	$\alpha_B, \text{г/г}$	$\beta_B, \text{ч}^{-1}$
1.2	164	0.48	30	98.0	0.5	0.5	0.4	0.035	2.2	0.02	1.1	0.01

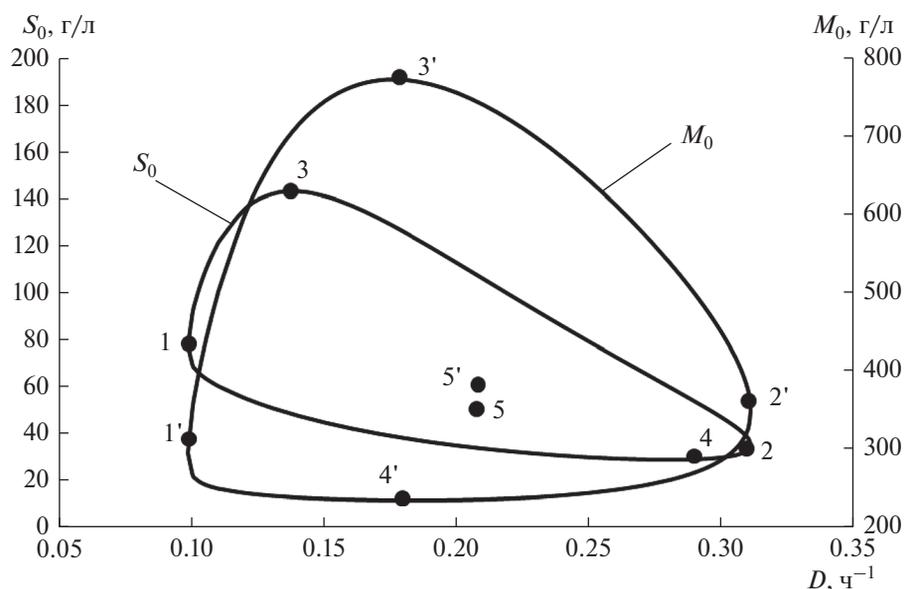


Рис. 1. Портреты для  $S_0$  и  $M_0$ : 1–5 и 1'–5' положения особых точек.

4:  $S_0 = 29.0$  г/л;  $D_4 = 0.28$  ч<sup>-1</sup>; 5:  $S_0 = 57.4$  г/л;  $D_5 = 0.205$  ч<sup>-1</sup>.

1':  $M_0 = 295.28$  г/л;  $D_1 = 0.09818$  ч<sup>-1</sup>; 2':  $M_0 = 349.16$  г/л;  $D_2 = 0.3107$  ч<sup>-1</sup>; 3':  $M_0 = 773.1$  г/л;  $D_3 = 0.18$  ч<sup>-1</sup>; 4':  $M_0 = 234.96$  г/л;  $D_4 = 0.18$  ч<sup>-1</sup>; 5':  $M_0 = 393.6$  г/л;  $D_5 = 0.205$  ч<sup>-1</sup>.

На рис. 1 показаны портреты областей для обоих вариантов, построенные с использованием численных значений констант (табл. 3) для продуктивности  $Q_p = 6$  г/(л ч).

Портреты построены по уравнениям (П.3) и (П.4) с использованием (П.2). Для портрета  $S_0$  в (П.2)  $M_0 = 0$ . Для портрета  $M_0$  в (П.2)  $S_0 = 0$ .

Полученные координаты особых точек отвечают следующим условиям: для первого варианта при  $M_0 = 0$ , для второго – при  $S_0 = 0$ .

Ниже приведем численные значения обеспечения положения особых точек величинами  $S_0^i$  и  $M_0^i$ , т.е. примеры формирования множеств  $\{S_0^i, M_0^i\}$  для каждой из особых точек, используя соотношения табл. 1 и 2.

Таблица 4. Результаты расчета элементов множеств  $S_0$  (г/л) и  $M_0$  (г/л)

№ п/п	$i$	0	1	2	3	4
1	Особая точка 1	$S_0^0 = 77.6$ $M_0^0 = 0.0$	$S_0^1 = 58.2$ $M_0^1 = 73.82$	$S_0^2 = 38.8$ $M_0^2 = 147.64$	$S_0^3 = 19.4$ $M_0^3 = 231.46$	$S_0^4 = 0.0$ $M_0^4 = 295.28$
2	Особая точка 2	$S_0^0 = 35.35$ $M_0^0 = 0.0$	$S_0^1 = 26.51$ $M_0^1 = 87.29$	$S_0^2 = 17.67$ $M_0^2 = 174.58$	$S_0^3 = 8.83$ $M_0^3 = 261.87$	$S_0^4 = 0.0$ $M_0^4 = 349.16$
3	Особая точка 3	$S_0^0 = 143.28$ $M_0^0 = 0.0$	$S_0^1 = 107.46$ $M_0^1 = 177.05$	$S_0^2 = 71.64$ $M_0^2 = 354.11$	$S_0^3 = 35.82$ $M_0^3 = 531.16$	$S_0^4 = 0.0$ $M_0^4 = 708.06$
4	Особая точка 4	$S_0^0 = 29.0$ $M_0^0 = 0.0$	$S_0^1 = 21.75$ $M_0^1 = 65.25$	$S_0^2 = 14.5$ $M_0^2 = 13.05$	$S_0^3 = 7.25$ $M_0^3 = 195.75$	$S_0^4 = 0.0$ $M_0^4 = 261.0$
5	Особая точка 5	$S_0^0 = 57.4$ $M_0^0 = 0.0$	$S_0^1 = 43.05$ $M_0^1 = 98.4$	$S_0^2 = 28.7$ $M_0^2 = 196.8$	$S_0^3 = 14.35$ $M_0^3 = 295.7$	$S_0^4 = 0.0$ $M_0^4 = 393.6$

**Таблица 5.** Результаты расчета элементов множеств  $M_0$  (г/л) и  $S_0$  (г/л)

№ п/п	$i$	0	1	2	3	4
1	Особая точка 1'	$M_0^0 = 295.28$ $S_0^0 = 0.0$	$M_0^1 = 221.46$ $S_0^1 = 19.4$	$M_0^2 = 147.64$ $S_0^2 = 38.8$	$M_0^3 = 73.82$ $S_0^3 = 58.2$	$M_0^4 = 0.0$ $S_0^4 = 77.6$
2	Особая точка 2'	$M_0^0 = 349.16$ $S_0^0 = 0.0$	$M_0^1 = 251.87$ $S_0^1 = 8.83$	$M_0^2 = 174.58$ $S_0^2 = 17.67$	$M_0^3 = 87.29$ $S_0^3 = 26.51$	$M_0^4 = 0.0$ $S_0^4 = 35.35$
3	Особая точка 3'	$M_0^0 = 773.1$ $S_0^0 = 0.0$	$M_0^1 = 579.81$ $S_0^1 = 31.46$	$M_0^2 = 386.54$ $S_0^2 = 62.93$	$M_0^3 = 193.27$ $S_0^3 = 94.39$	$M_0^4 = 0.0$ $S_0^4 = 125.85$
4	Особая точка 4'	$M_0^0 = 234.96$ $S_0^0 = 0.0$	$M_0^1 = 176.22$ $S_0^1 = 9.56$	$M_0^2 = 117.48$ $S_0^2 = 19.125$	$M_0^3 = 39.79$ $S_0^3 = 28.69$	$M_0^4 = 0.0$ $S_0^4 = 38.25$
5	Особая точка 5'	$M_0^0 = 393.6$ $S_0^0 = 0.0$	$M_0^1 = 295.2$ $S_0^1 = 14.35$	$M_0^2 = 196.8$ $S_0^2 = 28.7$	$M_0^3 = 98.4$ $S_0^3 = 43.05$	$M_0^4 = 0.0$ $S_0^4 = 57.4$

Для вычисления элементов множеств для особых точек обоих вариантов использовано условие  $Q_p = 6 \text{ г/(л ч)} < \max Q_p$

Значение  $n_0$  и  $n_k$  для всех особых точек (табл. 1 и 2) принято равным четырем ( $n_0 = 4, n_k = 4$ ), значение  $i$  в расчетах по условию  $i = 0 - n_0$  и  $i = 0 - n_k$  было одинаковым 0.0; 1.0; 2.0; 3.0; 4.0.

Вычисляются элементы множеств для особых точек с использованием вышеприведенных исходных данных.

В табл. 4 результаты вычислений  $S_0^i$  и  $M_0^i$  по исходным данным, приведенным выше (первый вариант).

В табл. 5 результаты вычислений  $M_0^i$  и  $S_0^i$  по исходным данным, приведенным выше (второй вариант).

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Полученные координаты особых точек для обоих вариантов и теоретические соотношения для вычисления множеств технологических показателей для каждой из особых точек дают возможность более широкого использования сырьевых ресурсов (особенно в условиях их ограничения) для реального формирования технологического процесса получения молочной кислоты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

$$A(D) = \left(1 - \frac{Q_p}{X_{\max}(\alpha D + \beta)}\right)^{n_1} \left(1 - \frac{Q_p}{P_{\max} D}\right)^{n_2}, \quad (\text{П.1})$$

$$S' = S_0 + \frac{k_M M_0}{D + k_M}, \quad (\text{П.2})$$

$$S_1^i = \frac{1}{Y_{X/S}(\alpha D + \beta)} + \frac{K_i}{2} \left[ A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right] + \sqrt{\left(\frac{K_i}{2}\right)^2 \left[ A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right]^2 - K_m K_i}, \quad (\text{П.3})$$

$$S_2^i = \frac{1}{Y_{X/S}(\alpha D + \beta)} + \frac{K_i}{2} \left[ A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right] - \sqrt{\left(\frac{K_i}{2}\right)^2 \left[ A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right]^2 - K_m K_i}, \quad (\text{П.4})$$

$$\left(\frac{K_i}{2}\right)^2 \left[ A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right]^2 - K_m K_i = 0. \quad (\text{П.5})$$

**ОБОЗНАЧЕНИЯ**

- $B$  концентрация суммарного количества побочных продуктов, г/л
- $D$  величина протока, ч<sup>-1</sup>
- $K_i$  константа ингибирования, г/л
- $K_m$  константа насыщения субстрата, г/л
- $k_M$  константа, определяющая количество воспроизведенного субстрата, ч<sup>-1</sup>
- $M$  концентрация сырья, дополнительно воспроизводящего субстрат, г/л

$P$	концентрация продукта, г/л
$Q_p$	продуктивность, г/(л ч)
$S$	концентрация субстрата, г/л
$X$	концентрация биомассы, г/л
$Y_{X/S}$	стехиометрический коэффициент, г/г
$\alpha, \alpha_B$	константы
$\beta, \beta_B$	
$\mu$	удельная скорость роста микроорганизмов, ч <sup>-1</sup>

### ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
max	максимальное значение
opt	оптимальное значение

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hofvendahl K., Hahn-Hägerdal B. Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources // *Enzyme Microb. Technol.* 2000. V. 26. P. 87.
2. Gordeeva Yu.L., Rudakovskaya E.G., Gordeeva E.L., Borodkin A.G. Mathematical modeling of biotechnological process of lactic acid production by batch fermentation: A review // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 3. P. 282. [Гордеева Ю.Л., Рудаковская Е.Г., Гордеева Е.Л., Бородкин А.Г. Математическое моделирование биотехнологического процесса периодической ферментации получения молочной кислоты. Обзор // *Теор. осн. хим. технол.* 2017. Т. 51. № 3. С. 270.]
3. Gordeev L.S., Koznov A.V., Skichko A.S., Gordeeva, Yu.L. Unstructured mathematical models of lactic acid biosynthesis kinetics: A review // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 2. P. 175. [Гордеев Л.С., Кознов А.В., Скичко А.С., Гордеева Ю.Л. Неструктурированные математические модели кинетики биосинтеза молочной кислоты. Обзор // *Теор. осн. хим. технол.* 2017. Т. 51. № 2. С. 8.]
4. Гордеева Ю.Л., Меньшутина Н.В., Гордеева Е.Л., Комиссаров Ю.А. Алгоритм обеспечения реальных условий множественности в процессах микробиологического синтеза при заданной величине потока // *Вестн. Астрах. гос. тех. унив. Сер.: Упр., вычисл. тех. инф.* 2016. № 2. С. 60.
5. Gonzalez K., Tebbani S., Lopes F., Thorigné A., Givry S., Dumur D., Pareau D. Modeling the continuous lactic acid production process from wheat flour // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2016. V. 100. № 1. P. 147.
6. Vázquez J.A., Murado M.A. Unstructured mathematical model for biomass, lactic acid and bacteriocin production by lactic acid bacteria in batch fermentation // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2008. V. 83. № 1. P. 91.
7. Bouguettoucha A., Balannec B., Amrane A. Unstructured models for lactic acid fermentation – A Review // *Food Technol. Biotechnol.* 2011. V. 49. № 1. P. 3.

УДК 542.61

## ГЛУБОКИЙ ЭВТЕКТИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ХОЛИНА И СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

© 2021 г. И. В. Зиновьева<sup>а</sup>, А. Я. Федоров<sup>а</sup>, Н. А. Милевский<sup>а</sup>, Ю. А. Заходяева<sup>а, \*</sup>, А. А. Вошкин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: yz@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 01.02.2021 г.

После доработки 04.02.2021 г.

Принята к публикации 08.02.2021 г.

Представлены результаты исследования физических свойств глубокого эвтектического растворителя на основе хлорида холина и сульфосалициловой кислоты. Построена фазовая диаграмма для данной двухкомпонентной смеси, впервые изучены зависимости ее плотности и показателя преломления от температуры. Рассчитана молекулярная рефракция для исследуемого глубокого эвтектического растворителя. Оценена возможность его применения в качестве экстрагента для извлечения ионов металлов в системе твердое–жидкость.

**Ключевые слова:** глубокий эвтектический растворитель, сульфосалициловая кислота, хлорид холина, экстракция металлов, зеленая химия

**DOI:** 10.31857/S0040357121030246

### ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции применения принципов зеленой химии в химической технологии мотивируют исследователей разрабатывать и использовать новые подходы для замены традиционных органических растворителей, которые обладают высокой летучестью, токсичны и взрывоопасны. Одними из таких являются глубокие эвтектические растворители, представляющие собой жидкую при комнатной температуре смесь, образованную из двух или более твердых компонентов. Переход из твердого состояния в жидкое становится возможным благодаря нековалентным взаимодействиям между донором и акцептором водородных связей [1, 2]. Глубокие эвтектические растворители характеризуются более низкой температурой плавления, чем у образующих его индивидуальных компонентов. Их преимущества состоят в том, что в состав зачастую входят нетоксичные, легкодоступные, дешевые соединения, а также отсутствует необходимость использования воды для их синтеза и применения.

В 2007 г. Эббот с соавторами [3] определили несколько типов глубоких эвтектических растворителей: I тип образован солью четвертичного аммониевого основания и хлоридом металла (Zn, Al, Fe, Ga), II тип – солью четвертичного аммониевого основания и гидратом хлорида металла (Cr, Co, Cu, Ni), III тип – солью четвертичного

аммониевого основания и органическим соединением с  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  группами, IV тип состоит из хлорида металла (например,  $\text{ZnCl}_2$ ), смешанного с различными донорами водородных связей, такими как мочевины, этиленгликоль, ацетамид и другими [4]. Тип V, являющийся относительно новым, представляет собой смесь неионных, молекулярных акцепторов и доноров водородной связи [5].

В качестве доноров водородных связей могут выступать органические кислоты (щавелевая, лимонная, молочная, левоулиновая и др.), полимеры (например, полипропиленгликоль), полиолы (глицерин, этиленгликоль) и другие [6]. Среди акцепторов чаще всего применяют хлорид холина, бромид тетрабутиламмония и др. [7, 8].

Физические (плотность, вязкость) и электрохимические свойства глубоких эвтектических растворителей играют ключевую роль как в научных исследованиях, так и в промышленных применениях [9]. На свойства глубоких эвтектических растворителей и их температурную зависимость влияют молекулярные характеристики, природа доноров и акцепторов водородной связи, соотношение компонентов. Зачастую плотность большинства глубоких эвтектических растворителей находится в диапазоне от 1.0 до 1.35 г/см<sup>3</sup> при 25°C. В работе [10] авторы определили плотности глубоких эвтектических растворителей на

основе хлорида бензилалкиламмония, где в качестве доноров использовали ряд гликолей и глицерин. Результаты исследования показали, что глубокий эвтектический растворитель на основе этиленгликоля имеет более низкую плотность по сравнению с таковым на основе глицерина. Увеличение числа —ОН групп в молекуле донора водородной связи приводит к образованию большего количества водородных связей, тем самым уменьшая свободный объем в смеси. К сожалению, вязкость глубоких эвтектических растворителей при нормальных условиях имеет высокие значения, что делает их применение затруднительным. Например, вязкость этилена (хлорид холина—этиленгликоль) составляет 52 сП при 20°C по сравнению с 1 сП для воды при той же температуре. Поэтому понимание этого свойства жидкой смеси особенно важно в изучении глубоких эвтектических растворителей. Однако, варьируя состав или соотношение компонентов, можно изменять их свойства в зависимости от конкретного применения.

Глубокие эвтектические растворители нашли применение в аналитической химии (электрохимия, хроматография, адсорбция и др.) [11], биотехнологии [2], и катализе [12]. Их внедрение в различные производственные процессы, такие как десульфуризация [13] и производство биодизеля [14], оправдано не только с экономической, но и экологической точек зрения. В последнее время в химии и технологии экстракции жидкость—жидкость активно разрабатываются экстрагенты на основе ионных жидкостей [15–19], водорастворимых полимеров [20–25] и глубоких эвтектических растворителей [26, 27]. В экстракции твердое—жидкость происходит смещение направлений исследований в сторону зеленой химии. К примеру, традиционные методы извлечения металлов из электронных отходов неселективны, подразумевают использование минеральных кислот и последующие экономические затраты на регенерацию реагентов и обезвреживание сточных вод. Замена этих методов на подходы с использованием глубоких эвтектических растворителей позволяет избежать перечисленных проблем [28, 29]. Переработка отработанных химических источников тока, таких как Ni-MH, Li-ion и др., представляет собой важный технологический процесс, эффективность которого можно повысить, применяя глубокие эвтектические растворители на этапе выщелачивания [30, 31]. В последние годы глубокие эвтектические растворители были предложены в качестве альтернативных реагентов для растворения оксидов металлов [32, 33]. В частности, установлено, что глубокие эвтектические растворители на основе хлорида холина могут растворять широкий круг оксидов металлов, а эффективность в значительной степени зависит

от свойств используемого донора водородной связи [34].

Целью настоящей работы является изучение физических свойств глубокого эвтектического растворителя на основе холина хлорида и сульфосалициловой кислоты и оценка возможности его применения в качестве экстрагента для извлечения ионов металлов в гетерогенной системе твердое—жидкость.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы.** Хлорид холина (Acros Organics, чистота 99%), салициловая и сульфосалициловая кислоты квалификации “хч” были использованы без дополнительной очистки. Оксид железа(III), оксид меди(II) и оксид иттрия(III) использовали со степенью чистоты >99%.

**Определение эвтектической точки.** Фазовая диаграмма для смеси донора и акцептора была построена на примере предложенной ранее методики [35]. Для этого нами были приготовлены смеси на основе хлорида холина и сульфосалициловой кислоты в соотношениях: 1 : 9, 1 : 4, 3 : 7, 2 : 3, 1 : 1, 3 : 2, 7 : 3, 4 : 1, 9 : 1. Взвешенные на аналитических весах AND HR-100AZ (Япония) реагенты помещали в стеклянные вials объемом 10 мл. Для образования глубоких эвтектических растворителей вials помещали в термостатированную глицериновую баню при температуре 90°C и перемешивали при 1250 об/мин в течение 2 ч на магнитной мешалке IKA C-MAG HS 4 (Германия). После приготовления всех составов температуру медленно снижали с шагом 0.5°C и наблюдали за кристаллизацией в объеме бинарной смеси. При появлении первого кристалла фиксировали температуру. На основе полученных данных построили фазовую диаграмму, по которой определили состав точки эвтектики.

**Измерение физических свойств.** Исследование зависимости показателя преломления ( $n_D$ ) глубоких эвтектических растворителей от температуры в диапазоне от 20 до 60°C проводили с помощью рефрактометра Anton Paar Abbemat 3200 (Австрия). Измерение плотности ( $\rho$ ) синтезированных образцов в диапазоне от 20 до 80°C проводили на цифровом плотнотемере Anton Paar DMA 4500 M Chemicals (Австрия). Оценку вязкости осуществляли с использованием вискозиметра Anton Paar Lovis 2000 M/ME (Австрия).

**Характеризация глубокого эвтектического растворителя.** Спектры ядерного магнитного резонанса были записаны в дейтерированных растворителях ( $D_2O$  для хлорида холина и сульфосалициловой кислоты и  $(D_3C)_2SO$  для глубокого эвтектического растворителя на их основе) на спектрометре Bruker Fourier 300 HD (Швейцария) с рабочей частотой 300 МГц при температуре 25°C. Инфракрасные

спектры были записаны на приборе Shimadzu IRTracer-100 с приставкой НПВО MIRacle-10 (Япония) при температуре 25°C.

**Растворение оксидов металлов в предложенном глубоком эвтектическом растворителе.** Исследование растворения оксидов металлов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) проводили путем добавления к навеске оксида металла точного объема глубокого эвтектического растворителя (массовое соотношение твердой фазы к жидкой составляло 1 : 50) в стеклянных виалах объемом 5 мл при температуре 80°C и постоянном перемешивании 1250 об/мин. Время установления равновесия составляет 120 мин. Концентрацию металла в жидкой фазе определяли спектрофотометрическим методом с использованием 4-(2-пиридилазо)резорцина, образующего комплексы с ионами меди(II), которые поглощают в видимой области спектра при длине волны 494 нм. Содержание  $\text{Fe(III)}$  в жидкой фазе определяли методом спектрофотометрии в видимой области при длине волны 420 нм с использованием в качестве индикатора сульфосалициловой кислоты относительно холостых растворов. Измерение оптической плотности проводили на приборе ПЭ-5400 УФ Экросхим (Россия). В определении иттрия(III) применяли метод комплексонометрического титрования комплексом III, используя в качестве индикатора ксиленоловый оранжевый при pH 5.5–6.

Представленные экспериментальные данные являются результатом серии экспериментов и обработаны методами математической статистики.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Была проведена серия синтезов смесей с различным исходным соотношением акцептора и доноров водородных связей (рис. 1). Для синтеза были выбраны следующие соотношения – 3 : 2, 1 : 1, 1 : 2 (хлорид холина : сульфосалициловая кислота); 1 : 1, 1 : 2 (хлорид холина : салициловая кислота). Заметим, что наиболее перспективными с точки зрения практического использования стали смеси температура приготовления которых меньше 90°C, а температура кристаллизации меньше 10°C. Таким требованиям соответствует смесь акцептора и донора водородной связи следующего состава: хлорид холина : сульфосалициловая кислота, которая ранее была упомянута в литературных источниках, но не была изучена подробно [12]. Более того, с экономической точки зрения, хлорид холина является наиболее конкурентоспособным среди исследованных акцепторов.

Точка эвтектики является основной определяющей характеристикой глубокого эвтектического растворителя, в которой наблюдается самая низкая температура кристаллизации. На рис. 2 представлены температуры кристаллизации исследуе-

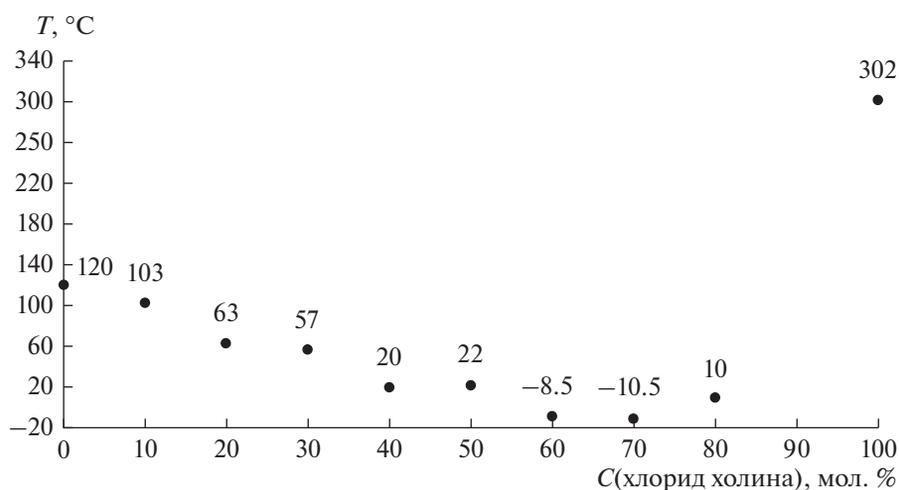


**Рис. 1.** Этапы синтеза глубокого эвтектического растворителя на основе хлорида холина и сульфосалициловой кислоты: слева – смесь двух твердых компонентов; справа – жидкая гомогенная смесь.

мых смесей хлорида холина и сульфосалициловой кислоты при разном содержании акцепторов. На основе фазовой диаграммы было выявлено соотношение акцептора и донора водородных связей, при котором смесь находится в точке эвтектики со значением  $-10.5^\circ\text{C}$  – (7 : 3). Видно, что температура кристаллизации эвтектической смеси значительно ниже, чем у их отдельных компонентов – 120°C (сульфосалициловая кислота), 302°C (хлорид холина). Отметим, что исследуемый глубокий эвтектический растворитель может находиться в стабильном жидком состоянии при комнатной температуре в широком диапазоне составов.

Из литературных данных известно, что глубокие эвтектические растворители на основе хлорида холина и органических кислот образуются межмолекулярными водородными связями [12]. Для подтверждения механизма образования глубокого эвтектического растворителя использовали методы ИК и ЯМР спектроскопии. Приведенные на рис. 3 спектры ЯМР подтверждают чистоту исходных компонентов (а и б). На ЯМР-спектре глубокого эвтектического растворителя (в) без изменения мультиплетности сохраняются характерные сигналы хлорида холина, представленные на спектре а, и сульфосалициловой кислоты, представленные на спектре б, что подтверждает отсутствие образования новых веществ.

На рис. 4 приведены ИК-спектры исходных веществ и синтезированного глубокого эвтектического растворителя, сравнение которых указы-



**Рис. 2.** Зависимость температуры кристаллизации смеси хлорида холина и сульфосалициловой кислоты от соотношения акцептора и донора водородных связей.

вает на образование водородной связи между карбоксильной группой сульфосалициловой кислоты и анионом хлора в молекуле хлорида холина. Характерный сдвиг уширенного сигнала ОН-группы с 3007 на 3323 см<sup>-1</sup> связан с изменением энергии связи О–Н ввиду образования водородной связи. При этом характерные сигналы углеродных скелетов исходных молекул сохраняются, что подтверждает отсутствие образования новых ковалентных связей.

Плотность является ключевым показателем, который может предоставить информацию о межмолекулярных взаимодействиях в глубоких эвтектических растворителях [9]. В некоторых случаях соотношение акцептора и донора позволяет варьировать значение плотности смеси. Зависимость плотности исследуемого глубокого эвтектического растворителя при разных соотношениях компонентов от температуры представлена на рис. 5. Полученные результаты показывают, что для всех смесей значения плотности линейно уменьшаются с увеличением температуры. Такой характер зависимости наблюдается для большинства ранее исследуемых глубоких эвтектических растворителей [36, 37]. При этом плотность глубокого эвтектического растворителя возрастает с увеличением мольного соотношения сульфосалициловой кислоты. Это объясняется тем, что повышение концентрации сульфосалициловой кислоты приводит к увеличению количества функциональных групп, которые способствуют образованию большего количества водородных связей, что предположительно уменьшает свободное пространство в объеме смеси [9].

Одним из важных физических свойств глубоких эвтектических растворителей, которое необходимо изучить для оценки их применения в технологических процессах, является вязкость. Проведенная нами оценка вязкости глубокого эвтектического растворителя на основе сульфосалициловой кислоты показала, что он может быть использован как экстрагент. При температурах от 50 до 80 °С вязкость глубокого эвтектического растворителя находится в диапазоне 100–300 сП, что является приемлемым для их применения в технологических процессах на используемом в настоящее время оборудовании.

Изучена зависимость показателя преломления глубокого эвтектического растворителя на основе хлорида холина и сульфосалициловой кислоты от температуры (рис. 6). Видно, что для всех изученных составов показатели преломления снижаются с повышением температуры. Похожий эффект наблюдается для ранее изученных глубоких эвтектических растворителей [38].

Показатель преломления можно использовать для изучения электрических свойств глубоких эвтектических растворителей [9]. В исследовании [39] экспериментально полученные значения показателя преломления глубоких эвтектических растворителей на основе L-пролина и бетаина были использованы для расчета молекулярной рефракции  $R_m$  по уравнению Лорентц–Лоренца:

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} V, \quad (1)$$

где  $V$  – молярный объем смеси, рассчитанный по формуле

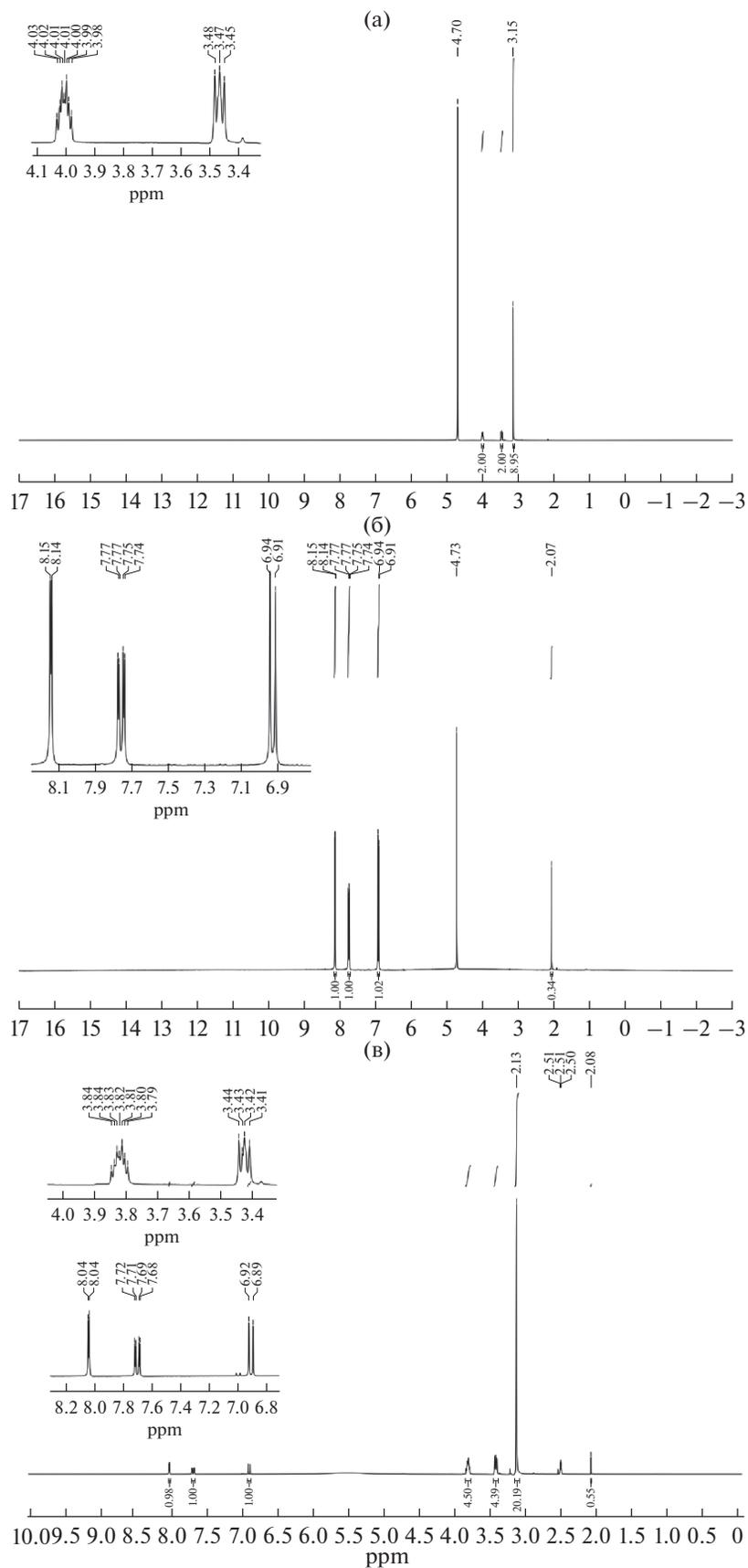
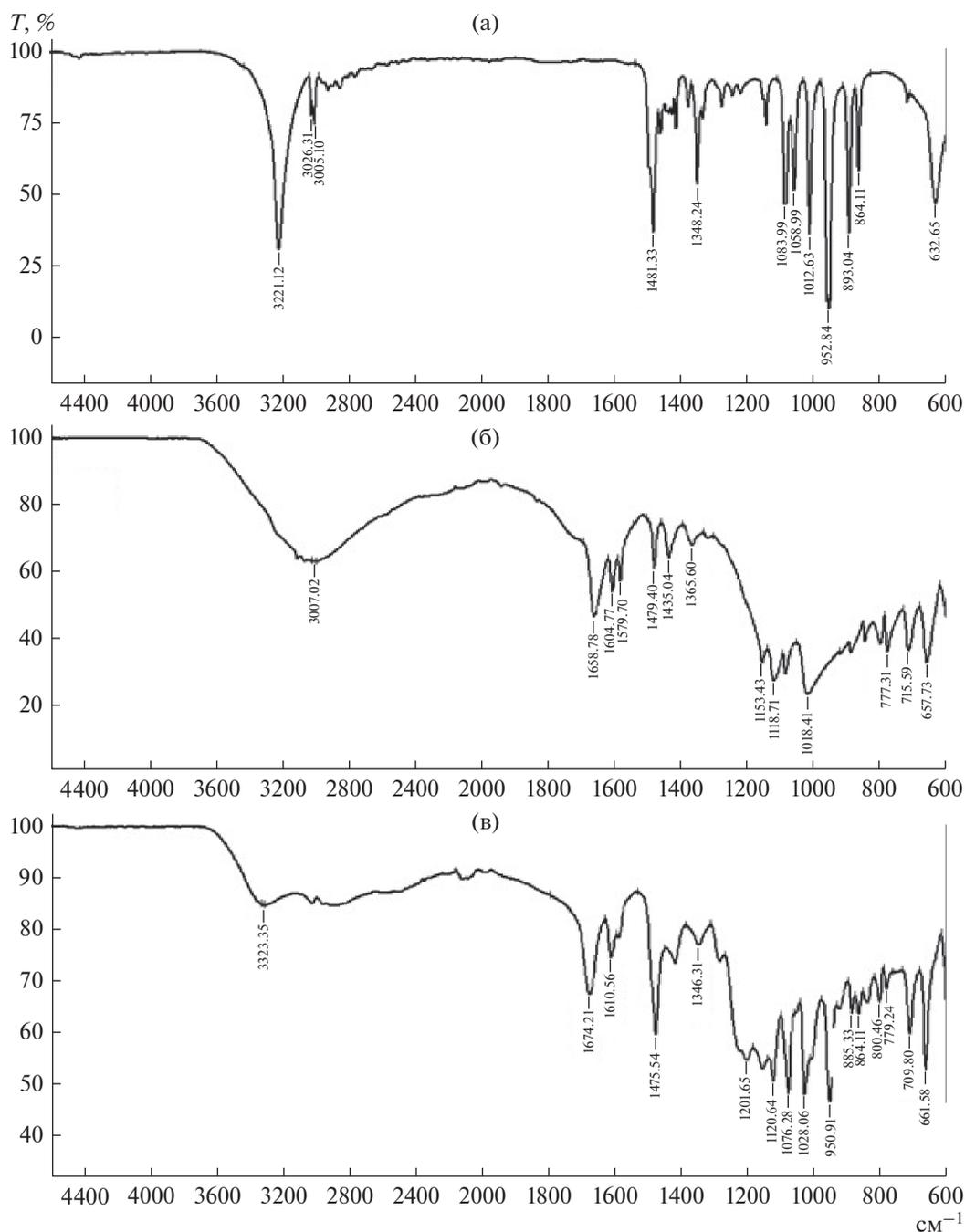


Рис. 3. ЯМР-спектры хлорида холина (а), сульфосалициловой кислоты (б) и глубокого эвтектического растворителя на их основе (в).



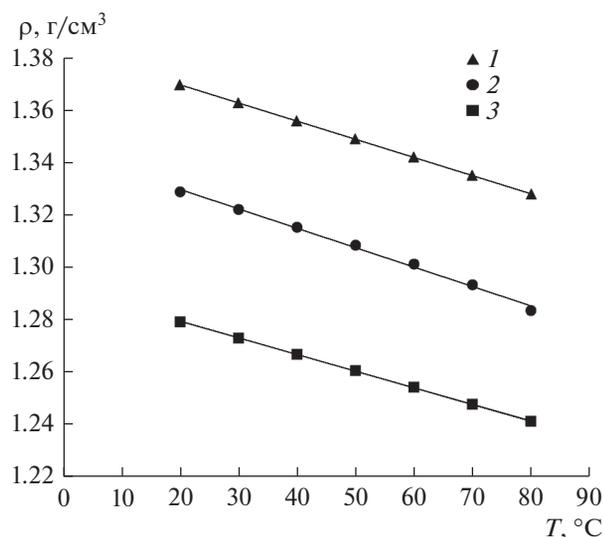
**Рис. 4.** ИК-спектры хлорида холина (а), сульфосалициловой кислоты (б) и глубокого эвтектического растворителя на их основе (в).

$$V = \frac{V_{DES}}{\rho}, \quad (2)$$

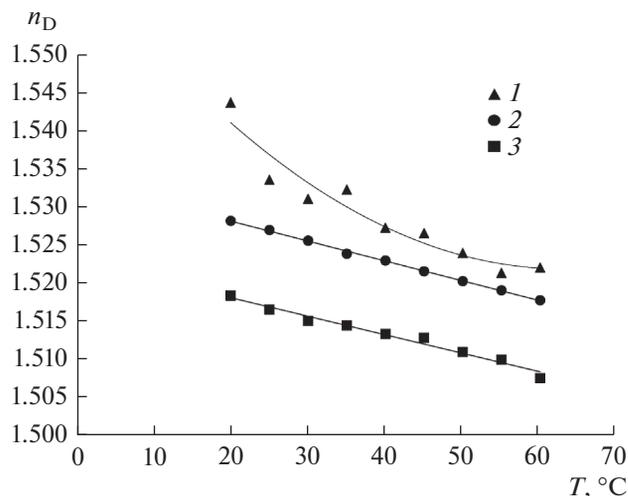
где  $M_{DES}$  — молярная масса глубокого эвтектического растворителя и  $\rho$  — плотность глубокого эвтектического растворителя.

Во многих моделях жидкого состояния предполагается наличие пустот между молекулами, характеризующее свободным молярным объемом

( $F_m$ ), значение которого необходимо для расчетов растворимости газов в рассматриваемой жидкости. Вышеупомянутые параметры необходимы для оценки растворимости газов в растворителях [40]. Проведен расчет молекулярной рефракции изученного глубокого эвтектического растворителя для разных соотношений акцепторов и доноров водородных связей (табл. 1).



**Рис. 5.** Зависимость плотности глубокого эвтектического растворителя хлорид холина : сульфосалициловая кислота от температуры для разных соотношений акцепторов и доноров водородных связей: 1 – 2 : 3; 2 – 1 : 1; 3 – 3 : 2.



**Рис. 6.** Зависимость показателя преломления глубокого эвтектического растворителя хлорид холина : сульфосалициловая кислота от температуры для разных соотношений акцепторов и доноров водородных связей: 1 – 2 : 3; 2 – 1 : 1; 3 – 3 : 2.

Установлено, что значения  $R_m$  исследуемого глубокого эвтектического растворителя не зависят от температуры в диапазоне от 20 до 60°C, следовательно, поляризуемость не зависит от температуры, но зависит от соотношения компонен-

тов, что коррелирует с зависимостью показателя преломления от состава глубокого эвтектического растворителя.

**Таблица 1.** Молекулярная рефракция глубокого эвтектического растворителя хлорид холина–сульфосалициловая кислота

Соотношение акцептора и донора водородных связей	$T, ^\circ\text{C}$	$R_m, \text{мл/моль}$
2 : 3	60	212.24
	50	211.79
	40	211.83
	30	212.03
	20	215.13
1 : 1	60	83.21
	50	83.09
	40	83.01
	30	82.93
	20	82.85
3 : 2	60	203.13
	50	203.25
	40	203.05
	30	202.63
	20	202.72

Исходя из экспериментально полученных данных о физических свойствах глубокого эвтектического растворителя на основе хлорида холина и сульфосалициловой кислоты для проведения экспериментальных исследований экстракции ионов переходных металлов в гетерогенных системах твердое–жидкость, нами было выбрано молярное соотношение акцептора и донора водородной связи, равное 3 : 2. В качестве модельных объектов были выбраны наиболее часто используемые представители разных групп металлов (цветные, редкоземельные и др.), которые входят в состав компонентов электронных устройств, активно применяемых в настоящее время [41].

Исходя из полученных результатов, представленных на рис. 7, видно, что предложенный глубокий эвтектический растворитель в качестве экстрагента проявляет высокие селективные свойства. Так, оценка эффективности растворения оксидов металлов показала, что он потенциально может быть использован для разделения различных групп металлов в процессе выщелачивания. Однако необходимы дальнейшие исследования экстракционной возможности предложенного глубокого эвтектического растворителя на примере широкого ряда металлов.

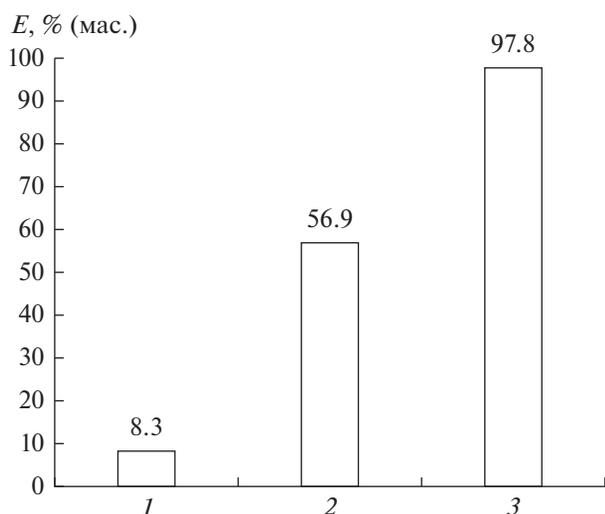


Рис. 7. Растворение оксидов металлов с использованием глубокого эвтектического растворителя на основе хлорида холина и сульфосалициловой кислоты (3 : 2): 1 –  $Y_2O_3$ ; 2 –  $Fe_2O_3$ ; 3 –  $CuO$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы был найден и изучен эвтектический состав смеси хлорида холина и сульфосалициловой кислоты с температурой кристаллизации равной  $-10.5^\circ C$ . Спектральными методами подтверждено наличие водородных связей в данной системе, что объясняет механизм образования глубокого эвтектического растворителя. Впервые для данного глубокого эвтектического растворителя были получены такие важные физические характеристики как плотность, вязкость и показатель преломления, измеренные в зависимости от температуры. Рассчитана молекулярная рефракция при различных температурах и соотношении акцептора и донора водородных связей. Полученные результаты по растворению оксидов металлов с использованием изученного глубокого эвтектического растворителя показали потенциальную возможность его использования в качестве селективного экстрагента.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00387).

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C$	концентрация, мол. %
$E$	содержание металла, % (мас.)
$M_{DES}$	молярная масса глубокого эвтектического растворителя, г/моль
$n_D$	показатель преломления
$R_m$	молекулярная рефракция, мл/моль

$T$	температура, $^\circ C$
$V$	молярный объем смеси, $cm^3/моль$
$\rho$	плотность глубокого эвтектического растворителя, $г/см^3$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures // Chem. Commun. 2003. V. 1. P. 70.
2. Zhang H., Wang Y., Zhou Y., Xu K., Li N., Wen Q., Yang Q. Aqueous biphasic systems containing PEG-based deep eutectic solvents for high-performance partitioning of RNA // Talanta. 2017. V. 170. P. 266.
3. Abbott A.P., Barron J.C., Ryder K.S., Wilson D. Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations // Chem. – Eur. J. 2007. V. 13. № 22. P. 6495.
4. Zhang Q., De Oliveira Vigier K., Royer S., Jérôme F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 21. P. 7108.
5. Abranches D.O., Martins M.A., Silva L.P., Schaeffer N., Pinho S.P., Coutinho J.A. Phenolic hydrogen bond donors in the formation of non-ionic deep eutectic solvents: the quest for type V DES // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 10253.
6. New generation green solvents for separation and pre-concentration of organic and inorganic species / Eds. Soylyak M., Yilmaz E. Amsterdam: Elsevier, 2020.
7. Wang M., Tan Q., Liu L., Li J. A low-toxicity and high-efficiency deep eutectic solvent for the separation of aluminum foil and cathode materials from spent lithium-ion batteries // J. Hazard. Mater. 2019. V. 380. Article 120846.
8. Ijardar S.P. Deep eutectic solvents composed of tetrabutylammonium bromide and PEG: Density, speed of sound and viscosity as a function of temperature // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 140. Article 105897.
9. Hansen B.B., Spittle S., Chen B., Poe D., Zhang Y., Klein J.M., Horton A., Adhikari L., Zelovich T., Doherty B.W., Gurkan B., Maginn E.J., Ragauskas A., Dadmun M., Zawodzinski T.A., Baker G.A., Tuckerman M.E., Savinell R.F., Sangoro, J.R. Deep eutectic solvents: a review of fundamentals and applications // Chem. Rev. 2020 (in press).
10. Basaiahgari A., Panda S., Gardas R.L. Effect of ethylene, diethylene, and triethylene glycols and glycerol on the physicochemical properties and phase behavior of benzyltrimethyl and benzyltributylammonium chloride based deep eutectic solvents at 283.15–343.15 K // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. P. 2613.
11. Shishov A., Pochivalov A., Nugbienyo L., Andruch V., Bulatov A. Deep eutectic solvents are not only effective extractants // TrAC Trends Anal. Chem. 2020. V. 129. P. 115956.
12. Qin H., Hu X., Wang J., Cheng H., Chen L., Qi Z. Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications // Green Energy Environ. 2020. V. 5. P. 8.
13. Li J., Xiao H., Tang X., Zhou M. Green carboxylic acid-based deep eutectic solvents as solvents for extractive

- desulfurization // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. № 7. P. 5411.
14. *Zhao H., Baker G.A.* Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: a review // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2012. V. 88. № 1. P. 3.
15. *Voshkin A.A., Belova V.V., Zakhodyaeva Y.A.* Iron Extraction with Di(2-Ethylhexyl)dithiophosphoric Acid and a Binary Extractant Based on It // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 3. P. 387. [*Вошкин А.А., Белова В.В., Заходяева Ю.А.* Экстракция железа ди(2-этилгексил)дитиофосфорной кислотой и бинарным экстрагентом на ее основе // *Журн. неорг. хим.* 2018. Т. 63. № 3. С. 387.]
16. *Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A., Belova V.V., Khol'kin A.I.* Extraction of monocarboxylic acids by trioctylmethylammonium di(2-ethylhexyl)phosphate // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2012. V. 46. P. 413. [*Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И.* Экстракция монокарбоновых кислот ди(2-этилгексил)фосфатом триоктилметиламмония // *Хим. технол.* 2010. Т. 11 № 10. С. 605.]
17. *Belova V.V., Egorova N.S., Voshkin A.A., Khol'kin A.I.* Extraction of rare earth metals, uranium, and thorium from nitrate solutions by binary extractants // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2015. V. 49. № 4. P. 545. [*Белова В.В., Егорова Н.С., Вошкин А.А., Холькин А.И.* Экстракция редкоземельных металлов, урана и тория из нитратных растворов бинарными экстрагентами // *Хим. технол.* 2014. Т. 15. № 2. С. 106.]
18. *Belova V.V., Voshkin A.A., Egorova N.S., Kholkin A.I.* Solvent extraction of rare earth metals from nitrate solutions with di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate of methyltrioctylammonium // *J. Mol. Liq.* 2012. V. 172. P. 144.
19. *Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I., Payrtman A.K.* Solvent extraction of some lanthanides from chloride and nitrate solutions by binary extractants // *Hydrometallurgy*. 2009. V. 97. № 3–4. P. 198.
20. *Zakhodyaeva Y.A., Izumova K.V., Solov'eva M.S., Voshkin A.A.* Extraction separation of the components of leach liquors of batteries // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 5. P. 883. [*Заходяева Ю.А., Изюмова К.В., Соловьева М.С., Вошкин А.А.* Экстракционное разделение компонентов растворов выщелачивания элементов питания // *Хим. технол.* 2016. Т. 17. № 12. С. 569.]
21. *Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Tokar E.S., Voshkin A.A.* Complex Extraction of Metals in an Aqueous Two-Phase System Based on Poly(Ethylene Oxide) 1500 and Sodium Nitrate // *Molecules*. 2019. V. 24 № 22. P. 4078.
22. *Fedorova M.I., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A.* Recovery of rare-earth elements from nitrate solutions using polyethylene glycol 1500 // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. № 7. P. 1344. [*Федорова М.И., Заходяева Ю.А., Зиновьева И.В., Вошкин А.А.* Извлечение легких редкоземельных элементов из нитратных растворов с использованием полиэтиленгликоля-1500 // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2020. № 7. С.1344.]
23. *Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Data on the extraction of benzoic, salicylic and sulfosalicylic acids from dilute solutions using PEG-based aqueous two-phase systems // *Data Brief*. 2020. V. 28. Article 105033.
24. *Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Interphase Distribution of Caffeine and Coumarin in Extraction Systems with Polyethylene Glycol and Sodium Sulfate // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 6. P. 996. [*Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.* Межфазное распределение кофеина и кумарина в экстракционных системах с полиэтиленгликолем и сульфатом натрия // *Теор. осн. хим. технол.* 2019. Т. 53. № 6. С. 647.]
25. *Voshkin A.A., Zakhodyaeva Yu.A., Zinov'eva I.V.* “Green” extractants in the recovery processes of non-ferrous metal ions from technological solutions // *IV Congress “Fundamental research and applied developing of recycling and utilization processes of technogenic formations”*. KnE Social Sciences, 2020. P. 1.
26. *Gilmore M., McCourt E., Connolly F., Nockemann P., Swadzba-Kwasny, M., Holbrey J.D.* Hydrophobic deep eutectic solvents incorporating trioctylphosphine oxide: Advanced liquid Extractants // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 12. P. 17323.
27. *Shuainan N., Jia S., Hepeng Zh., Zhiyuan Z., Hailan Zh., Xiaoqi S.* A cleaner strategy for comprehensive recovery of waste SmCo magnets based on deep eutectic solvents // *Chem. Eng. J.* 2021. Article 128602 (in press).
28. *Rodriguez Rodriguez N., Machiels L., Onghena B., Spooren J., Binnemans, K.* Selective recovery of zinc from goethite residue in the zinc industry using deep-eutectic solvents // *RSC Adv*. 2020. V. 10. № 12. P. 7328.
29. *Zürner P., Frisch G.* Leaching and selective extraction of indium and tin from zinc flue dust using an oxalic acid based deep eutectic solvent // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 5. P. 5300.
30. *Landa-Castro M., Aldana-González J., Montes de Oca-Yemha M.G., Romero-Romo M., Arce-Estrada E.M., Palomar-Pardavé M.* Ni–Co alloy electrodeposition from the cathode powder of Ni–MH spent batteries leached with a deep eutectic solvent (reline) // *J. Alloys Comp.* 2020. V. 830. Article 154650.
31. *Peeters N., Binnemans K., Riaño S.* Solvometallurgical recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode materials using deep-eutectic solvents // *Green Chem.* 2020. V. 22. P. 4210.
32. *Chen W., Jiang J., Lan X., Zhao X., Mou H., Mu T.* A strategy for dissolution and separation of rare earth oxides by novel Brønsted acidic deep eutectic solvents // *Green Chem.* 2019. V. 21. P. 4748.
33. *Rodriguez Rodriguez N., Machiels L., Binnemans K.* p-Toluenesulfonic Acid-based Deep-Eutectic Solvents for Solubilizing Metal Oxides // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 4. P. 3940.
34. *Damilano G., Laitinen A., Willberg-Keyriläinen P., Lavonen T., Häkkinen R., Dehaen W., Binnemans K., Kuutti, L.* Effects of thiol substitution in deep-eutectic solvents (DESs) as solvents for metal oxides // *RSC Adv*. 2020. V. 10. № 39. P. 23484.
35. *Taysun M.B., Sert E., Atalay F.S.* Physical properties of benzyl tri-methyl ammonium chloride based deep eutectic solvents and employment as catalyst // *J. Mol. Liq.* V. 223. P. 845.

36. *Shafie M.H., Yusof R., Gan C.-Y.* Synthesis of citric acid monohydrate-choline chloride based deep eutectic solvents (DES) and characterization of their physicochemical properties // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 288. Article 111081.
37. *Florindo C., Oliveira F.S., Rebelo L.P.N., Fernandes A.M., Marrucho I.M.* Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014. V. 2. № 10. P. 2416.
38. *Omar K.A., Sadeghi R.* Novel benzilic acid-based deep-eutectic-solvents: Preparation and physicochemical properties determination // *Fluid Phase Equilib.* 2020. V. 522. Article 112752.
39. *Sánchez P.B., González B., Salgado J., José Parajó J., Domínguez Á.* Physical properties of seven deep eutectic solvents based on L-proline or betaine // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 131. P. 517.
40. *Basaiahgari A., Panda S., Gardas R.L.* Acoustic, volumetric, transport, optical and rheological properties of Benzyltripropylammonium based Deep Eutectic Solvents // *Fluid Phase Equilib.* 2017. V. 448. P. 41.
41. *Liu C., Lin J., Cao H., Zhang Y., Sun Z.* Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review // *J. Cleaner Prod.* 2019. V. 228. P. 801.

УДК 547.314:66.097.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА В МЕТИЛАЦЕТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СМЕСЯХ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЙ-ОКСИДНЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРАХ

© 2021 г. Е. В. Писаренко<sup>a, \*</sup>, А. Б. Пономарев<sup>b</sup>, В. Н. Писаренко<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>b</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>c</sup>ООО «Синтон», Москва, Россия

\*e-mail: [evpisarenko@mail.ru](mailto:evpisarenko@mail.ru)

Поступила в редакцию 02.02.2021 г.

После доработки 04.02.2021 г.

Принята к публикации 08.02.2021 г.

Изучен механизм и кинетика каталитической реакции селективного гидрирования метилацетилен в пропан-пропиленовых газовых смесях вплоть до полного исчерпания в них метилацетилен на Pd-нанокатализаторе (Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), промотированного металлами I, II, VI групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева при содержании 0.05 мас. % Pd. Опыты проводили в изотермическом проточном реакторе объемом 100 см<sup>3</sup> и стендовом политропическом реакторе объемом 8 дм<sup>3</sup>. При проведении опытов варьировали объемную скорость сырьевого потока от 2000 до 3000 ч<sup>-1</sup>, температуру реакционной смеси от 303 до 420 К, мольное отношение водород/метилацетилен от 1.5 до 3.0. Было поставлено 40 опытов в изотермическом проточном реакторе и 30 опытов в стендовом политропическом реакторе. По результатам лабораторных экспериментов предложен стадийный механизм каталитической реакции и построена соответствующая ему кинетическая модель. Методом наименьших квадратов оценены константы модели. Определена область селективного проведения изучаемой реакции, в которой метилацетилен полностью отсутствует, а концентрация пропилена в выходном потоке превышает концентрацию пропилена в исходном потоке реагентов.

**Ключевые слова:** моделирование, метилацетилен, гидрирование, пропан-пропиленовая фракция пирогаза, кинетика, оценка параметров модели, оптимальные режимы эксплуатации реактора

DOI: 10.31857/S0040357121030179

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных продуктов нефтехимической промышленности является пропилен. Он производится в промышленных процессах дегидрирования пропана, термического пиролиза бензиновой фракции нефти, парового крекинга углеводородов различных фракций газового конденсата и нефти. При этом наряду с пропиленом образуются также ацетиленовые, олефиновые, парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды. Они должны быть разделены и при этом выделен чистый пропилен. Иначе последующие синтезы на основе пропилена – полипропилена, бутиловых, октиловых спиртов, фенола, ацетона и т.д. не позволяют получить высококачественные целевые продукты. В первую очередь пропилен должен быть очищен от метилацетилен обычно каталитическим способом его селективного гидрирования в дополнительные количества пропилена. Поэтому подбор селективного катали-

затора гидрирования метилацетилен имеет чрезвычайно важное экономическое значение. Производительность процесса определяется обычно в сотни тысяч тонн целевого продукта в год при общем объеме используемого катализатора в десятки тонн.

Следовательно, к промышленному катализатору предъявляются следующие требования.

1. Катализатор должен быть высокоэффективным, т.е. его количество и общая цена должны минимизироваться. Для высокоэффективного катализатора тепловые затраты на проведение процесса также снижаются.

2. Катализатор должен быть высокоселективным, т.е. при 100% конверсии метилацетилен должен быть обеспечен прирост пропилен. Дополнительно необходимо обеспечить прирост водорода по сравнению с расходом водорода на исчерпывающее гидрирование метилацетилен.

3. Продукты олигомеризации и/или полимеризации пропилена и/или метилацетилена должны отсутствовать.

4. Длительность эксплуатации катализатора должна быть несколько лет, не менее 3 лет.

5. Катализатор должен выдерживать 6–8 регенераций.

В настоящее время происходит неуклонный рост производственных мощностей установок получения полимеров, таких как полиэтилен и полипропилен, при возрастании требований по качеству производимой продукции. Так, в 2015 г. мировое производство пропилена составляло 94.2 млн тонн/год, в 2018 мировое потребление возросло до 106 млн тонн/год, а к 2025 мировое производство пропилена составит по прогнозам до 132 млн тонн/год [1].

В качестве промышленных катализаторов гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов традиционно используются катализаторы, содержащие металлы VIII группы Периодической системы Д.И. Менделеева (Ni, Pd, Pt) [2, 3].

Проводятся многочисленные исследования по разработке новых эффективных катализаторов как селективного гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции (ЭЭФ), так и метилацетилена и пропана в пропан-пропиленовой фракции пирогаза (ППФ). При селективном гидрировании алкинов возможно не только уменьшение их содержания до ppm долей, но и увеличение содержания алкенов в продуктивном потоке газа.

В [4–7] рассмотрены катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов на основе палладия. В [4] показано влияние солей прекурсоров на основе ацетилацетоната и ацетата Pd на каталитическую активность и селективность работы палладиевых катализаторов Pd/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции гидрирования метилацетилена и пропана в пропан-пропиленовой фракции пирогаза и установлена оптимальная температура восстановления катализатора. Показано, что для прекурсора ацетилацетоната палладия образуются наночастицы палладия меньшего диаметра в интервале 1.9–2.9 нм при различных температурах восстановления катализатора. В [5] гидрирование ацетиленовых углеводородов осуществляли на палладиевых полимер-модифицированных катализаторах (1% Pd–полимер–ZnO). В качестве полимеров использовались водорастворимые полиэтиленгликоль и пектин на оксиде цинка. В [6] активация катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводилась с использованием  $\gamma$ -излучения. В [7] предложен биметаллический палладийсодержащий катализатор (Pd–Mn, Fe или Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов.

В [8] реакция гидрирования метилацетилена на Pt(111) и Sn/Pt(111) изучена методом температурно-программированной десорбции. Установлено, что добавление олова подавляет реакцию декомпозиции метилацетилена с образованием поверхностного углерода.

В [9] предложен катализатор, включающий высококремнистый носитель и, по крайней мере, 1 активный компонент с возможностью формирования заряженных, либо металлических, оксидных, металл-оксидных кластеров (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, V, Cr, Mn, Zn, Cu, Sn, Ag, Au, Pd, Pt), либо биметаллических кластеров (соединений атомов Pd, либо Pt с атомами Ag, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Au).

В [10] использован алюмопалладиевый катализатор КГС-3 для очистки пиролизной ППФ от ацетиленовых и диеновых углеводородов. Проведены испытания КГС-3 на пилотной установке. Установлены оптимальные условия проведения процесса.

В [11–13] представлены математические модели процесса селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов. В [11] предложены кинетические модели реакции селективного гидрирования пропилена и метилацетилена на промышленном катализаторе G-55A фирмы Sud-Chemie. В [12] разработана модель промышленного реактора гидрирования ацетилена для смесей типа front-end. В [13] проведена оптимизация промышленного реактора гидрирования метилацетилена и пропана. Установлено влияние скорости сырьевого потока, концентрации метилацетилена в сырье, доли разбавителя и скорости подачи водорода на скорость производства пропилена.

После очистки ЭЭФ и ППФ от ацетиленовых углеводородов традиционно осуществляется выделение этилена и пропилена полимеризационной чистоты из соответствующих фракций. В [1] показана коммерческая возможность использования мембраны на основе цеолитного имидзольного каркаса для разделения пропана и пропилена при содержании пропилена в сырье 70 мас. % и содержании пропилена в продуктивном потоке 99.5 мас. % для двухстадийной схемы процесса. В [14] рассмотрены адсорбенты Cu-MOF-74 и Co-MOF-74 на основе металлических органических каркасов для разделения смесей пропан-пропилен.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При селективном гидрировании метилацетилена в пропан-пропилен-метилацетиленовых газовых смесях использован палладиевый катализатор КПНМ-45М с основным компонентом палладием, промотированный элементами I, II, VI групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева, показав-

ший хорошие результаты в реакции гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза [15].

Эксперименты проводились в изотермическом проточном реакторе диаметром 2 см и протяженностью реакционной зоны 20 см. Варьировали объемную скорость потока исходных реагентов от 2000 до 3000 ч<sup>-1</sup>, температуру в реакторе от 303 до 393 К, давление в реакторе от 20 до 30 атм, давление водорода от 0.8 до 2.4 атм, давление метилацетилена от 0.32 до 1.2 атм, давление пропилена от 18.8 до 26.8 атм.

Эксперименты также проводились в политропическом стендовом реакторе диаметром 0.32 дм и длиной реакционной зоны 80 дм. Реакционная зона охлаждалась циркулирующей горячей водой либо циркулирующей кипящей водой. Объемная скорость потока изменялась от 2000 до 3000 ч<sup>-1</sup> при давлении 30 атм в диапазоне изменения температуры реакционной зоны от 303 до 420 К, мольного отношения водород:метилацетилен от 1.5 до 3. Анализ продуктов реакции как изотермического, так и политропического реактора осуществляли газохроматографически.

В каталитический реактор был загружен катализатор типа КПНМ-45М, содержащий 0.05 мас. % Pd, промотированный элементами I, II, VI групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Размер катализатора в изотермическом проточном реакторе был 0.3 мм, размер катализатора в политропическом стендовом реакторе 4.5 мм.

Длительность испытания катализатора КПНМ-45М в изотермическом проточном реакторе составляла 10 ч, в политропическом стендовом реакторе 700 ч. Заметного снижения активности в каждом единичном опыте как в изотермическом проточном реакторе, так и в политропическом стендовом реакторе обнаружено не было, также как и никаких явлений самовозгорания метилацетилена.

### СТАДИЙНЫЙ МЕХАНИЗМ И КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА В ПРОПАН-ПРОПИЛЕН-МЕТИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

При изучении кинетики реакции совместного гидрирования метилацетилена с пропиленом значительные трудности при оценке кинетических констант представляет собой неравноточность наблюдений. Обычно в качестве ключевых веществ выбираются метилацетилен (МАЦ) и пропилен, ибо концентрации этих реагентов в значительной мере определяют экономические показатели промышленного процесса. В области экспериментирования диапазон изменения концентрации МАЦ

в продуктивном потоке от 4 до 10<sup>-5</sup> об. %, а диапазон изменения концентрации пропилена от 95 до 80 об. %. Вследствие этого концентрация пропилена в продуктивном потоке может превосходить концентрацию МАЦ более чем в 10<sup>6</sup> раз.

В качестве функционала  $\Phi(\mathbf{k})$ , характеризующего степень соответствия результатов расчета экспериментальным данным, выбран функционал  $\Phi(\mathbf{k})$  следующего вида:

$$\Phi(\mathbf{k}) = \sum_{u=1}^N (\mathbf{Y}_u - \boldsymbol{\eta}_u(\mathbf{x}_u, \mathbf{k}))^T \Omega(\mathbf{x}_u) (\mathbf{Y}_u - \boldsymbol{\eta}_u(\mathbf{x}_u, \mathbf{k})), \quad (1)$$

где  $\Omega(\mathbf{x}_u) = \begin{pmatrix} \omega_1(\mathbf{x}_u) & 0 \\ 0 & \omega_2(\mathbf{x}_u) \end{pmatrix}$ ,  $\omega_1(\mathbf{x}_u)$ ,  $\omega_2(\mathbf{x}_u)$  – веса наблюдений,  $\mathbf{Y}_u^T = (Y_2 \ Y_3)$  – вектор наблюдений,  $Y_2$  – парциальное давление метилацетилена,  $Y_3$  – парциальное давление пропилена.

Веса наблюдений обычно обратно пропорциональны дисперсиям наблюдений и определяются при проведении повторного эксперимента.

Согласно предварительно проведенным опытам и литературным данным, предложен следующий стадийный механизм реакции селективного гидрирования МАЦ в пропан-пропиленовой-метилацетиленовой смеси (рис. 1).

Стехиометрическая матрица  $B$  стадийного механизма реакции гидрирования метилацетилена может быть представлена в виде клеточной матрицы:

$$B = [B_{nb} | B_b], \quad (2)$$

где  $B_{nb}$  – подматрица стехиометрических коэффициентов небоденштейновских веществ,  $B_b$  – подматрица стехиометрических коэффициентов боденштейновских веществ стадийного механизма сложной химической реакции.

Ранг подматрицы  $B_b$  равен 4, а число боденштейновских веществ равно 5, следовательно, существует один химический инвариант для боденштейновских веществ, т.е.

$$\sum_{i=1}^{N_b} X_i = 1, \quad (3)$$

где  $X_i$  – поверхностная концентрация  $i$ -го реагента.

Далее по правилу Хориути имеем  $P$ -маршрутов, т.е.

$$P = Q - r(B_b) = 6 - 4 = 2. \quad (4)$$

Векторы маршрутов  $\mathbf{v}^{(1)}$ ,  $\mathbf{v}^{(2)}$ , ...,  $\mathbf{v}^{(P)}$  определяются в результате решения уравнений

$$B_b^T \cdot \mathbf{v}^{(i)} = \mathbf{0}. \quad (5)$$

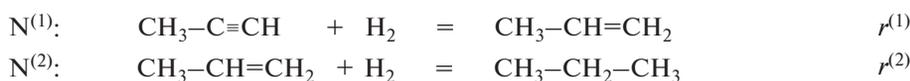
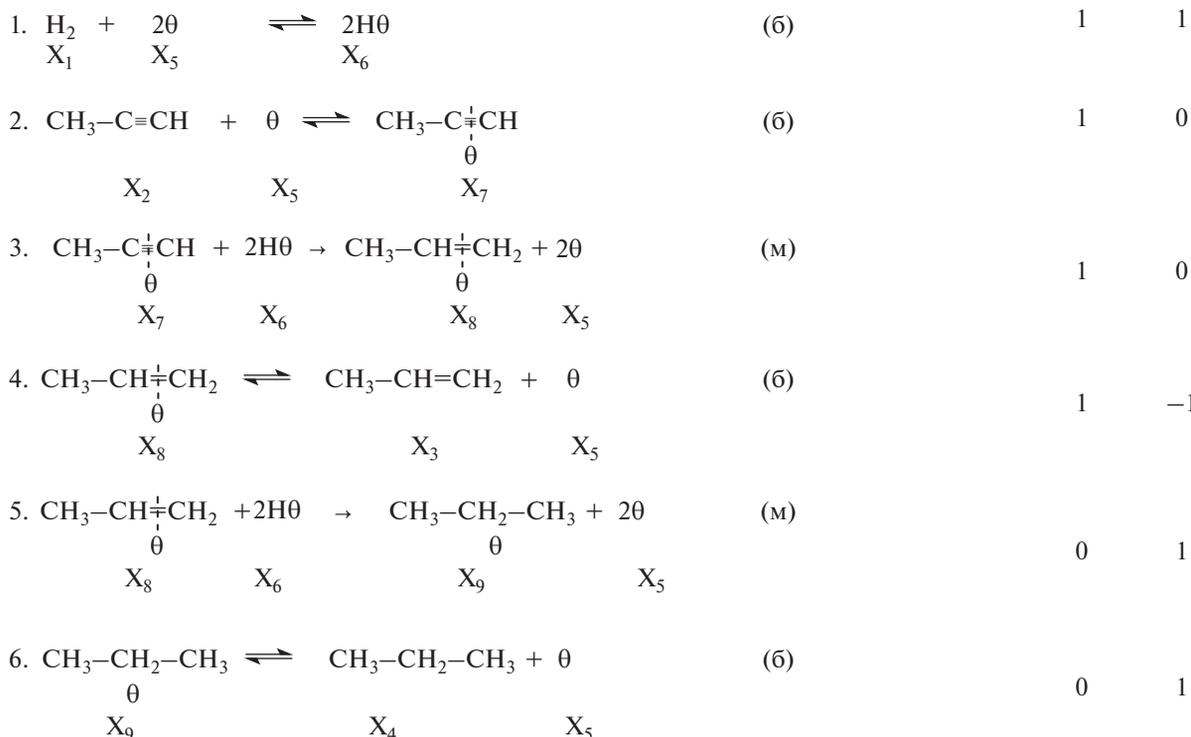
N<sup>(1)</sup> N<sup>(2)</sup>

Рис. 1. Стадийный механизм реакции селективного гидрирования метилацетилена.

Из условия квазистационарности протекания процесса

$$\mathbf{W}_{6 \times 1} = \mathbf{v}_{6 \times 2} \cdot \mathbf{r}_{2 \times 1} \quad (6)$$

вычисляется вектор скоростей по маршрутам  $\mathbf{r}$ , а также матрица итоговых уравнений по маршрутам  $\mathbf{B}_f$ :

$$\mathbf{B}_{f4 \times 2}^T = \mathbf{B}_{nb,4 \times 6}^T \cdot \mathbf{v}_{6 \times 2}, \quad (7)$$

что позволяет записать систему кинетических уравнений в виде

$$\mathbf{R}_{nb}^B = \mathbf{B}_f^T \cdot \mathbf{r}, \quad (8)$$

где  $\mathbf{B}_f$  – матрица стехиометрических коэффициентов итоговых реакций по маршрутам, определяемая уравнениями  $N^{(1)}$  и  $N^{(2)}$ .

Скорости реакций по маршрутам имеют следующий вид:

$$r^{(1)} = \frac{k_{+3} K_1 K_2 P_1 P_2}{(1 + K_1^{0.5} P_1^{0.5} + K_2 P_2 + K_4^{-1} P_3 + K_6^{-1} P_4)^3}, \quad (9)$$

$$r^{(2)} = \frac{k_{+5} K_2 K_4^{-1} P_1 P_3}{(1 + K_1^{0.5} P_1^{0.5} + K_2 P_2 + K_4^{-1} P_3 + K_6^{-1} P_4)^3}, \quad (10)$$

где  $r^{(1)}$ ,  $r^{(2)}$  – скорости реакций гидрирования метилацетилена и пропилена соответственно (атм с<sup>-1</sup>),  $k_{+i}$  – кинетическая константа прямой  $i$ -й стадии механизма химической реакции (атм с<sup>-1</sup>),  $K_l$  – константа адсорбционно-десорбционного равновесия  $l$ -й стадии механизма химической реакции.

Ранг матрицы  $\mathbf{B}_f$  равен двум, следовательно, имеются два инварианта среди небоденштейновских веществ. Последние записываются следующим образом:

$$\mathbf{R}_1^B = 2\mathbf{R}_2^B + \mathbf{R}_3^B, \quad (11)$$

**Таблица 1.** Условия проведения первой серии кинетических опытов в реакции селективного гидрирования метилацетилена в пропан-пропилен-метилацетиленовой смеси при температуре 348 К, давлении 30 атм и объемной скорости потока 2000 ч<sup>-1</sup>. Состав сырья: водород ( $P_1 = 0.8$  атм), метилацетилен ( $P_2 = 0.32$  атм), пропилен ( $P_3 = 26.8$  атм), пропан – остальное

№	Время контакта, с	Состав реагентов в потоке (расчет), атм			Скорости по маршрутам, атм/с		Состав реагентов в потоке (эксперимент), атм		
		$P_1$	$P_2$	$P_3$	$r_{(1)}$	$r_{(2)}$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
1	3.0	$6.325 \times 10^{-1}$	$1.601 \times 10^{-1}$	26.952	$3.499 \times 10^{-2}$	$2.397 \times 10^{-3}$	$6.051 \times 10^{-1}$	$1.727 \times 10^{-1}$	26.932
2	5.0	$5.722 \times 10^{-1}$	$1.045 \times 10^{-1}$	27.003	$2.183 \times 10^{-2}$	$2.295 \times 10^{-3}$	$5.860 \times 10^{-1}$	$1.358 \times 10^{-1}$	27.013
3	10.0	$4.946 \times 10^{-1}$	$3.799 \times 10^{-2}$	27.158	$7.540 \times 10^{-3}$	$2.185 \times 10^{-3}$	$5.241 \times 10^{-1}$	$0.422 \times 10^{-1}$	27.042
4	15.0	$4.600 \times 10^{-1}$	$1.424 \times 10^{-2}$	27.071	$2.734 \times 10^{-3}$	$2.148 \times 10^{-3}$	$4.752 \times 10^{-1}$	$1.302 \times 10^{-2}$	27.092
5	20.0	$4.404 \times 10^{-1}$	$5.368 \times 10^{-3}$	27.069	$1.034 \times 10^{-3}$	$2.122 \times 10^{-3}$	$4.502 \times 10^{-1}$	$3.806 \times 10^{-2}$	27.072
6	30.0	$4.143 \times 10^{-1}$	$7.943 \times 10^{-3}$	27.053	$1.475 \times 10^{-4}$	$2.089 \times 10^{-3}$	$3.985 \times 10^{-1}$	$8.022 \times 10^{-3}$	27.062
7	40.0	$3.941 \times 10^{-1}$	$1.278 \times 10^{-4}$	27.039	$2.211 \times 10^{-5}$	$1.939 \times 10^{-3}$	$3.821 \times 10^{-1}$	$1.403 \times 10^{-4}$	27.045
8	50.0	$3.749 \times 10^{-1}$	$2.274 \times 10^{-5}$	27.015	$3.780 \times 10^{-6}$	$1.827 \times 10^{-3}$	$3.670 \times 10^{-1}$	$4.412 \times 10^{-5}$	27.002
9	60.0	$3.570 \times 10^{-1}$	$4.469 \times 10^{-6}$	26.997	$6.995 \times 10^{-7}$	$1.719 \times 10^{-3}$	$3.565 \times 10^{-1}$	$5.234 \times 10^{-6}$	27.000
10	70.0	$3.402 \times 10^{-1}$	$9.667 \times 10^{-7}$	26.980	$1.424 \times 10^{-7}$	$1.618 \times 10^{-3}$	$3.406 \times 10^{-1}$	$9.727 \times 10^{-7}$	27.995

$$R_4^B = -R_2^B - R_3^B, \quad (12)$$

где  $R_1^B, R_2^B, R_3^B, R_4^B$  – скорости изменения концентраций небоденштейновских веществ: водорода, метилацетилена, пропилена и пропана соответственно (атм с<sup>-1</sup>).

Таким образом, система 4 дифференциальных уравнений может быть преобразована к системе дифференциальных уравнений типа (8) по ключевым веществам метилацетилену и пропилену. Уравнения (11)–(12) могут быть использованы также для дополнительной проверки соответствия кинетической модели эксперименту.

Кинетические константы модели оценивались по результатам лабораторных опытов, проводимых в изотермическом проточном каталитическом реакторе при температурах 348, 363 и 393 К, давлении 20–30 атм, объемной скорости подачи сырья 2000–3000 ч<sup>-1</sup>, мольном отношении водород : метилацетилен 1.5–3 методом нелинейных наименьших квадратов [16]. Каждый единичный эксперимент завершался только по достижении концентрации метилацетилена в выходном продуктовом потоке 1 ppm и менее. В каждом опыте определяли селективность и активность катализатора КПНМ-45М по целевому продукту пропилену.

В табл. 1–3 приведены результаты испытания катализатора КПНМ-45М в изотермическом проточном лабораторном реакторе. Показано при этом, что при увеличении температуры реакционной зоны в реакторе от 348 до 363 и 393 К время контакта приобретает значения 70, 50 и 30 с соответственно. При этом во всех случаях имеет место

глубокая очистка пропилена. Иначе получен высокоочищенный мономер пропилен пригодный для использования в любых производствах его переработки. Соответственно он и характеризуется более высокой ценой.

По результатам кинетических опытов вычисляли численные значения констант модели и их зависимости от температуры.

Численные значения кинетических констант модели представлены в табл. 4.

Стендовые эксперименты проводились в проточном реакторе, представляющим собой стальную трубку с внутренним диаметром 0.32 дм, длиной каталитического слоя 80 дм. С внешней стороны каталитическая трубка охлаждается горячей или кипящей водой, расположенной в циркуляционном контуре. Давление в нем переменное, следовательно, в кипящем контуре может быть установлена различная температура. Внутри трубки располагается реакционная зона, заполненная катализатором КПНМ-45М. В реактор подается реакционная смесь с небольшими концентрациями водорода и метилацетилена.

Система дифференциальных уравнений модели политропического стендового реактора имеет следующий вид:

$$\frac{dP_i}{d\tau} = R_i^B \quad i = 1, \dots, 4, \quad (13)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \left[ \left( \frac{\Delta H_1}{RT} \right) r^{(1)} + \left( \frac{\Delta H_2}{RT} \right) r^{(2)} \right] / C_p C_m + \frac{4\alpha}{d_R C_p C_m} (T - T_x). \quad (14)$$

**Таблица 2.** Условия проведения второй серии кинетических опытов в реакции селективного гидрирования метилацетилен в пропан-пропилен-метилацетиленовой смеси при температуре 363 К, давлении 30 атм и объемной скорости потока 2000 ч<sup>-1</sup>. Состав сырья: водород ( $P_1 = 0.8$  атм), метилацетилен ( $P_2 = 0.32$  атм), пропилен ( $P_3 = 26.8$  атм), пропан – остальное

№	Время контакта, с	Состав реагентов в потоке (расчет), атм			Скорости по маршрутам, атм/с		Состав реагентов в потоке (эксперимент), атм		
		$P_1$	$P_2$	$P_3$	$r_{(1)}$	$r_{(2)}$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
1	3.0	$6.016 \times 10^{-1}$	$1.276 \times 10^{-1}$	26.986	$3.661 \times 10^{-2}$	$1.871 \times 10^{-3}$	$6.788 \times 10^{-1}$	$1.309 \times 10^{-1}$	26.897
2	5.0	$5.433 \times 10^{-1}$	$7.256 \times 10^{-2}$	27.037	$2.002 \times 10^{-2}$	$1.794 \times 10^{-3}$	$5.392 \times 10^{-1}$	$2.309 \times 10^{-2}$	27.137
3	10.0	$4.806 \times 10^{-1}$	$1.902 \times 10^{-2}$	27.082	$5.070 \times 10^{-3}$	$1.739 \times 10^{-3}$	$4.912 \times 10^{-1}$	$1.851 \times 10^{-2}$	27.079
4	15.0	$4.580 \times 10^{-1}$	$5.084 \times 10^{-3}$	27.087	$1.344 \times 10^{-3}$	$1.733 \times 10^{-3}$	$4.496 \times 10^{-1}$	$5.291 \times 10^{-3}$	27.089
5	20.0	$4.455 \times 10^{-1}$	$1.349 \times 10^{-3}$	27.082	$3.541 \times 10^{-4}$	$1.719 \times 10^{-3}$	$4.446 \times 10^{-1}$	$1.409 \times 10^{-3}$	27.083
6	30.0	$4.272 \times 10^{-1}$	$9.984 \times 10^{-5}$	27.067	$2.528 \times 10^{-5}$	$1.657 \times 10^{-3}$	$4.320 \times 10^{-1}$	$9.820 \times 10^{-5}$	27.071
7	40.0	$4.108 \times 10^{-1}$	$8.247 \times 10^{-6}$	27.051	$1.990 \times 10^{-6}$	$1.579 \times 10^{-3}$	$4.153 \times 10^{-1}$	$5.261 \times 10^{-6}$	27.052
8	50.0	$3.958 \times 10^{-1}$	$7.691 \times 10^{-7}$	27.035	$1.764 \times 10^{-7}$	$1.499 \times 10^{-3}$	$3.982 \times 10^{-1}$	$8.257 \times 10^{-7}$	27.041

**Таблица 3.** Условия проведения третьей серии кинетических опытов в реакции селективного гидрирования метилацетилен в пропан-пропилен-метилацетиленовой смеси при температуре 393 К, давлении 30 атм и объемной скорости потока 2000 ч<sup>-1</sup>. Состав сырья: водород ( $P_1 = 0.8$  атм), метилацетилен ( $P_2 = 0.32$  атм), пропилен ( $P_3 = 26.8$  атм), пропан – остальное

№	Время контакта, с	Состав реагентов в потоке (расчет), атм			Скорости по маршрутам, атм/с		Состав реагентов в потоке (эксперимент), атм		
		$P_1$	$P_2$	$P_3$	$r_{(1)}$	$r_{(2)}$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
1	3.0	$5.494 \times 10^{-1}$	$7.331 \times 10^{-2}$	27.043	$3.315 \times 10^{-2}$	$1.178 \times 10^{-3}$	$5.501 \times 10^{-1}$	$7.408 \times 10^{-2}$	27.051
2	5.0	$5.040 \times 10^{-1}$	$3.016 \times 10^{-2}$	27.083	$1.324 \times 10^{-2}$	$1.145 \times 10^{-3}$	$5.020 \times 10^{-1}$	$3.008 \times 10^{-2}$	27.096
3	10.0	$4.715 \times 10^{-1}$	$3.387 \times 10^{-3}$	27.104	$1.488 \times 10^{-3}$	$1.146 \times 10^{-3}$	$4.822 \times 10^{-1}$	$3.289 \times 10^{-3}$	27.102
4	15.0	$4.628 \times 10^{-1}$	$3.764 \times 10^{-4}$	27.156	$1.610 \times 10^{-4}$	$1.139 \times 10^{-3}$	$4.681 \times 10^{-1}$	$3.680 \times 10^{-4}$	27.100
5	20.0	$4.567 \times 10^{-1}$	$4.166 \times 10^{-5}$	27.096	$1.811 \times 10^{-5}$	$1.135 \times 10^{-3}$	$4.522 \times 10^{-1}$	$4.205 \times 10^{-5}$	27.097
6	25.0	$4.510 \times 10^{-1}$	$4.734 \times 10^{-6}$	27.091	$2.025 \times 10^{-6}$	$1.116 \times 10^{-3}$	$4.484 \times 10^{-1}$	$4.809 \times 10^{-6}$	27.092
7	30.0	$4.454 \times 10^{-1}$	$5.592 \times 10^{-7}$	27.085	$2.346 \times 10^{-7}$	$1.096 \times 10^{-3}$	$4.458 \times 10^{-1}$	$6.009 \times 10^{-7}$	27.079

**Таблица 4.** Кинетические константы модели

Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 1-й стадии $K_1^{0.5} = e^{k_{0.1}+k_{0.2}/T}$ , атм <sup>-0.5</sup>		Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 2-й стадии $K_2 = e^{k_{0.3}+k_{0.4}/T}$ , атм <sup>-1</sup>		Константа скорости медленной 3-й стадии $k_{+3}K_1K_2 = e^{k_{0.5}+k_{0.6}/T}$ , атм с <sup>-1</sup>	
$k_{0.1}$	$k_{0.2}$	$k_{0.3}$	$k_{0.4}$	$k_{0.5}$	$k_{0.6}$
-10.17	2507.49	4.22	46.27	24.33	-5134.0
Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 4-й стадии $K_4^{-1} = e^{k_{0.7}+k_{0.8}/T}$ , атм <sup>-1</sup>		Константа скорости медленной 5-й стадии $k_{+5}K_2K_4^{-1} = e^{k_{0.9}+k_{0.10}/T}$ , атм с <sup>-1</sup>		Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 6-й стадии $K_6^{-1} = e^{k_{0.11}+k_{0.12}/T}$ , атм <sup>-1</sup>	
$k_{0.7}$	$k_{0.8}$	$k_{0.9}$	$k_{0.10}$	$k_{0.11}$	$k_{0.12}$
-2.57	887.93	3.94	-755.14	7.39	1812.84

**Таблица 5.** Условия проведения стендового эксперимента в политропическом реакторе ( $d_R = 0.32$  дм) при начальной температуре подачи сырья  $T_0 = 333$  К, давлении  $P_0 = 30$  атм, объемной скорости  $V_0 = 3000$  ч<sup>-1</sup>, температуре теплоносителя 343 К. Состав сырья: водород ( $P_1 = 0.8$  атм), метилацетилен ( $P_2 = 0.32$  атм), пропилен ( $P_3 = 26.8$  атм), пропан – остальное

№	Время контакта, с	Состав реагентов в потоке (расчет), атм			T, К	Состав реагентов в потоке (эксперимент), атм			T, К
		$P_1$	$P_2$	$P_3$		$P_1$	$P_2$	$P_3$	
1	1.0	$7.222 \times 10^{-1}$	$2.465 \times 10^{-1}$	26.869	341.1	$7.336 \times 10^{-1}$	$2.584 \times 10^{-1}$	26.854	340.5
2	2.0	$6.489 \times 10^{-1}$	$1.777 \times 10^{-1}$	26.934	347.7	$6.574 \times 10^{-1}$	$1.853 \times 10^{-1}$	26.902	345.2
3	3.0	$5.895 \times 10^{-1}$	$1.217 \times 10^{-1}$	26.986	352.0	$6.034 \times 10^{-1}$	$1.328 \times 10^{-1}$	26.992	353.0
4	5.0	$5.160 \times 10^{-1}$	$5.520 \times 10^{-2}$	27.045	355.1	$5.254 \times 10^{-1}$	$5.408 \times 10^{-2}$	27.008	354.0
5	10.0	$4.536 \times 10^{-1}$	$8.981 \times 10^{-3}$	27.075	351.7	$4.650 \times 10^{-1}$	$8.871 \times 10^{-3}$	27.072	355.0
6	15.0	$4.304 \times 10^{-1}$	$1.898 \times 10^{-3}$	27.066	348.1	$4.112 \times 10^{-1}$	$1.632 \times 10^{-3}$	27.052	349.0
7	25.0	$3.971 \times 10^{-1}$	$1.280 \times 10^{-4}$	27.037	345.2	$3.892 \times 10^{-1}$	$1.234 \times 10^{-4}$	27.040	344.0
8	30.0	$3.821 \times 10^{-1}$	$3.799 \times 10^{-5}$	27.022	344.7	$3.795 \times 10^{-1}$	$4.502 \times 10^{-5}$	27.018	343.0
9	35.0	$3.678 \times 10^{-1}$	$1.205 \times 10^{-5}$	27.007	344.5	$3.682 \times 10^{-1}$	$1.526 \times 10^{-5}$	27.009	342.2
10	40.0	$3.542 \times 10^{-1}$	$4.049 \times 10^{-6}$	26.994	344.3	$3.529 \times 10^{-1}$	$4.062 \times 10^{-6}$	26.899	342.0
11	50.0	$3.287 \times 10^{-1}$	$5.343 \times 10^{-7}$	26.968	344.2	$3.354 \times 10^{-1}$	отс.	26.952	342.0

Начальные условия:

$$\tau = 0 \quad P_i(0) = P_i^0 \quad i = 1, \dots, 4 \quad T(0) = T^0. \quad (15)$$

В табл. 5–7 приведены результаты расчета по модели (13)–(15) и результаты испытаний катализатора КПНМ-45М, проведенных в политропическом стендовом реакторе очистки пропилена от метилацетилена в пирогазе при давлении 30 атм, объемной скорости потока на входе в реактор 3000 ч<sup>-1</sup>, начальной температуре подачи сырья 333 К при различных температурах теплоносителя 343 и 353 К соответственно, начальной температуре подачи сырья 303 К и температуре теплоносителя 340 К. Состав сырья на входе в реактор: водород 0.8 атм, метилацетилен 0.32 атм, пропилен 26.8 атм, пропан – остальное (табл. 5); водород 2.4 атм, метилацетилен 1.2 атм, пропилен 26.1 атм, пропан – остальное (табл. 6, 7).

Показано, что в продуктовом потоке метилацетилен на выходе из реактора отсутствует, а содержание пропилена на выходе из реактора превышает его содержание в сырьевых потоках на входе в реактор. Иначе, во всех ситуациях происходит прирост пропилена за счет селективного гидрирования метилацетилена.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основная цель данной работы создание катализатора КПНМ-45М, обеспечивающего высокую производительность процесса гидрирования метилацетилена в метилацетилен-пропиленовых газовых смесях с объемной скоростью подачи сы-

рья 2000–3000 ч<sup>-1</sup>, в интервале температур 303–420 К, давлений 20–30 атм. При этом процесс должен быть высокоселективным и высокорентабельным с концентрацией пропилена в продуктовом потоке, превышающей его концентрацию в сырье. При длительной эксплуатации катализатора состав метилацетилен-пропиленовых газовых смесей может изменяться в связи с изменением условий их получения при пиролизе бензиновых углеводородов. Поэтому при проведении испытаний работы катализатора варьировали не только мольным отношением водорода к метилацетилену, но и концентрацией метилацетилена, которую изменяли от 4 до 1 об. %. Последнее характеризует большинство фракций ППФ пирогаза.

Показано, что организация переменных температурных полей в политропическом реакторе способствует увеличению производительности работы аппарата и повышению селективности работы катализатора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен модифицированный палладий-оксидный нанокатализатор селективного гидрирования метилацетилена в метилацетилен-пропиленовых газовых смесях. Изучена кинетика реакций гидрирования метилацетилена и пропилена в изотермическом проточном реакторе. Поставлено 40 лабораторных опытов. При проведении лабораторных экспериментов варьировали объемную скорость сырьевого потока от 2000 до 3000 ч<sup>-1</sup>, температуру реакционной смеси от 303 до 420 К,

**Таблица 6.** Условия проведения стендового эксперимента в политропическом реакторе ( $d_R = 0.32$  дм) при начальной температуре подачи сырья  $T_0 = 333$  К, давлении  $P_0 = 30$  атм, объемной скорости  $V_0 = 3000$  ч<sup>-1</sup>, температуре теплоносителя 353 К. Состав сырья: водород ( $P_1 = 2.4$  атм), метилацетилен ( $P_2 = 1.2$  атм), пропилен ( $P_3 = 26.1$  атм), пропан – остальное

№	Время контакта, с	Состав реагентов в потоке (расчет), атм			T, К	Состав реагентов в потоке (эксперимент), атм			T, К
		$P_1$	$P_2$	$P_3$		$P_1$	$P_2$	$P_3$	
1	$5 \times 10^{-2}$	2.395	1.195	26.104	333.5	2.382	1.189	26.104	333.6
2	$2.5 \times 10^{-1}$	2.375	1.175	26.123	335.7	2.371	1.168	26.118	335.6
3	$7.5 \times 10^{-1}$	2.311	1.112	26.185	342.0	2.305	1.106	26.190	341.8
4	1.0	2.268	1.070	26.223	346.4	2.230	1.050	26.210	345.0
5	1.5	2.146	$9.491 \times 10^{-1}$	26.348	357.5	2.122	$8.810 \times 10^{-1}$	26.440	358.2
6	2.0	1.938	$7.423 \times 10^{-1}$	26.553	375.6	1.865	$7.360 \times 10^{-1}$	26.602	374.4
7	3.0	1.358	$1.657 \times 10^{-1}$	27.127	421.7	1.412	$1.620 \times 10^{-1}$	27.106	419.5
8	5.0	1.190	$2.591 \times 10^{-3}$	27.285	416.5	1.210	$2.637 \times 10^{-3}$	27.315	418.0
9	10.0	1.171	$1.543 \times 10^{-6}$	27.271	385.8	1.159	$1.509 \times 10^{-6}$	27.270	384.6
10	15.0	1.150	$8.592 \times 10^{-9}$	27.250	371.2	1.152	отс.	27.240	370.8
11	20.0	1.126	$1.298 \times 10^{-11}$	27.226	363.0	1.138	отс.	27.230	365.2

**Таблица 7.** Условия проведения стендового эксперимента в политропическом реакторе ( $d_R = 0.32$  дм) при начальной температуре подачи сырья  $T_0 = 303$  К, давлении  $P_0 = 30$  атм, объемной скорости  $V_0 = 3000$  ч<sup>-1</sup>, температуре теплоносителя 340 К. Состав сырья: водород ( $P_1 = 2.4$  атм), метилацетилен ( $P_2 = 1.2$  атм), пропилен ( $P_3 = 26.1$  атм), пропан – остальное

№	Время контакта, с	Состав реагентов в потоке (расчет), атм			T, К	Состав реагентов в потоке (эксперимент), атм			T, К
		$P_1$	$P_2$	$P_3$		$P_1$	$P_2$	$P_3$	
1	$2.5 \times 10^{-1}$	2.396	1.196	26.103	304.3	2.394	1.190	26.094	304.5
2	$7.5 \times 10^{-1}$	2.389	1.189	26.110	306.9	2.390	1.182	26.124	306.7
3	1.5	2.374	1.175	26.123	310.9	2.380	1.178	26.130	309.6
4	3.0	2.327	1.129	26.167	319.7	2.310	1.130	26.159	320.0
5	5.0	2.181	$9.870 \times 10^{-1}$	26.307	336.7	2.204	1.020	26.260	339.0
6	10.0	1.182	$3.297 \times 10^{-3}$	27.276	399.1	1.180	$4.201 \times 10^{-3}$	27.280	398.0
7	15.0	1.159	$1.065 \times 10^{-5}$	27.259	370.3	1.148	$1.059 \times 10^{-5}$	27.260	371.2
8	20.0	1.132	$1.993 \times 10^{-7}$	27.233	356.8	1.141	$2.204 \times 10^{-7}$	27.230	357.0
9	25.0	1.103	$8.093 \times 10^{-9}$	27.203	350.3	1.119	отс.	27.210	351.0
10	30.0	1.073	$4.949 \times 10^{-10}$	27.173	347.1	1.093	отс.	27.169	348.0
11	35.0	1.043	$3.897 \times 10^{-11}$	27.142	345.3	1.065	отс.	27.140	346.0
12	40.0	1.014	$3.663 \times 10^{-12}$	27.114	344.4	1.028	отс.	27.124	344.8

мольное отношение водород/метилацетилен от 1.5 до 3.0. По результатам эксперимента методом наименьших квадратов для заданного стадийного механизма реакции гидрирования метилацетилена и пропилена оценены кинетические констан-

ты модели. Показано соответствие модели эксперименту во всей области экспериментирования.

Поставлено 30 опытов в политропическом стендовом реакторе. Определены высокоинтенсивные режимы работы реакторного оборудова-

ния. Получен прирост производительности реактора по пропилену во всей области экспериментирования при содержании метилацетилен в продуктовом потоке менее 1 ppm.

Изучена кинетика реакции гидрирования метилацетилен в метилацетилен-пропиленовых смесях на модифицированных палладий-оксидных нанокатализаторах. Предложен шестистадийный двухмаршрутный механизм каталитической реакции селективного гидрирования метилацетилен в пропан-пропиленовой фракции пирогаза на палладийсодержащих нанокатализаторах и построена соответствующая ему кинетическая модель. Методом наименьших квадратов по результатам кинетического эксперимента оценены параметры кинетической модели и показано соответствие кинетической модели полученным экспериментальным данным во всей области экспериментирования. Найдены высокоинтенсивные режимы работы реакторного оборудования, при которых получен прирост производительности по пропилену при содержании метилацетилен менее 1 ppm в продуктовом потоке.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$V$	матрица стехиометрических коэффициентов стадийного механизма сложной химической реакции
$V_b$	подматрица матрицы $V$ стехиометрических коэффициентов боденштейновских веществ
$V_{nb}$	подматрица матрицы $V$ стехиометрических коэффициентов небоденштейновских веществ
$V_f$	матрица стехиометрических коэффициентов небоденштейновских веществ в итоговых реакциях по маршрутам
$C_p$	молярная теплоемкость реакционной смеси, кал/(моль К)
$C_m$	суммарная молярная концентрация реагентов в реакционном потоке, моль/м <sup>3</sup>
$d_R$	диаметр трубки стендового реактора, м
$\Delta H_i$	тепловой эффект химической реакции по $p$ -му маршруту, кал/моль
$K_i$	константа равновесия $i$ -й стадии механизма химической реакции, $K_1$ — атм <sup>-1</sup> ; $K_2$ — атм <sup>-1</sup> ; $K_4, K_6$ — атм
$k_{+i}$	константа скорости прямой реакции $i$ -й стадии механизма химической реакции, атм с <sup>-1</sup>
$N^{(i)}$	номер $i$ -го маршрута химической реакции

$N_b$	число боденштейновских веществ
$P$	давление в реакторе, атм
$P_i$	парциальное давление $i$ -го реагента в реакторе, атм
$p$	номер маршрута химической реакции, $p = 1, \dots, 2$
$Q$	число элементарных стадий механизма химической реакции
$R$	универсальная газовая постоянная, (атм м <sup>3</sup> )/(моль К)
$R_i^B$	скорость изменения концентрации $i$ -го вещества, атм с <sup>-1</sup>
$r^{(p)}$	скорость химической реакции по $p$ -му маршруту, атм с <sup>-1</sup>
$T$	температура в реакторе, К
$T_x$	температура теплоносителя, К
$T^0$	температура на входе в каталитический слой, К
$W$	вектор скоростей стадий механизма химической реакции, атм с <sup>-1</sup>
$x_u$	условия проведения $u$ -го опыта
$Y_u$	результат $u$ -го эксперимента
$\alpha$	коэффициент теплопередачи от реакционной среды к теплоносителю, кал/(м <sup>2</sup> с К)
$\eta_u(x_u, k)$	отклик, оцененный по модели
$v^{(p)}$	вектор стехиометрических чисел $p$ -го маршрута химической реакции
$\tau$	время контакта реакционной смеси в каталитическом реакторе, с

## ИНДЕКСЫ

1	водород
2	метилацетилен
3	пропилен
4	пропан
5–9	боденштейновские (неустойчивые) вещества

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alcheikhhadon Y., Pinnau I., Hoorfar M., Chen B.* Propylene – propane separation using Zeolitic-Imidazolate Framework (ZIF-8) membranes: Process techno-commercial evaluation // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 591. P.117.
2. *Стыценок В.Д., Мельников Д.П.* Селективное гидрирование диеновых и ацетиленовых соединений на металлсодержащих катализаторах // *Журн. физ. хим.* 2016. Т. 90. № 5. С. 691.
3. *Бусыгин В.М., Гильманов Х.Х., Трифонов С.В., Ламберов А.А.* Проблемы и перспективы эксплуатации

- катализаторов в ОАО “Нижнекамскнефтехим”. Сообщение I. Катализаторы производств этилена, пропилена, мономеров и продуктов на их основе // Катал. пром-сти. 2005. № 23. С. 23.
4. Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Ламберов А.А. Трансформация прекурсоров палладия, нанесенных на алюмооксидный носитель, в процессе восстановительной активации // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 2. С. 200
  5. Жармагамбетова А.К., Сейткалиева К.С., Талгатов Э.Т., Ауезханова А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. Модифицированные полимерами нанесенные палладиевые катализаторы гидрирования ацетиленовых соединений // Кинет. катал. 2016. Т. 57. № 3. С. 362.
  6. Yu H., Mao Z., Dai W., Peng J., Zhai M., Wei G. Highly selective Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for hydrogenation of methylacetylene and propadiene in propylene stream prepared by  $\gamma$ -radiation // Appl. Catal., A. 2012. V. 445–446. P. 246.
  7. Мельников Д.П., Кустов Л.М., Стыцено В.Д., Савельева Е.В., Ткаченко О.П., Шестеркина А.А., Новиков А.А. Катализатор селективного гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов и способ его получения. Пат. 2669397 РФ. 2018.
  8. Peck J.W., Mahon D.I., Koel B.E. A temperature programmed desorption study of the reaction of methylacetylene on Pt(111) and Sn/Pt(111) surface alloys // Surf. Sci. 1998. V. 410. P. 200.
  9. Бальжинмаев Б.С., Ковалев Е.В., Сукнев А.П., Паукитис Е.А. Способ селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов. Пат. 2601751 РФ. 2016.
  10. Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Назаров М.В., Ламберов А.А., Назмиева И.Ф., Шатилов В.М., Бикмурзин А.Ш. Опытные-промышленные испытания катализатора селективного гидрирования метилацетиленов и пропандиена // Катал. пром-сти. 2013. № 3. С. 42.
  11. Fajardo J.C., Godinez C., Cabanes A.L., Villora G. Kinetic analysis of rate data for propylene and methylacetylene hydrogenation // Chem. Eng. Process. 1996. V. 35. P. 203.
  12. Rijo B., Lemos F., Fonseca I., Vilelas A. Development of a model for an industrial acetylene hydrogenation reactor using plant data – Part I // Chem. Eng. J. 2020. V. 379. P. 122390.
  13. Samimi F., Khadem Modarresi Z., Dehghani O., Rahimpour M.R., Bolhasani A. Application of response surface methodology for optimization of an industrial methylacetylene and propadiene hydrogenation reactor // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2015. V. 46. P. 51.
  14. Abedini H., Shariati A., Khosravi-Nikout M.R. Adsorption of propane and propylene on M-MOF-74 (M = Cu, Co): Equilibrium and kinetic study // Chem. Eng. Res. Des. 2020. V. 153. P. 96.
  15. Pisarenko E.V., Ponomaryov A.B., Ilinova A.A., Pisarenko V.N. Modeling the Process of Purifying Ethylene from Acetylene Hydrocarbons over Palladium Nanocatalysts // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 3. P. 446. [Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Ильинова А.А., Писаренко В.Н. Моделирование процесса очистки этилена от ацетиленовых углеводородов на палладиевых нанокатализаторах // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 3. С. 326.]
  16. Pisarenko E.V., Pisarenko V.N. Analysis and simulation of the nonlinear kinetics of reacting chemical systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 2. P. 128. [Писаренко Е.В., Писаренко В.Н. Анализ и моделирование нелинейной кинетики химических реагирующих систем // Теор. осн. хим. технол. 2013. Т. 47. № 2. С. 173.]

УДК 66.094.3.097.66.081.6

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ С НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ И ФОЛЬГОЙ ИЗ ПАЛЛАДИЕВОГО СПЛАВА

© 2021 г. В. Н. Бабак<sup>а, \*</sup>, Л. П. Диденко<sup>а</sup>, Ю. П. Квурт<sup>а</sup>, Л. А. Семенцова<sup>а</sup>, С. Е. Закиев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

\*e-mail: tabor47@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2020 г.

После доработки 17.12.2020 г.

Принята к публикации 14.01.2021 г.

Разработана модель парового риформинга метана в каталитическом реакторе, рабочей частью которого являются две цилиндрические камеры, разделенные мембранной перегородкой. Верхняя камера вакуумируется, в нижней поддерживается атмосферное давление. При равномерной подаче сырья по внешнему периметру нижней камеры, проблема сведена к нахождению средних потоков  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  из решения системы пяти нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Расчеты проводили для мембраны Pd–6% Ru в интервале температур  $673 \text{ K} < T < 973 \text{ K}$  при отношении входных потоков пар/метан, равном 3, и скорости подачи сырья 1800–9600 л/ч. В результате сравнения расчетов с экспериментальными данными получено теоретическое обоснование основных закономерностей процесса, наблюдаемых на практике.

*Ключевые слова:* каталитический реактор, паровой риформинг метана, палладиевая фольга

DOI: 10.31857/S0040357121030027

### ВВЕДЕНИЕ

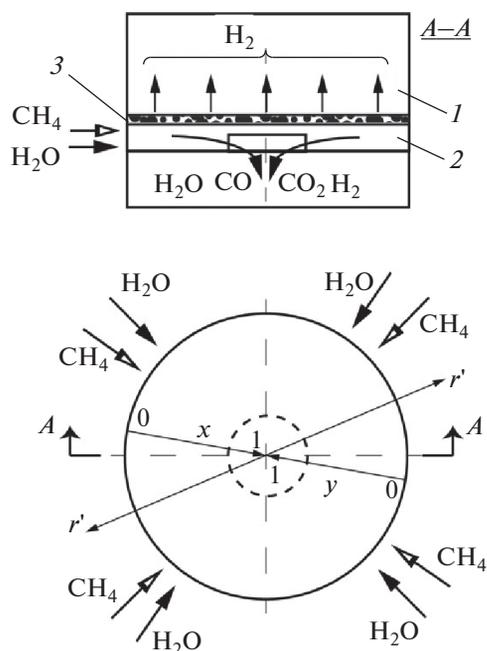
Актуальная задача водородной энергетики – получение  $\text{H}_2$  высокой чистоты. Водород широко используется в химической промышленности, в частности, для получения аммиака, соляной кислоты, метанола и т.д. [1]. Он необходим для работы низкотемпературных топливных элементов при производстве электроэнергии [2].

В настоящее время основным методом получения чистого  $\text{H}_2$  является паровой риформинг природного газа, содержащего помимо  $\text{CH}_4$  до 3–10% более высоких гомологов ( $\text{C}_{2+}$ -алканов). Процесс проводится обычно в традиционных каталитических реакторах (трубы, всевозможные полости) различных конструкций, размеров и способов нагрева [3–5]. Расчет подобных реакторов базируется на решении уравнений гидродинамики, конвективной диффузии и теплопередачи. Однако необходимые коэффициенты переноса для каталитических систем, как правило, неизвестны, а корреляции для потоков массы и тела являются эмпирическими. Для достижения высокой конверсии метана необходимы температуры  $\sim 1000 \text{ K}$ . Процесс является капиталоемким и энергозатратным. Дополнительные затраты требуют стадии очистки получаемых на выходе водородных смесей. Кроме того, при температурах риформинга из  $\text{C}_{2+}$  угле-

водородов образуются углеродные отложения (УО), дезактивирующие катализатор. Поэтому их предварительно удаляют из сырья в стадии пре-риформинга при “низких” температурах  $\leq 700 \text{ K}$ . Снижения капитальных и энергетических затрат можно достичь, используя мембранную технологию, объединяющую реакционный процесс и отвод  $\text{H}_2$  из получаемых продуктов через мембраны. Впервые идеи каталитических мембранных процессов сформулированы в работах [6, 7]. Работы в этом направлении активно проводятся в настоящее время [8–13]. Особое внимание уделяется реакторам небольших размеров, простой геометрии, процессы в которых удается проводить при постоянных давлениях и температурах [14, 15].

В технологическом отделе Института проблем химической физики РАН проводятся исследования по получению чистого водорода методом паровой конверсии метана в мембранном реакторе, описание которого приведено в публикациях [16, 17].

В качестве материала мембран для увеличения производительности реактора использовали сплавы Pd–6% In, Pd–6% In–0.5% Ru, Pd–23% Ag, Pd–6% Ru, Pd–10% Ru, полученные в виде фольги методом холодного проката с промежуточным отжигом в инертной среде в Институте металлургии



**Рис. 1.** Схематическое изображение мембранного реактора: 1 — верхняя камера, 2 — нижняя камера, 3 — мембрана,  $r'$  — радиальная координата,  $x, y$  — безразмерные координаты в радиальном направлении.

и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН) [18, 19].

Минимальная толщина бездефектной фольги, полученной таким способом, составляет  $\sim 10$  мкм, что необходимо для поддержания механической прочности мембраны.

Более тонкие палладиевые слои (менее 10 мкм) получают с помощью нанесения палладия на пористые подложки (пористые стекло, керамика и металлы) электрохимическими методами, химическим осаждением из паровой фазы, магнетронным напылением и т.д. [20–27]. Такие композиционные мембраны имеют высокую водородную проводимость, однако они недостаточно водородоселективны, достаточно сложны в изготовлении и не могут сохранять термическую и химическую стабильности продолжительное время. В отличие от них, фольговые мембраны имеют практически 100%-ную селективность по водороду, и для их изготовления не нужно применять сложную технологию. К преимуществам палладиевой фольги следует отнести простоту ее соединений с конструктивными элементами реактора, а также простоту утилизации.

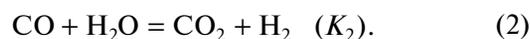
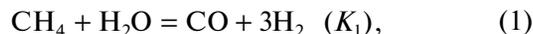
В настоящей работе в качестве примера исследован паровой риформинг чистого метана в каталитическом реакторе с фольговой мембраной Pd–6% Re.

## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Схематическое изображение реакторе представлено на рис. 1. В нижнюю камеру засыпают частички промышленного никелевого катализатора (марка НИАП-03-01 с зернистой фракцией 0.2–0.4 мм и массовой долей Ni порядка 10%). Цилиндрические камеры (радиус  $r'_{\max} = 2.8$  см, высота  $h = 4$  мм) разделены мембраной (толщина 30 мкм) из сплава Pd–6% Ru, избирательно пропускающей только молекулы  $H_2$ . Фольга имела форму диска (эффективная площадь  $S = 15.2$  см<sup>2</sup>), ее помещали между сетками тонкого плетения из нержавеющей стали для механической прочности. В нижней камере (отделение ретантата) поддерживали атмосферное давление. Верхнюю камеру (отделение пермиата) вакуумировали ( $\sim 2$ –4 мм рт. ст.). В отделении ретантата помещали 2 см<sup>3</sup> (3.35 г) катализатора. Метан смешивают с водяным паром в отношении  $m = 2$ –7 и подают через отверстия, расположенные по периферии отделения ретантата, а продукты отводили через центральное отверстие ( $r'_{\min} \cong 1$  мм) и пропускали через холодильник для конденсирования непрореагировавшей воды. Объемную скорость “сухих” газов ( $CH_4, H_2, CO, CO_2$ ) после холодильника измеряли пенным расходомером при  $T = 300$  К и подавали в хроматограф (“Кристалл-5000” с ПИД и детектором по теплопроводности). Содержание  $H_2$  в продуктах реакции определяли на колонке с молекулярными ситами 13X (2 мм  $\times$  2 м, газ-носитель — аргон). Углеводородный состав ( $CH_4$ ) продуктов определяли на колонке НР-Al/KCl (0.5 мм  $\times$  30 м, газ-носитель — гелий). Содержание CO и CO<sub>2</sub> определяли на колонке с активированным углем (2 мм  $\times$  2 м, газ-носитель — гелий). Расходы газовых потоков контролировали регуляторами расхода РРГ-12 (“Электроприбор”, г. Зеленоград). Нагрев реактора осуществляли электропечью. Для контроля за температурой в реакторе и в печи использовали хромель-алюмелевые термопары.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ

При температурах  $T \geq 400$  К на поверхности никеля между метаном и водяным паром протекают обратимые химические реакции [28–31]:



При равномерной подаче  $H_2O$  и  $CH_4$  по периметру реактора можно предположить, что изменение концентраций  $c'_i$  в нижней камере происходит

только в радиальном направлении  $r'$  (рис. 1). Пренебрегая диффузией по оси  $r'$  и интегрируя уравнения переноса по вертикальной координате  $z'$  от нуля до  $h$ , для расчета интегральных мольных потоков  $N_i$  получаем следующие уравнения:

$$\frac{dN_i}{dr'} = (2\pi r' h) \rho_{\text{cat}} \phi_i - (2\pi r') I_{i,S}, \quad (3)$$

где  $I_{i,S} = \varepsilon v'_S c'_{i,S} - D \left. \frac{\partial c'_i}{\partial z'} \right|_S$ ,  $N'_i = \varepsilon u' c'_i$ ,  $N_i = 2\pi r' \int_0^h N'_i dz'$ ,

здесь  $I_{i,S}$  – потоки частиц на поверхности мембраны,  $N'_i$  – мольные потоки в радиальном направлении,  $N_i$  – интегральные потоки при фиксированном  $r'$ , индекс “s” относится к поверхности мембраны,  $i = 1$  относится к концентрации  $\text{CH}_4$ , 2 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{CO}$ , 4 –  $\text{CO}_2$ , 5 –  $\text{H}_2$ ;  $\phi_i$  – источник (сток)  $i$ -го компонента.

Введем безразмерные координаты ( $r$  и  $y$ ), отсчитываемые в радиальном направлении от центра фольги и от внешнего радиуса (рис. 1):

$$r' = r'_{\text{max}} \cdot r = r'_{\text{max}}(1 - y), \quad y = 1 - r. \quad (4)$$

Уравнения для расчета интегральных потоков принимают вид:

$$\frac{\partial}{\partial y}(-N_i) = 2w_{\text{cat}}(1 - y)\phi_i - 2S(1 - y)I_{i,S} \quad (5)$$

или  $\frac{\partial(-N_i)}{\partial x} = w_{\text{cat}}\phi_i - SI_{i,S}$ .

Здесь введена безразмерная продольная координата  $x = 2y - y^2$ , отсчитываемая от внешней границы камеры ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Предполагается, что  $I_{i,S} = 0$  для всех частиц, кроме водорода. Для потока водорода на поверхности мембраны выполняется закон Сивертса:

$$I_{\text{H}_2,S} = \frac{Q_0}{\delta} \exp(-E/RT)(\sqrt{p_{\text{HK}}} - \sqrt{p_{\text{BK}}}),$$

где  $Q_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $\delta$  – толщина мембраны;  $E$  – энергия активации для перехода  $\text{H}_2$  через энергетический барьер внутри мембраны;  $p_{\text{HK}}$ ,  $p_{\text{BK}}$  – локальные парциальные давления водорода в нижней и верхней камерах у поверхности мембраны, Па.

Для рассматриваемой мембраны  $Q_0 = 6.1 \times 10^{-8}$  моль/м<sup>1/2</sup> кг<sup>1/2</sup>,  $E = 13.9$  кДж/моль [14].

Функции источников  $\phi_i$  для частиц в соответствии с реакциями (1, 2) представим в виде

$$\begin{aligned} \phi_{\text{CH}_4} &= -b_1, & \phi_{\text{H}_2\text{O}} &= -b_1 - b_2, & \phi_{\text{CO}} &= b_1 - b_2, \\ \phi_{\text{CO}_2} &= b_2, & \phi_{\text{H}_2} &= 3b_1 + b_2, \end{aligned}$$

где  $b_1$ ,  $b_2$  – скорости реакции (1, 2), причем для никелевого катализатора [28–30]:

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{\tilde{k}_1 (p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}} / K_1)}{p_{\text{H}_2}^{2.5} (1 + k_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + k_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + k_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})^2}, \\ b_2 &= \frac{\tilde{k}_2 (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} / K_2)}{p_{\text{H}_2} (1 + k_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + k_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + k_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})^2}, \end{aligned}$$

где  $\tilde{k}_i$ ,  $K_i$  – кинетические константы и константы равновесия реакций (1, 2);  $k_i$  – коэффициенты Ленгмюра на поверхности никеля.

Экспериментальные значения  $\tilde{k}_i$ ,  $K_i$  известны из литературы [29, 30]:

$$\begin{aligned} \tilde{k}_1 &= (1.17 - 2.68) \times 10^{15} \exp[-28867/T], \\ &\text{моль ат}^{1/2} / \text{кг}_{\text{cat}} \text{с}, \\ \tilde{k}_2 &= (0.54 - 1.22) \times 10^6 \exp[-8074.3/T], \\ &\text{моль ат} / \text{кг}_{\text{cat}} \text{с} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} K_1 &= (7.85 - 12.24) \times 10^{12} \exp[-220000/RT], \text{ ат}^2, \\ K_2 &= (1.41 - 1.77) \times 10^{-2} \exp[37720/RT]. \end{aligned}$$

Наименьшие значения взяты из [29], наибольшие – из [30]. Ниже будет показано, что эти расхождения не повлияют на полученные результаты.

Соответствующие коэффициенты Ленгмюра равны [29, 30]:

$$\begin{aligned} k_{\text{CO}} &= 8.23 \times 10^{-5} \exp(70650/RT), \text{ ат}^{-1}; \\ k_{\text{CH}_4} &= 6.65 \times 10^{-4} \exp(38280/RT), \text{ ат}^{-1}; \\ k_{\text{H}_2} &= 6.12 \times 10^{-9} \exp(82900/RT), \text{ ат}^{-1}; \\ k_{\text{H}_2\text{O}} &= 1.77 \times 10^5 \exp(-89680/RT). \end{aligned} \quad (7)$$

Для нахождения потоков частиц в нижней камере получаем систему из пяти обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dx} &= -b_1 \left( \frac{w_{\text{cat}}}{N_{\text{BX}}} \right), & \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} &= -(b_1 + b_2) \left( \frac{w_{\text{cat}}}{N_{\text{BX}}} \right), \\ \frac{dn_{\text{CO}}}{dx} &= (b_1 - b_2) \left( \frac{w_{\text{cat}}}{N_{\text{BX}}} \right), & \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dx} &= b_2 \left( \frac{w_{\text{cat}}}{N_{\text{BX}}} \right), \\ \frac{dn_{\text{H}_2}}{dx} &= (3b_1 + b_2) \left( \frac{w_{\text{cat}}}{N_{\text{BX}}} \right) - S I_{\text{H}_2,S} / N_{\text{BX}}, \end{aligned} \quad (8)$$

с граничными условиями на входе ( $x = 0$ ):

$$n_{\text{CH}_4} = 1, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = m, \quad n_{\text{CO}} = n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2} = 0, \quad (9)$$

где введены безразмерные потоки частиц  $n_i = N_i / N_{\text{BX}}$ ;  $N_{\text{BX}}$  – интегральный поток  $\text{CH}_4$  при  $x = 0$ ,  $m = N_{\text{H}_2\text{O}} / N_{\text{BX}}$  – отношение входных интегральных потоков водяного пара и метана. Обычно  $m = 2-7$ .

**Таблица 1.** Расчет безразмерных параметров для системы (12)

$T, K$	673	773	823	873	973
$\alpha_1 N_{BX} / p_{AT}^{1/2}$	$1.95 \times 10^{-3}$	$7.13 \times 10^{-3}$	$1.35 \times 10^{-2}$	$2.27 \times 10^{-2}$	$5.27 \times 10^{-2}$
$\alpha_2 N_{BX} / p_{AT}$	20.46	1.61	0.58	0.22	0.047
$(\alpha_2 / \alpha_1) p_{AT}^{3/2}$	$1.05 \times 10^4$	$2.4 \times 10^2$	46.3	10.44	0.895
$(\beta N_{BX}) / p_{AT}^{1/2}$	$0.8 \times 10^{-4}$	$1.15 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-4}$
$(\beta / \alpha_1) / p_{AT}$	$0.46 \times 10^{-1}$	$0.14 \times 10^{-1}$	$0.05 \times 10^{-1}$	$0.64 \times 10^{-2}$	$0.32 \times 10^{-2}$

Безразмерные потоки  $n_{CO}$  и  $n_{CO_2}$  можно выразить через потоки  $n_{CH_4}$  и  $n_{H_2O}$ .

Умножая первое уравнение (8) на 2, второе на  $(-1)$  и суммируя результат с третьим уравнением, получим равенства:

$$2 \frac{\partial n_{CH_4}}{\partial x} - \frac{\partial n_{H_2O}}{\partial x} + \frac{\partial n_{CO}}{\partial x} = 0 \quad \text{или}$$

$$2n_{CH_4} - n_{H_2O} + n_{CO} = \text{const.}$$

Используя граничные условия (9), выразим поток  $n_{CO}$  как функцию  $n_{H_2O}$  и  $n_{CH_4}$  при любом  $x$ :

$$n_{CO} = 2(1 - n_{CH_4}) - (m - n_{H_2O}). \quad (10)$$

Аналогично, умножая первое уравнение (8) на  $(-1)$ , второе на  $(+1)$  и складывая полученный результат с четвертым уравнением, можно выразить потоки  $n_{CO_2}$  как функцию  $n_{H_2O}$  и  $n_{CH_4}$ :

$$n_{CO_2} = (m - n_{H_2O}) - (1 - n_{CH_4}). \quad (11)$$

Проводя подобные действия с первым, вторым и пятым уравнениями системы (8), последнюю можно заменить системой из следующих трех уравнений:

$$\frac{dn_{CH_4}}{dx} = -\alpha_1 F_1, \quad \frac{dn_{H_2O}}{dx} = -\alpha_1 F_1 - \alpha_2 F_2, \quad (12)$$

$$\frac{dn_{H_2}}{dx} + \frac{dn_{H_2O}}{dx} + 2 \frac{dn_{CH_4}}{dx} = -\beta \sqrt{X_{H_2}}.$$

С граничными условиями на входе ( $x = 0$ ):  $n_{CH_4} = 1, n_{H_2O} = m, n_{H_2} = 0$ .

Выше введены безразмерные функции  $F_1$  и  $F_2$ :

$$F_1 = \frac{X_{CH_4} X_{H_2O} - X_{H_2}^3 X_{CO} (p_{AT}^2 / K_1)}{X_{H_2O}^2 X_{H_2}^{1/2} [1 + \dots]^2} =$$

$$= \frac{\sqrt{n_{\Sigma}} [n_{CH_4} n_{H_2O} - n_{H_2}^3 n_{CO} (p_{AT}^2 / K_1) / n_{\Sigma}^2]}{n_{H_2O}^2 \sqrt{n_{H_2}} [1 + \dots]^2},$$

$$F_2 = \frac{X_{H_2} [X_{CO} X_{H_2O} - X_{H_2} X_{CO_2} (1 / K_2)]}{X_{H_2O}^2 [1 + \dots]^2} =$$

$$= \frac{n_{H_2} [n_{CO} n_{H_2O} - n_{H_2} n_{CO_2} (1 / K_2)]}{n_{H_2O}^2 n_{\Sigma} [1 + \dots]^2}.$$

Безразмерные параметры  $\alpha_1, \alpha_2, \beta$  равны

$$\alpha_1 = \frac{\tilde{k}_1}{k_{H_2O}^2} \left( \frac{w_{cat}}{N_{BX}} \right) \frac{1}{p_{AT}^{1/2}}, \quad \alpha_2 = \frac{\tilde{k}_2}{k_{H_2O}^2} \left( \frac{w_{cat}}{N_{BX}} \right) p_{AT}, \quad (13)$$

$$\beta = S \left[ \frac{Q_0 \exp(-E/RT)}{\delta} \right] \times 10^2 \sqrt{10} p_{AT}^{1/2} / N_{BX}.$$

Квадратная скобка в знаменателях функций  $F_1$  и  $F_2$  равна

$$[1 + \dots] = \left[ 1 + \left( \frac{1}{k_{H_2O}} \right) \frac{X_{H_2}}{X_{H_2O}} + \left( \frac{k_{CO} p_{AT}}{k_{H_2O}} \right) \frac{X_{H_2} X_{CO}}{X_{H_2O}} + \left( \frac{k_{CH_4} p_{AT}}{k_{H_2O}} \right) \frac{X_{H_2} X_{CH_4}}{X_{H_2O}} \right].$$

Мольные доли частиц газовой смеси  $X_i$  выражаются через потоки  $n_i$ :

$$X_i = n_i / n_{\Sigma}, \quad n_{\Sigma} = n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{H_2O} = 1 + n_{H_2O} + n_{H_2}. \quad (14)$$

В табл. 1 представлены значения некоторых кинетических параметров при различных температурах для мембранного модуля ( $w_{cat} = 3.5$  г,  $S = 15.2$  см<sup>2</sup>,  $\delta = 30$  мкм). Необходимые константы рассчитывали по формулам (6), (7). Все они будут использованы в дальнейшем.

Система (12) решается численно методом Рунге–Кутты четвертого порядка. При атмосферном давлении в нижней камере ( $p_{AT} = 1$ ) параметрами, от которых зависят распределения потоков  $n_i$  в нижней камере, являются температура ( $T$ ), поток метана на входе  $N_{BX}$  и отношение  $m$ .

Для эффективной работы ММ необходимо обеспечить контакт газа в нижней камере с катализатором по всему объему. На практике катализатор обычно засыпают приблизительно на  $1/3$ – $1/2$  объема камеры (в наших экспериментах объем засыпки катализатора  $\sim 2 \text{ см}^3$ , объем камеры  $\sim 5.3 \text{ см}^3$ ). Это необходимо, чтобы процесс протекал в режиме хаотического движения частичек катализатора в потоке газа для поддержания постоянной температуры в камере и выравнивания концентраций по высоте при фиксированном  $r'$ . Объемные скорости подачи сырья на входе ( $G$ ) определяются следующим образом [32]:

$$G \cong \dot{V}_\Sigma / V_{cat} = 30 \dot{V}_\Sigma [1/ч], \quad \dot{V}_\Sigma = (1 + m)\dot{V}, \quad (15)$$

где  $\dot{V}_\Sigma$  и  $\dot{V}$  – скорости подачи сырья (смесь  $\text{CH}_4$  и водяного пара) и метана,  $\text{см}^3/\text{мин}$ ;  $V_{cat}$  – объем засыпки катализатора,  $\text{см}^3$ .

Устойчивая работа реактора наблюдается в ограниченном интервале средних скоростей среды  $\bar{u}'$ :  $\bar{u}'_{кр} \leq \bar{u}' \leq 10\bar{u}'_{кр}$  [32], где критическая скорость  $\bar{u}'_{кр}$  для катализатора с размером фракций  $\sim 0.3 \text{ мм}$  по порядку величины равна  $\bar{u}'_{кр} \sim \sqrt{d_{cat}} = 0.1 \text{ см/с}$ .

Учитывая, что  $\dot{V} = 2\pi r'_{max} h \bar{u}' [\text{см}^3/\text{с}]$ ,  $G = (1800) \times (1800) \times (2\pi r'_{max} h \bar{u}') (1/ч)$ , где  $r'_{max} = 2.2 \text{ см}$ ,  $h = 0.35 \text{ см}$ ,  $d_{cat} \cong 0.03 \text{ см}$ , можно показать, что допустимый интервал объемной скорости подачи сырья  $G$  равен

$$10^3 (1/ч) \leq G \leq 10^4 (1/ч). \quad (16)$$

При “малой” скорости подачи ( $G \leq 10^3 1/ч$ ) катализатор остается неподвижен и занимает  $\sim 1/3$  объема камеры. При большой скорости ( $G \geq 10^4 1/ч$ ) происходит уплотнение катализатора в выходной области и перегрев реактора. В обоих случаях равномерный контакт газа и катализатора нарушается и предложенный ниже механизм взаимодействия перестает быть верным и наблюдаются заметные отклонения экспериментальных значений потока  $\text{H}_2$  на выходе верхней камеры от теоретических.

Предполагая, что газовые смеси являются идеальными, используя закон Клапейрона–Менделеева, нетрудно показать, что мольный поток ме-

тана на входе  $N_{BX}$  и объемная скорость подачи сырья  $G$  связаны соотношением ( $T \cong 300 \text{ К}$ ):

$$N_{BX} = [p_{AT} G / 450(1 + m)] \times 10^{-5}, \text{ моль/с}. \quad (17)$$

Последнее означает, что по порядку величины допустимые значения потока  $\text{CH}_4$  на входе  $N_{BX} \sim 10^{-5}$ – $10^{-4}$  моль/с. Распределение потоков  $n_i(x)$  внутри камеры зависит от величины кинематических параметров  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\beta$ .

В рассматриваемой области температур кинетические константы  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  удовлетворяют неравенствам  $\alpha_2 > \alpha_1 \gg 1$ . Это означает, что безразмерные потоки  $n_i$  должны заметно изменяться в узкой области  $x \leq 1/\alpha_1 \ll 1$  на входе газовой смеси в нижнюю камеру. Ниже будет показано, что существуют два несоизмеримых участка изменения потоков: начальный (короткий) и основной.

**Численное решение системы уравнений (12) на начальном участке.** Разделив уравнения системы (12) на  $\alpha_1$  и вводя безразмерную продольную координату  $z = \alpha_1 x$ , преобразуем эту систему следующим образом:

$$\frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} = -F_1, \quad \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} = -F_1 - \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right) F_2, \quad (18)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dz} + \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} + 2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} = -\left(\frac{\beta}{\alpha_1}\right) \sqrt{X_{\text{H}_2}}. \quad (19)$$

Граничные условия равны

$$n_{\text{CH}_4} = 1, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = m, \quad n_{\text{H}_2} = 0 \quad \text{при } z = 0.$$

Как видно (табл. 1), коэффициенты системы (18), (19) зависят только от температуры ( $p_{AT} = 1$ ).

Следовательно, безразмерные потоки  $n_i(z)$  как функции координаты  $z$  также зависят только от  $T$ . Расчет  $n_i(z)$  для  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  представлен на рис. 2 ( $m = 3$ ). Как видно, при увеличении  $z$  потоки  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  отклоняются от соответствующих входных значений, причем эти отклонения увеличиваются при увеличении температуры. В частности, при  $T \cong 1000 \text{ К}$  метан практически полностью расходует на расстоянии от входа  $z = z_{нач} \cong 10$  ( $n_{\text{CH}_4} \cong 0$  при  $z \geq 10$ ). В дальнейшем короткий участок  $x \leq x_{нач} = 10/\alpha_1$  будем называть начальным участком. В отличие от потоков метана и воды поток водорода  $n_{\text{H}_2}(z)$  на этом участке монотонно увеличивается. Потоки  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  можно найти по общим формулам (10), (11). Нетрудно показать, что с ростом  $z$  эти потоки монотонно увеличиваются. При  $T \leq 800 \text{ К}$  углекислый газ можно не учитывать ( $n_{\text{CO}} \ll n_{\text{CO}_2}$ ). При  $T \cong 1000 \text{ К}$  потоки  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  на выходе начального участка одного порядка ( $n_{\text{CO}} \cong n_{\text{CO}_2} \cong 0.5$ ). Расчеты показали,

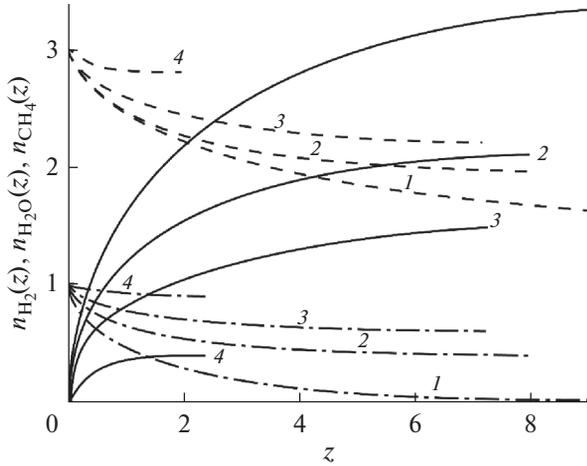


Рис. 2. Расчет безразмерных потоков на начальном участке как функции координаты  $z$ : 1 –  $T = 973$  К, 2 – 823, 3 – 773, 4 – 673 К. Сплошные линии – поток  $H_2$  ( $n_{H_2}$ ), штриховые линии – поток водяного пара ( $n_{H_2O}$ ), штрих-пунктирные линии – поток метана ( $n_{CH_4}$ ).

что на начальном участке мембрана практически не влияет на потоки  $n_i(z)$ . Последнее, очевидно, является следствием того, что коэффициенты

$(\beta/\alpha_1)$  малы (табл. 1), и функцией  $(\beta/\alpha_1)\sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}}$  в правой части уравнения (19) можно пренебречь по сравнению с производными в левой части. Последнее означает, что на начальном участке поток водорода  $n_{H_2}(z)$  можно выразить через потоки  $n_{CH_4}(z)$  и  $n_{H_2O}(z)$ , так как в этом случае уравнение (19) эквивалентно равенству:

$$n_{H_2} = (m - n_{H_2O}) + 2(1 - n_{CH_4}), \quad x \leq x_{нач}. \quad (20)$$

Из рис. 2 видно, что все производные  $dn_i/dz$  на выходе начального участка малы, следовательно, функции  $F_1$  и  $F_2$  (см. (18)) стремятся к нулю. Это означает, что обе реакции (1) и (2) достигают равновесного состояния, при котором скорости прямых и обратных реакций практически равны.

Безразмерные потоки  $n_i(z)$  на выходе начального участка ( $x_{нач} = 10/\alpha_1$ ) можно получить и не решая систему (18), (19), а использовать только условия равновесия реакций (1) и (2) (равенства  $F_1 = F_2 = 0$ ) и уравнение (20).

В результате получим нелинейную систему из трех алгебраических уравнений (21). Решение этой системы обозначим  $n_i^*$ . Физический смысл потоков  $n_i^*$  будет объяснен позднее.

$$\begin{aligned} & n_{CH_4}^* n_{H_2O}^* - n^*{}^3 \times \\ & \times [2(1 - n_{CH_4}) - (m - n_{H_2O})](1/K_1) / (1 + n_{H_2}^* + n_{H_2O}^*)^2 = 0, \\ & [2(1 - n_{CH_4}^*) - (m - n_{H_2O}^*)] n_{H_2O}^* - n_{H_2}^* [(m - n_{H_2O}^*) - (1 - n_{CH_4}^*)] (1/K_2) = 0, \\ & n_{H_2} = 2((1 - n_{CH_4}^*) + (m - n_{H_2O}^*)). \end{aligned} \quad (21)$$

Из второго уравнения системы (21) находим

$$\frac{m - n_{H_2O}^*}{1 - n_{CH_4}^*} = 1 + \frac{n_{H_2O}^*}{n_{H_2O}^* + (1/K_2)n_{H_2}^*}. \quad (22)$$

В результате несложных преобразований получим эквивалентную систему (23)–(25):

$$\frac{m - n_{H_2O}^*}{n_{H_2}^*} = \frac{2n_{H_2O}^* + (1/K_2)n_{H_2}^*}{4n_{H_2O}^* + (1/K_2)n_{H_2}^*}, \quad (23)$$

$$\begin{aligned} n_{CH_4}^* = & \\ & = \frac{(1/K_2)(1/K_1)(n_{H_2}^*)^5}{n_{H_2O}^* [4n_{H_2O}^* + 3(1/K_2)n_{H_2}^*] (1 + n_{H_2}^* + n_{H_2O}^*)^2}, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\frac{n_{H_2}^*}{1 - n_{CH_4}^*} = \frac{4n_{H_2O}^* + 3(1/K_2)n_{H_2}^*}{n_{H_2O}^* + (1/K_2)n_{H_2}^*}. \quad (25)$$

Из уравнения (23) получаем аналитическую зависимость равновесного потока пара  $n_{H_2O}^*$  от потока водорода  $n_{H_2}^*$ :

$$n_{H_2O}^* = \frac{\left(m - \frac{3}{4}\left(\frac{1}{K_2}\right)n_{H_2}^* - \frac{1}{2}n_{H_2}^*\right)}{2} + \sqrt{\frac{\left(m - \frac{3}{4}\left(\frac{1}{K_2}\right)n_{H_2}^* - \frac{1}{2}n_{H_2}^*\right)^2}{4} + \frac{3}{4}\left[m\left(\frac{1}{K_2}\right)n_{H_2}^* - \frac{1}{4}n_{H_2}^{*2}\left(\frac{1}{K_2}\right)\right]}. \quad (26)$$

Знак (+) перед радикалом в последнем выражении выбран по той простой причине, что выполняется неравенство  $\frac{3}{4}n_{H_2}^* \left( \frac{1}{K_2} \right) \left( m - \frac{n_{H_2}^*}{4} \right) > 0$ ,

так как  $n_{H_2}^* < 4$  (рис. 2) и  $m \geq 2$ .

Явную зависимость потока  $n_{CH_4}^*$  от  $n_{H_2}^*$  находим из уравнения (24), используя (26). Поток водорода  $n_{H_2}^*$  находится из уравнения системы (25), где  $n_{CH_4}^*(n_{H_2}^*)$  и  $n_{H_2O}^*(n_{H_2}^*)$  были найдены выше.

Уравнение (25) решали численно методом последовательных приближений, задавая нулевое значение  $n_{H_2}^{*(0)}$ , и добивались равенства левой и правой частей с заданной степенью точности [34].

Потоки  $n_{CO}^*$  и  $n_{CO_2}^*$  находим по общим формулам (10), (11).

В результате численных расчетов было показано, что решение системы (21), то есть потоки  $n_i^*$  ( $i = CH_4, H_2O, H_2, CO, CO_2$ ) равны соответствующим потокам на выходе начального участка при  $x_{нач} = 10/\alpha_1$  (см. рис. 2). Если палладиевую фольгу заменить на непроницаемую для  $H_2$  перегородку (например, на стальной диск, для которого параметр  $\beta = 0$ ), то третье уравнение системы (12) становится эквивалентным равенству (20) при любом  $x$ , следовательно, в таком немембранном процессе за пределами начального участка потоки всех частиц остаются постоянными и равны  $n_i^*$ . По физическому смыслу последние являются равновесными потоками немембранного процесса на основном участке ( $x \geq x_{нач}$ ), так как получены из условия равенства скоростей прямых и обратных реакций (1) и (2) в этой области.

Ниже будет показано, что в мембранном процессе на основном участке из-за проникновения  $H_2$  в верхнюю камеру через мембрану потоки  $n_i(x)$  будут монотонно отклоняться от равновесных значений  $n_i^*$ . В частности, поток водорода  $n_{H_2}(x)$  при  $x = x_{нач}$  проходит через максимум ( $n_{H_2}(x_{нач}) = n_{H_2}^*$ ) и в дальнейшем по мере удаления от входа монотонно уменьшается.

**Решение проблемы за пределами начального участка ( $x > x_{нач}$ ).** Учитывая, что допустимые значения потока водорода на входе нижней камеры принадлежат интервалу  $10^{-5} \leq N_{BX} \leq 10^{-4}$  [моль/с] (см. (17)), нетрудно показать, что безразмерные параметры  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  намного больше единицы (см. табл. 1). Если предположить, что на основном

участке производные  $dn_i/dx$  ограничены (это будет показано в дальнейшем), то несмотря на отток водорода через мембрану в этой области условия равновесия реакций (1) и (2) не нарушаются, так как обе функции  $F_1$  и  $F_2$  практически равняются нулю ( $F_1 \sim 1/\alpha_1 \ll 1$ ,  $F_2 \sim 1/\alpha_2 \ll 1$ , см. (12)). Условия  $F_1 = F_2 = 0$  позволяют найти потоки  $n_{CH_4}$  и  $n_{H_2O}$  как функции  $n_{H_2}$  за пределами начального участка, где выполняется неравенство  $n_{H_2} \leq n_{H_2}^*$ . Зная зависимости  $n_{CH_4}(n_{H_2})$  и  $n_{H_2O}(n_{H_2})$ , можно решить третье уравнение системы (18) и найти распределение потока водорода в нижней камере  $n_{H_2}(x)$ . Представим это уравнение в следующем виде:

$$\left( 2 \frac{\partial n_{CH_4}}{\partial n_{H_2}} + \frac{\partial n_{H_2O}}{\partial n_{H_2}} + 1 \right) \frac{\partial n}{\partial x} = -\beta \sqrt{\frac{n_{H_2}}{n_{H_2}^*}} \quad (28)$$

Решение этого уравнения нетрудно найти в квадратурах:

$$\int_{n_{H_2}}^{n_{H_2}^*} \frac{\left( 2 \frac{\partial n_{CH_4}}{\partial n_{H_2}} + \frac{\partial n_{H_2O}}{\partial n_{H_2}} + 1 \right) \sqrt{(1 + n_{H_2} + n_{H_2O})}}{\sqrt{n_{H_2}}} dn_{H_2} = (29)$$

$$= -\beta(x - x_{нач}),$$

где производные  $(\partial n_i / \partial n_{H_2})$  находятся численным дифференцированием зависимостей  $n_{CH_4}(n_{H_2})$ ,  $n_{H_2O}(n_{H_2})$ , которые можно найти из первых двух уравнений системы (21). С этой целью выразим отношение  $(m - n_{H_2O}) / (1 - n_{CH_4})$  из первого уравнения системы (21):

$$\left( \frac{m - n_{H_2O}}{1 - n_{CH_4}} \right) = (30)$$

$$= \frac{n_{H_2O} + 2(1/K_1)n^3 / (1 + n_{H_2} + n_{H_2O})^2}{n_{H_2O} / (m - n_{H_2O}) + (1/K_1)n^3 / (1 + n_{H_2} + n_{H_2O})^2}.$$

Соответственно из второго уравнения системы (21) получим

$$\left( \frac{m - n_{H_2O}}{1 - n_{CH_4}} \right) = \frac{2n_{H_2O} + (1/K_2)n_{H_2}}{n_{H_2O} + (1/K_2)n_{H_2}} \quad (31)$$

Приравняв левые части соотношений (30) и (31), для нахождения зависимости  $n_{H_2O}(n_{H_2})$  получаем нелинейное уравнение

$$\frac{(m - n_{H_2O})[n_{H_2O} + (1/K_2)n_{H_2}]}{2n_{H_2O} + (1/K_2)n_{H_2}} = (32)$$

$$= \frac{(n_{H_2O} + (m - n_{H_2O})1/K_1)n^3 / (1 + n_{H_2} + n_{H_2O})^2}{n_{H_2O} + 2(1/K_1)n^3 / (1 + n_{H_2} + n_{H_2O})^2}.$$

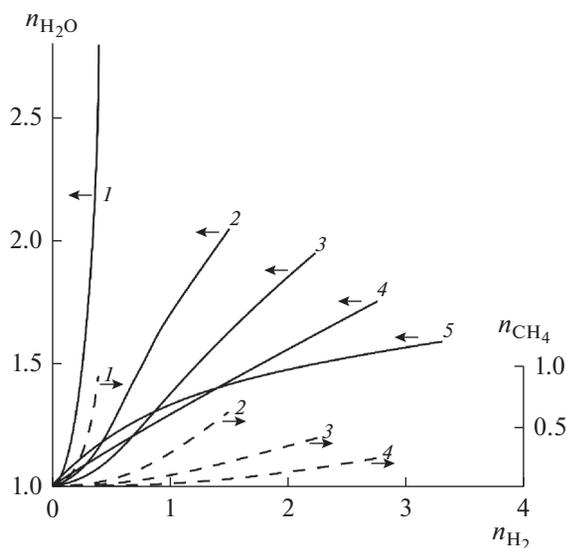


Рис. 3. Расчеты функций  $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$  и  $n_{\text{H}_2\text{O}}(n_{\text{H}_2})$  для ряда температур: 1 –  $T = 673$  К, 2 – 773, 3 – 823, 4 – 973 К. Сплошные кривые – поток водяного пара, штриховые линии – поток метана.

Решение последнего при любом фиксированном  $n_{\text{H}_2}$  ( $0 < n_{\text{H}_2} < n_{\text{H}_2}^*$ ) находится методом последовательных приближений [34]. Задавая нулевое значение  $n_{\text{H}_2}^{(0)}$ , добивались равенства левой и правой частей уравнения (32) с заданной степенью точности. После нахождения функции  $n_{\text{H}_2\text{O}}(n_{\text{H}_2})$  зависимость  $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$  определяли из уравнения (31):

$$1 - n_{\text{CH}_4} = \frac{(m - n_{\text{H}_2\text{O}})[n_{\text{H}_2\text{O}} + (1/K_2)n_{\text{H}_2}]}{2n_{\text{H}_2\text{O}} + (1/K_2)n_{\text{H}_2}}. \quad (33)$$

Расчеты функций  $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$  и  $n_{\text{H}_2\text{O}}(n_{\text{H}_2})$  для ряда температур (673, 773, 823, 873 и 973 К) представлены на рис. 3 ( $m = 3$ ).

Как видно, при уменьшении  $n_{\text{H}_2}$  в результате перехода  $\text{H}_2$  через мембрану потоки  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$  также уменьшаются. Первые при  $n_{\text{H}_2} \rightarrow 0$  стремятся к единице, вторые – к нулю. Численно про дифференцировав функции  $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$  и  $n_{\text{H}_2\text{O}}(n_{\text{H}_2})$  по переменной  $n_{\text{H}_2}$ , из уравнения (29) получаем распределение потоков  $\text{H}_2$  внутри нижней камеры  $n_{\text{H}_2}(x)$ . Соответствующие расчеты представлены на рис. 4–6 для трех температур (773, 823 и 973 К) и ряда значений объемных потоков  $G$  (1800, 3600, 5400 и 9600 л/ч).

При достаточно “малых”  $G$  ( $G \leq 1800$  л/ч) потоки водорода обращаются в нуль уже внутри нижней камеры. При увеличении  $G$  потоки  $\text{H}_2$  даже на выходе камеры при  $x = 1$  отличны от нуля.

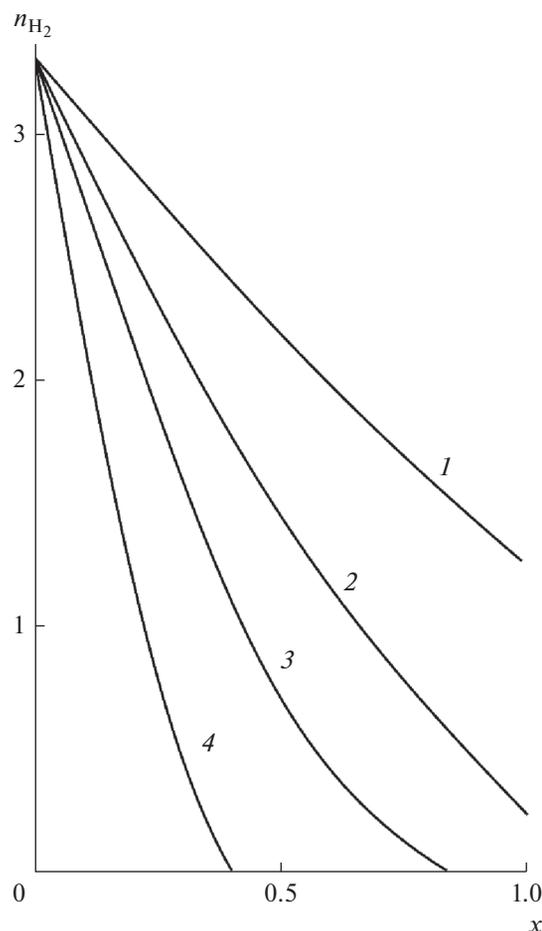


Рис. 4. Распределение потока  $\text{H}_2$  внутри нижней камеры при  $T = 973$  К: 1 –  $G = 9600$  л/ч, 2 – 5400, 3 – 3600, 4 – 1800 л/ч.

В качестве характеристики работы реактора, по которой можно судить о его эффективности, часто используют конверсию метана  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{N_{\text{ВХ}} - N_{\text{ВЫХ}}}{N_{\text{ВХ}}} = 1 - n_{\text{CH}_4}(1), \quad (34)$$

где  $n_{\text{CH}_4}(1)$  – безразмерный поток  $\text{CH}_4$  при  $x = 1$ ,  $N_{\text{ВЫХ}}$  – интегральный поток  $\text{CH}_4$  на выходе из нижней камеры.

С помощью мембранной технологии можно добиться высокой конверсии  $\text{CH}_4$  ( $\alpha \rightarrow 1$ ) даже при температурах менее 1000 К, если объемные потоки сырья  $G$  достаточно “малы” ( $G \leq 1800$  или  $N_{\text{ВХ}} \leq 10^{-5}$ ). В этих случаях потоки  $\text{CH}_4$  стремятся к нулю на выходе нижней камеры, как впрочем и потоки  $\text{H}_2$  (рис. 3).

Другой важной характеристикой реактора является отвод водорода  $\phi$  – отношение интегрального потока  $\text{H}_2$  через мембрану к суммарному его

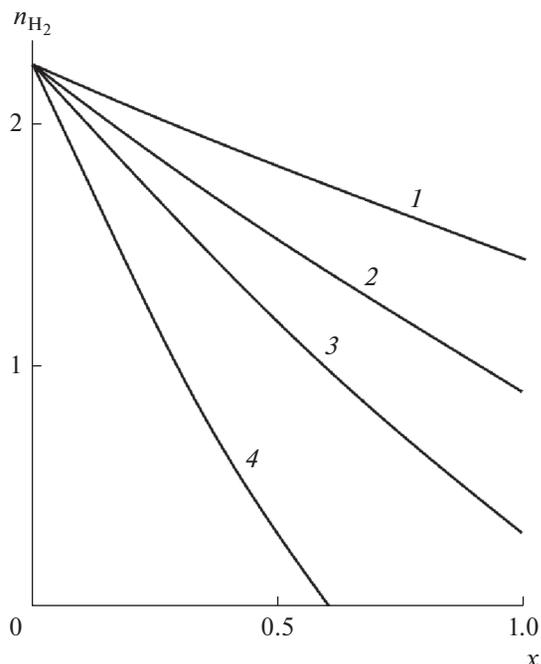


Рис. 5. Распределение потока  $H_2$  внутри нижней камеры при  $T = 823$  К: 1 –  $G = 9600$  л/ч, 2 – 5400, 3 – 3600, 4 – 1800 л/ч.

потоку на выходе из верхней ( $I_S$ ) и нижней камер ( $N_{ВХ}n_{H_2}(1)$ ):

$$\varphi = \frac{2\pi \int_0^{r_{\max}} r' I_{H_2} dr'}{2\pi \int_0^{r_{\max}} r' I_{H_2} dr' + N_{ВХ}n_{H_2}(1)} = \frac{\beta N_{ВХ} \int_0^1 \sqrt{n/n_{\Sigma}} dx}{\beta N_{ВХ} \int_0^1 \sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}} dx + N_{ВХ}n_{H_2}(1)}, \quad (35)$$

где  $I_S = 2\pi \int_0^{r_{\max}} r' I_{H_2} dr' = \pi (r_{\max}')^2 \int_0^1 2(1-y)\beta \sqrt{x_{H_2}} dy = \beta N_{ВХ} \int_0^1 \sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}} dx$ ,  $n_{H_2}(1)$  – поток водорода на выходе нижней камеры (при  $x = 1$ ).

При  $\varphi \rightarrow 1$  водород, полученный в результате протекания реакций (1) и (2), полностью удаляется через мембрану, а учитывая, что верхняя камера вакуумируется, мы получаем на выходе из нее практически чистый водород.

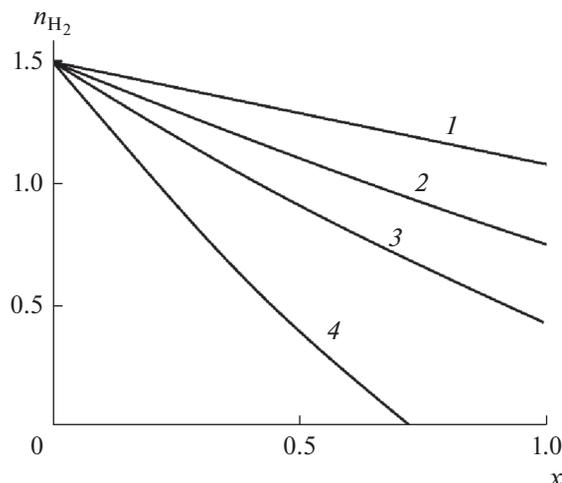


Рис. 6. Распределение потока  $H_2$  внутри нижней камеры при  $T = 773$  К: 1 –  $G = 9600$  л/ч, 2 – 5400, 3 – 3600, 4 – 1800 л/ч.

Расчеты безразмерных потоков частиц на выходе нижней камеры  $n_i(1)$  приведены в табл. 2. В отличие от распределений  $n_i(z)$  на начальном участке, потоки  $n_i(x)$  на основном зависят не только от температуры, но и от объемной скорости подачи сырья  $G$  (см., например, распределение потоков  $H_2$  на рис. 4–6). Распределение потоков  $CH_4$  и  $H_2O$  на основном участке можно найти с помощью рис. 3 и 4–6, а потоков  $CO$  и  $CO_2$  – используя общие формулы (10), (11). Сравнивая рис. 2 и 4–6, видим, что поток водорода  $n_{H_2}(x)$ , достигая максимальной величины  $n_{H_2}^*$  на выходе начального участка, в дальнейшем монотонно уменьшается до соответствующего значения на выходе камеры ( $x = 1$ ). Потоки  $n_{CH_4}$  и  $n_{H_2O}$  при  $x \geq x_{нач}$  также монотонно отклоняются от равновесных значений  $n_{CH_4}^*$  и  $n_{H_2O}^*$  в сторону уменьшения, причем эти отклонения тем больше, чем меньше объемная скорость  $G$ . При высоких температурах метан полностью удаляется из реактора независимо от значений объемного потока  $G$ , при этом  $\alpha \rightarrow 1$ . При более низких температурах  $\alpha \cong 1$  при достаточно “малых”  $G \leq 2000$  л/ч. При “малых”  $G$  на выходе нижней камеры в смеси присутствуют только пары воды и  $CO_2$ . Для удаления воды газовую смесь после выхода из нижней камеры пропускают через холодильник, где она охлаждается до  $\sim 300$  К. Расчеты состава “сухой смеси после холодильника также представлены в табл. 2. В этом случае мольный состав  $X_i$  вычисляется по общим формулам (14), где  $n_{\Sigma} = 1 + n_{H_2O}$ . Таким образом при достаточно “малых”  $G$  на вы-

**Таблица 2.** Потоки частиц на выходе нижней камеры  $n_i(1)$ , состав смеси газов после холодильника  $X_i$ ; поток  $H_2$  на выходе верхней камеры  $I_S$  и отвод водорода  $\phi$  при различных  $T$  и  $G$

$T$	$G, 1/ч$	$N_0, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{С}}$	$x_{H_2}$	$x_{CO}$	$x_{CO_2}$	$x_{CH_4}$	$n_{H_2}$	$n_{CO}$	$n_{CO_2}$	$n_{CH_4}$	$n_{H_2O}$	$I_S \times 10^4, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{С}}$	$\phi$
973 К	1800	$10^{-5}$	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0.40 (0.33)	1.0 (0.82)
	3600	$2 \times 10^{-5}$	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0.77 (0.62)	1.0 (0.81)
	5400	$3 \times 10^{-5}$	0.2	0.11	0.69	0	0.25	0.14	0.86	0	1.14	0.90 (0.7)	0.92 (0.8)
	9600	$5.5 \times 10^{-5}$	0.56 (0.46)	0.17 (0.23)	0.27 (0.28)	0	1.26	0.38	0.62	0	1.38	1.20 (0.95)	0.65 (0.76)
823 К	1800	$10^{-5}$	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0.40 (0.33)	1.0 (0.77)
	3600	$2 \times 10^{-5}$	0.23 (0.29)	0.04 (0.10)	0.73 (0.60)	0	0.3	0.05	0.95	0	1.05	0.70 (0.56)	0.92 (0.72)
	5400	$3 \times 10^{-5}$	0.47	0.06	0.41	0.05	0.88	0.12	0.78	0.1	1.32	0.79	0.75
	9600	$5.5 \times 10^{-5}$	0.59	0.10	0.22	0.08	1.46	0.25	0.55	0.2	1.65	0.84	0.52
773 К	1800	$10^{-5}$	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0.35 (0.30)	1.0 (0.79)
	3600	$2 \times 10^{-5}$	0.31 (0.31)	0.04 (0.06)	0.60 (0.56)	0.06 (0.07)	0.44	0.05	0.87	0.08	1.21	0.57 (0.46)	0.87 (0.68)
	5400	$3 \times 10^{-5}$	0.43	0.06	0.41	0.10	0.74	0.10	0.72	0.18	1.46	0.6	0.73
	9600	$5.5 \times 10^{-5}$	0.51	0.07	0.27	0.15	1.06	0.14	0.56	0.30	1.74	0.63	0.54

ходе нижней камеры можно получить чистый углекислый газ.

Наряду с указанными выше величинами в табл. 2 приведен расчет интегрального потока водорода через мембрану  $I_S$  (или на выходе верхней камеры) и выход водорода  $\varphi$  при различных условиях проведения процесса. Как видно, при фиксированной температуре с увеличением скорости подачи сырья  $G$  поток  $H_2$  через мембрану возрастает, однако при этом возрастает его поток  $n_{H_2}$  (1) на выходе нижней камеры, что приводит к ухудшению эффективности реактора, то есть уменьшению  $\varphi$ . Последнее означает, что с ростом  $G$  мембрана не справляется с растущим потоком водорода.

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что процесс парового риформинга метана выгоднее всего проводить при как можно меньших значениях  $G$  (в исследованном интервале температур  $G \leq 2000$  1/ч). В этом случае (несмотря на некоторое уменьшение потока  $H_2$  на выходе верхней камеры) достигаются: максимальная конверсия  $CH_4$  ( $\alpha \Rightarrow 1$ ); коэффициент полезного действия реактора приближается к 100% ( $\varphi \Rightarrow 1$ ); а также отпадает необходимость в разделении газовой смеси на выходе нижней камеры на компоненты, так как после холодильника мы получаем практически чистый углекислый газ. Отметим, что в результате вакуумирования верхней камеры на выходе ее присутствует практически чистый водород.

Для проверки применимости предложенной теории результаты расчетов сравнивали с экспериментальными данными (они приведены в скобках в табл. 2). Как видно, экспериментальные значения потоков  $H_2$  через мембрану ( $I_S$ ) всегда занижены по сравнению с теоретическими (ошибка может достигать ~20%). Основная причина, по-видимому, связана с дезактивацией мембраны метаном, окислами углерода и особенно водяными парами, как это было отмечено в работе [17]. Не исключена возможность утечки  $H_2$  из реактора, так как процесс проводится при высоких температурах. Эти побочные эффекты нами не учитывались. Однако, несмотря на некоторые расхождения теории и эксперимента, основные закономерности процесса, наблюдаемые на практике, получили теоретическое обоснование, что подтверждает основные предположения, сделанные при построении теоретической модели.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель парового риформинга метана в каталитическом реакторе, рабочая часть которого – цилиндрические камеры, разделенные палладиевой мембраной. В нижней камере

поддерживается атмосферное давление, а верхняя вакуумируется. Для расчета потоков  $H_2$ , водяного пара,  $CO$ ,  $CO_2$  и  $CH_4$  в нижней камере получена система обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка.

Показано, что при реальных значениях кинетических констант существуют два несоизмеримых участка изменения локальных потоков. На первом, коротком, влиянием мембраны можно пренебречь, причем на выходе этого участка реакции достигают равновесия. Влияние мембраны становится заметным на втором участке, где, несмотря на проникновение водорода через мембрану в верхнюю камеру, условия равновесия реакций сохраняются.

Расчет парового риформинга  $CH_4$  проведен для мембраны Pd–6% Ru и никелевого катализатора в интервале температур 673–973 К при объемных скоростях подачи сырья  $G \cong 10^3 - 10^4$  1/ч. Доказано, что процесс наиболее целесообразно проводить при значениях объемной скорости подачи сырья менее 2000 1/ч. В этом случае достигается максимальная конверсия  $CH_4$ , коэффициент полезного действия реактора приближается к 100% и отпадает необходимость в последующем разделении газовой смеси, так как после прохождения ее через холодильник мы получаем практически чистый углекислый газ. Из-за вакуумирования в верхней камере присутствует чистый водород. Адекватность модели реальному процессу была проверена в результате сравнения расчетов с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-12419).

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$b_1, b_2$	скорости реакций (1) и (2), моль/(кг <sub>cat</sub> с)
$c_i$	концентрация частиц, моль/м <sup>3</sup>
$D$	коэффициент диффузии, м <sup>2</sup> /с
$d_{cat}$	диаметр частиц катализатора, м
$E$	энергия активации, Дж/моль
$G$	объемная скорость подачи сырья, 1/ч
$h$	высота камер, м
$I_{H_2, S}$	локальный поток $H_2$ через мембрану, моль/(м <sup>2</sup> с)
$I_S$	интегральный поток $H_2$ через мембрану, моль/с
$K_1$	константа равновесия реакции (1), ат <sup>2</sup>
$K_2$	константа равновесия реакции (2)

$k_i$	константы равновесия Ленгмюра для CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , ат <sup>-1</sup>	$\varphi$	отвод водорода из ММ
$k_{H_2O}$	константа равновесия Ленгмюра для пара H <sub>2</sub> O	$\phi_i$	источник (сток) компонента $i$ , моль/(кг <sub>cat</sub> с)
$\tilde{k}_1$	константа скорости прямой реакции (1), моль ат <sup>1/2</sup> /(кг <sub>cat</sub> с)		
$\tilde{k}_2$	константа скорости прямой реакции (2), моль/(ат кг <sub>cat</sub> с)		
$m$	отношение входных интегральных потоков пара и CH <sub>4</sub>		
$N'_i$	локальный мольный поток частиц, моль/(с м <sup>2</sup> )		
$N_i$	интегральный мольный поток частиц, моль/с		
$N_{ВХ}$	интегральный поток CH <sub>4</sub> на входе в нижнюю камеру, моль/с		
$n_i$	безразмерный локальный поток компонента		
$n_\Sigma$	поток газовой смеси		
$p_{AT}$	давление в атмосферах, ат		
$p_i$	парциальное давление частиц, ат		
$Q_0$	предэкспоненциальный множитель в законе Сивертса, моль/(м <sup>1/2</sup> кг <sup>1/2</sup> )		
$r'$	радиальная координата, м		
$r'_{max}$	радиус камер, м		
$r'_{min}$	радиус выходного отверстия в нижней камере, м		
$R$	универсальная газовая постоянная, Дж/(моль град)		
$r', z'$	цилиндрическая система координат, м		
$r$	безразмерные координаты, отсчитываемые от центра фольги		
$S$	площадь фольги, м <sup>2</sup>		
$T$	температура, К		
$u', v'$	компоненты скорости смеси газов, м/с		
$w_{cat}$	масса засыпки катализатора, кг		
$x, y$	безразмерные координаты, отсчитываемые от периферии фольги		
$X_i$	мольные доли $i$ -го компонента смеси		
$z$	безразмерная координата на начальном участке		
$\alpha$	конверсия метана		
$\alpha_1, \alpha_2$	безразмерные скорости прямых реакций (1) и (2)		
$\beta$	безразмерный параметр, учитывающий поток H <sub>2</sub> через мембрану		
$\varepsilon$	порозность		
$\rho_{cat}$	плотность катализатора в нижней камере, кг/м <sup>3</sup>		

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramachandran R., Menon R.K.* An overview of industrial uses of hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1998. V. 23. P. 593.
2. *Kirillov V.A., Meshcheryakov V.D., Brizitskii O.F., Terent'ev V.Ya.* Analysis of a power system based on low-temperature fuel cells and a fuel processor with a membrane hydrogen separator // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010. V. 44. № 3. P. 227.
3. *Schädel B.T., Duisberg M., Deutschmann O.* Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst // *Catal. Today*. 2009. V. 142. P. 42.
4. *Butcher H., Quenzel C.J.E., Breziner L., Mettes J., Wilhite B.A., Bassard P.* Design of an annular microchannel reactor (AMR) for hydrogen and/or syngas production via steam reforming // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. № 31. P. 18046.
5. *Shigarov A.B., Meshcheryakov V.D., Kirillov V.A.* Use of Pd membranes in catalytic reactors for steam methane reforming for pure hydrogen production // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011. V. 45. № 5. P. 595.
6. *Грязнов В.М.* Катализ на мембранах с избирательной проницаемостью // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. С. 794.
7. *Gryaznov V.M.* Hydrogen permeable palladium membrane catalyst. An aid to the efficient production of ultra pure chemicals and pharmaceuticals // *Platinum Met. Rev.* 1986. V. 36. P. 68.
8. *Yuna S., Ted Oyama S.* Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 375. P. 28.
9. *Орехов Н.В., Кустов Л.М., Кучеров А.В., Финашина Е.Д., Ермилова М.М., Ярославцев А.Б.* Мембранные каталитические системы для конверсии алканов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> // *Росс. технол.* 2012. Т. 17. № 11. С. 21.
10. *Takao K., Yoichi I., Takaya I., Hisataka Y., Hiroyuki T., Hideaki H., Yasuhiro T., Masaya I.* Performance evaluation of membrane on catalyst module for hydrogen production from natural gas // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. P. 6079.
11. *Li P., Wang Zh., Qiao Zh., Liu Y., Cao X., Li W., Wang I., Wang Sh.* Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 495. P. 130.
12. *Anzelmo B., Wilcox I., Liguori S.* Hydrogen production via natural gas steam reforming in Pd–Au membrane reactor. Comparison between methane and natural gas steam reactions // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 568. P. 113.
13. *Didenko L.P., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V.* Influence of the propane content in methane on the parameters of steam reforming of a mixture in a membrane reactor with the industrial nickel catalyst and Pd–Ru alloy foil // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 26396.

14. Babak V.N., Didenko L.P., Zakiev S.E. Hydrogen transport through a membrane module based on a palladium foil // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. P. 719.
15. Boeltken T., Wunsch A., Gietzelt T., Pfeifer P., Dittmeyer R. Ultra-compact microstructured methane steam reforming with integrated palladium membrane for on-site production of pure hydrogen: Experimental demonstration // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 30. P. 18058.
16. Didenko L.P., Savchenko V.I., Sementsova L.A., Bikov L.A. Hydrogen flux through the membrane based on the Pd–In–Ru foil // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 307.
17. Babak V.N., Didenko L.P., Kyurt Yu.P., Sementsova L.A. Studying of operation of membrane module based on palladium foil at high temperatures // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 2. P. 181.
18. Slovetskii D.I., Chistov E.M. Patent 2416460, 2011.
19. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R., Slovetsky D.I., Chistov E.M. Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures // Platinum Met. Rev. 2011. V. 55. № 1. P. 3.
20. Tong H.D., Berenschot I.W.E., de Boer M.I., Gardiniers I.G.E., Wensink M., Jansen H.V., Nijdam W., Elwenspoek M.C., Gielens F.C., van Rijn C.I.M. Microfabrication of palladium–silver alloy membranes for hydrogen separation // J. Microelectromech. Syst. 2003. V. 12. № 5. P. 622.
21. Tong I., Shirai R., Kashina Y., Matsumura Y. Preparation of a pinhole-free Pd–Ag membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation // J. Membr. Sci. 2005. V. 260. № 1. P. 84.
22. Mazali I.O., Filho A.G.S., Viana B.C., Filho I.M., Alves O.L. Size-controllable synthesis of nanosized-TiO<sub>2</sub> anatase using porous Vycor glass as template // J. Nanopart. Res. 2006. V. 8. P. 141.
23. Huang Y., Dittmeyer R. Preparation of thin palladium membranes on a porous support with rough surface // J. Membr. Sci. 2007. V. 32. № 1. P. 160.
24. Pizzi D., Worth R., Baschatti M.G., Sarti G.C., Noda K. Hydrogen permeability of 2.5 μm palladium–silver membranes deposited on ceramic supports // J. Membr. Sci. 2008. V. 325. № 1. P. 446.
25. Gade S.K., Thoen P.M., Way I.D. Upsupported palladium alloy foil membranes fabricated by electroless plating // J. Membr. Sci. 2008. V. 316. № 1. P. 112.
26. Zhang X., Xiong G., Yang W.A. Modified electroless plating technique for thin dense palladium composite membranes with enhances stability // J. Membr. Sci. 2008. V. 314. P. 226.
27. Bayati B., Bayat Y., Charachi N., Ejtemaei M., Babalio A.A., Haghghi M., Drioli E. Preparation of crack-free nanocomposite ceramic membrane intermediate layers on α-alumina tubular supports // Sep. Sci. Technol. 2013. V. 48. P. 1930.
28. Calles I., Sanz R., Aligue D., Furones L., Murin P., Ordoñez S. Influence of the selective layer morphology on the permeation properties for Pd–PSS composite membranes prepared by electroless pore-plating: Experimental and modeling study // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 194. P. 10.
29. Xu I., Froment G.F. Methane steam reforming. Methanation and water-gas shift, intrinsic kinetics // AIChE J. 1989. V. 35. № 1. P. 88.
30. Lin Y.M., Liu Sh.I., Chuang Ch.H., Chu Y.T. Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming: Experimental and modeling // Catal. Today. 2003. V. 82. № 1. P. 127.
31. Falko M., Marrelli P.L. Heat transfer and hydrogen permeability in modelling industrial membrane reactors for methane steam reforming // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 2094.
32. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004.
33. Oliveria E.L.G., Grande C.A., Rodrigues A.E. Steam methane reforming in a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Kinetics and diffusional limitations in extrudates // Can. J. Chem. Eng. 2009. V. 87. P. 945.
34. Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалов Э.З. Численные методы анализа. М.: ГИФМЛ, 1963.

УДК 541.123

## ОБ АНАЛИЗЕ ДАННЫХ О РАВНОВЕСИИ ЖИДКОСТЬ–ПАР В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

© 2021 г. А. М. Тойкка<sup>а, \*</sup>, Г. Х. Мисиков<sup>а</sup>, А. В. Петров<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: a.toikka@spbu.ru

Поступила в редакцию 26.11.2020 г.

После доработки 04.02.2021 г.

Принята к публикации 04.02.2021 г.

Представлен краткий анализ возможностей применения метода искусственных нейронных сетей (ИНС) для оценки и корреляции данных о равновесии жидкость–пар. Рассмотрены преимущества метода Фокке в случае ограниченного объема данных, в данном случае – параметров парожидкостного равновесия. Рассмотрены шесть бинарных и четыре тройные системы с применением модифицированной методики Аргатова–Кочербитова. Оценка корректности применения метода ИНС представлена для значений избыточной энергии Гиббса, рассчитанных из данных о равновесии жидкость–пар.

*Ключевые слова:* искусственные нейронные сети, равновесие жидкость–пар, энергия Гиббса, моделирование, бинарные системы, тройные системы

**DOI:** 10.31857/S004035712103026X

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов термодинамического моделирования в последние десятилетия позволило достичь значительных научных результатов, позволивших, в том числе, расширить применение термодинамических подходов для решения прикладных задач. Действительно, применение моделей локальных составов (модель Вильсона, NRTL, UNIQUAC и другие), групповых моделей (UNIFAC и модификации), современных уравнений состояния, а также других моделей (например, PC SAFT) дает возможность упростить и оптимизировать организацию процессов химической технологии, существенно сократить затраты, связанные с экспериментальным определением термодинамических параметров [1–5]. Не менее важные результаты в этом отношении связаны с применением термодинамико-топологических подходов [6–8] для оптимизации технологий разделения, включая реакционно-массообменные процессы. Методы термодинамического моделирования и термодинамико-топологического анализа оказались особенно эффективными применительно к оценке и расчетам фазовых равновесий, являющихся научной основой процессов разделения. В то же время, для решения ряда практических задач в последние годы успешно применяется метод искусственных нейронных сетей (ИНС), являющийся эффективным аппа-

ратом для оценки и расчета параметров сложных систем. Выигрышные стороны ИНС, интерес к развитию качественно новых подходов определил появление ряда работ, связанных с применением ИНС к расчету фазовых равновесий, включая равновесие жидкость–пар [9–11]. В то же время, следует иметь в виду, что анализ и аппроксимация, основанные на ИНС, при их относительной простоте, оставляют открытым вопрос о физической обоснованности результатов, надежности модели и её предсказательной способности.

Отметим также, что целесообразность развития методов анализа фазовых равновесий, включая равновесия жидкость–пар с применением ИНС может представляться спорной, так как ИНС обычно строится на основе больших баз данных. Например, при оценке и расчете параметров скорости звука и других свойств смесей природных газов обучение системы ИНС проводилось на основе 20000–30000 данных о поведении газов различных месторождений [12, 13]. Действительно, результаты аппроксимации с использованием таких распространенных методик, как многослойный перцептрон, прямо зависят от числа скрытых нейронов [14]. В случае фазовых равновесий, когда число экспериментальных данных, как правило, не столь велико, это может оказаться существенной проблемой, так как обучение подобной

ИНС требует большого массива экспериментальных данных.

Недавно в работе [15] было предложено решить указанную проблему привлечения ограниченных массивов данных с использованием метода Фокке [16]. Объектом исследования являлись данные о равновесии жидкость–пар в тройных и бинарных системах. В работе Фокке [16] задача развития метода ИНС была также направлена на анализ и корреляцию данных о смесях веществ. Предложенные варианты позволяют ограничить число скрытых нейронов числом компонентов. Авторы [15] указывают, что подобный подход должен снизить аппроксимационную способность ИНС, но дает возможность привлечения существенно меньшего массива данных. Отметим, что хотя снижение точности расчетов могло бы быть основанием для отказа от метода Фокке, авторы [15] далее показывают, что модель Фокке, при определенном выборе функции активации, может быть сведена к уравнению Вильсона, то есть к уравнению популярной модели локальных составов [1]. Аналогичные выводы были сделаны ранее и Фокке [16], также указавшем, что его подход приводит к аналитическим зависимостям, соответствующим модели Вильсона в ее форме для избыточной энергии Гиббса. Более того, среди трех рассмотренных в [15] схем, две (одно- и двух-уровневые ИНС) могут соответствовать модели NRTL, также при определенном выборе функции активации. Приводимые в статье [15] примеры для ряда бинарных и трехкомпонентных систем показывают, что предложенный подход дает результаты, существенно отличающиеся по точности, что, по-видимому, связано не только с особенностями метода ИНС, но и различиями в природе рассмотренных систем. Таким образом, перспективы применения метода ИНС для анализа равновесия жидкость–пар и данных о величинах избыточной энергии Гиббса достаточно обоснованы, но требуют дальнейшего обсуждения, в том числе, в связи с отмеченной предполагаемой чувствительностью метода при его применении к системам, существенно отличающимся своими физико-химическими свойствами.

В настоящей работе представлены некоторые результаты проведенного нами анализа возможностей применения метода, предложенного в [15], для описания равновесий жидкость–пар в системах с различным типом и степенью отклонений от идеальности и, соответственно, характером межмолекулярного взаимодействия компонентов.

### РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Проведенные расчеты и последующий анализ результатов проводились для избыточной энергии Гиббса ( $g^E$ ), величины которой рассчитыва-

лись по данным о равновесии жидкость–пар. Это дает возможность сопоставить наши результаты с выводами, приводимыми в работе [15] также для величин  $g^E$ . Для аппроксимации данных о равновесиях жидкость–пар применяли одноуровневую ИНС, которая в общем виде, в соответствии с методом Фокке [16], представлена на рис. 1 и отвечает формуле

$$y = f^{-1} \left( \sum_{i=1}^m x_i f \left( \sum_{j=1}^m a_{ij} x_j \right) \right), \quad (1)$$

где  $f$  – функция активации, величины  $x$  (мольные доли компонентов) отвечают входным значениям,  $y$  – выходным значениям ( $g^E/RT$ ). При выборе в качестве функции активации логарифмической зависимости  $f(u) = \ln(u)$  модель Фокке преобразуется к виду, соответствующему экспоненциальной форме уравнения модели Вильсона [1]:

$$y = \prod_{i=1}^m \left( \sum_{j=1}^m a_{ij} x_j \right)^{x_i}, \quad (2)$$

где  $a_{ij}$  – настраиваемые параметры модели. Подробный анализ преобразования представлен в работе [15]. Схема расчетов, предложенная в статье [15], приведена на рис. 1 для трехкомпонентных систем.

Таким образом, избыточная энергия Гиббса может быть выражена формулой, адаптированной для применения метода ИНС и одновременно отвечающей модели Вильсона:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i f_1 \left( \frac{\sum_{j=1}^m x_j}{\sum_{j=1}^m W_{ij} x_j} \right), \quad (3)$$

где  $W$  – коэффициенты, соответствующие весам мольных долей в ИНС.

Для бинарной и тройной систем уравнение (3) принимает соответственно следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{g^E}{RT} = & x_1 f_1 \left( \frac{x_1 + x_2}{W_{11} x_1 + W_{12} x_2} \right) + \\ & + x_2 f_1 \left( \frac{x_1 + x_2}{W_{21} x_1 + W_{22} x_2} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{g^E}{RT} = & x_1 f_1 \left( \frac{x_1 + x_2 + x_3}{W_{11} x_1 + W_{12} x_2 + W_{13} x_3} \right) + \\ & + x_2 f_1 \left( \frac{x_1 + x_2 + x_3}{W_{21} x_1 + W_{22} x_2 + W_{23} x_3} \right) + \\ & + x_3 f_1 \left( \frac{x_1 + x_2 + x_3}{W_{31} x_1 + W_{32} x_2 + W_{33} x_3} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

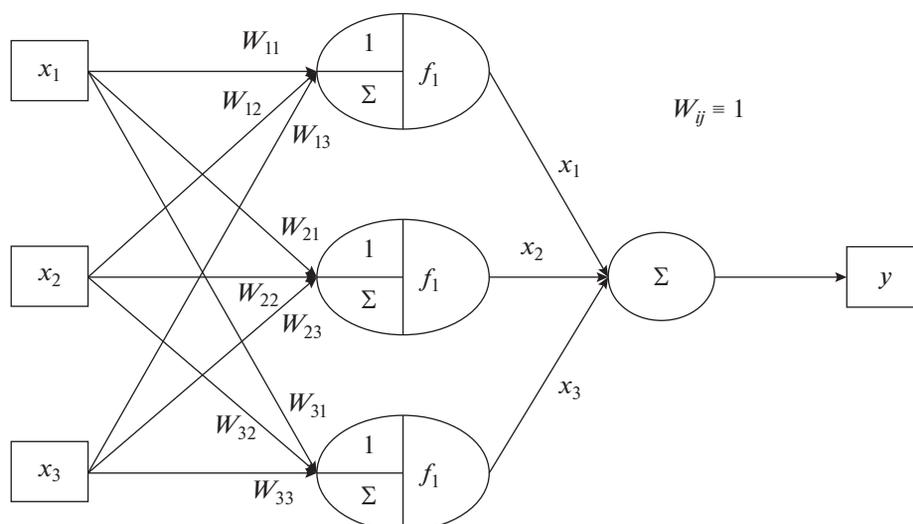


Рис. 1. Схема расчетов по ИНС, предложенная в статье [15], для случая трехкомпонентных систем.

Расчеты для бинарных и тройных систем проводились по уравнениям (4) и (5), соответственно, с использованием функции активации  $f_1(u) = \tanh(u - 1)$ . Процедура аппроксимации проводилась на основе минимизации среднего квадратичного отклонения в программе Excel. Корректность выполнения данного алгоритма была предварительно проверена для систем, рассмотренных в статье [15]. В качестве новых объектов нами были выбраны бинарные и тройные подсистемы четырехкомпонентной системы ацетон–этанол–хлороформ–гексан. Выбор определялся сравнительно сложной топологической структурой диаграмм фазового равновесия: различный характер отклонений от идеальности, наличие различных типов азеотропов (положительные, отрицательный, седловой). Это соответствовало поставленной задаче изучения возможностей применения метода ИНС в варианте Фокке–Аргатова–Кочербитова для систем с различным характером межмолекулярного взаимодействия в растворе.

В качестве критерия оценки результатов расчетов использовали среднеквадратичное отклонение (СКО) и среднее относительное отклонение (СОО), которые определялись по следующим формулам:

$$\text{СКО} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{th}} - y_i^{\text{ex}})^2}{n - 1}}, \quad (6)$$

$$\text{СОО} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \left| \frac{y_i^{\text{th}} - y_i^{\text{ex}}}{y_i^{\text{ex}}} \right| \right), \quad (7)$$

где  $n$  – число составов, на основе которых проводился расчет,  $y_i^{\text{th}}$  – значение величины для данно-

го состава по результатам расчета,  $y_i^{\text{ex}}$  – экспериментальное значение величины для этого же состава. Округление величин подбираемых параметров проводили с точностью, не превышающей ошибку аппроксимации. Для каждого значения погрешности расчета  $g^E$  (разницы между экспериментальным и определенным значением) находили соответствующее отклонение для величин  $W$ . Далее результат для всех составов усреднялся.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Бинарные системы.** Экспериментальные данные для бинарных систем опубликованы в работах [17–21]. Результаты расчетов при 328.15 К приведены в табл. 1. Значения СОО показывают, что погрешность расчетов  $g^E$  для разных систем может существенно отличаться (СОО от 1 до 10), но вполне достаточна для практических целей. Детальный анализ данных показывает, что значительный вклад в СОО, значительно увеличивающий эти значения, вносят расчетные данные о  $g^E$  для крайних составов концентрационных диапазонов. Очевидно, что это достаточно обычная для статистических оценок проблема, когда общий анализ данных включает величины, рассчитанные для малых концентраций. В данном случае, например, варьирование составов в пределах 0.01–0.05 мол. д. и энергий Гиббса в пределах 40 Дж позволяет снизить ошибку до величин, даже меньших усредненного значения.

**Трехкомпонентные системы.** Результаты расчетов для трехкомпонентных систем этанол–хлороформ–гексан (с тройным положительным азеотропом [22]), ацетон–хлороформ–гексан (с тройным седловым азеотропом [23]), ацетон–этанол–хлороформ (с тройным седловым азео-

**Таблица 1.** Результаты расчетов  $g^E$  по методу ИНС для бинарных систем,  $T = 328.15$  К

Система и источник данных	$W_{12}$	$W_{21}$	COO, %	СКО
Ацетон–хлороформ [17]	1.313	1.681	1.1	0.0024
Ацетон–этанол [18]	0.48	1.01	8.0	0.009
Ацетон–гексан [19]	0.472	0.368	2.0	0.005
Хлороформ–гексан [17]	1.065	0.593	1.7	0.0018
Этанол–гексан [19]	0.32	0.12	9.0	0.04
Этанол–хлороформ [20]	0.30	0.93	10.0	0.013

**Таблица 2.** Результаты моделирования для тройных систем с помощью ИНС с постоянными коэффициентами аппроксимации  $W_{ik}$ ,  $T = 328.15$  К: значения COO и СКО для рассчитанных величин  $g^E$

Система и источник данных	$W_{12}$	$W_{13}$	$W_{21}$	$W_{23}$	$W_{31}$	$W_{32}$	COO, %	СКО
Этанол–хлороформ–гексан [22]	0.28	0.60	1.03	0.58	-0.10	0.77	3	0.015
Ацетон–хлороформ–гексан [23]	1.22	0.43	1.71	0.81	0.38	0.77	14	0.007
Ацетон–этанол–хлороформ [24]	0.27	1.35	1.32	0.31	1.43	0.91	19	0.009
Ацетон–этанол–гексан [18]	0.25	0.39	1.10	0.10	0.50	0.27	7	0.040

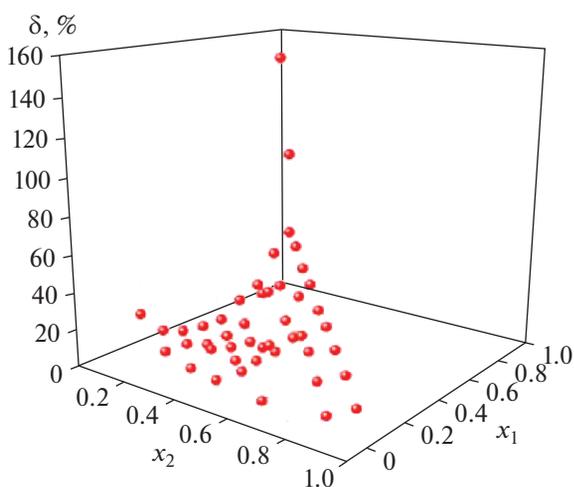
тропом [21, 24]), и ацетон–этанол–гексан (без тройного азеотропа [18]) при 328.15 К приведены в табл. 2. Погрешность расчетов несколько превышает величины, приведенные для бинарных систем, но в целом и результаты и ошибки можно считать вполне приемлемыми для практических задач, или хотя бы качественной оценки параметров равновесия жидкость–пар (избыточных энергий Гиббса). Отметим также, что величины отклонений от экспериментальных величин имеют тот же порядок, что и соответствующие значения, приведенные для других трехкомпонентных си-

стем в статье [15]. Кроме того, значения COO показывают, что расчеты для трехкомпонентных систем имеют большую погрешность в сравнении с бинарными смесями. Анализ результатов позволяет сделать некоторые общие выводы.

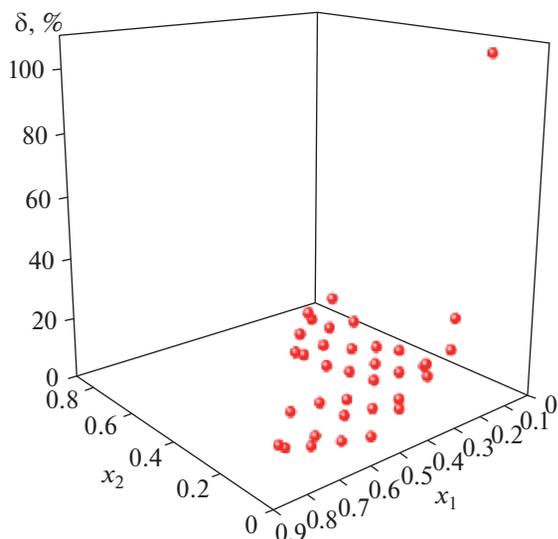
1. Как и в случае бинарных систем, на краях концентрационного диапазона (малые концентрации веществ) погрешность расчетов, точнее, величины отклонений от экспериментальных данных, увеличивается (рис. 2 и 3).

2. Отмечается различие в результатах расчетов для систем, в которых отклонения от идеальности имеют один характер. Действительно, для систем этанол–хлороформ–гексан и ацетон–этанол–гексан, в которых трехкомпонентные и бинарные смеси проявляют только положительные отклонения от закона Рауля, получены лучшие результаты по сравнению с другими двумя тройными системами. Одним из путей решения проблемы описания равновесий в системах с разными по характеру отклонениями от идеальности, включая системы с седловым азеотропом, может быть поиск других функций активации для ИНС.

3. Совместное рассмотрение тройных систем и бинарных подсистем приводит к ухудшению аппроксимации в целом. Действительно, соответствующие коэффициенты аппроксимации  $w_{ij}$  для тройной и бинарных систем существенно различаются. Включение бинарных составов в банк данных о тройной системе ухудшает общую погрешность, в том числе и погрешность в расчетах  $g^E$  для бинарных систем. Наилучшая корреляция с экспериментальными данными достигается при раздельном моделировании бинарных и тройных составов.



**Рис. 2.** Распределение погрешностей в системе ацетон–хлороформ–гексан:  $\delta$  – относительное отклонение смоделированного значения  $g^E$  от экспериментального;  $x_1$  – мольная доля ацетона;  $x_2$  – мольная доля хлороформа.



**Рис. 3.** Распределение погрешностей в системе этанол–хлороформ–гексан:  $\delta$  – относительное отклонение смоделированного значения  $g^E$  от экспериментального;  $x_1$  – мольная доля этанола;  $x_2$  – мольная доля хлороформа.

Первые два из приведенных выше пунктов не представляют большой проблемы. Например, более точная аппроксимация может быть достигнута в результате поиска лучшей, оптимальной функции активации. Приведенная третья проблема совместного описания трехкомпонентной системы и ее бинарных подсистем представляется, отчасти, неожиданной, так как бинарные под-

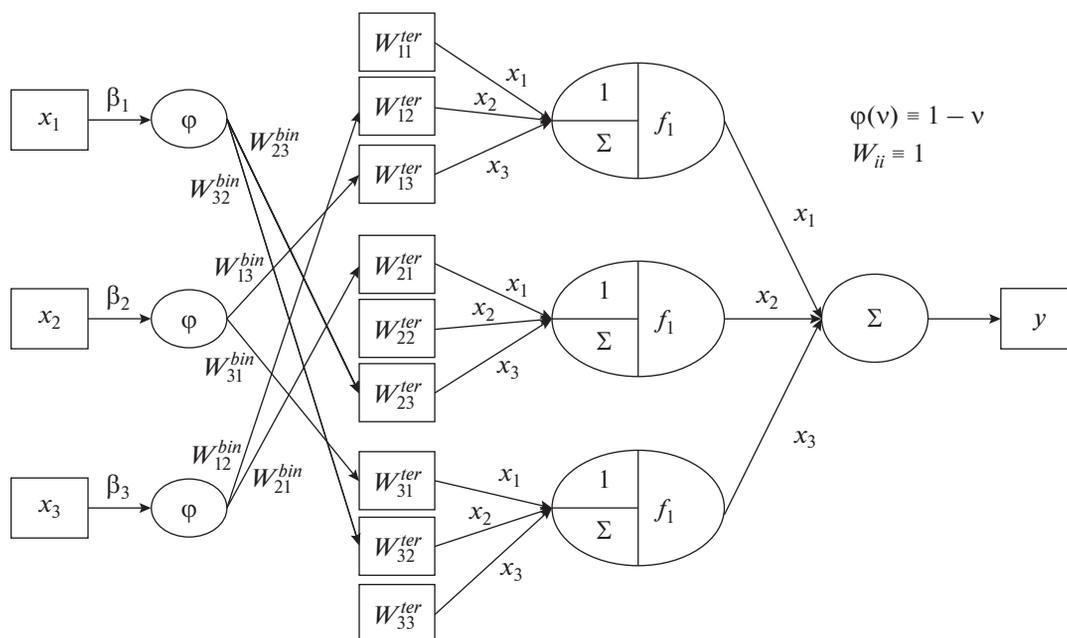
системы являются частью трехкомпонентной. В связи с этим нами была исследована возможность модернизации методики для оптимального совместного рассмотрения всей совокупности данных о тройной системе, в том числе, о бинарных подсистемах.

В результате проведенного нами анализа, включающего различные варианты концентрационного изменения коэффициентов  $W_{ij}$ , было установлено, что линейное приближение для данной зависимости не вносит существенной ошибки в результаты расчетов. Предлагаемый вариант, обеспечивающий согласованность расчетов для тройных систем и бинарных подсистем, может быть представлен формулой, позволяющей характеризовать изменение бинарного коэффициента при введении третьего компонента:

$$W_{ij}^{ter}(x_k) = W_{ij}^{bin}(1 - \beta_k x_k), \quad (8)$$

где  $W_{ij}^{ter}$  – значение коэффициента в тройной системе,  $W_{ij}^{bin}$  – значение коэффициента в бинарной системе  $i-j$ ,  $\beta_k$  – коэффициент корреляции, связывающий параметры бинарной и тройной системы;  $x_k$  – концентрация третьего компонента ( $k$ ).

В соответствии с формулой (8) переход от бинарной системы к трехкомпонентной описывается линейной зависимостью: это условие, с некоторым приближением, действительно выполняется для рассмотренных в работе систем. Схема, иллюстрирующая данную модификацию ИНС, представлена на рис. 4. Хотя в данном случае ИНС включает не 6, а 3 коэффициента, результаты про-



**Рис. 4.** Схема предложенной модификации ИНС.

**Таблица 3.** Значения коэффициентов корреляции, связывающих бинарные параметры (табл. 1) и тройные параметры (формула (8)), величины отклонений от экспериментальных значений  $g^E$  и сравнение с результатами вычислений значений  $g^E$  при постоянных коэффициентах для тройных систем (табл. 2)

Система/коэффициенты и отклонения	Этанол–хлороформ–гексан	Ацетон–хлороформ–гексан	Ацетон–этанол–хлороформ	Ацетон–этанол–гексан
$\beta_3$	–3	0	0	2.4
$\beta_2$	0	0.7	–0.5	0
$\beta_1$	2.4	–0.52	1.1	–7.5
СОО (коэффициенты зависят от состава), %	6	5	8	4
СКО (коэффициенты зависят от состава)	0.022	0.007	0.012	0.040
СОО (постоянные коэффициенты), %	3	14	18	6
СКО (постоянные коэффициенты)	0.015	0.007	0.009	0.040

веденных расчетов практически не уступают точности, полученной по первой схеме (рис. 1). Вместе с тем для предлагаемой модификации ИНС также характерно увеличение относительного отклонения расчетных значений  $g^E$  от экспериментальных на краях концентрационных диапазонов (при малых концентрациях одного из веществ). В то же время новая схема включает не шесть, а три параметра, что является вполне определенным преимуществом при расчетах.

Результаты расчетов по модифицированной схеме представлены в табл. 3.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод ИНС в варианте Фокке–Аргатова–Кочербитова может быть применен для анализа, расчета и аппроксимации данных о фазовых равновесиях жидкость–пар. Предложенная в настоящей работе модификация данного метода учитывает в явном виде связь данных о равновесии жидкость–пар в бинарных и тройных системах и, соответственно, позволяет проводить их анализ в рамках одной нейронной сети при уменьшенном количестве параметров. Кроме того, предложенный нами подход позволяет проводить анализ тройных систем на основе параметров, полученных для бинарных подсистем. При этом погрешность расчетов имеет в среднем тот же порядок, что и моделирование по методике [15]. В то же время расчеты по примененной методике ИНС для систем с различным характером отклонений от идеальности (положительные или отрицательные), топологическими особенностями поверхности давления, приводят к результатам, в разной степени согласующимися с экспериментальными данными (погрешность от 3 до 10%). Так, для трой-

ной системы с седловой поверхностью давления ацетон–хлороформ–гексан, т.е. для системы с положительными и отрицательными отклонениями от идеального поведения, средняя ошибка имеет несколько большее значение в сравнении с системой с только положительными отклонениями (этанол–хлороформ–гексан). Поэтому перспективы развития методики, как и метода [15], в большой степени связаны с поиском оптимальных и более гибких функций активации при расчетах по методу ИНС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00375). Авторы благодарны В. Кочербитову (Университет Мальмо, Швеция) за полезные консультации. Исследования проведены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного центра “Вычислительный центр СПбГУ”.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

- $a$  коэффициенты аппроксимации в модели Фокке
- $f$  функция активации
- $g^E$  молярная избыточная энергия Гиббса, Дж/моль
- $m$  число компонентов в системе
- $n$  число экспериментальных составов
- $R$  универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К)
- $T$  абсолютная температура, К
- $W$  коэффициенты аппроксимации в модели Фокке–Аргатова–Кочербитова
- $x$  молярная доля компонента в смеси (входные значения ИНС)

$\gamma$  выходные значения моделируемой величины ( $g^E/RT$ )  
 $\beta$  коэффициент корреляции

## ИНДЕКСЫ

*bin* индекс бинарной системы  
*ex* экспериментальное значение  
*i, j, k* нумерация компонентов системы  
*ter* индекс тройной системы  
*th* теоретическое значение, полученное в ходе аппроксимации

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilson G.* Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. № 2. P. 127.
2. *Renon H., Prausnitz J.M.* Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures // *AIChE J.* 1968. V. 14. № 1. P. 135.
3. *Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M.* Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures // *AIChE J.* 1975. V. 21. P. 1086.
4. *Abrams D.S., Prausnitz J.M.* Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems // *AIChE J.* 1975. V. 21. № 1. P. 116.
5. *Gross J., Sadowski G.* Perturbed-Chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 1244.
6. *Serafimov L.* State of the art in the thermodynamic and topological analysis of phase diagrams // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2009. V. 43. № 3. P. 268.
7. *Serafimov L.A., Pisarenko Y.A., Kulov N.N.* Coupling chemical reaction with distillation: Thermodynamic analysis and practical applications // *Chem. Eng. Sci.* 1999. V. 54. № 10. P. 1383.
8. *Serafimov L.A., Frolova A.K.* Local regularities of phase diagrams of multiphase systems // *Theor. Found. Chem. Eng.* 1998. V. 32. № 4. P. 347.
9. *Nguyen V., Tan R., Brondial Y., Fuchino T.* Prediction of vaporequilibrium data for ternary systems using artificial neural networks // *Fluid Phase Equilib.* 2007. V. 254. № 1–2. P. 188.
10. *Moghadam M., Asgharzadeh S.* On the application of artificial neural network for modeling liquid-liquid equilibrium // *J. Mol. Liq.* 2016. V. 220. P. 339.
11. *Roosta A., Hekayati J., Javanmardi J.* Application of artificial neural networks and genetic programming in vapor-liquid equilibrium of C1 to C7 alkane binary mixtures // *Neural Comput. Appl.* 2019. V. 31. P. 1165.
12. *Farzaneh-Gord M., Mohseni-Gharyehsafa B., Ebrahimi-Moghadam A., Jabari-Moghadam A., Toikka A., Zvereva I.* Precise Calculation of Natural Gas Sound Speed Using Neural Networks: An Application in Flow Meter Calibration // *Flow Meas. Instrum.* 2018. V. 64. P. 90.
13. *Farzaneh-Gord M., Rahbari H.R., Mohseni-Gharyehsafa B., Toikka A., Zvereva I.* Machine learning methods for precise calculation of temperature drop during a throttling process // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 140. № 6. P. 2765.
14. *Haykin S.* *Neural Networks: A Comprehensive Foundation.* Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1999.
15. *Argatov I., Kocherbitov V.* A note on artificial neural network modeling of vapor-liquid equilibrium in multi-component mixtures // *Fluid Phase Equilib.* 2019. V. 502. P. 112282.
16. *Focke W.* Mixture models based on neural network averaging // *Neural Comput.* 2006. V. 18. № 1. P. 1.
17. *Кудрявцева Л.С., Сусарев М.П.* Равновесие жидкость–пар в системах хлороформ–гексан и ацетон–хлороформ // *Журн. прикл. хим.* 1963. Т. 36. № 6. С. 1231.
18. *Виниченко И.Г., Сусарев М.П.* Исследование и расчет равновесия жидкость–пар в системе ацетон–этанол–н.-гексан // *Журн. прикл. хим.* 1966. Т. 39. С. 1583.
19. *Кудрявцева Л.С., Сусарев М.П.* Равновесие жидкость–пар в системах ацетон–гексан и гексан–этиловый спирт при 35, 45, 55° и 760 мм рт. ст // *Журн. прикл. хим.* 1963. Т. 36. № 7. С. 1471.
20. *Scatchard G., Raymond C.L.* Vapor–Liquid Equilibrium. II. Chloroform–Ethanol Mixtures at 35, 45 and 55° // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. P. 1278.
21. *Фролова А.В., Фролова А.К., Челюскина Т.В.* Разделение четырехкомпонентной системы ацетон–хлороформ–этанол–вода автоэкстрактивногетероазеотропной ректификацией // *Вестн. МИТХТ.* 2010. Т. 5. № 6. С. 27.
22. *Кудрявцева Л.С., Сусарев М.П.* Равновесие жидкость–пар в системе этиловый спирт–хлороформ–гексан при температурах 35, 45, 55° и давлении 760 мм рт. ст. // *Журн. прикл. хим.* 1963. Т. 36. № 9. С. 2025.
23. *Кудрявцева Л.С., Сусарев М.П.* Равновесие жидкость–пар в системе ацетон–хлороформ–гексан при температурах 35, 45, 55° и давлении 760 мм рт. ст. // *Журн. прикл. хим.* 1963. Т. 36. № 8. С. 1710.
24. *Виниченко И.Г.* Исследование, расчет равновесия между жидкостью и паром в четверной системе этанол–хлороформ–ацетон–гексан. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1966.

УДК 536.24:66.047

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА ПРИ СУШКЕ ГРАНУЛ НОСИТЕЛЯ ДЛЯ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2021 г. М. К. Кошелева<sup>а, \*</sup>, В. П. Мешалкин<sup>б</sup>, О. Р. Дорняк<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>с</sup>Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

\*e-mail: oxtpraxt@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.12.2020 г.

После доработки 11.01.2021 г.

Принята к публикации 14.01.2021 г.

Представлены результаты исследования процесса конвективной сушки цилиндрических гранул носителя для никелевого катализатора методами математического моделирования. Сформулирована математическая модель интенсивного тепло- и массопереноса в грануле, которая позволяет выбирать рациональные режимы конвективной сушки. Особенностью математической модели является аналитический расчет локальных коэффициентов массопереноса жидкости с учетом сорбционных свойств материала, коэффициента проницаемости, локальных значений влажности и температуры. Сравнение результатов математического моделирования тепло- и массопереноса в грануле и данных лабораторного эксперимента показало их удовлетворительное совпадение.

*Ключевые слова:* сушка, математическое моделирование, носитель катализатора

DOI: 10.31857/S0040357121030258

### ВВЕДЕНИЕ

Технологическая схема производства никелевого катализатора включает процессы, связанные с получением носителя, характеристики которого имеют важное значение для его активности [1]. Активность никелевых катализаторов в отношении реакции гидрирования зависит от площади поверхности, покрытой никелем [2].

В качестве сырья для носителя наибольшее применение имеют оксиды алюминия и магния, шамот, портландцемент, природные глины. Гранулы носителя для никелевого катализатора получают из влажной пасты методом экструзии [1]. При высушивании гранул формируется капиллярно-пористая система с высокой удельной поверхностью. В последующих технологических операциях развитая поверхность носителя адсорбирует необходимые активные вещества. Выбор режимов подготовительных операций, в том числе, операции сушки имеет важное значение. Конвективная сушка гранул носителя – интенсивный высокотемпературный процесс, при осуществлении которого возможно нарушение целостности гранул. Разрушение гранул обусловлено высоким уровнем интенсивности внутренних напряжений вследствие формирования высоких градиентов влагосодержания в высушиваемом материале [3].

Цель работы – изучение развития нестационарных полей влагосодержания, температуры, давле-

ния парогазовой фазы от параметров сушильного агента для определения наиболее эффективных технологических режимов конвективной сушки выбранного носителя. Прогнозирование результата термообработки влажных гранул носителя, которое дает возможность оценки надежности химико-технологического процесса, выполнено с использованием методов и принципов математического моделирования [4, 5].

Математическое моделирование процесса конвективной сушки капиллярно-пористых материалов проводилось многими исследователями на основе различных подходов. В публикациях [6–11] используются уравнения для усредненных по объему значений температуры и концентрации влаги, которые анализируются с помощью численных [6–9] или аналитических методов [10, 11].

Авторы [12–14] в своих исследованиях опираются на диффузионно-фильтрационную модель А.В. Лыкова [3], которая позволяет изучать взаимосвязанный тепломассоперенос в капиллярно-пористой среде. Зависимыми переменными модели наиболее часто являются усредненные по объему материала температура, влагосодержание (в виде жидкой и паровой фаз), а также реге – общее давление. В [15, 16] разработаны математические модели сушки проблемы сушки исследуются на основе уравнений двухфазной фильтрации и уравнений изотерм сорбции.

В работах [17–19] проанализированы результаты моделирования процессов сушки на основе более общего подхода, в основу которого положено представление о ненасыщенных капиллярно-пористых материалах как трехфазных систем [20, 21]. Сложность описания теплофизических явлений в данном случае связана, в том числе, с необходимостью изучения процессов переноса в каждой фазе в отдельности с учетом эффектов взаимодействия фаз, не все из которых исследованы в настоящее время в полной мере. В данной работе используется математическая модель интенсивного тепло- и массопереноса [22–24], полученная как частный случай многофазной модели, которая является некоторым обобщением модели тепло- и влагопереноса А.В. Лыкова [3].

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Математическая модель тепло- и массопереноса в цилиндрической грануле носителя построена при следующих предположениях. Температура всех фаз капиллярно-пористого тела одинакова (однотемпературное приближение). Фазовые переходы происходят по равновесной схеме. Конвективным переносом тепла можно пренебречь. Давление, температура и относительная влажность воздуха в сушильной камере имеют постоянные значения. Все теплофизические характеристики не зависят от угловой координаты. Для изучения процессов переноса достаточно рассмотреть задачу в осесимметричном приближении, т.е. влагосодержание  $u$ , температура  $T$ , давление парогазовой смеси  $p$  и концентрация пара  $\chi$  являются функциями времени, радиальной и осевой координат –  $u = u(t, r, z)$ ,  $T = T(t, r, z)$ ,  $p = p(t, r, z)$ ,  $\chi = \chi(t, r, z)$ . Математическая модель включает:

– уравнение переноса жидкой фазы

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r a_m(u, T) \frac{\partial u}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ a_m(u, T) \frac{\partial u}{\partial z} \right] - \frac{s_{12} j}{\alpha_3 \rho_3}, \quad (1)$$

$$a_m = \frac{K_{23}}{\mu_2} \cdot \frac{RTu}{\bar{v}} \cdot \frac{1}{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial u},$$

– уравнение теплопроводности

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \lambda(u, T) \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ \lambda(u, T) \frac{\partial T}{\partial z} \right] + L' \varepsilon \rho \frac{\partial u}{\partial t}, \quad \varepsilon = \frac{c_{v1}}{L' + u} (T - T_{\text{sat}}(p_{\text{lv}})), \quad (2)$$

$$\lambda = \alpha_1 \lambda_1 + \alpha_2 \lambda_2 + \alpha_3 \lambda_3,$$

$$c\rho = c_{p1} \rho_1 \alpha_1 + c_{p2} \rho_2 \alpha_2 + c_{p3} \rho_3 \alpha_3;$$

– уравнение давления парогазовой смеси [24]

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = p_1 \frac{K_{13}}{\mu_1} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial p_1}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 p_1}{\partial z^2} \right] + \frac{p_1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{p_1}{B_1} \frac{\partial B_1}{\partial t} - \frac{p_1}{\alpha_1} \frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \frac{s_{12} j T_1 B_1}{\alpha_1}, \quad (3)$$

– уравнение для концентрации газовой компоненты в паровоздушной смеси

$$\frac{\partial (\rho_1^{\circ} \alpha_1 (1 - \chi))}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r (\rho_1^{\circ} \alpha_1 (1 - \chi) (v_1^r + w_{1g}^r)) \right] + \frac{\partial (\rho_1^{\circ} \alpha_1 (1 - \chi) (v_1^z + w_{1g}^z))}{\partial z} = 0; \quad (4)$$

$$\chi = \frac{\rho_{1v}^{\circ}}{\rho_1^{\circ}}, \quad 1 - \chi = \frac{\rho_{1g}^{\circ}}{\rho_1^{\circ}}.$$

Уравнения переноса (1)–(4) дополняются:

– уравнением политермы сорбции, полученной путем обработки экспериментальных данных вида

$$u = f(T, \varphi); \quad (5)$$

– уравнениями состояния для паровой и газовой компонент

$$p_1 = \rho_1^{\circ} T B_1, \quad p_{1g} = \rho_{1g}^{\circ} T B_{1g}, \quad p_{1v} = \rho_{1v}^{\circ} T B_{1v}, \quad (6)$$

$$\rho_1^{\circ} = \rho_{1g}^{\circ} + \rho_{1v}^{\circ}, \quad B_1 = \chi B_{1v} + (1 - \chi) B_{1g},$$

– законом диффузии Фика

$$w_{1g}^r = \frac{\rho_1^{\circ}}{\rho_{1g}^{\circ}} D \frac{\partial \chi}{\partial r}, \quad w_{1g}^z = \frac{\rho_1^{\circ}}{\rho_{1g}^{\circ}} D \frac{\partial \chi}{\partial z}, \quad (7)$$

– законом фильтрации Дарси

$$v_1^r = -\frac{K_{13}}{\mu_1} \frac{\partial p_1}{\partial r}, \quad v_1^z = -\frac{K_{13}}{\mu_1} \frac{\partial p_1}{\partial z}, \quad (8)$$

– законом Дальтона для вычисления интенсивности фазовых переходов

$$j = \kappa_2 \frac{p_{\text{sat}}(T) - p_{1v}(T)}{p_{\text{atm}}}, \quad (9)$$

– формулой Антуана для определения давления насыщенного пара при данной температуре

$$p_{\text{sat}} = \exp(A_s - B_s / (T + C_s)), \quad (10)$$

а также начальными и граничными условиями

$$T(0, r, z) = T_0(r, z), \quad u(0, r, z) = u_0(r, z), \quad (11)$$

$$p_1(0, r, z) = p_{10}(r, z), \quad \chi(0, r, z) = \chi_0(r, z),$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = \alpha^{\Gamma} (T|_{\Gamma} - T_m), \quad u|_{\Gamma} = u_{\text{eq}}, \quad (12)$$

$$\chi|_{\Gamma} = \chi_m, \quad p_1|_{\Gamma} = p_{\text{atm}}.$$

Отметим, что важной особенностью модели является применение оригинальных расчетных

формул для вычисления изменяющихся со временем локальных коэффициентов диффузии жидкости  $a_m$  и значений критерия фазового перехода  $\epsilon$  в (1) и (2).

Нестационарная нелинейная математическая модель (1)–(12) исследована численно с использованием метода контрольного объема и итерационного алгоритма [25]. Тестирование программного комплекса проведено на основе ряда точных решений для линейных уравнений параболического типа с дополнительными источниками членами. Корректность расчетов подтверждена также исследованием сходимости конечно-разностного аналога задачи с использованием сгущающихся сеток.

### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численные расчеты проведены для гранул, содержащих каолин, окись магния, нитрат и карбонат никеля с плотностью  $\rho^0 = 1250 \text{ кг/м}^3$ . Плотность вещества, образующего пористый скелет  $\rho_3^0 = 1920 \text{ кг/м}^3$ . Объем пор носителя в грамме материала составляет  $0.28 \text{ см}^3/\text{г}$ . Радиус основания цилиндрической гранулы  $R$  варьировался в диапазоне  $0.005$  до  $0.01 \text{ м}$ , а высота  $L - 0.002-0.04 \text{ м}$ .

Расчеты выполнены при следующих значениях теплофизических параметров.

Водяной пар и воздух:  $R = 8.3144 \text{ Дж/(моль К)}$ ;  $B_{lv} = 461.9 \text{ Дж/(кг К)}$ ;  $B_{lg} = 284 \text{ Дж/(кг К)}$ ;  $\mu_1 = 10^{-6} \text{ Па с}$ ;  $\lambda_1 = 0.0248 \text{ Вт/(м К)}$ ;  $c_{p,lv} = 2.034 \times 10^3 \text{ Дж/(кг К)}$ ;  $c_{p,lg} = 9.05 \times 10^2 \text{ Дж/(кг К)}$ ;  $c_{v,lv} = 1.58 \times 10^3 \text{ Дж/(кг К)}$ ;  $c_{v,lg} = 7.07 \times 10^2 \text{ Дж/(кг К)}$ ;  $p_{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Па}$ ;  $D = 2.16 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Вода:  $\rho_2^0 = 10^3 \text{ кг/м}^3$ ;  $\mu_2 = 10^{-3} \text{ Па с}$ ;  $V_2' = 18 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\lambda_2 = 0.648 \text{ Вт/(м К)}$ ,  $c_{p2} = 4.2 \times 10^3 \text{ Дж/(кг К)}$ ;  $L' = 2.25 \times 10^6 \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\kappa_2 = 3.375 \times 10^{-7}$ .

Твердая фаза материала носителя никелевого катализатора:  $\lambda_3 = 1.75 \text{ Вт/(м К)}$ ,  $c_{p3} = 865 \text{ Дж/(кг К)}$ ;  $K_{13} = 10^{-10} \text{ м}^2$ ;  $K_{23} = 10^{-19} \text{ м}^2$ ;  $s_{12} = 7.5 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$ .

Коэффициент теплоотдачи от образца к сушильному агенту вычислялся по критерию Нуссельта для вынужденной конвекции согласно эмпирической формуле А.В. Нестеренко в зависимости от чисел Рейнольдса и Прандтля [3]. Среднее значение  $\alpha^T = 3.1 \times 10^2 \text{ Вт/(м}^2 \text{ К)}$ . Число Био  $Bi_3 = \lambda_3 \alpha^T / R$  для образца с радиусом  $R = 0.005 \text{ м}$  равно  $\sim 2.2$ .

Для описания сорбционных возможностей материала носителя принято уравнение Л.Б. Цимерманиса, полученное в [26] на основе термодинамического анализа. Для типичных капиллярно-пористых тел это уравнение имеет следующий вид:

$$u = u_{mg} \varphi^{a_0 k^q}, \quad u_{mg} = u_{s0} - \alpha_{ST}(T - 273), \quad (17)$$

где  $u$  – равновесное влагосодержание,  $\varphi$  – относительная влажность воздуха;  $a_0$  и  $k$  – безразмерные постоянные, называемые соответственно структурной активностью капиллярно-пористого материала и коэффициентом приращения активности связи;  $u_{s0}$  – максимальное гигроскопическое содержание при  $T = 273 \text{ К}$ ;  $\alpha_{ST}$  – постоянный множитель.

На основе опытных изотерм сорбции для материала носителя с использованием метода наименьших квадратов определены постоянные уравнения политемы сорбции (17):  $a_0 = 1.111$ ;  $k = 5.021$ ;  $u_{s0} = 0.3$ ;  $\alpha_{ST} = 1.17 \times 10^{-4}$ .

Принято, что конвективная сушка происходит при постоянном внешнем давлении, равном атмосферному. Температура сушильного агента и его относительное влагосодержание варьировались в интервалах:  $T_m = 353-423 \text{ К}$ ,  $\varphi_m = 0.015-0.85$ . Скорость потока равна  $7 \text{ м/с}$ . Начальные значения влагосодержания и температуры образцов:  $u_0 = 0.46$ ,  $T_0 = 298 \text{ К}$ .

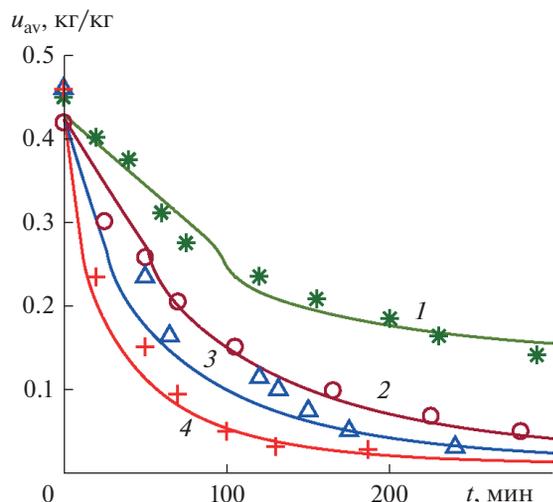
Для верификации математической модели использованы данные лабораторного эксперимента [27], полученные при конвективной сушке гранул с теплоизолированными боковыми поверхностями. Предварительно материал подвергался термической обработке в термостате до достижения им практически однородного распределения температуры со значением равным температуре сушильного агента. Рисунок 1 показывает удовлетворительное совпадение результатов расчета кинетики сушки гранул носителя никелевого катализатора с экспериментальными временными зависимостями для величины усредненного влагосодержания при различных режимах сушки.

Результаты моделирования, представленные далее, относятся к обычному способу сушки гранул, когда теплоизолирующее покрытие отсутствует. Рисунок 2а иллюстрирует влияние геометрических характеристик частиц на интенсивность процесса сушки. Для рассматриваемого размерного ряда с увеличением отношения радиуса частицы к ее длине при постоянном радиусе процессы тепло- и массопереноса в грануле становятся более интенсивными. Длительность процесса сушки для гранулы с  $R/L = 2.5$  примерно в 6 раз меньше, чем для частиц с  $R/L = 0.125$ .

Для оценки качества процесса сушки можно использовать число Кирпичева  $Ki$ . Это число равно удвоенному значению разности величин влагосодержания в центре гранулы и на ее поверхности, отнесенной к начальному влагосодержанию [3]. В расчетах принято

$$Ki = \max \left[ 2 \left( u \Big|_{r=0} - u \Big|_{r=R} \right) / u_0 \right].$$

Значение  $u \Big|_{r=0}$  отнесено к частице материала гранулы вблизи ее поверхности.

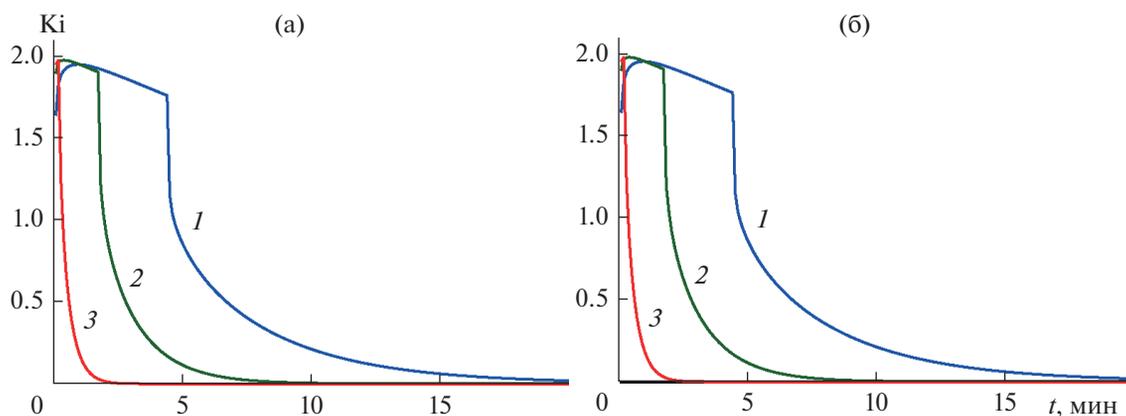


**Рис. 1.** Зависимость среднего влагосодержания от времени при сушке гранул носителя никелевого катализатора с изолированными боковыми поверхностями при  $R = 0.005$  м,  $R/L = 0.125$  для различных режимов: 1 –  $T_m = 353$  К и  $\phi_m = 0.45$ ; 2 – 373 К и 0.05; 3 – 393 К и 0.025; 4 – 423 К и 0.015. Кривые – расчет, точки – эксперимент.

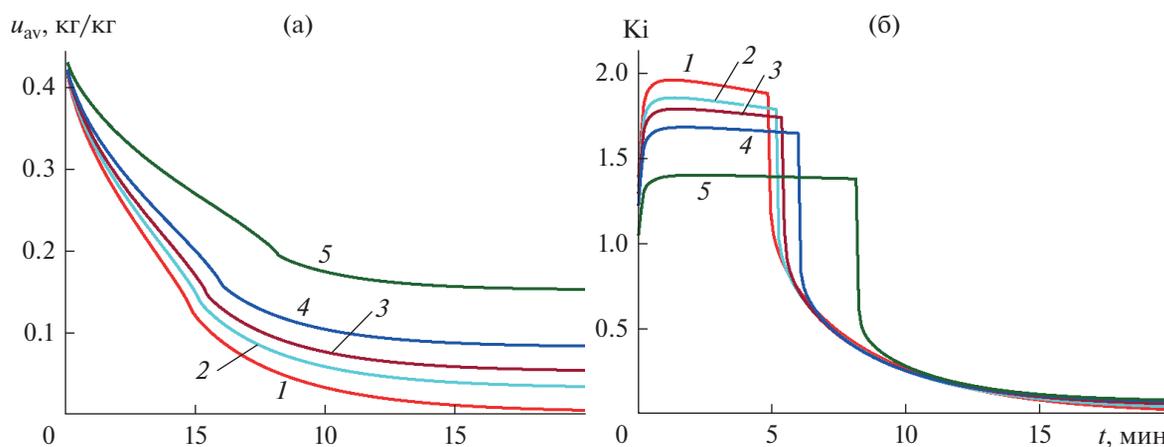
Обычно для выявления критического значения  $K_i$ , при котором происходит растрескивание образца, используется натуральный эксперимент. Предлагаемая математическая модель позволяет прогнозировать динамику изменения числа  $K_i$ , что создает предпосылки проектирования безопасных технологических режимов сушки гранул носителя. Характер расчетных кривых на рис. 2б указывает на возможность повреждения гранулы в начальном периоде сушки (при выбранных параметрах сушильного агента). Для гранул всех выбранных размеров имеет место резкий рост числа Кирпичева практически до максимума.

Уменьшение величины  $K_i$  возможно за счет регулирования режимных параметров сушки. Как видно из зависимостей на рис. 3, повышение относительной влажности сушильного агента приводит к снижению числа  $K_i$  (рис. 3б), при этом одновременно снижается и скорость обезвоживания (рис. 3а).

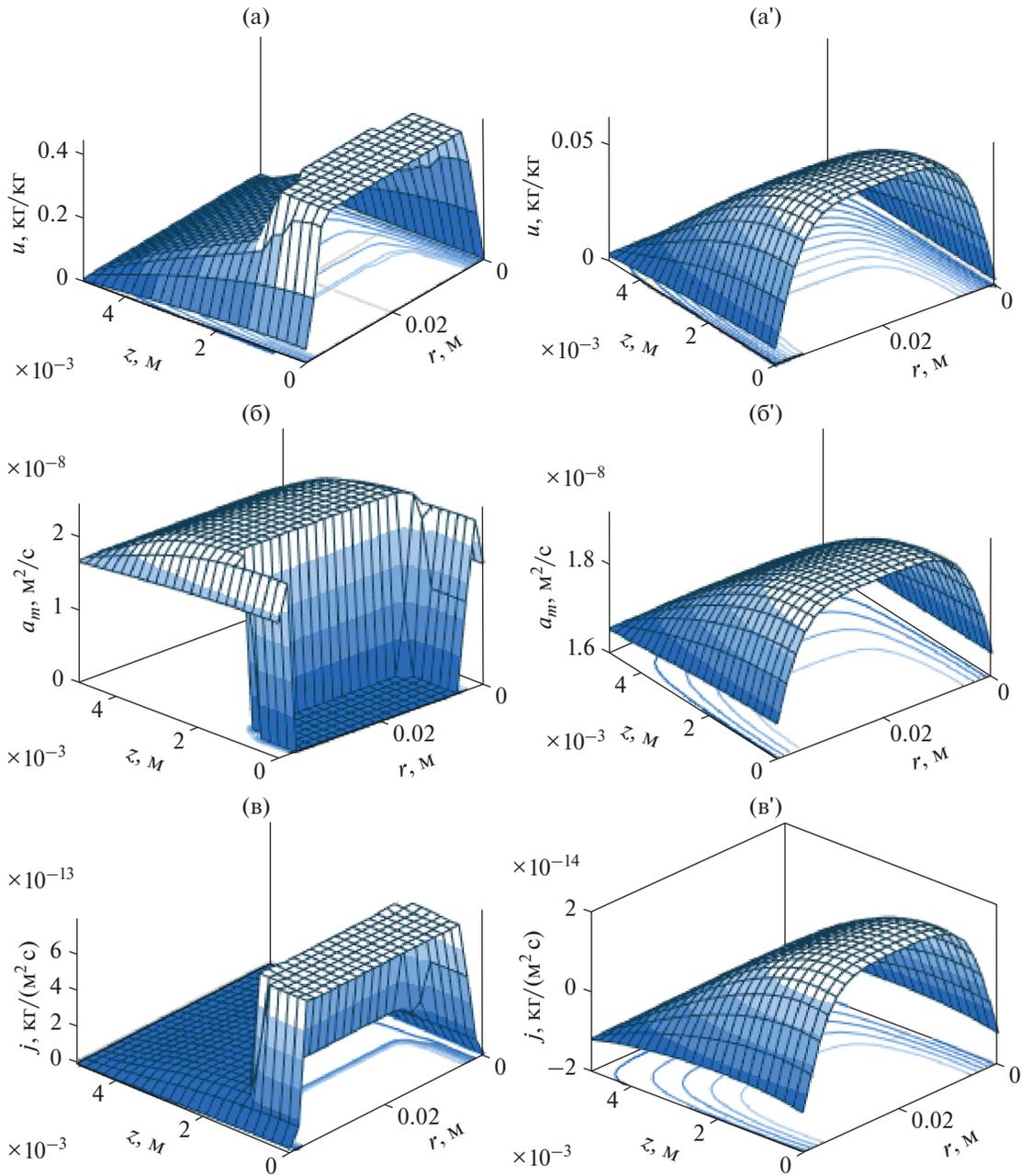
На рис. 4 представлены распределения влагосодержания  $u$  и локального коэффициента массопроводности  $a_m$  для достаточно “жесткого” режи-



**Рис. 2.** Изменение со временем среднего влагосодержания (а) и числа Кирпичева (б) при сушке гранул различной длины с радиусом  $R = 0.005$  м для режима  $T_m = 423$  К,  $\phi_m = 0.015$ : 1 –  $R/L = 0.125$ , 2 – 1.0, 3 – 2.5.



**Рис. 3.** Изменение со временем среднего влагосодержания (а) и числа Кирпичева (б) в процессе сушки гранул с радиусом  $R = 0.005$  м,  $R/L = 0.125$  для различных режимов при  $T_m = 393$  К: 1 –  $\phi_m = 0.015$ , 2 – 0.25, 3 – 0.45, 4 – 0.65, 5 – 0.85.



**Рис. 4.** Распределение в плоскости  $r$ – $z$  значений влагосодержания (а, а'), локальных коэффициентов диффузии жидкой фазы (б, б') и интенсивности парообразования (в, в') в моменты времени  $t = 3.4$  мин (а–в) и 10 мин (а'–в') при сушке гранул с радиусом  $R = 0.005$  м,  $R/L = 0.125$  при  $T_m = 393$  К,  $\varphi_m = 0.015$ .

ма сушки гранул. Соответствующая кривая сушки приведена на рис. 3а (кривая 1).

В момент времени  $t = 3.4$  мин, относящийся к началу процесса сушки, часть объема пористой системы еще занята свободной водой (рис. 4а). В этой области осуществляется перенос влаги только в виде пара, жидкофазный перенос отсутствует, здесь коэффициент влагопроводности  $a_m = 0$  (рис. 4б). В приграничных зонах величина  $u$  ниже максимального гигроскопического влагосодер-

жания. Здесь обезвоживание происходит как за счет градиента расклинивающего давления, так и вследствие фазового перехода жидкость–пар. Интенсивность производства пара наиболее высока в водонасыщенной центральной зоне гранулы (рис. 4в), где выше давление насыщенного пара (к этому моменту времени температурное поле практически однородно).

В момент времени  $t = 10$  мин (завершающий этап сушки) в центральной зоне гранулы уже отсут-

ствуется область, где величина  $u$  превышает максимальную гигроскопическую влажность (рис. 4а'). Массоперенос происходит здесь как за счет испарения жидкой фазы, так и за счет переноса связанной воды в граничных слоях. Интенсивность жидкофазного переноса выше в центральных областях (рис. 4б'), где, в частности, выше значения концентрации связанной воды. Интенсивность парообразования к концу процесса снижается практически на порядок (рис. 4в').

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена математическая модель процессов тепло- и массопереноса при конвективной сушке пористых гранул из глиняного сырья. Аналитические формулы для коэффициентов массопроводности жидкой фазы и коэффициента фазовых переходов позволяют рассчитывать их локальные значения в любой момент времени.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных позволяет сделать вывод о возможности практического использования модели для выбора энергоэффективных режимов обезвоживания гранул носителя никелевого катализатора. Модель может быть адаптирована к другим капиллярно-пористым материалам и видам сушки.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A_s, B_s, C_s$	коэффициенты в формуле Антуана
$a_m$	коэффициент массопроводности, м <sup>2</sup> /с
$a_0$	коэффициент уравнения политермы сорбции
$B$	индивидуальная газовая постоянная, Дж/(кг К)
$c$	теплоемкость, Дж/(кг К)
$D$	коэффициент бинарной диффузии, м <sup>2</sup> /с
$j$	поток массы пара, обусловленный фазовыми переходами, отнесенный к единице времени и единице площади, кг/(м <sup>2</sup> с)
$K_{j3}$	коэффициент проницаемости $j$ -й фазы при полном насыщении пористой системы, м <sup>2</sup>
$k$	коэффициент уравнения политермы сорбции
$L$	длина гранулы, м
$L'$	скрытая теплота парообразования, Дж/кг
$p$	давление, Па
$R$	радиус гранулы, м
$r$	радиальная координата, м
$T$	температура, К
$t$	время, с
$u$	влажность, кг/кг

$u_{s0}$	максимальное гигроскопическое содержание при $T = 273$ К, кг/кг
$v$	скорость, м/с
$\bar{v}$	молярный объем жидкости, м <sup>3</sup> /моль
$s_{ij}$	удельная поверхность раздела фаз $i$ и $j$ , м <sup>-1</sup>
$w$	диффузионная скорость, м/с
$z$	осевая координата, м
$\alpha$	объемное содержание фазы
$\alpha^{\Gamma}$	коэффициент теплоотдачи на внешней границе гранулы, Вт/(м <sup>2</sup> К)
$\alpha_{ST}$	коэффициент уравнения политермы сорбции
$\varepsilon$	критерий фазовых переходов
$\kappa_2$	коэффициент в формуле Дальтона
$\lambda$	коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)
$\mu$	вязкость, Па · с
$\rho$	плотность, кг/м <sup>3</sup>
$j$	относительная влажность воздуха
$\chi$	концентрация пара
$K_i$	число Кирпичева

### ИНДЕКСЫ

0	начальное состояние
1, 2, 3	газообразная, жидкая и твердая фазы
atm	атмосферный
av	средний
eq	равновесное значение
g	газовая компонента
m	среда сушильного агента
r	радиальная компонента вектора
sat	состояние насыщения
v	пар
z	осевая компонента вектора
$\Gamma$	внешние границы гранулы
°	истинное значение физической величины

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сорочко В.Е. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1979.
2. Надиров Н.К., Слуцкий Р.Л. Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз углеводов. М.: Химия, 1976.
3. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: Гос. изд. науч.-техн. лит., 1954.

4. Кафаров В.В., Перов В.Л., Мешалкин В.П. Принципы математического моделирования химико-технологических систем (введение в системотехнику химических производств). М.: Химия, 1974.
5. Gulyaev Y.V., Belgorodskii V.S., Kosheleva M.K. State-of-the-art review of papers presented at the symposium "Modern energy and resource-saving technologies MERST 2017" held within the international scientific and technical forum "First International Kosygin Readings "Current topics in engineering sciences" // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 3. P. 412. [Гуляев Ю.В., Белгородский В.С., Кошелева М.К. Аналитический обзор материалов симпозиума "Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии" Международного научно-технического форума "Первые международные Косыгинские чтения" Современные задачи инженерных наук" // Теор. осн. хим. технол. 2018. Т. 52. № 3. С. 361.]
6. Alnak D.E., Karabulut K. Computational Analysis of Heat and Mass Transfer of Impinging Jet onto Different Foods during the Drying Process at Low Reynolds Numbers. // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2019. V. 28. P. 255.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1134/S1810232819020073>
7. Chandramohan V.P., Talukdar P. Three-dimensional numerical modeling of simultaneous heat and moisture transfer in a moist object subjected to convective drying // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2010. V. 53. P. 4638.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.06.029>
8. Kaya A., Aydın O., Dincer I. Numerical modeling of heat and mass transfer during forced convection drying of rectangular moist objects // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2006. V. 49. № 17–18. P. 3094.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.01.043>
9. Hussain M.M., Dincer I. Two-dimensional heat and moisture transfer analysis of a cylindrical moist object subjected to drying: A finite-difference approach // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2003. V. 46. № 21. P. 4033.  
[https://doi.org/10.1016/s0017-9310\(03\)00229-1](https://doi.org/10.1016/s0017-9310(03)00229-1)
10. Absalan, G., Kianmehr M., Arabhosseini A. Effective moisture diffusivity and mathematical modeling of drying compost pellet // *Agric. Eng. Int.* 2016. V. 18. P. 156.
11. Bobkov V.I., Fedulov A.S., Dli M.I., Meshalkin V.P. Studying the chemical and energy engineering process of the strengthening calcination of phosphorite pellets containing free carbon // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 4. P. 525. [Бобков В.И., Федулов А.С., Дли М.И., Мешалкин В.П. Исследование химико-энерготехнологического процесса упрочняющего обжига фосфоритовых окатышей, содержащих свободный углерод // Теор. осн. хим. технол. 2018. Т. 52. № 4. С. 423.]
12. Lamnatou C., Papanicolaou E., Belessiotis V., Kyriakis N. Finite-volume modelling of heat and mass transfer during convective drying of porous bodies – Non-conjugate and conjugate formulations involving the aerodynamic effects // *Renewable Energy.* 2010. V. 35. № 7. P. 1391.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.11.008>
13. Rudobashta S.P., Kosheleva M.K., Kartashov É.M. Non-stationary mass transfer near the surface of a cylindrical body // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2015. V. 88. № 6. P. 1320. [Рудобашта С.П., Кошелева М.К., Карташов Э.М. Нестационарная массоотдача у поверхности цилиндрического тела // Инж.-физ. журн. 2015. Т. 88. № 6. С. 1276.]
14. Akulich P.V., Temruk A.V., Akulich A.V. Modeling and experimental investigation of the heat and moisture transfer in the process of microwave-convective drying of vegetable materials // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2012. V. 85. № 5. P. 1034. [Акулич П.В., Темрук А.В., Акулич А.В. Моделирование и экспериментальное исследование тепло- и влагопереноса при свч-конвективной сушке растительных материалов // Инж.-физ. журн. 2012. Т. 85. № 5. С. 951.]
15. Bobkov V.I., Borisov V.V., Dli M.I., Meshalkin V.P. Multicomponent fuzzy model for evaluating the energy efficiency of chemical and power engineering processes of drying of the multilayer mass of phosphorite pellets // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 5. P. 786. [Бобков В.И., Борисов В.В., Дли М.И., Мешалкин В.П. Многокомпонентная нечеткая модель оценки энергоэффективности химико-энерготехнологических процессов сушки многослойной массы фосфоритовых окатышей // Теор. осн. хим. технол. 2018. Т. 52. № 5. С. 504.]
16. Grinchik N.N., Akulich P.V., Kuts P.S., Adamovich A.L., Kundas S.P. Modeling of nonisothermal heat and moisture transfer in capillary-porous media in periodic microwave heating // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2007. V. 80. № 1. P. 1. [Гринчик Н.Н., Акулич П.В., Адамович А.Л., Куц П.С., Кундас С.П. Моделирование не-изотермического тепло- и влагопереноса в капиллярно-пористых средах при периодическом микроволновом нагреве // Инж.-физ. журн. 2007. Т. 80. № 1. С. 3.]
17. Дорняк О.Р., Усачев А.М., Шмитько Е.И., Аль Сарраджи С.Х.М. Математическое моделирование тепло- и массопереноса при адсорбционно-контактной сушке керамических материалов (математическая модель) // *Политемат. сетевой электрон. научн. журн. Кубан. гос. аграр. ун-в.* 2013. № 89. С. 655.
18. Дорняк О.Р., Шульман З.П. Математическое моделирование процесса вакуумной сушки древесины // *Вестн. Воронеж. гос. тех. ун-в.* 2006. Т. 2. № 6. С. 113.
19. Ljung A.L., Staffan Lundström T., Daniel Marjavaara B., Tano K. Convective drying of an individual iron ore pellet – Analysis with CFD // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2011. V. 54. № 17–18. P. 3882.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.040>
20. Whitaker S. Simultaneous Heat, Mass, and Momentum Transfer in Porous Media: A Theory of Drying // *Adv. Heat Transfer.* 1977. V. 13. P. 119.
21. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. Часть I. М.: Наука, 1987.
22. Дорняк О.Р., Аль Сарраджи С.Х.М., Усачев А.М., Шмитько Е.И. Математическое моделирование тепло- и массопереноса при адсорбционно-контактной

- сушке керамических материалов (вычислительный эксперимент) // Политемат. сетевой электрон. научн. журн. Кубан. гос. аграр. унив. 2013. № 89. С. 836.
23. *Kosheleva M.K., Dorniyak O.R., Maklusova M.S.* Modeling of kinetics of drying process of polycapromide granules considering its sorption properties // Proc. 21st International Drying Symposium (IDS-2018). 2018. P. 387.  
<https://doi.org/10.4995/ids2018.2018.7553>
24. *Дорняк О.Р.* Уравнение общего давления в математической модели диффузионно-фильтрационного влаготеплопереноса в коллоидных капиллярно-пористых телах // Вестн. Воронеж. гос. тех. унив. 2011. Т. 7. № 12-1. С. 68.
25. *Патанкар С.* Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. М.: Энергоатомиздат, 1984.
26. *Цимерманис Л.Х.Б.* Сорбция, структурообразование, массоперенос (термодинамика влажного тела). М.: Алекс, 2006.
27. *Kosheleva M.K., Rudobashta S.P., Apalkova M.S.* Research and selection of drying operating parameters of intermediate product for nickel catalysts // Trans. TSTU. 2015. V. 21. № 2. P. 305. [*Кошелева М.К., Рудобашта С.П., Апалькова М.С.* Исследование и выбор режимных параметров процесса сушки промежуточного продукта получения никелевого катализатора // Вестн. Тамбов. гос. тех. унив. 2015. Т. 21. № 2. С. 305.]

УДК 66.01.011

## СИНТЕЗ ТЕПЛООБМЕННЫХ СИСТЕМ, ИНТЕГРИРОВАННЫХ С ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ

© 2021 г. А. М. Цирлин<sup>а</sup>, \*, Л. Г. Гагарина<sup>б</sup>, А. И. Балунов<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Институт программных систем им. А.К. Айламазяна РАН, Переславль-Залесский, Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский университет “МИЭТ”, Зеленоград, Россия

<sup>с</sup>Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

\*e-mail: tsirlin@sarc.botik.ru

Поступила в редакцию 25.09.2020 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 27.01.2021 г.

Предложен алгоритм синтеза систем, интегрированных с технологическим процессом, когда фиксированы температуры и теплоемкости всех или части потоков и нужно построить систему регенерации тепла с минимальным суммарным коэффициентом теплопередачи (поверхностью контакта). Алгоритм основан на построении двухпоточного расчетного теплообменника, термодинамически эквивалентного многопоточной системе. Показано, что предложенный алгоритм справедлив для любой формы кинетики теплообмена, которую можно представить как произведение коэффициента теплопередачи на множитель, зависящий от температур контактирующих потоков.

**Ключевые слова:** теплообменные системы, температурное множество, минимум коэффициента теплопроводности, распределение потоков, эквивалентность систем теплообмена

**DOI:** 10.31857/S0040357121030222

### ВВЕДЕНИЕ

Многие технологические процессы в химической, пищевой, металлургической промышленности характеризуются значительными потоками выделяемой и потребляемой энергии, которую можно использовать как в самом процессе для нагрева или охлаждения поступающих потоков, так и для других целей. Для утилизации этой энергии применяют системы теплообмена, интегрированные с технологическим процессом [1–4] и др.

При синтезе таких систем первоначально рассчитывают суммарные тепловые нагрузки для холодных и для горячих потоков с фиксированными температурами на входе и выходе и теплоемкостями. Как правило, эти нагрузки не совпадают. Тогда в систему вводят дополнительные потоки, у которых расходы (теплоемкости потоков) и температуры на выходе можно выбирать. Если применение дополнительных потоков не обеспечивает нужной тепловой нагрузки, в систему вводят дополнительные подогреватели (охладители), использующие электрическую энергию или энергию горения.

Мы будем предполагать, что в системе без нагревателей (исходных потоков и утилит) такие параметры как начальные и конечные температуры, фазовые состояния и теплоемкости фиксированы для всех или для большинства потоков. Выбору

подлежат оставшиеся свободные параметры и структура контактов, т.е. структура и параметры системы двухпоточных теплообменников, которая при некоторых ограничениях с максимальной эффективностью реализует утилизацию теплоты. Для каждого такого теплообменника нужно выбрать температуры, теплоемкости и гидродинамический режим контактирующих потоков, коэффициент теплопередачи, косвенно связанный с размерами аппарата.

В качестве показателя эффективности используют технико-экономические и технологические критерии. В первом случае критерий учитывает стоимость создания и эксплуатации системы теплообмена [3, 4], во втором – такие показатели как потери энергии от необратимости теплообмена при ограничении на суммарный коэффициент теплопередачи [5, 6]. Потери работоспособной энергии используются и при эксергетической оценке термодинамических систем (см. [7, 8] и др.).

Технико-экономические критерии в значительной мере субъективны, так как они зависят от цен на производство и монтаж системы, от принятого соотношения между затратами на ее изготовление и на эксплуатацию. Главное же, использование такого рода критериев предопределяет численные процедуры синтеза и не позволяет по-

лучить аналитические условия оптимальности искомой системы.

Потери эксергии пропорциональны производству энтропии в системе и температуре окружающей среды. При эксергетическом анализе теплообменных систем рассчитывают производство энтропии в системе через известные теплоемкости потоков и их температуры на входе и на выходе системы, но не ставят задачу синтеза системы: каким условиям должна удовлетворять система теплообмена, чтобы производство энтропии в ней при тех или иных ограничениях было минимально возможным?

В работах [9, 10] получены условия минимальной диссипации теплообмена и реализующая их “идеальная система теплообмена” – система, у которой при заданных поверхности контакта между горячими и холодными потоками (общем коэффициенте теплопередачи  $\bar{K}$ ) и тепловой нагрузкой  $\bar{Q}$  производство энтропии минимально  $\sigma^*$ . Наряду с суммарным коэффициентом теплопередачи и суммарным тепловым потоком предполагались известными вид кинетики теплообмена и характеристики горячих или холодных потоков: их теплоемкости, равные произведению расхода на удельную теплоемкость  $W_i = g_i C_i$ , а также температуры на входе в систему  $T_i^{\text{in}}$ . Входные температуры и теплоемкости остальных потоков подлежали выбору. Все результаты в этой работе получены для случая, когда тепловой поток пропорционален разности температур теплоносителей  $q(T_+, T_-) = k(T_+ - T_-)$ . Такую кинетику часто называют Ньютоновской. Изменение фазового состояния потоков в [10] не рассматривалось. Синтез систем по условию минимума диссипации приводит к системе, в которой при заданных ограничениях поток, параметры которого подлежат выбору, имеет минимально возможную эксергию.

Для систем, интегрированных с технологическим процессом, такой подход не применим, так как параметры и холодных и горячих потоков в значительной мере фиксированы, нужно организовать утилизацию тепла в системе, имеющей минимальные размеры. Ниже будет использован технологический критерий эффективности в форме требования минимума суммарного коэффициента теплопередачи  $\bar{K}$  при заданных ограничениях на параметры потоков.

При пинч-анализе [1, 2] строят зависимость температур потоков от тепловой нагрузки, находят значение нагрузки, для которой эти температуры наиболее близки (пинч-состояние) и дают рекомендации по увеличению разности температур в этом состоянии. Этот подход основан на интуиции и опыте проектирования. Приведенные ниже количественные построения, показывают, что суммарный коэффициент теплопередачи си-

стемы действительно в значительной мере определяется пинч-состоянием, но связь этого коэффициента с профилями температур и количественная постановка задачи, приведенные ниже, позволяют дать точную формулировку и построить алгоритм задачи синтеза, причем для широкого класса уравнений кинетики.

Коэффициент теплопередачи, в свою очередь, коррелирован с размерами аппаратов и стоимостью системы, что позволяет во многих случаях заменить технико-экономический критерий критерием минимизации суммарного коэффициента теплопередачи.

– Первоначально остановимся на теплообменной системе с двумя потоками, в которой теплоемкости потоков могут быть переменными.

– Затем покажем, как многопоточная система может быть приведена к эквивалентной ей двухпоточной и запишем условия эквивалентности.

– Найдем минимально возможный коэффициент теплопередачи для двухпоточной системы и, воспользовавшись условиями эквивалентности, синтезируем многопоточную систему с тем же суммарным коэффициентом теплопередачи.

Полученное значение для минимального  $\bar{K}$  позволяет:

- выяснить, как влияют на возможности системы те или иные из заданных факторов (температуры и теплоемкости потоков, тепловая нагрузка и пр.);

- оценить эффективность реальной теплообменной системы путем сравнения фактического значения коэффициента теплопередачи с минимально возможным;

- построить границу реализуемости системы: если в процессе проектирования требования к теплообменной системе таковы, что значение коэффициента теплопередачи в ней должно быть меньше, чем найденное минимально-возможное, то система физически не реализуема, как не реализуема тепловая машина, КПД которой превышает КПД Карно;

- проследить, как изменятся возможности системы при введении дополнительных нагревателей.

В ряде случаев те или иные ограничения делают выполнение условий минимума  $\bar{K}$  невозможным, но полученные условия дают ориентир, к которому надо стремиться.

Мы ограничимся зависимостью теплового потока от температур теплоносителей вида

$$q(T_+, T_-) = kz(T_+, T_-), \quad T_+ > T_-, \quad z > 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial z}{\partial T_+} > 0, \quad \frac{\partial z}{\partial T_-} < 0.$$

Здесь  $k$  – коэффициент теплопередачи, а  $z(T_+, T_-)$  – температурный множитель (неотрицательная,

непрерывная, дифференцируемая и монотонная по каждому из аргументов функция), обращающаяся в нуль при  $T_+ = T_-$ .

Эта форма включает многие известные законы теплопереноса, например, Ньютона, Фурье, лучистого теплообмена:

$$q = (T_+, T_-) = k(T_+ - T_-), \quad q = (T_+, T_-) = k(1/T_- - 1/T_+), \quad q = (T_+, T_-) = k(T_+^4 - T_-^4) \quad (2)$$

и др., но не включает, например, кинетику вида  $q = (T_+, T_-) = k_1 z_1(T_+, T_-) + k_2 z_2(T_+, T_-)$ . Важно, что для любой формы кинетики, имеющий вид (1), коэффициент  $k$  пропорционален поверхности контакта.

Обозначим через  $F$  – поверхность контакта и будем предполагать, что поверхности контакта  $F$  соответствует интегральный коэффициент теплопередачи  $K(F)$ , а коэффициент  $k(F) = \frac{dK}{dF} > 0$  пропорционален удельному коэффициенту теплопередачи. Размерность  $k$  равна размерности потока теплоты, деленной на размерность температурного множителя и, следовательно, зависит от кинетики теплообмена.

### ДВУХПОТОЧНЫЕ СИСТЕМЫ ТЕПЛООБМЕНА

Остановимся на стационарных двухпоточных системах и будем наряду с поверхностью контакта  $F$ , изменяющейся от нуля до  $\bar{F}$ , рассматривать промежуточную тепловую нагрузку  $Q$ , изменяющуюся от нуля до полной тепловой нагрузки  $\bar{Q}$ .

*Промежуточной тепловой нагрузкой* назовем поток теплоты, полученный холодным теплоносителем до достижения им промежуточной температуры  $T_- > T_-^{in}$ . Этот же поток теплоты в режиме противотока отдает горячий теплоноситель при снижении его температуры от  $T_+$ , соответствующей контакту с  $T_-$ , до конечной температуры  $T_+^{out}$ . Ниже для краткости будем называть  $Q$  тепловой нагрузкой, а  $\bar{Q}$  – полной тепловой нагрузкой.

Связь между поверхностью контакта и тепловой нагрузкой имеет форму:

$$dQ = k(F)z(T_+(F), T_-(F))dF. \quad (3)$$

Знаки  $dQ$  и  $dF$  одинаковы.

Постановка задачи о минимуме коэффициента теплопередачи при заданной полной тепловой нагрузке примет следующий вид:

$$\bar{K} = \int_0^{\bar{F}} k(F)dF \rightarrow \min / \int_0^{\bar{F}} k(F)z(T_+, T_-)dF = \bar{Q}, \quad (4)$$

$$\frac{dT_+}{dF} = -\frac{kz(T_+, T_-)}{W_+(F)}, \quad \frac{dT_-}{dF} = \frac{kz(T_+, T_-)}{W_-(F)}. \quad (5)$$

Здесь  $W_+(F)$ ,  $W_-(F)$  – теплоемкости потоков, которые подлежат выбору.

Если режим контактирования противоточный, то знак минус в первом равенстве следует заменить на плюс и наклон кривых  $T_+(F)$ ,  $T_-(F)$  окажется положительным. Ниже предполагается, что режим противоточный, т.е.:

$$\frac{dT_+}{dQ} \geq 0, \quad \frac{dT_-}{dQ} \geq 0. \quad (6)$$

Преобразуем поставленную задачу, перейдя в качестве аргумента от поверхности контакта  $F$  к тепловой нагрузке  $Q$ , что существенно упростит решение. Возможность такого перехода связана с тем, что в силу положительности потока теплообмена эти две переменные монотонно зависят друг от друга.

Выразим из равенства (3)  $dF$  через  $dQ$  и, подставив в условия задачи, получим

$$\bar{K} = \int_0^{\bar{Q}} \frac{dQ}{z(T_+, T_-)} \rightarrow \min, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_+}{dQ} &= \frac{1}{W_+(Q)}, \quad \frac{dT_-}{dQ} = \frac{1}{W_-(Q)}, \\ W_+^{\max}(Q) &\leq W_+(Q) \leq W_+^{\min}(Q), \\ W_-^{\max}(Q) &\leq W_-(Q) \leq W_-^{\min}(Q). \end{aligned} \quad (8)$$

Ограничение на полную тепловую нагрузку в (4) при таком переходе учтено выбором верхнего предела интегрирования в преобразованной задаче. Отметим, что условия (8) не зависят от кинетики теплообмена, а связаны лишь с изменениями теплоемкостей. Форма кинетики входит только в критерий оптимальности.

Условия оптимальности задачи (7), (8) вытекают из принципа максимума Понтрягина [11]. Функция Гамильтона для невырожденного решения примет форму

$$H = -\frac{1}{z(T_+, T_-)} + \psi_+ \frac{1}{W_+(Q)} + \psi_- \frac{1}{W_-(Q)}.$$

Принцип максимума утверждает, что существуют такие функции  $\psi_+(Q)$ ,  $\psi_-(Q)$ , удовлетворяющие уравнениям

$$\frac{d\psi_j}{dQ} = -\frac{\partial H}{\partial T_j} = \frac{1}{z^2} \frac{\partial z}{\partial T_j}, \quad j = +, -, \quad (9)$$

что функция Гамильтона на оптимальном решении максимальна по  $W_+(Q)$  и по  $W_-(Q)$ .

В силу свойств (1) температурного множителя  $\frac{d\psi_+}{dQ} > 0$ ,  $\frac{d\psi_-}{dQ} < 0$ , значит, первая из этих функций

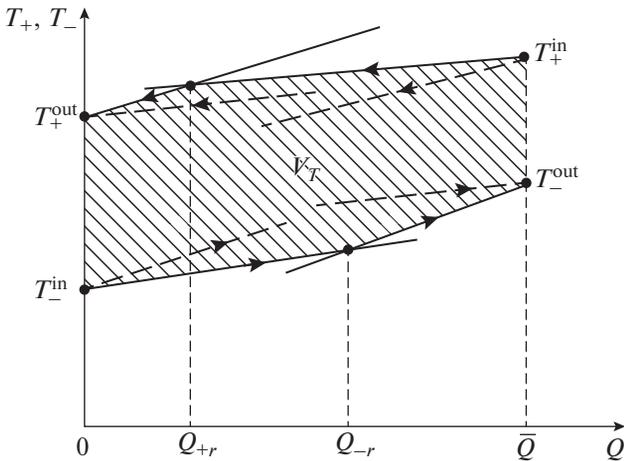


Рис. 1. Температурное множество для двухпоточного теплообменника.

монотонно растет и может изменить знак лишь один раз с минуса на плюс, а вторая монотонно уменьшается и может изменить знак только с плюса на минус. Так что водяной эквивалент горячего потока, если решение переключательное, доставляет максимум если он принимает минимальное значение при малых и максимальное при больших значениях тепловой нагрузки. Для холодного потока, наоборот, водяной эквивалент, если оптимальное решение переключательное, при малых значениях тепловой нагрузки должен быть на верхней, а при больших на нижней границе своих допустимых значений. При этом переключение того и другого единственно.

Пусть температуры горячего потока на входе  $T_+^{\text{in}}$  и на выходе  $T_+^{\text{out}}$  фиксированы,  $T_+^{\text{in}} > T_+^{\text{out}}$ . В предположении противотока первая температура соответствует полной тепловой нагрузке, а вторая — нулевому ее значению. Из принципа максимума следует, что оптимальное изменение температуры горячего потока должно лежать на верхней границе множества ее значений. Она определяется решением уравнений

$$\frac{dT_+}{dQ} = \frac{1}{W_+^{\text{min}}(Q)}, \quad T_+(0) = T_+^{\text{out}}, \quad Q \leq Q_{+r}, \quad (10)$$

$$\frac{dT_+}{dQ} = \frac{1}{W_+^{\text{max}}(Q)}, \quad Q \geq Q_{+r}, \quad T_+(\bar{Q}) = T_+^{\text{in}}. \quad (11)$$

Здесь точка переключения  $Q_{+r}$  соответствует пересечению участков границы, соответствующих минимальному и максимальному значению теплоемкостей.

Аналогично для холодного потока из точек, соответствующих температурам на входе и выходе, строят нижнюю границу значений  $T_-(Q)$ , состоящую из начального участка, где теплоемкость

соответствует своему максимальному значению, и конечного участка, на котором теплоемкость потока минимальна. Пересечение этих границ определяет точку переключения  $Q_{-r}$  (см. рис. 1). Пунктиром показаны профили температур при обратном выборе порядка изменения теплоемкостей.

Таким образом, для любой формы зависимости теплового потока от контактирующих температур, имеющей вид (1), оптимальное решение задачи о минимуме коэффициента теплопередачи для двухпоточного теплообменника одинаково. На этом решении температура горячего потока лежит на своей верхней границе, а температура холодного на своей нижней границе. Форма этих границ зависит от температур потоков на входе и на выходе теплообменника и ограничений, наложенных на значения их теплоемкостей. Так как теплоемкость потока равна произведению его расхода на удельную теплоемкость, то управляющей переменной может являться расход, если его можно изменять в заданных пределах. Если температура потока на выходе не фиксирована, то при построении решения для холодного потока ее нужно выбирать минимальной, а для горячего — максимальной.

Множество, лежащее между верхней границей температуры горячего и нижней границей температуры холодного потоков, будем называть *температурным множеством* и обозначать через  $V_T$ . Температурное множество на рис. 1 заштриховано.

Теплоемкости могут зависеть от тепловой нагрузки или от температуры соответствующего потока. Если эта зависимость однозначна, то граница определена только одной из температур: температурой потока на входе или его температурой на выходе. Вторая граничная температура (для определенности соответствующая  $\bar{Q}$ ) определена решением уравнения

$$\frac{dT_j}{dQ} = \frac{1}{W_j(T_j)}, \quad T_j(0) = T_j^v, \quad j = - \text{ для } v = \text{in}, \quad (12)$$

$$j = + \text{ для } v = \text{out}.$$

Примером может служить поток, поступающий в систему в форме жидкости, а покидающий ее в форме перегретого пара, у которого теплоемкость зависит от температуры и при температуре кипения сколь угодно велика.

Значение  $\bar{K}$  определено температурным множителем  $z(T_+, T_-)$ . Его рассчитывают после подстановки граничных значений температурного множества  $V_T$  в интеграл (7).

**МНОГОПОТОЧНЫЕ СИСТЕМЫ ТЕПЛООБМЕНА**

**Постановка задачи.** Пусть в систему поступает  $m$  горячих и  $n$  холодных потоков. Каждый поток характеризуется несколькими параметрами: температурой на входе, температурой на выходе, теплоемкостью. Некоторые из этих параметров фиксированы, некоторые свободны, или могут изменяться в определенных пределах. Нужно выбрать эти свободные параметры и структуру системы так, чтобы система имела минимальный суммарный коэффициент теплопередачи  $\bar{K}$  при дополнительных условиях, наложенных на систему в целом, например, при заданной суммарной тепловой нагрузке. Задача предполагает оптимальный выбор контактирующих потоков (структура системы, состоящей из двухпоточных теплообменников), их температур и теплоемкостей, распределение между двухпоточными ячейками найденного минимального коэффициента теплопередачи. Гидродинамический режим в каждой ячейке априори примем противоточным.

Последовательность решения:

- По характеристикам потоков синтезируем “эквивалентный” двухпоточный теплообменник, который имеет тот же коэффициент теплопередачи  $\bar{K}$ , что и многопоточная система.

- Для этого “эквивалентного” теплообменника строим температурное множество и решаем задачу о минимуме коэффициента теплопередачи.

- Создаем систему двухпоточных теплообменников таким образом, чтобы были выполнены “условия эквивалентности”, а значит, эта система имела минимальный суммарный коэффициент теплопередачи.

Остановимся подробнее на каждом из этих этапов.

**Эквивалентность двух- и многопоточной систем.**

Для того, чтобы применить результаты, полученные для двухпоточного теплообменника, к многопоточным системам, введем понятия эквивалентного горячего и холодного потоков и покажем, как через характеристики этих потоков выразить коэффициент теплопередачи, и текущую тепловую нагрузку многопоточной системы.

Отметим, что фактически переход к эквивалентному двухпоточному теплообмену используют и в пинч-анализе [1, 2], на основе интуитивных соображений, без какого либо обоснования, без постановки задачи синтеза и без использования связи (7) между  $K$  и температурным множителем.

Введем понятие *эквивалентного потока*: эквивалентным холодным (горячим) потоком назовем поток, теплоемкость которого при каждой его температуре равна сумме теплоемкостей холодных (горячих) потоков, имеющих ту же температуру. Каждый поток изменяет свою температуру в

определенном диапазоне. В том же диапазоне его теплоемкость входит в теплоемкость эквивалентного потока.

Температура  $T_+(Q)$  эквивалентного горячего потока на входе в двухпоточную систему равна самой высокой из входных температур горячих потоков, температура эквивалентного горячего потока на выходе из системы равна самой низкой из выходных температур горячих потоков:

$$T_+(\bar{Q}) = \max_{i+} T_{i+}^{in},$$

$$T_+(0) = \min_{i+} T_{i+}^{out}, \quad i+ = 1, \dots, m. \tag{13}$$

Аналогично для эквивалентного холодного потока:

$$T_-(\bar{Q}) = \max_{i-} T_{i-}^{out},$$

$$T_-(0) = \min_{i-} T_{i-}^{in}, \quad i- = 1, \dots, n. \tag{14}$$

Теплоемкости эквивалентных потоков

$$W_+(T_+) = \sum_{i+} W_{i+}(T_+), \quad W_-(T_-) = \sum_{i-} W_{i-}(T_-).$$

изменяются с изменением температуры или тепловой нагрузки как из-за изменения теплоемкости каждого из составляющих их потоков так и из-за изменения состава содержащихся в них при этой температуре потоков. Состав потоков изменяется потому, что каждый из составляющих потоков имеет различные температуры на входе и на выходе из системы.

Если хотя бы один составляющий поток изменяет свое фазовое состояние, то при температуре кипения (конденсации) теплоемкость эквивалентного потока сколь угодно велика, а значит зависимость его температуры от текущей тепловой нагрузки имеет горизонтальный участок, протяженность которого равна произведению расхода на теплоту парообразования  $g_i r_i$ .

Все свободные, подлежащие оптимальному выбору, параметры потоков подлежат выбору и в эквивалентной системе.

**О п р е д е л е н и е:** *Две теплообменные системы эквивалентны, если у них температуры потоков на входе и на выходе связаны условиями (13), (14), одинаковы полные тепловые нагрузки  $\bar{Q}$  и суммарные коэффициенты теплопроводности  $\bar{K}$ .*

- Далее будем считать фиксированными входные температуры у тех потоков (холодных или горячих), число которых меньше (для определенности пусть это будут холодные потоки).

- Запишем условия, при которых двухпоточная система эквивалентна системе, состоящей из двухпоточных теплообменников, в каждый из которых поступает один холодный поток.

– Решим задачу о минимальном коэффициенте теплопередачи для двухпоточной системы, построив границы ее температурного множества  $V_T$ .

– Выберем параметры многопоточной системы (тепловые нагрузки, коэффициенты теплопередачи, теплоемкости управляемых потоков) так, чтобы она была эквивалентна двухпоточной системе с минимальным  $\bar{K}$ .

**Изменение температуры эквивалентного холодного потока.** Температура эквивалентного холодного потока  $T_-(Q)$  отвечает условиям

$$\frac{dT_-}{dQ} = \frac{1}{W_-(Q)} = \frac{1}{\sum_{i-} W_{i-}(T_{i-})}. \quad (15)$$

В этом выражении теплоемкости холодных потоков  $W_{i-}(T_{i-}) = \frac{1}{dT_{i-}/dQ_{i-}}$  равны нулю при  $T_{i-} < T_{i-}^{\text{in}}$  и при

$$T_{i-} > T_{i-}^{\text{out}}.$$

Зависимость  $T_-(Q)$  представляет собой непрерывную кусочно-линейную на участках постоянства теплоемкости функцию. В каждой из точек излома температура  $T_-(Q)$  либо равна температуре кипения одного из потоков, либо температуре на входе или на выходе из системы одного из холодных потоков. В последнем случае абсциссы точек излома обозначим как  $Q_{i-}^{\text{in}}$  и  $Q_{i-}^{\text{out}}$ .

**Докажем Утверждение:** Для любого закона изменения температуры горячего потока  $T_+(Q) > T_-(Q)$  расчетная двухпоточная система эквивалентна многопоточной, состоящей из  $N$  теплообменников, в каждом из которых  $i_-$  холодный поток контактирует с  $i_+$  горячим, при условиях:

– Температуры контактирующих потоков  $T_{i+}(Q)$ ,  $T_{i-}(Q)$  в каждом  $i$ -ом теплообменнике совпадают с температурами эквивалентных потоков на интервале контакта  $Q_{i-}^{\text{in}} \leq Q \leq Q_{i-}^{\text{out}}$ . Это означает, что температуры потоков на входе в теплообменник должны быть равны температурам эквивалентных потоков  $T_+(Q_{i-}^{\text{out}})$ ,  $T_-(Q_{i-}^{\text{in}})$ , а теплоемкости потоков на всем интервале контакта должны относиться друг к другу так же, как теплоемкости эквивалентных потоков:

$$\frac{W_{i+}}{W_{i-}} = \frac{dT_{i-}}{dT_{i+}} = \frac{W_+}{W_-}. \quad (16)$$

– Каждый теплообменник является противоточным с полной тепловой нагрузкой:

$$\bar{Q}_i = \int_{T_{i-}^{\text{in}}}^{T_{i-}^{\text{out}}} W_{i-}(T_{i-})dT_{i-} + g_{i-}r_{i-}. \quad (17)$$

**Доказательство:** Полная тепловая нагрузка в предположении, что давление в системе мало изменяется, равна

$$\bar{Q} = \int_{T_{i-}^{\text{in}}}^{T_{i-}^{\text{out}}} \sum_{i-} W_{i-}(T_{i-})dT_{i-} + \sum_{i-} g_{i-}r_{i-} = \sum_{i-} \bar{Q}_{i-}, \quad (18)$$

так как  $dT_+ = dT_{i-}$ . Если  $i_-$  поток не испаряется, то слагаемое  $g_{i-}r_{i-}$  равно нулю.

Температурные профили в теплообменниках и в эквивалентной системе, а значит и зависящие от них температурные множители одинаковы ( $z_{i-}(T_{i+}, T_{i-}) = z(T_+, T_-)$ ), так что коэффициент теплопередачи в соответствии с (7) равен

$$\begin{aligned} \bar{K} &= \int_0^{\bar{Q}} \frac{dQ}{z(T_+, T_-)} = \int_0^{\bar{Q}} \frac{\sum_{i-} dQ_{i-}}{z(T_+, T_-)} = \sum_{i-} \int_{Q_{i-}^{\text{in}}}^{Q_{i-}^{\text{out}}} \frac{dQ_{i-}}{z_{i-}(T_{i+}, T_{i-})} = \\ &= \sum_{i-} \bar{K}_{i-}. \end{aligned} \quad (19)$$

$$\text{Здесь } dQ_{i-} = dQ \frac{W_{i-}}{W_-}.$$

Таким образом, утверждение о термодинамической эквивалентности доказано.

**Следствие:** Если найдены профили температур эквивалентных потоков, для которых коэффициент теплопередачи в двухпоточной системе минимален, а в многопоточной системе выполнены условия эквивалентности (16), (18), то суммарный коэффициент теплопередачи и в этой системе минимален.

Постановка и результаты решения рассмотренной выше задачи о минимуме необратимости двухпоточной системы в полной мере относятся к системе с эквивалентными потоками и определяют минимальное значение коэффициента теплопроводности в эквивалентной многопоточной системе, если теплообмен в каждом из двухпоточных теплообменников организован так, что отношение теплоемкостей потоков в нем равно отношению теплоемкостей эквивалентных потоков, а температуры потоков на его входе равны температурам эквивалентных потоков, полученным в результате решения задачи (7).

## СИНТЕЗ СИСТЕМЫ ДВУХПОТОЧНЫХ ТЕПЛОБМЕННИКОВ

Решение задачи о построении границ температурного множества для случая двухпоточной системы, эквивалентной многопоточной, имеет некоторые особенности, на которых остановимся подробнее.

**Распределение теплоемкостей и расчет температур на выходе для эквивалентных потоков.** При решении задачи (7) было указано, что если темпера-

туры потоков на выходе не фиксированы то для построения границ температурного множества  $V_T$  следует выбирать свободные параметры так, чтобы эти температуры оказались минимальными для холодного и максимальными для горячего потоков.

В эквивалентной системе при заданных суммарной теплоемкости и тепловой нагрузке потоков можно эти теплоемкости (расходы) перераспределять между составляющими их потоками и тем самым влиять на температуры эквивалентных потоков на выходе. Так как суммарная теплоемкость фиксирована, то при таком распределении увеличению выходной температуры одного из составляющих потоков сопутствует уменьшение температуры другого. В силу условий (13), (14) минимум температуры эквивалентного холодного потока соответствует минимуму максимальной по  $i_-$  выходной температуры. Требование минимума максимального значения выполнено, когда температуры на выходе одинаковы.

То же относится к температурам горячих потоков. Если их можно изменять, перераспределяя расходы, а значит, теплоемкости и тепловые нагрузки, то это распределение должны быть таким, чтобы минимальная по  $i_+$  температура  $T_{i_+}^{out}$  была максимальна, т.е. одинакова для тех потоков, у которых она не фиксирована.

Конкретизируем эти условия на примере горячих потоков (для холодных процедура совершенно аналогична).

Упорядочим горячие потоки по величине их температуры на входе, так что  $T_{i_+}^{in} > T_{(i+1)_+}^{in}$ . При этом поток, изменяющий свое фазовое состояние, представим как три расчетных потока: охлаждающийся перегретый пар, конденсирующийся насыщенный пар и жидкость, охлаждающаяся от температуры кипения до температуры на выходе. При таком разбиении входной температурой жидкости и выходной температурой пара является температура конденсации потока.

Температура эквивалентного горячего потока на выходе из системы равна минимальной из выходных температур горячих потоков. Максимум этого минимального значения достигается тогда, когда тепловая нагрузка между потоками распределена так, что их температура на выходе  $T_+^{out}$  одинакова для тех горячих потоков, для которых она не фиксирована.

В предположении постоянства давления запишем условие теплового баланса для горячих потоков:

$$\sum_{i_+} W_{i_+} (T_{i_+}^{in} - T_{i_+}^{out}) + \sum_j g_{j_+} r_j \text{sign}(T_{bj} - T_+^{out}) = \bar{Q}_+ (T_+^{out}) = \bar{Q}. \quad (20)$$

В этом уравнении для  $T_+^{out}$  первое слагаемое в левой части – разность энтальпий на входе и на выходе из системы для потоков, не изменяющих свое фазовое состояние, второе слагаемое – разность энтальпий конденсирующихся потоков.

Функция  $\text{sign}$  равна единице при  $(T_{bj} - T_+^{out}) > 0$  и равна нулю в остальных случаях. В первом слагаемом для потоков, выходные температуры которых не фиксированы, вместо  $T_{i_+}$  стоит  $T_+^{out}$ .

В простейшем случае, когда конденсирующиеся потоки отсутствуют, а температуры всех горячих потоков свободны, уравнение (20) легко решается:

$$T_+^{out} = \frac{\sum_{i_+=1}^m W_{i_+} T_{i_+}^{in} - \bar{Q}}{\sum_{i_+=1}^m W_{i_+}}. \quad (21)$$

Левая часть уравнения (20)  $\bar{Q}_+(T_+^{out})$  представляет собой *теплоотдачу горячих потоков*. С ростом температуры  $T_+^{out}$  эта теплоотдача монотонно уменьшается, испытывая скачки при температурах конденсации, так что решение этого уравнения единственно. Если решению соответствует температура конденсации, то при этой температуре левая часть уравнения (20) пересекает линию  $\bar{Q}$  с полной или частичной конденсацией потока насыщенного пара.

С уменьшением полной тепловой нагрузки системы  $\bar{Q}$  температура эквивалентного горячего потока возрастает, а минимальное значение коэффициента теплопередачи уменьшается.

**Определение состава потоков, участвующих в теплообмене.** Набор используемых в системе горячих потоков подлежит выбору. В этот набор включают потоки, температура которых на входе в систему превышает значение  $T_+^{out}$ , найденное в результате решения уравнения (20).

Если полученное значение  $T_+^{out}$  больше, чем минимальная температура холодного потока на входе в систему  $T_-(0)$ , то система может быть синтезирована, в противном случае в ее состав требуется ввести дополнительные горячие потоки или подогреватели.

Тепловые нагрузки каждого  $i_+$  горячего потока выбирают по формуле

$$\bar{Q}_{i_+} = H_{i_+}^{in} - H_{i_+}^{out}, \quad (22)$$

где  $H_{i_+}$  – энтальпия на входе и на выходе горячего потока, зависящая от того, меняется ли его температура при охлаждении либо он полностью или частично конденсируется (см. (20)).

### Построение границ температурного множества.

Как только состав потоков и распределение теплоемкостей (расходов) их составляющих найдено, определена и зависимость теплоемкости каждой составляющей эквивалентного потока, а значит и их суммы, от тепловой нагрузки. Построение верхней границы начинается с температуры  $T_+(\bar{Q}) = T_{i+}^{\text{in}}$  самого горячего потока. По мере уменьшения температуры эквивалентного потока с уменьшением  $Q$  к первому потоку присоединяют второй, третий...горячие потоки с их теплоемкостями. Решение уравнения

$$\frac{dT_+}{dX} = -\frac{1}{W_+(X)}, \quad \text{где } X = \bar{Q} - Q, \quad (23)$$

является верхней границей  $V_T$ .

Аналогично для холодного эквивалентного потока решение уравнения

$$\frac{dT_-}{dX} = -\frac{1}{W_-(Q)}, \quad \text{где } T_-(0) = T_{i-}^{\text{in}}, \quad (24)$$

где  $T_{i-}^{\text{in}}$  – самая низкая температура холодных потоков на входе в систему, является нижней границей  $V_T$ .

Построенные границы температурного множества позволяют для каждой температуры потока  $T_-(Q)$  и теплоемкости  $W_-(Q)$  найти соответствующую ей температуру  $T_+(0)$  и теплоемкость  $W_+(Q)$  эквивалентного горячего потока, а также вычислить суммарный минимальный коэффициент теплопередачи многопоточной системы после подстановки этих температур в (19).

### ПАРАМЕТРЫ ДВУХПОТОЧНЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ

Реализация многопоточной системы, соответствующей расчетной двухпоточной, предполагает синтез структуры двухпоточных теплообменников, выбор для каждого из них тепловой нагрузки  $\bar{Q}_i$ , температур и теплоемкостей контактирующих потоков, а также коэффициента теплопередачи так, чтобы эквивалентные потоки для этой системы имели те же характеристики, что и для расчетной двухпоточной. Для краткости каждый двухпоточный теплообменник будем называть *ячейкой*.

По условию эквивалентности (16) теплоемкость горячего потока, определяющая его расход, для каждого значения тепловой нагрузки  $Q$  равна

$$W_{i+}(Q) = W_+(Q) \frac{W_{i-}(Q)}{W_-(Q)}. \quad (25)$$

Если холодный поток испаряется при температуре  $T_{ib-} = T_-$ , то теплоемкость контактирующего с ним в двухпоточной ячейке горячего потока на участке испарения равна  $W_+(Q)$ , так как дробь

в выражении (25) равна единице. Совершенно аналогично, на участке, когда горячий поток конденсируется, теплоемкость контактирующего с ним холодного потока равна  $W_-(Q)$ .

Коэффициент теплопередачи  $i$ -го теплообменника  $\bar{K}_{i-}$  вычисляют по формуле (19) как

$$\bar{K}_{i-} = \int_{Q_i^{\text{in}}}^{Q_i^{\text{out}}} \frac{W_{i-} dQ}{W_{-z}(T_+, T_-)}. \quad (26)$$

### Последовательность синтеза

1. Задают исходные параметры системы указав температуры потоков на входе и на выходе (некоторые из последних могут быть свободны), фазовое состояние, теплоемкости. Если поток испаряется, то указаны его температура кипения, расход и теплота парообразования и он может рассматриваться как три потока.

2. Рассчитывают суммарную тепловую нагрузку системы  $\bar{Q}$  и находят распределение тепловых нагрузок и теплоемкостей потоков по условию равенства не фиксированных выходных температур. Находят значения температур на выходе.

3. Строят верхнюю и нижнюю границы  $V_T$  и рассчитывают минимальный суммарный коэффициент теплопередачи по формуле (19). Интеграл в (19) вычисляют на интервалах, для которых теплоемкости эквивалентных потоков постоянны – *интервалах однородности*.

Для ньютоновской кинетики и  $v$ -го интервала, на котором теплоемкости обоих потоков постоянны, прирост коэффициента теплопередачи равен

$$\begin{aligned} \Delta K_v &= \int_{Q_b}^{Q_e} \frac{dQ}{T_+(Q_b) - T_-(Q_b) + (Q - Q_b)(1/W_{v+} - 1/W_{v-})} = \\ &= \bar{W}_v \ln \frac{\Delta T_v + (Q_e - Q_b)/\bar{W}_v}{\Delta T_v}, \quad (27) \\ \Delta K_v &= \frac{Q_e - Q_b}{\Delta T_v} \quad \text{при } W_{v-} = W_{v+}. \end{aligned}$$

Здесь  $\Delta T_v = T_{v+}(Q_b) - T_{v-}(Q_b)$ ,  $\bar{W}_v = \frac{W_{v-} - W_{v+}}{W_{v-} - W_{v+}}$ , индексы  $b, e$  соответствуют началу и концу интервала.

4. Для того, чтобы система двухпоточных ячеек была эквивалентна расчетной двухпоточной, в каждой ячейке отношение теплоемкостей потоков должно быть таким же, как отношение теплоемкостей эквивалентных потоков; гидродинамика ячейки соответствовала противотоку, а температуры потоков на входе в ячейку были равны температурам эквивалентных потоков, для соответствующих значений тепловой нагрузки.

Температуру горячего потока на входе в каждую ячейку выбирают равной температуре эквивалент-

ного горячего потока, соответствующей  $T_{i-}^{\text{out}}$ , а его теплоемкость (расход) выбирают так, чтобы отношение теплоемкостей горячего и холодного потоков в ячейке было равно отношению теплоемкостей эквивалентных потоков для  $T_-(Q) = T_{i-}^{\text{out}}$ .

5. Для каждого потока, например, холодного известны его теплоемкость  $W_{i-}$ , температуры на входе и на выходе из теплообменника, а значит и тепловая нагрузка соответствующей ячейки

$$\bar{Q}_i = (T_{i-}^{\text{out}} - T_{i-}^{\text{in}})W_{i-}.$$

Если теплоемкость эквивалентного горячего потока  $T_+(Q)$  на интервале контакта увеличивается за счет включения в него дополнительных потоков, то и в ячейку вводится дополнительно горячий поток с таким расходом, чтобы отношение теплоемкостей стало равно их отношению для эквивалентных потоков.

6. Если два холодных потока кипят при одной и той же температуре, то горячий поток так распределяют между ячейками с кипением, чтобы его температуры на выходе из ячеек были одинаковы, т.е. распределяют общую теплоемкость эквивалентного потока пропорционально тепловой нагрузке каждой из ячеек. Аналогично для конденсации двух горячих потоков при одинаковой температуре.

Сложность синтезируемой системы можно охарактеризовать числом  $N$  простых двухпоточных теплообменников, в каждом из которых теплоемкости контактирующих потоков постоянны. Каждый  $i$ -ый поток входит в состав эквивалентного потока в начальной точке  $Q_i$  некоторого  $v$ -го интервала однородности, а покидает систему в конечной точке  $(v + k_i)$ -го интервала. Общее число двухпоточных ячеек

$$N = \min \left( \sum_{i=1}^{n_-} (k_{i-} + 1) \right); \sum_{i=1}^{n_+} (k_{i+} + 1), \quad (28)$$

$$k_{i-}, k_{i+} = 0, 1, \dots, M - 1.$$

Оно растет с увеличением общего числа  $M$  интервалов однородности.

**Пример.** Рассмотрим систему теплообмена, с тремя холодными и двумя горячими потоками. Для холодных потоков фиксированны следующие параметры:

– первый поступает в виде жидкости с температурой  $T_{1-}^{\text{in}} = 300$  К и теплоемкостью  $W_{1-}^l = 4.2$  кВт/К, нагревается до температуры кипения  $T_b = 373$  К,  $r = 225.8$  кВт/К, а затем перегревается и покидает систему в форме парового потока с теплоемкостью  $W_{1-}^v = 2$  кВт/К и температурой  $T_{1-}^{\text{out}} = 423$  К.

– второй и третий потоки поступают в систему и покидают ее в виде жидкости с параметрами:

$$T_{2-}^{\text{in}} = 310 \text{ К}, \quad T_{2-}^{\text{out}} = 360 \text{ К}, \quad W_2 = 5 \text{ кВт/К},$$

$$T_{3-}^{\text{in}} = 373 \text{ К}, \quad T_{3-}^{\text{out}} = 450 \text{ К}, \quad W_3 = 3 \text{ кВт/К}.$$

Параметры двух горячих потоков:

– перегретый пар с температурой  $T_{1+}^{\text{in}} = 500$  К, расходом 1 моль/с, теплотой конденсации  $r_+ = 1000$  кВт/моль, теплоемкостью  $W_s = 2.5$  кВт/К.

– поток жидкости с температурой  $T_{2+}^{\text{in}} = 500$  К и теплоемкостью  $W_l = 20$  кВт/К.

Следуя изложенному выше алгоритму, синтезируем теплообменную систему с минимальным суммарным коэффициентом теплопередачи.

1. Полная тепловая нагрузка системы  $\bar{Q} = 1113.4$  кВт определена холодными потоками и рассчитана как

$$\bar{Q} = 4.2(373 - 300) + 2(423 - 373) + 225.8 + 5(360 - 310) + 3(450 - 373).$$

Зависимость температуры эквивалентного потока от тепловой нагрузки  $T_-(Q)$  представляет собой кусочно-линейную непрерывную функцию, наклон которой на каждом участке равен  $1/\sum_i W_i$ , где сумма берется по всем потокам, входящим в эквивалентный на этом участке. Получим

$$T_-(Q) = 300 + Q/4.2 \quad \text{при } 0 \leq Q \leq 42;$$

$$310 + (Q - 42)/9.2 \quad \text{при } 42 \leq Q \leq 502;$$

$$360 + (Q - 502)/4.2 \quad \text{при } 502 \leq Q \leq 555;$$

$$373 \quad \text{при } 555 \leq Q \leq 782; \quad (29)$$

$$373 + (Q - 782)/5 \quad \text{при } 782 \leq Q \leq 1032;$$

$$423 + (Q - 1032)/3 \quad \text{при } 1032 \leq Q \leq 1113.4.$$

Эти границы показаны на рис. 2.

2. Верхняя граница  $V_T$  рассчитана аналогично. Здесь температуры горячих потоков на выходе свободны, а, следовательно, тепловая нагрузка между ними должна быть распределена так, чтобы они оказались одинаковы.

Предположим, что теплоотдача двух потоков с самой высокой температурой на входе без конденсации обеспечит нужную тепловую нагрузку. Найдем по формуле (21)

$$T_{+}^{\text{out}} = \frac{2.5 \times 500 + 20 \times 400 - 1113.4}{22.5} = 361.6 \text{ К}.$$

Эта температура ниже температуры конденсации, так что сделанное предположение неверно.

Поэтому нужно принять  $T_{+}^{\text{out}} = 373$  К и по уравнению (20) подсчитать долю  $x$  насыщенного пара, которую нужно сконденсировать. Получим  $x = 0.256$ .

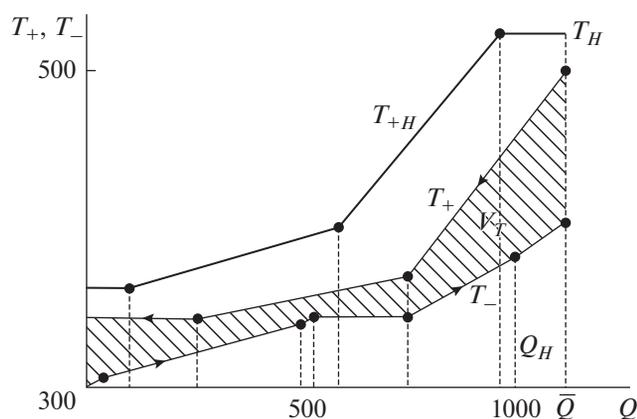


Рис. 2. Границы температурного множества с дополнительным подогревателем и без него.

3. Температура  $T_+^0(Q)$  эквивалентного горячего потока равна

$$\begin{aligned} T_+(Q) &= 373 \quad \text{при } 0 \leq Q \leq 256; \\ 373 + Q/22.5 &\quad \text{при } 256 \leq Q \leq 863.4; \\ 400 + Q/2.5 &\quad \text{при } 863.4 \leq Q \leq 1113.4. \end{aligned}$$

Ее график показан на рис. 2. Поток конденсата использовать в теплообменной системе нецелесообразно.

4. Найдем границы интервалов однородности  $Q_1, Q_2, \dots, Q_7$  графиков эквивалентных температур. На каждой из этих границ меняется теплоемкость одного из потоков (см. табл. 1). В этой же таблице приведены для каждого интервала однородности теплоемкости потоков, разница температур потоков для начальной точки интервала и рассчитанные по формуле (27) приросты коэффициента теплопроводности  $\Delta K_v$ . Минимально-возможное его значение  $K_{\min} = \sum_v \Delta K_v = 47.8$  кВт/К.

5. На рис. 3 изображена структура синтезированной системы, на входе и на выходе потоков обозначены их температуры. Заштрихованные

кружки соответствуют объединению, а светлые – разделению горячих потоков.

6. Для того чтобы найти теплоемкости горячих потоков и прирост коэффициента теплопроводности в  $j$ -м теплообменнике для  $\nu$ -го интервала однородности  $\Delta K_{j\nu}$ , нужно теплоемкость эквивалентного горячего по тока и величину  $\Delta K_\nu$ , умножить на отношение теплоемкости холодного потока, контактирующего с ним  $W_{j\nu-}$ , к теплоемкости эквивалентного  $W(Q)$  на этом интервале.

Таким образом, получены значения теплоемкостей потоков и коэффициентов теплопроводности каждого из двухпоточных теплообменников  $K_1 = 32$  кВт/К,  $K_2 = 12.9$  кВт/К,  $K_3 = 2.9$  кВт/К. Теплоемкости потоков проставлены на рис. 3 под стрелками, изображающими их направление.

Если ограничения на температуры потоков не являются жесткими, то систему можно упростить, уменьшив число интервалов однородности, за счет некоторого увеличения  $K_{\min}$ . Из профилей температур, показанных на рис. 2, видно, что уменьшив на 10 К входную и увеличив на 13 К выходную температуру второго из холодных потоков, можно уменьшить число интервалов однородности с семи до пяти без существенного увеличения коэффициента теплопередачи.

**Системы с дополнительными подогревателями.** В ряде случаев может оказаться, что температура эквивалентного горячего потока на выходе системы, рассчитанная по условию (20), будет меньше входной температуры эквивалентного холодного потока. Это означает, что система теплообмена, использующая имеющиеся в распоряжении проектировщика горячие потоки, не может быть реализована.

В иных случаях рассчитанное по приведенному выше алгоритму минимальное значение  $K$  может оказаться слишком большим, а система слишком дорогой. В этих случаях в систему вводят дополнительные подогреватели, газовые, электрические и др. Стоимость таких нагревателей гораздо ниже стоимости системы теплообме-

Таблица 1. Границы интервалов однородности для температур эквивалентных потоков

$\nu$	$Q_{b\nu} \dots Q_{\nu}$	$W_{\nu-}$	$W_{\nu+}$	$\Delta T_{b\nu}$	$\Delta K_\nu$	$\frac{W_{1\nu-}}{W_{\nu-}}$	$\frac{W_{2\nu-}}{W_{\nu-}}$
1	0...42	4.2	$\infty$	75	0.62	1.0	0
2	42...256	9.2	$\infty$	63	9.3	4.2/9.2	5/9.2
3	256...502	9.2	22.5	40	14.4	4.2/9.2	5/9.2
4	502...555	4.2	22.5	24	2.3	1.0	0
5	555...863	$\infty$	22.5	13.4	15.8	1.0	0
6	863...1032	5.0	2.5	27	4.1	3/5	0
7	1032...1113	3.0	2.5	60.8	1.3	0	0

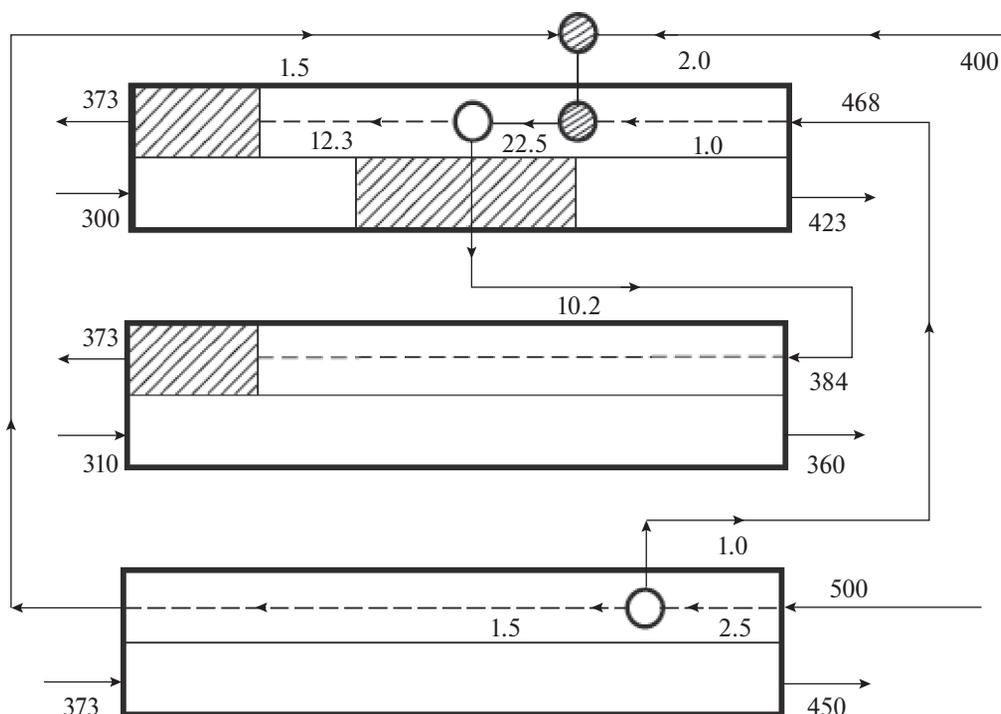


Рис. 3. Структура и параметры системы, имеющей  $K = K_{\min}$ .

на, но эксплуатационные расходы значительны. Остановимся на выборе рационального значения дополнительной тепловой нагрузки  $Q_H$ , подводимой в систему дополнительным подогревателем. При этом температура подогревателя  $T_H$  известна. Она, как правило, выше температур горячих потоков и остается постоянной при изменении тепловой нагрузки.

На рис. 2 показаны температуры эквивалентных потоков. Верхняя кривая соответствует эквивалентной температуре горячего потока  $T_{+H}(Q)$  в системе с добавочным нагревателем. При этом на участке от  $Q = 0$  до  $Q = \bar{Q} - Q_H$  эта температура  $T_{+H}(Q) = T_+(Q + Q_H)$ . А при большей тепловой нагрузке она равна  $T_H$ .

Для выбора рационального значения  $Q_H$  нужно знать зависимость минимальной стоимости  $C^*(\bar{Q})$  теплообменной системы, полученную в результате решения задачи о минимуме коэффициента теплопередачи  $K$ , от полной тепловой нагрузки. В системе с подогревателем нужно в эту зависимость вместо  $\bar{Q}$  подставить  $\bar{Q} - Q_H$ .

В экономике, для сопоставления эксплуатационных расходов и капитальных вложений используют текущую ставку по кредитам  $s$ , соответствующую доле от стоимости оборудования, которую нужно возвращать банку в единицу времени.

Будем предполагать, что расходы на дополнительный подогрев в ту же единицу времени равны  $cQ_H$ . Постановка задачи о выборе  $Q_H$  примет форму

$$sC^*(\bar{Q} - Q_H) + cQ_H \rightarrow \min.$$

Из условий стационарности этого выражения по  $Q_H$  получим уравнение  $dC^*/dQ_H = c/s$ , определяющее целесообразность использования и тепловую нагрузку добавочных нагревателей.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для систем, интегрированных с технологическим процессом, предложен алгоритм вычисления нижней границы для коэффициента теплопроводности теплообменной системы с заданной полной тепловой нагрузкой и параметрами контактирующих потоков. Показано, что оптимальное решение в отличие от минимального значения коэффициента одинаково для различных форм кинетики теплообмена.

Доказано, что многопоточная теплообменная система может быть приведена к эквивалентной ей расчетной двухпоточной и предложен алгоритм расчета оптимальных профилей температур эквивалентных потоков, образующих верхнюю и нижнюю границы температурного множества.

Как следствие получен алгоритм построения структуры и расчета параметров системы, состоящей из двухпоточных теплообменников, которая

при заданной полной тепловой нагрузке имеет минимальный суммарный коэффициент теплопроводности.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C$	удельная теплоемкость, Дж/(моль К)
$F$	поверхность контакта, м <sup>2</sup>
$\bar{F}$	полная поверхность контакта, м <sup>2</sup>
$g$	расход потока, моль/с
$K$	интегральный коэффициент теплопередачи
$Q$	тепловая нагрузка, Вт
$\bar{Q}$	полная тепловая нагрузка, Вт
$r$	удельная теплота парообразования/конденсации, Дж/моль
$T$	температура, К
$W$	теплоемкость потока, Вт/К
$z$	температурный множитель
$\sigma$	производство энтропии, Вт/К

### ИНДЕКСЫ

$b$	точка кипения
in	вход
out	выход
$i$	номер потока, не изменяющего фазовое состояние
$j$	номер потока, изменяющего фазовое состояние
$v$	номер интервала однородности
+	горячий поток
–	холодный поток
$n_-, n_+$	общее число холодных и горячих потоков

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Linnhoff B. Pinch analysis—A state-of-the-art overview: Techno-economic analysis // Chem. Eng. Res. Des. 1993. V. 71. № 5. P. 503.
2. Linnhoff B., Vredeveld D.R. Pinch Technology // Chem. Eng. Prog. 1984. V. 88. № 7. P. 33.
3. Ziyatdinov N.N., Ostrovskii G.M., Emel'yanov I.I. Designing a Heat Exchange System upon the Reconstruction and Synthesis of Optimal Systems of Distillation Columns // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 2. P. 178. [Зиятдинов Н.Н., Островский Г.М., Емельянов И.И. Построение системы теплообмена при реконструкции и синтезе оптимальных систем ректификационных колонн // Теор. осн. хим. технол. 2016. Т. 50. № 2. С. 184.]
4. Ziyatdinov N.N., Emel'yanov I.I., Tuen Le Quard. Method for the synthesis of optimum multistage heat exchange systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 6. P. 943. [Зиятдинов Н.Н., Емельянов И.И. Построение системы теплообмена при реконструкции и синтезе оптимальных систем ректификационных колонн // Теор. осн. хим. технол. 2018. Т. 52. № 6. С. 184.]
5. Berry R.S., Kasakov V.A., Sieniutycz S., Szwasz Z., Tsirlin A.M. Thermodynamic Optimization of Finite Time Processes. Chichester: Wiley, 1999.
6. Tsirlin A.M., Akhremenkov An.A. On the possibility of improving the thermodynamic characteristics of multi-flow heat transfer systems // J. Eng. Phys. Thermophys. 2019. V. 92. № 4. P. 844.
7. Brodjanskiy V.M., Fratsher V., Mikhalek K. Exergy methods and its applications. Moscow: Energoatomizdat, 1988.
8. Bosnjakovic F. Technical Thermodynamics. N.Y.: Holt R&W, 1965.
9. Tsirlin A.M. Optimal control of the irreversible processes of heat and mass transfer // Izv. Akad. Nauk SSSR. Tekh. Kibern. 1991. V. 2. P. 171.
10. Tsirlin A.M. Ideal heat exchange system // J. Eng. Phys. Thermophys. 2017. V. 90. № 5. P. 1035.
11. Понтрягин Л.С. Оптимальные процессы регулирования // УМН. 1959. 14. № 1. С. 3.
12. Поляк Б.Т. Введение в оптимизацию. М.: Наука, 1983.
13. Andresen B., Gordon J. M. Optimal heating and cooling strategies for heat exchanger design // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. № 1. P. 76.
14. Tsirlin A.M., Mironova V.A., Amelkin S.A., Kazakov V.A. Finite-time thermodynamics Conditions of minimal dissipation for thermodynamics process with given rate // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. № 1. P. 215.
15. Prigogine I. Thermodynamics of Irreversible Processes. N.Y.: Interscience, 1961.

УДК 541.64:547.995

## ПРОЦЕСС $\alpha$ -РЕЛАКСАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНАЯ НЕУПРУГОСТЬ КОМПОЗИТА ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ–ХИТОЗАН

© 2021 г. В. А. Ломовской<sup>а</sup>, \*, Н. А. Абатурова<sup>а</sup>, Н. Ю. Ломовская<sup>а</sup>, Т. Б. Галушко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*e-mail: lomovskoy@phycbe.ac.ru

Поступила в редакцию 27.07.2020 г.

После доработки 27.10.2020 г.

Принята к публикации 20.11.2020 г.

По спектрам внутреннего трения и температурным зависимостям частоты свободных затухающих крутильных колебаний, возбуждаемых в композитной системе хитозан–поливиниловый спирт при соотношении компонентов 1 : 1, проведен расчет физико-механических и физико-химических характеристик процесса  $\alpha$ -релаксации и дан теоретический анализ использования функции Кольрауша для описания релаксационной микронеоднородности структурно-кинетических элементов, подвижность которых и определяет возникновение этого диссипативного процесса.

*Ключевые слова:* поливиниловый спирт, хитозан, релаксационная спектроскопия, верификация, неупругость

**DOI:** 10.31857/S004035712102007X

### ВВЕДЕНИЕ

Системам хитозан–поливиниловый спирт посвящен целый ряд физико-химических исследований [1–6].

Отдельно следует упомянуть труды некоторых авторов, всесторонне изучавших влияние молекулярной массы и степени дезацетилирования хитозана и поливинилового спирта [7] на свойства смесевых пленок и кинетику сорбции воды такими композитами [8]. Также исследовали гидрогели, содержащие хитозан и поливиниловый спирт с точки зрения использования их в медицине [9, 10].

Композиты из хитозана (ХЗ) и поливинилового спирта (ПВС) изучаются как с целью улучшения физико-механических свойств пленок хитозана, так и с целью придания пленкам ПВС уникальных свойств хитозана.

Композиты создаются различными способами: например из сухих компонентов путем воздействия давления и сдвиговых напряжений [11], поливом на подложку смесей компонентов в общем растворителе [12, 13]. При формировании хитозановых волокон (нановолокон) ввиду высокой жесткости заряженных цепей ХЗ для снижения вязкости формовочных растворов применяется введение гибкоцепного полимера ПВС [14, 15].

Как было отмечено в работе [16], композитная система (ПВС–ХЗ), в которой соотношение компонентов может варьироваться в интервале от 0

до 100%, является перспективной системой для получения материала биомедицинского назначения. При этом одним из условий использования этих материалов является возможность их получения с различной степенью жесткости, т.е. с определенными температурными областями проявления неупругой реакции на внешнее деформирующее воздействие как статического, так и динамического режимов.

Целью настоящей работы является проведение теоретического анализа влияния соотношения компонентов в системе ПВС–ХЗ на температурно-частотную область неупругости, определяемую процессом  $\alpha$ -релаксации. Требовалось представить вид функции релаксации, определяющей релаксационную микронеоднородность процесса в этой области неупругости для отработки химической технологии получения композита с заданными свойствами. Для достижения цели решались следующие задачи.

1. Получение спектров внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  композитной системы ПВС–ХЗ (в соотношении 1 : 1), а также исходных компонентов, и температурных зависимостей частоты  $\nu = f(T)$  свободных затухающих крутильных колебаний, возбуждаемых в исследуемой системе;

2. Определение физико-механических и физико-химических характеристик  $\alpha$ -релаксации в данной композитной системе;

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики изучаемых релаксационных процессов

Состав пленки	$\nu_{\alpha\max}$ , Гц	$\tau_{\alpha\max}$ , с	$U_{\alpha\max}$ , кДж/моль	$T_{\alpha\max}$ , К	$\Delta\tau$ , с	$\lambda_{\alpha\max}$	$\Delta T_{\tau}$ , °С
ПВС	2.0	$8.0 \times 10^{-2}$	58.7	301	0.117	0.62	18
ПВС–ХЗ	2.1	$7.6 \times 10^{-2}$	61.5	316	0.306	0.42	62
ХЗ	3.0	$5.3 \times 10^{-2}$	66.0	344	0.194	0.48	51

3. Определение функции релаксации, описывающей  $\alpha$ -процесс и ее связи с температурной зависимостью частоты  $\nu = f(T)$  изучаемого процесса;

4. Теоретический анализ возможности использования определенной функции релаксации в динамических режимах внешнего деформирующего воздействия для расчета непрерывных спектров времен процесса  $\alpha$ -релаксации.

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ

Для получения композитной системы ПВС–ХЗ использовали хитозан производства ЗАО “Био-прогресс”, полученный щелочным дезацетилизацией крабового хитина (степень дезацетилирования 78%, ММ  $12 \times 10^4$  Да) и поливиниловый спирт марки “MOWIOL Kurary Specialines Europe” (степень гидролиза 88%, ММ  $68 \times 10^3$  Да). Молекулярную массу ПВС определяли вискозиметрически. Отдельно готовились растворы каждого из компонентов, входящих в состав композита. ПВС растворяли в дистиллированной воде при нагревании, ХЗ растворяли в 2% водном растворе уксусной кислоты. Приготовленные растворы смешивались в определенном соотношении и тщательно перемешивались. Готовую смесь разливали на подложки и высушивали до полного отделения от подложки, с последующим досушиванием в термошкафу и в эксикаторе над хлористым кальцием. Спектры внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  и температурные зависимости частоты  $\nu = f(T)$  изучали на горизонтальном крутильном маятнике в режиме свободно затухающих крутильных колебаний в диапазоне температур от  $-150$  до  $250^\circ\text{C}$  с шагом нагрева в  $1^\circ\text{C}$ , (подробное описание дано в работе [17]). Суть метода и принцип работы прибора изложены в [18].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены полученные спектры  $\lambda = f(T)$  и температурные зависимости частоты  $\nu = f(T)$  для композита и для чистых исходных компонентов. Видно, что наиболее интенсивные диссипативные процессы наблюдаются в области температур стеклования  $T_{\alpha\max}$ .

Интенсивность диссипативных потерь в максимуме пика  $\alpha$ -релаксации, т.е.  $\lambda_{\alpha\max} = f(x)$ , раз-

лична у исследуемых образцов и имеет минимум у композита (рис. 2а).

Кроме того, изменяется и температурный интервал  $\Delta T_{\alpha}$  в исследуемых системах. Температурный интервал  $\Delta T_{\alpha}$  рассматривается по секущей линии на уровне:  $\frac{\lambda_{\alpha\max}}{2}$ ; точки А–В, С–D, М–N (рис. 1а, кривые 1–3; рис. 2б.; табл. 1).

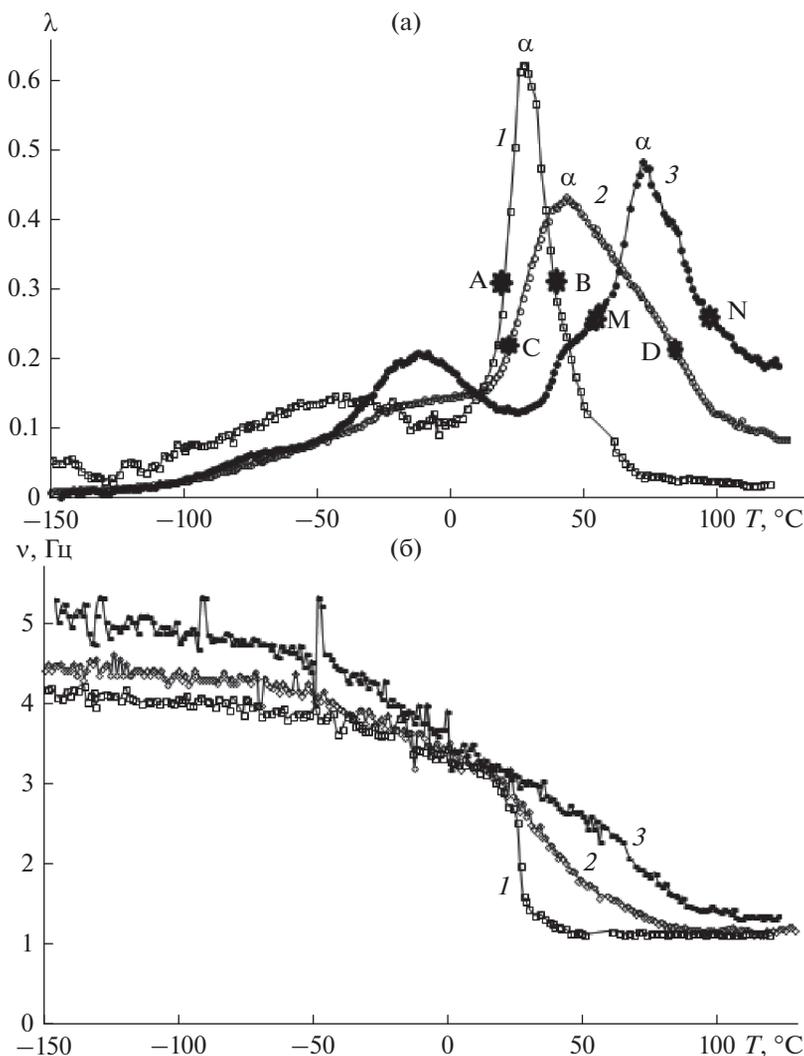
Температурная зависимость частоты  $\nu = f(T)$  колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемой системе (рис. 1б) в области проявления на спектре  $\alpha$ -релаксации, характеризуется аномалией различной интенсивности и различного температурного интервала. Эта аномалия описывается в виде дефекта модуля  $\Delta G$ , определяемого диапазоном изменения квадратов частот  $\nu_i^2$  [16]. По методике расчета физико-химических характеристик релаксационных процессов, проявляемых в виде пика диссипативных потерь на спектре  $\lambda = f(T)$  [16], были рассчитаны изменения этих характеристик для исследуемых образцов (табл. 1, рис. 3).

Для качественного анализа изменения непрерывного спектра времен релаксации  $H(\tau)$  следует принять во внимание, что любой диссипативный процесс релаксационной природы является локальным (по температурному проявлению в режиме свободных затухающих крутильных колебаний) процессом неупругости, что и вызывает появление положительного дефекта модуля сдвига  $\Delta G$  [19].

Учитывая связь частоты колебательного процесса, возбужденного в исследуемом образце, и модуля сдвига (упругости) исследуемой системы, образующей данный образец, можно использовать температурную зависимость  $\nu = f(T)$  в интервале наблюдения дефекта модуля  $\Delta G$ , как определенного вида функцию релаксации  $\varphi(t - t_0) \equiv \varphi(\theta)$  [20] в интегральном уравнении теории неупругости – уравнении Больцмана–Вольтерра:

$$\sigma_{ij}(t) = \gamma_0 G - G \int_0^t \varphi(t - t_0) \gamma(t_0) d\theta, \quad (1)$$

где  $\sigma_{ij}$  – касательные напряжения, возникающие в образце при кручении, Па;  $\gamma$  – деформация (угол закручивания образца);  $\theta = (t - t_0)$  – время наблюдения процесса релаксации, с;  $t_0$  – время



**Рис. 1.** Спектры внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  (а) и температурные зависимости частоты  $\nu = f(T)$  (б) для ПВС (1), композита (2) и хитозана (3).

приложения внешнего деформирующего воздействия,  $s$ ;  $t$  — текущее время, с.

Уравнение Больцмана–Вольтерра (1) показывает связь между изменением модуля и временем, однако для использования этого уравнения при описании  $H(\tau)$  требуется решение трех теоретических проблем:

— установить аналитическую зависимость между модулем (дефектом модуля) и температурой;

— определить аналитический вид функции релаксации  $\phi(\theta)$  и ее связь с температурой и дефектом модуля  $\Delta G$ ;

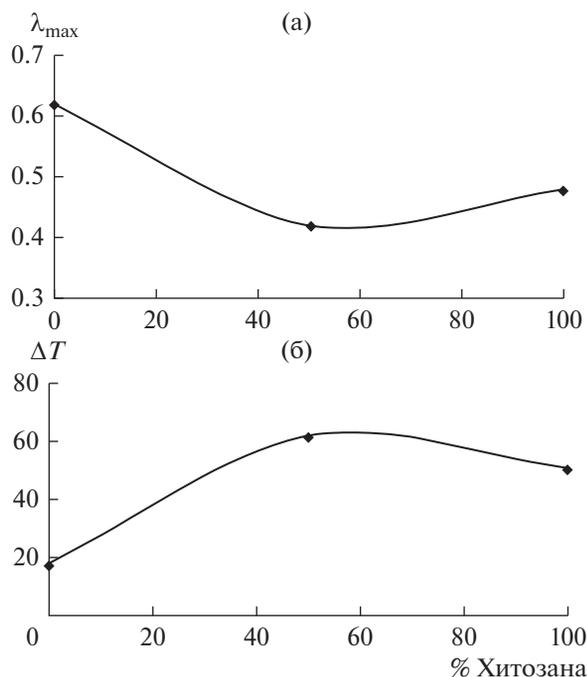
— определить границы использования выбранной функции релаксации в режиме динамических внешних деформирующих воздействий.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ МОДУЛЕМ (ДЕФЕКТОМ МОДУЛЯ) И ТЕМПЕРАТУРОЙ

Экспериментальные исследования процесса структурного стеклования, имеющего релаксационный механизм диссипативных потерь в аморфных стеклообразных системах различной химической природы [21–23], показали, что непрерывный спектр времен релаксации  $H(\tau)$  этого процесса в статическом режиме внешнего воздействия, выводящего систему из состояния термодинамического и механического равновесия, может быть описан подробно-экспоненциальной функцией Кольрауша:

$$\phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b\right], \quad (2)$$

где  $\phi(t)$  — функция релаксации;  $t$  — время наблюдения за процессом релаксации (текущее время



**Рис. 2.** Изменение величины диссипативных потерь  $\alpha$ -релаксации (а) и ширина пика диссипативных потерь на уровне  $\lambda_{\alpha\max}/2$  (б) для ПВС, хитозана и композита.

отклика системы на внешнее воздействие в статическом режиме;  $\tau$  – дискретное время релаксации системы для постоянной температуры ( $T = \text{const}$ ), с.

Для исследования функции (2) для релаксационных явлений, наблюдаемых в исследуемых системах в виде отклика на динамические внешние воздействия в широком температурно-частотном диапазоне, необходимо установить связь между функцией релаксации  $\varphi(t)$ , полученной в статическом режиме с функцией релаксации  $\varphi(\theta)$ , полученной в динамическом режиме.

Функция релаксации Колярауша (2) представляет собой обычную максвелловскую экспоненту, у которой параметр дробности  $b = 1$ .

Учитывая температурную зависимость времени релаксации в виде

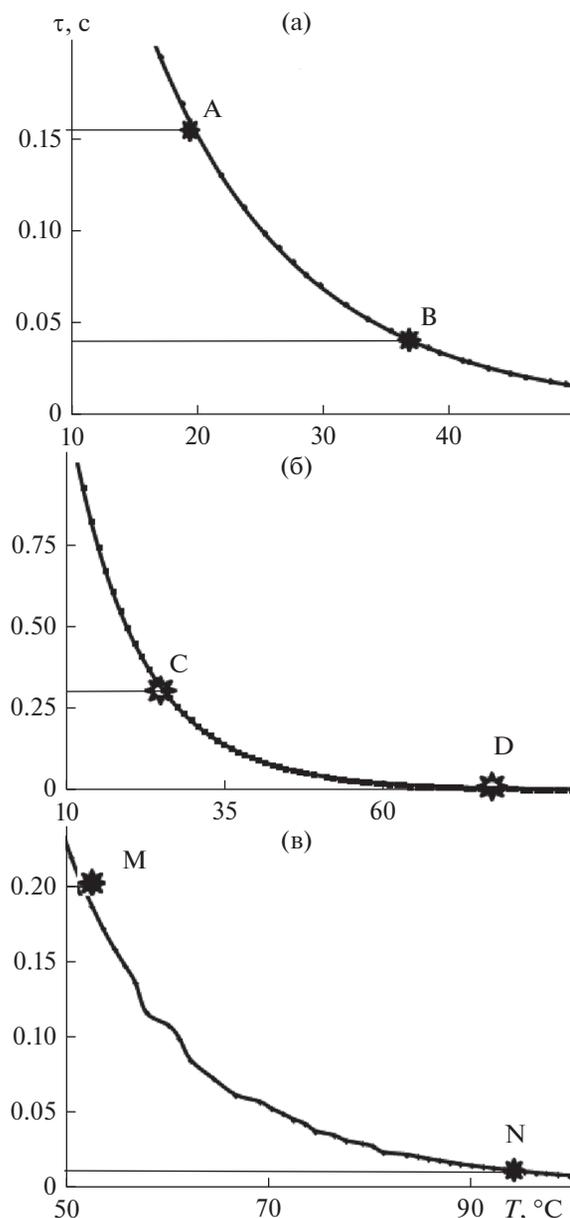
$$\tau_i = \tau_0 \exp \frac{U_\alpha}{RT_i} \quad (3)$$

и соотношения

$$\omega\tau = 2\pi\nu\tau = 1, \quad (4)$$

$$U = RT \ln \frac{\tau_1}{\tau_0} \quad (5)$$

функция релаксации  $\varphi(t)$  (соотношение (2)) может быть представлена для описания релаксационного процесса в динамических режимах в следующем виде:



**Рис. 3.** Температурная зависимость времени релаксации  $\alpha$ -диссипативного процесса  $\tau_\alpha$  для ПВС (а), композита (б) и хитозана (в). Точки А–В, С–D и М–N соответствуют температурам, отмеченным на рис. 1.

$$\varphi(\theta) = \exp \left[ - \frac{\theta}{2\pi\tau_0 \exp \left( \frac{U_\alpha}{RT_i} \right)} \right], \quad (6)$$

где  $\theta = \frac{1}{\nu} \equiv t$  – период колебательного процесса или время наблюдения отклика системы на динамическое воздействие.

Таким образом,  $\varphi(\theta)$  зависит как от температуры исследования  $T$ , так и от времени (периода)

наблюдения или частоты  $\nu$ . Эта зависимость является экспоненциальной.

Итак, установлено, что зависимость дефекта модуля от температуры и частоты свободных затухающих колебаний, т.е.  $\Delta G = f(T; \nu)$ , где  $\nu$  также есть функция температуры  $\nu = f(T)$ , является экспоненциальной в приближении максвелловской экспоненты ( $b = 1$ ).

Однако, как видно из экспериментальных зависимостей  $\nu = f(T)$  (рис. 16), температурный интервал изменения модуля сдвига для  $\alpha$ -релаксации, т.е.  $\Delta G = f(T)$ , различен для исследуемых систем.

Из этого следует, что описать зависимость  $\nu = f(T)$ , а следовательно, и  $G = f(T)$  одной простой экспонентой Максвелла не удастся.

Поэтому необходимо использовать дробно-экспоненциальную функцию Кольрауша, в которой показатель степени  $b$  характеризует "протяженность" эксперимента.

В работах [16, 24, 25] был проведен теоретический анализ использования функции Максвелла в динамических режимах внешнего деформирующего воздействия.

В данной работе требуется провести аналогичный анализ использования дробно-экспоненциальной функции Кольрауша (соотношение (2)), при этом данная функция должна удовлетворять следующим условиям:

$$\begin{aligned} 1. \lim_{t \rightarrow 0} \varphi(t) &= 1, \\ 2. \lim_{t \rightarrow 0} \varphi(t) &= \lim_{p \rightarrow \infty} p \bar{\varphi}(p), \\ 3. \lim_{t \rightarrow \infty} \varphi(t) &= 0 = \text{const}, \\ 4. \lim_{t \rightarrow \infty} \varphi(t) &= \lim_{p \rightarrow 0} p \bar{\varphi}(p). \end{aligned} \quad (7)$$

Преобразование Лапласа для функции Кольрауша имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}(p) &= \Lambda[\varphi(t)] = \int_0^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b\right] \exp(-pt) dt = \\ &= \int_0^{\infty} \exp\left\{-\left[\exp\left(\frac{t}{\tau}\right)^b + pt\right]\right\} dt, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\Lambda$  – оператор Лапласа;  $\bar{\varphi}(p)$  – преобразование Лапласа от функции  $\varphi(t)$ .

Использование степенного ряда, сходящего по всей числовой оси  $t$  в виде

$$\begin{aligned} e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b} &= 1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^b + \frac{1}{2!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{2b} - \frac{1}{3!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{3b} + \dots + \\ &+ \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{nb} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{nb} \end{aligned} \quad (9)$$

позволяет представить соотношение (8) в виде

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}(p) &= \Lambda\left[e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b}\right] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \tau^{nb} \Lambda\left[t^{nb}\right] = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \tau^{nb} \frac{\Gamma(nb+1)}{p^{nb+1}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\tau \Gamma(nb+1)}{(p\tau)^{nb+1}} = \\ &= \tau \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\Gamma(nb+1)}{n!} \frac{1}{(p\tau)^{nb+1}}. \end{aligned} \quad (10)$$

При разложении в ряд соотношение (10) будет сходиться во всей комплексной области, кроме начала координат. Но так как каждый член ряда имеет смысл лишь в правой полуплоскости, т.е.  $\text{Re} p > 0$ , то этот ряд нужно рассматривать также при всех значениях  $\text{Re} p > 0$ .

Таким образом, функция Кольрауша может быть использована для описания процессов локальной неупругости, определяемых по спектрам внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  и температурными зависимостями частоты свободно затухающего колебательного процесса  $\nu = f(T)$ , возбуждаемого в исследуемом образце.

Для определения зависимости функции релаксации  $\varphi(t)$  от температуры, т.е.  $\varphi(t) = f(T)$ , и от частоты  $\nu$  колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемой системе, т.е.  $\varphi(t) = f(\nu)$ , необходимо установить следующие функциональные связи:

- зависимость времени релаксации  $\tau_\alpha$  от температуры, т.е.  $\tau_\alpha = f(T)$ ;
- зависимость дефекта модуля  $\Delta G$  температуры, т.е.  $\Delta G = f(T)$ ;
- возможность описания температурной зависимости  $\Delta G = f(T)$  экспоненциальной функцией релаксации, т.е. выявить корреляционные связи  $\Delta G = f(T) \equiv \varphi(T)$ .

Расчет зависимости  $\tau_\alpha = f(T)$  для системы ПВС, композит ПВС–ХЗ, ХЗ представлен на рис. 3.

Температурный интервал изменения  $\tau$  ( $\Delta T$ ) для исследуемых объектов различен (табл. 1). Минимальный интервал характерен для системы ПВС (рис. 3а), а максимальный – для системы ПВС–ХЗ (рис. 3б). Интервал  $\Delta T$  для системы ХЗ представлен на рис. 3в.

В композитной системе обе структурно-кинетические подсистемы неупруго реагируют на внешнее деформирующее воздействие, что и приводит к значительному расширению по температуре локальной области неупругости. Следует отметить, что эти подсистемы не образуют совместных связанных кинетическими связями структурных подсистем. На рис. 4 четко видны поверхности раздела для этих подсистем.

При температурах  $T < T = 43^\circ\text{C}$  основными релаксирующими элементами являются сегменты ПВС, а при  $T > 43^\circ\text{C}$  – элементы ХЗ, т.е. структур-

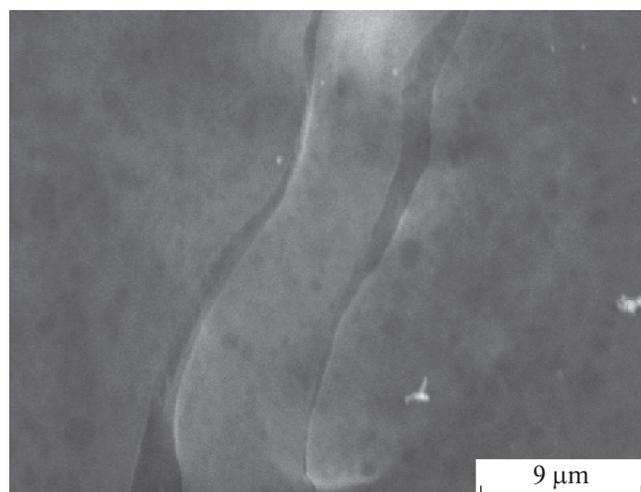


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры композита ПВС–ХЗ.

ный комплекс представляет собой систему проникновения двух невзаимодействующих структурных подсистем (компонентов) в объеме композита. Плавное изменение соотношения, рассмотренное в работе [16], приводит к взаимному обратимому переходу подсистем на матрицу и наполнитель.

Как было показано ранее [16, 26], температурная зависимость модуля сдвига  $G = f(T)$  описывается экспериментальной зависимостью частоты  $\nu = f(T)$  с последующим расчетом величины и знака дефекта модуля  $\Delta G$ , и соответственно определения температурной зависимости дефекта модуля, т.е.  $\Delta G = f(T)$ .

Кроме того, в той же работе [16] было показано, что зависимость  $\Delta G = f(T)$  коррелирует с температурной зависимостью – экспоненциальной функцией релаксации, где в качестве времени наблюдения (статический режим) используется период колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемой системе (динамический режим), т.е.

$$\Delta G = f(t) \equiv \varphi(T; \theta), \quad (11)$$

где  $\theta$  – период колебания.

Теоретическое исследование зависимости  $\ln \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$  для рассматриваемых систем (рис. 5) показывает их несовпадение, хотя энергия активации этого процесса изменяется незначительно (табл. 1).

В этом случае причиной или одной из основных причин этого несовпадения является различное численное значение параметра дробности  $b$  в функции Кольрауша ( $0 < b \leq 1$ ).

Именно численное значение этого параметра характеризует степень релаксационной микронеоднородности реагирующей неупруго подсисте-

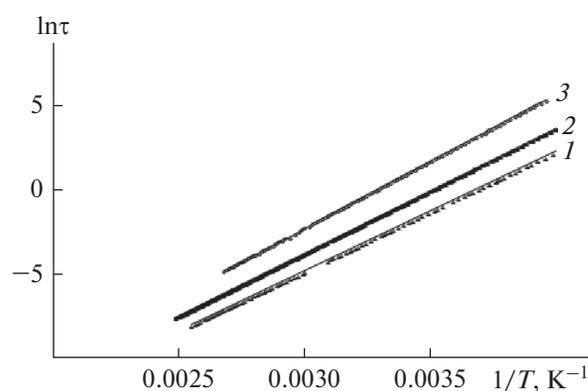


Рис. 5. Логарифмическая зависимость времен релаксации от обратной температуры для ПВС (1), композита (2) и ХЗ (3).

мы или совокупности подсистем в композите ПВС–ХЗ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе установлено, что температурное положение  $T_{\alpha\max}$ , интенсивность  $\lambda_{\alpha\max}$  и энергия активации  $U_{\alpha}$  диссипативного процесса  $\alpha$ -релаксации различны для ПВС, ХЗ и композитного материала ПВС–ХЗ, причем значения указанных величин для системы ПВС–ХЗ свидетельствуют об улучшении механических свойств образцов ХЗ. Очевидно влияние введения ПВС в хитозан на свойства композитного материала.

Показано, что в качестве ядра релаксации при описании  $\alpha$ -процесса в рамках наследственной теории неупругости Больцмана–Вольтерра может быть использована дробно-экспоненциальная функция Кольрауша. Параметр дробности этой функции может характеризовать степень релаксационной микронеоднородности структурно-кинетических элементов, подвижность которых и определяет возникновение наблюдаемого диссипативного процесса.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$b$	параметр дробности в функции Кольрауша
$\Delta G$	дефект модуля сдвига
$H(\tau)$	непрерывный спектр времен релаксации
$T$	температура, °С
$t$	текущее время, с
$t_0$	время приложения внешнего деформирующего воздействия, с

$U_\alpha$	энергия активации, Дж
$\gamma$	деформация (угол закручивания образца)
$\theta = t - t_0$	время наблюдения процесса релаксации, период колебания, с
$\Lambda$	оператор Лапласа
$\lambda$	логарифмический декремент
$\nu$	частота затухания колебательного процесса, Гц
$\sigma_{ij}$	касательные напряжения, возникающие в образце при кручении, Па
$\tau$	дискретное время релаксации системы для постоянной температуры, с
$\varphi(t)$	функция релаксации в статическом режиме
$\varphi(\theta)$	функция релаксации в динамическом режиме
$\bar{\varphi}$	преобразование Лапласа
$\omega$	угловая частота ( $\omega = 2\pi\nu$ ), $\text{с}^{-1}$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хитозан / Под ред. Скрыбиной К.Г., Михайлова С.Н., Варламова В.П. М.: Центр "Биоинженерия" РАН, 2013.
2. Grebennikov S.F., Vnuchkin A.V., Sashina E.S. Thermodynamic features of mixing of chitosan with polyvinyl alcohol and polyethylene oxide // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. № 7. P. 1189. [Гребенников С.Ф., Внучкин А.В., Сашина Е.С. Термодинамика смешения хитозана с поливиниловым спиртом и полиэтиленоксидом // Журн. прикл. хим. 2010. Т. 83. № 7. С. 1085.]
3. Внучкин А.В. Физико-химическое исследование совместимости хитозана с поливиниловым спиртом и полиэтиленоксидом в растворах и пленках. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2009.
4. Чалых А.Е., Петрова Т.Ф., Матвеев В.В., Герасимов В.К., Хасбиуллин Р.Р. Фазовые равновесия и фазовая структура смеси хитозан-поливиниловый спирт // Сборник тр. XXV Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем" и 16-й школы молодых ученых / Под ред. Щербиной А.А. 2018. С. 384.
5. Внучкин А.В., Сашина Е.С., Добровольская И.П., Попрядухин П.В. Свойства растворов смесей хитозана и поливинилового спирта и волокон на их основе // Вестн. С.-Петерб. гос. унив. технол. дизайна. Естеств. техн. науки. 2010. № 1. С. 3.
6. Sashina E.S., Vnuchkin A.V., Novoselov N.P. A study of the thermodynamics of chitosan interaction with polyvinyl alcohol and polyethylene oxide by differential scanning calorimetry // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. № 10. P. 1643. [Сашина Е.С., Внучкин А.В., Новоселов Н.П. Термодинамические параметры взаимодействия хитозана с поливиниловым спиртом и полиэтиленоксидом по данным дифференциальной сканирующей калориметрии // Журн. прикл. хим. 2006. Т. 79. № 10. С. 1664.]
7. Lewandowska K. Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol)/chitosan mixtures // Thermochim. Acta. 2009. V. 493. P. 42.
8. Mucha M., Ludwiczak S., Kawinska M. Kinetics of water sorption by chitosan and its blends with poly(vinyl alcohol) // Carbohydr. Polym. 2005. V. 62. P. 42.
9. Kim S.J., Park S.J., Kim S.I. Swelling behavior of interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan // React. Funct. Polym. 2003. V. 55. P. 53.
10. Wang T., Turhan M., Gunasekaran S. Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogel // Polym. Int. 2004. V. 53. P. 911.
11. Ozerin A.N., Perov N.S., Zelenetskii A.N., Akopova T.A., Ozerina L.A., Kechek'yan A.S., Surin N.M., Vladimirov L.V., Yulovskaya V.D. Hybrid Nanocomposites Based on Graft Copolymer of Chitosan with Poly(vinyl alcohol) and Titanium Oxide // Nanotechnol. Russ. 2009. V. 4. № 5–6. P. 331. [Озерин А.Н., Перов Н.С., Зеленецкий А.Н., Аконова Т.А., Озерина Л.А., Кечекьян А.С., Сурин Н.М., Владимиров Л.В., Юловская В.Д. Гибридные нанокompозиты на основе привитого сополимера хитозана с поливиниловым спиртом и оксида титана // Росс. нанотехнол. 2009. Т. 4. № 5–6. С. 76.]
12. Kulish E.I., Kolesov S.V. A study of structure formation in chitosan-polyvinyl alcohol blends by turbidity spectroscopy // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. № 9. P. 1486. [Кулиш Е.И., Колесов С.В. Исследование структурообразования в смесях хитозан-поливиниловый спирт // Журн. прикл. хим. 2005. Т. 78. № 9. С. 1511.]
13. Mukhina V.R., Pastukhov N.V., Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Kir'yanov K.V., Zhernenkov N.N. Properties of solutions and films of chitosan blends with poly(vinyl alcohol) // Polym. Sci., Ser. A. 2001. V. 43. № 10. P. 1034. [Мухина В.Р., Пастухов Н.В., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Кирьянов К.В., Жерненко Н.Н. Свойства растворов и пленок смесей хитозана с поливиниловым спиртом // Высокомолекул. соедин. Сер. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1797.]
14. Сонина А.Н., Симаненкова О.М., Вихорева Г.А., Гальбрайт Л.С. Свойства формовочных растворов хитозана, ПВС и их смесей и переработка их методом электроформования // Композ. нанострукт. 2012. № 2. С. 44.
15. Дресвянина Е.Н., Добровольская И.П., Внучкин А.В., Попрядухин П.В. Получение и свойства волокон из хитозана // Изв. высш. учебн. завед. Технол. легк. пром.-сти. 2011. Т. 11. № 1. С. 48.
16. Lomovskoy V.A., Abaturova, N.A., Lomovskaya N.Y., Galushko T.B. Effect of the Ratio of Components in a Polyvinyl Alcohol-Chitosan Composite on the Temperature Range of its Inelasticity // Mech. Compos. Mater. 2020. V. 56. № 1. P. 27. [Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б. Влияние соотношения компонентов в композите поливиниловый спирт-хитозан на температурные области неупругости // Мех. композ. матер. 2020. Т. 56. № 1. С. 1.]
17. Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Y., Khelebnikova O.A., Galushko T.B. Areas of local inelasticity and relaxation phenomena in poly(vinyl formal) //

- Polym. Sci., Ser. A. 2018. V. 60. № 3. P. 284. [Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.А., Галушко Т.Б. Области локальной неупругости и релаксационные явления в поливинилформале // Высокомолекул. соедин. Сер. А. 2018. Т. 60. № 3. С. 201.]
18. Ломовской В.А. Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы // Научн. приборостр. 2019. Т. 29. № 1. С. 33.
19. Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Galushko T.B., Zolotarevskii V.I. Local Dissipative Processes in Chitosan-Poly(vinyl alcohol) Composite System // Polym. Sci., Ser. A. 2019. V. 61. № 4. P. 491. [Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б., Золотаревский В.И. Локальные диссипативные процессы в композитной системе хитозан–поливиниловый спирт // Высокомолекул. соедин. Сер. А. 2019. Т. 61. № 4. С. 346.]
20. Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoy V.A., Tsvadze A.Yu. Theoretical Analysis of Relaxation Processes in Acrylate Latex Polymers // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 1. P. 13. [Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. Теоретический анализ релаксационных процессов в акрилатных латексных полимерах // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 1. С. 10.]
21. Bartenev G.M., Lomovskoi V.A. Continuous spectrum of alpha-relaxation times in vitreous B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Neorg. Mater. 1991. V. 27. № 12. P. 2635.
22. Бартнев Г.М., Ломовской В.А., Карандашева Н.Ю. Спектры времен релаксации в полиметилметакрилате // Высокомолекул. соедин. Сер. Б. 1993. Т. 35. № 9. С. 45.
23. Мазурин О.В. Стеклование и стабилизация неорганических стекол. Л.: Наука, 1978.
24. Ломовской В.А., Мазурина С.А. Анализ и применение дробно-экспоненциальной функции для описания процессов релаксации в кристаллических областях полиэтилена // Сб. тр. XXIV Междунар. симп. “Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред” им. А.Г. Горшкова. ТРП, 2018. Т. 2. С. 37.
25. Белашова И.С., Горшков А.А., Ломовской В.А. Теоретический анализ различных функций релаксации локальных диссипативных процессов, наблюдаемых на спектрах внутреннего трения // Сб. тр. XII Международной конференции по прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли – NPNJ’2018. М.: МАИ, 2018. С. 340.
26. Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Galushko T.B. Relaxation Phenomena in Films of Chitosan of Various Chemical Forms // Polym. Sci., Ser. A. 2019. V. 61. № 1. P. 46. [Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б. Релаксационные явления в пленочных материалах из хитозана различных химических форм // Высокомолекул. соедин. Сер. А. 2019. Т. 61. № 1. С. 52.]

УДК 621.357:628.3:661.185.1

## АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ В ВОЗДУХЕ, ВОДЕ И ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

© 2021 г. Н. В. Зайцева<sup>а</sup>, М. А. Землянова<sup>а, б</sup>, А. М. Игнатова<sup>а, б, \*</sup>, М. С. Степанков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения, Пермь, Россия

<sup>б</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

\*e-mail: iamstu@gmail.com

Поступила в редакцию 24.09.2020 г.

После доработки 05.10.2020 г.

Принята к публикации 20.11.2020 г.

Рассматривается агрегативная устойчивость наноразмерных частиц оксидов алюминия и магния, так как они являются распространенными компонентами окружающей среды. Воздух и вода выбраны в качестве наиболее вероятных контактных сред, а физиологический раствор как среда, имитирующая внутреннюю среду человека. Установлено, что во всех средах частицы оксида алюминия обладают меньшей агрегативной устойчивостью и с большей вероятностью образуют агломераты, чем частицы оксида магния. Наноразмерные частицы оксида магния и алюминия во внутренних средах организма склонны образовывать наноразмерные кластеры, соединенные через жидкостные мостики, они не устойчивы, т.е. наноразмерные частицы могут перемещаться в форме кластера, а в среде органа-мишени распадаться на частицы и оказывать действие как наноразмерный материал. Агрегативная устойчивость наноразмерных частиц определяется материалом частиц, их размером и расстоянием между ними, при этом она динамически меняется при переходе из внешней среды во внутренние среды организма и на разных этапах метаболизма, что доказывает необходимость учета физического взаимодействия частиц в различных средах для оценки их токсичности.

*Ключевые слова:* наноразмерные частицы, агрегативная устойчивость, дисперсная фаза, водные растворы, физиологический раствор

DOI: 10.31857/S0040357121020147

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования последних 10 лет выявили, что неотъемлемым фактором окружающей среды, оказывающим негативное влияние на организм человека, являются нанодисперсные частицы различного химического состава [1–5]. Существуют различные подходы оценки токсичности наноразмерных частиц [6, 7]. Однако единым мнением большинства исследователей является то, что наноразмерные частицы оказывают негативный эффект на организм человека, превосходящий по интенсивности эффект, оказываемый микродисперсными аналогами. Существует ряд исследований [8, 9], устанавливающих общий механизм биохимического взаимодействия наноразмерных частиц с клетками человека и их компонентами. Существуют также исследования, посвященные эффектам, оказываемым конкретными химическими соединениями в нанодисперсной форме [10–12]. При

этом физическими процессами, происходящими между наноразмерными частицами, пренебрегают.

В работах [13, 14], посвященных техническим аспектам использования наноразмерных материалов, отмечается, что нанометрическая размерность – это не постоянная характеристика дисперсной системы, она зависит от множества факторов, определяющих агрегативную устойчивость дисперсной системы. Так, наноразмерные частицы, находящиеся в газовой фазе, с большей вероятностью образуют агрегаты при длительном нахождении в ней.

Механизмы поверхностного взаимодействия наноразмерных частиц в жидкой фазе характеризуются электростатическими, стерическими и мостиковыми силами, а также гидрофильностью и гидрофобностью частиц.

Иными словами, наноразмерные частицы, находящиеся в той или иной среде, в зависимости от ряда физических факторов могут агломериро-

вать между собой за счет взаимного притяжения, а могут отталкиваться друг от друга или адсорбировать на своей поверхности компоненты окружающей среды. Следовательно, наноразмерные частицы могут в одной среде образовать кластер, превышающий своими размерами 100 нм, а в другой среде этот кластер может распасться на отдельные составляющие.

Рассматривая поведение наноразмерных частиц при попадании из внешней среды во внутреннюю среду организма человека, можно сформулировать три основных сценария.

Первый сценарий подразумевает, что при переходе из внешней среды во внутреннюю состояние дисперсности системы не изменяется, если частицы находились в форме отдельных наноразмерных объектов и они сохраняют свое состояние. Если во внешней среде частицы образовали агломерат, адсорбировали на поверхности другие вещества или сами осели на поверхности более крупных частиц, то и во внутренней среде они находятся в этом состоянии.

Второй сценарий заключается в том, что во внешней среде частицы дисперсной системы не сохраняют своей нанометрической размерности, а при попадании в организм во внутренней среде характер физического взаимодействия изменяется, и они вновь “распадаются” на наноразмерные объекты. Ситуация опасна тем, что потенциальный риск от частиц внешней среды может быть значительно недооценен.

Третий сценарий описывает ситуацию, при которой во внешней среде частицы дисперсной системы находятся в нанодисперсном состоянии, а при попадании в организм во внутренней среде характер физического взаимодействия изменяется таким образом, что они образуют микроразмерные кластеры. Данная ситуация чревата возможностью развития отсроченного эффекта действия на организм, что осложнит установление взаимосвязи между воздействием и эффектом.

Учитывая, что различия между внутренней и внешней средами по уровню температуры, составу, электромагнитным и прочим параметрам значительные, развитие событий наиболее вероятно по второму и третьему сценариям. Актуальным является выявление параметров агрегативной устойчивости наноразмерных частиц в окружающей и внутренней средах организма для повышения достоверности оценки риска здоровью населения при экспозиции наноразмерными частицами и разработке мероприятий по их устранению и минимизации.

Цель исследования – оценить агрегативную устойчивость наноразмерных частиц оксидов алюминия и магния в воздухе, воде и физиологическом растворе.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для оценки агрегативной устойчивости использовали теорию ДЛФО (теория Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека) [20]. Согласно этой теории, взаимодействие частиц достаточно полно описывается с позиции силы Ван-дер-Ваальса, возникающей в результате флуктуации заряда атомов или молекул на поверхности контакта, и сил капиллярного взаимодействия (мостиковая сила), возникающих в зоне жидкостного мостика между частицами согласно эффекту Марангони–Гиббса [21].

Сила Ван-дер-Ваальса ( $F_v$ ), описывающая взаимодействие между двумя частицами, имеющими сферическую или близкую к ней форму, диаметром  $D_1$  и  $D_2$  определяли по формуле

$$F_v = -\frac{Ad}{12z^2}, \quad (1)$$

где  $A$  – постоянная Гамакера, Дж [3];  $z$  – расстояние между частицами, мкм;  $d$  – приведенный диаметр частиц, нм  $\times 10^{-3}$ .

Отрицательный знак в формуле (1) указывает, что это сила притяжения. Константа Гамакера зависит от материала частиц и определяется по справочным данным [22].

Приведенный диаметр частиц определяли по формуле

$$d = \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2}. \quad (2)$$

Для предварительной оценки могут использоваться общие диапазоны значений константы Гамакера, для углеводородов ее величина находится в диапазоне  $(4-10) \times 10^{-20}$  Дж, для оксидов металлов  $(10-16) \times 10^{-20}$  Дж и для металлов  $(16-50) \times 10^{-20}$  Дж.

Константу Гамакера для определения величины силы взаимодействия между двумя разнородными частицами в воздухе рассчитывали по формуле

$$A_{(12)} = \sqrt{A_1 A_2}, \quad (3)$$

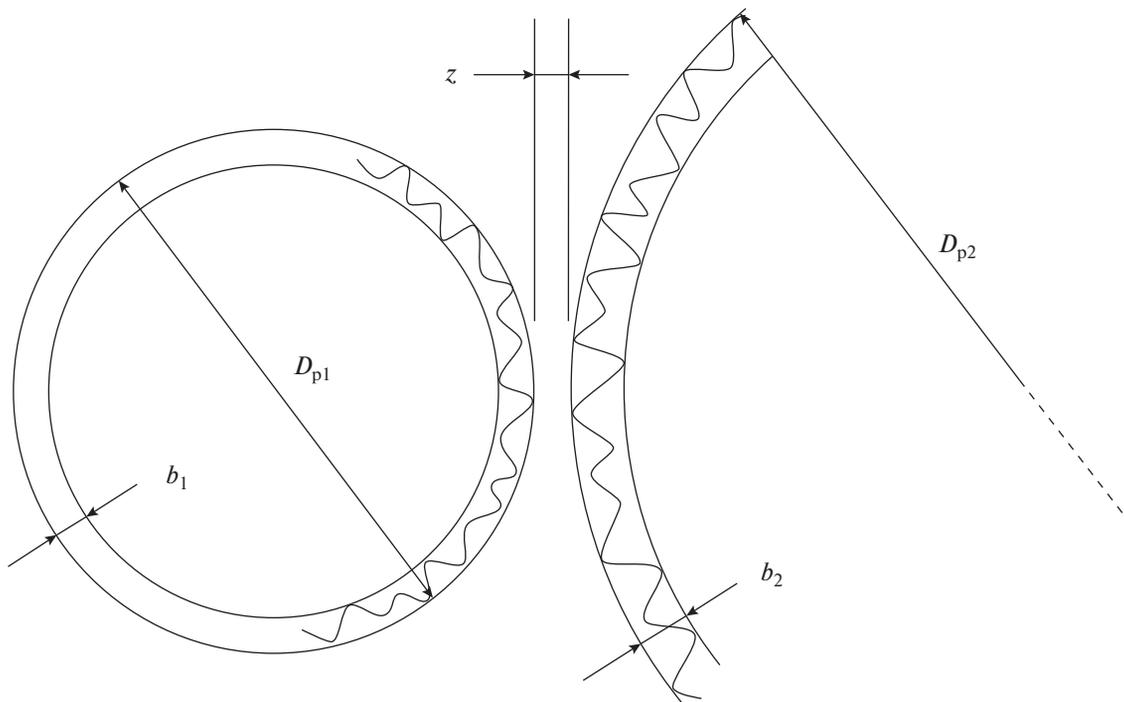
где  $A_1$  – константа Гамакера для частицы из одного материала, а  $A_2$  – константа Гамакера для частицы из другого материала.

Константу Гамакера для определения величины силы взаимодействия между частицами одинакового состава в жидкой среде рассчитывали по формуле

$$A_{(131)} = (\sqrt{A_1} - \sqrt{A_3})^2, \quad (4)$$

где  $A_3$  – константа Гамакера для жидкой среды.

Константу Гамакера для определения величины силы взаимодействия между частицами раз-



**Рис. 1.** Схема расположения наноразмерных частиц, имеющих шероховатость, относительно друг друга при взаимном притяжении.

нородного состава в жидкой среде рассчитывали по формуле

$$A_{(132)} = (\sqrt{A_1} - \sqrt{A_3})(\sqrt{A_2} - \sqrt{A_3}). \quad (5)$$

В случае, когда частицы имели шероховатость, силу взаимодействия рассчитывали по формуле

$$F_v = -\frac{Ad}{12(z + b)^2}, \quad (6)$$

где  $b$  – среднее значение высоты элемента шероховатости поверхности частиц  $b_1$  и  $b_2$  (рис. 1):

$$b = \frac{b_1 + b_2}{2}. \quad (7)$$

В том случае, когда взаимодействие частиц происходит в жидкой среде (вода или физраствор), между ними образуется жидкостный мостик (рис. 2), удерживающий частицы между собой за счет капиллярной силы, вычисляемой по формуле

$$F_c = -\pi d \alpha \cos \theta, \quad (8)$$

где  $\alpha$  – центральный угол (рис. 2),  $\theta$  – угол смачивания материала частицы жидкостью среды.

Для того чтобы установить величину угла  $\alpha$  (угол прямоугольного треугольника, в котором один катет – это радиус частицы, а другой – радиус области контакта), необходимо вычислить величину радиуса области контакта жидкостного мостика  $a$  между частицами по формуле

$$a = \sqrt[3]{\frac{3kAd^2}{128z^2}}, \quad (9)$$

где  $k$  – приведенная постоянная упругости для двух контактирующих тел из разных материалов с модулем Юнга ( $E_1, E_2$ ) и коэффициентами Пуассона ( $\nu_1, \nu_2$ ), определяемая по формуле

$$k = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}. \quad (10)$$

В данном исследовании агрегативная устойчивость оценивалась без учета загрязнений сред, электромагнитных условий и условий кислотности жидких сред.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования рассматриваются наноразмерные частицы оксида алюминия (37.8 нм) и оксида магния (34.4 нм). Выбор этих оксидов обоснован тем, что они относятся к наиболее распространенным соединениям в окружающей среде [15], а эффекты их воздействия на организм широко изучены [16–19].

В исследовании рассматриваются силы взаимодействия в воздухе, воде и физиологическом растворе, имитирующем внутреннюю среду человека. Постоянные Гамакера составляют,  $\times 10^{-20}$  Дж: для воды – 4.4; физиологического раствора – 0.4; оксида алюминия – 15.5; оксида магния – 10.6.

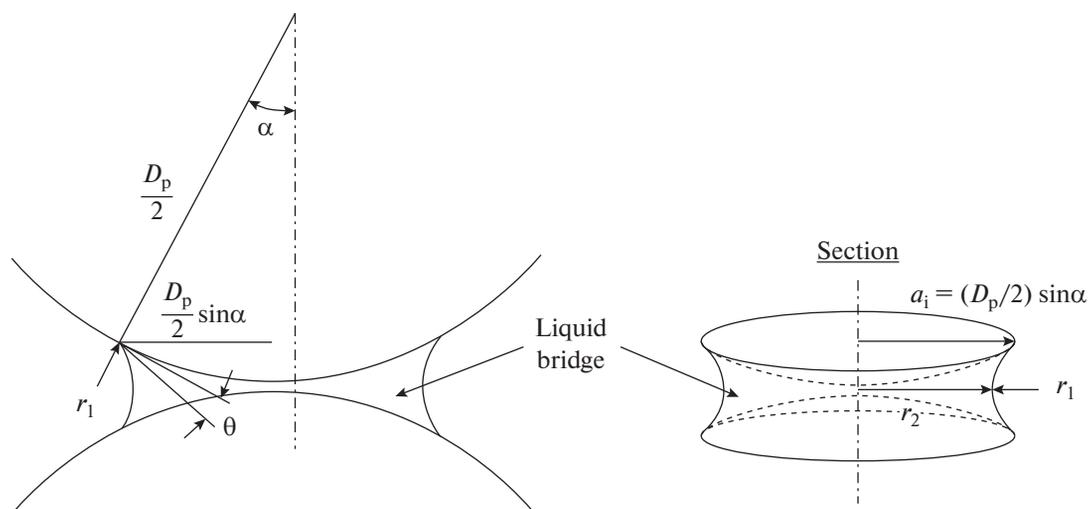


Рис. 2. Жидкостный мостик между двумя частицами.

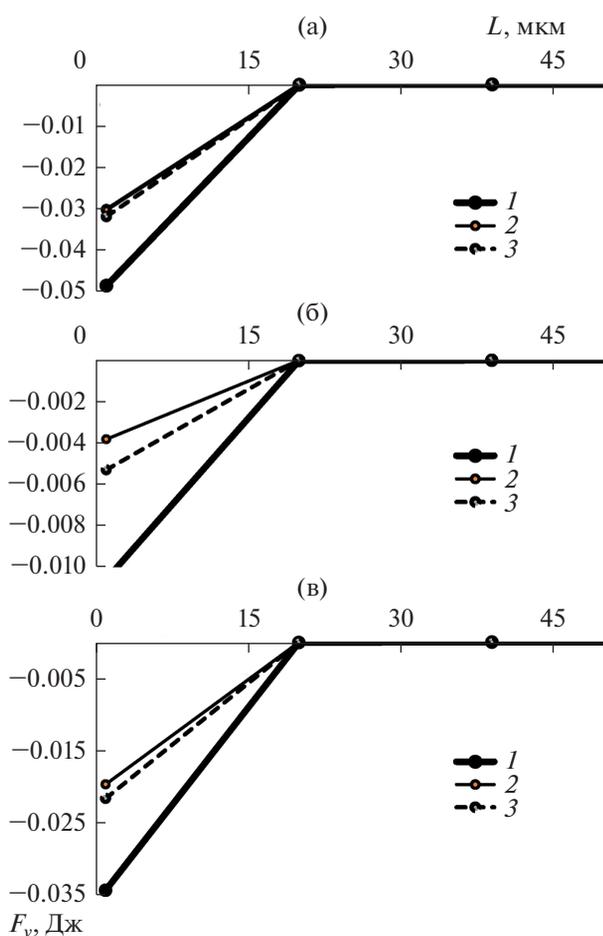


Рис. 3. Зависимость величины силы притяжения между частицами оксида магния и алюминия в различных средах: (а) – воздух, (б) – вода, (в) – физиологический раствор. 1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 –  $\text{MgO}$ , 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ .

Поскольку в исследовании изучали поведение наноразмерных частиц в аспекте воздействия на человека, в качестве расстояния принимается величина диаметра альвеолярных пространств, которая согласно справочным данным [23] составляет в среднем, мкм: для ребенка – 150; взрослого человека – 280; человека в пожилом возрасте – 350.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аналитические графические зависимости, характеризующие величину силы Ван-дер-Ваальса между наноразмерными частицами оксида алюминия и магния совместно и по отдельности, в воздухе, воде и физиологическом растворе на расстоянии  $L$ , соответствующем физиологическому диапазону строения альвеолярного пространства человека, полученные авторами, представлены на рис. 3.

Согласно представленным зависимостям минимальные силы взаимного притяжения между наноразмерными частицами, рассмотренными в исследовании, размер которых составляет от 34–35 нм, возникают в том случае, когда они находятся друг от друга на расстоянии 20 мкм и более. В случае их расположения относительно друг друга на расстоянии менее 20 мкм их агрегативная устойчивость резко снижается вне зависимости от характера среды, поэтому данное расстояние и используется в последующих расчетах.

Выявлено, что наименьшей агрегативной устойчивостью (т.е. с наибольшей вероятностью образующие агрегаты) обладают наноразмерные частицы оксида алюминия. В данном исследовании это частицы с наибольшей величиной константы Гамакера. Величина силы  $F_v$ , возник-

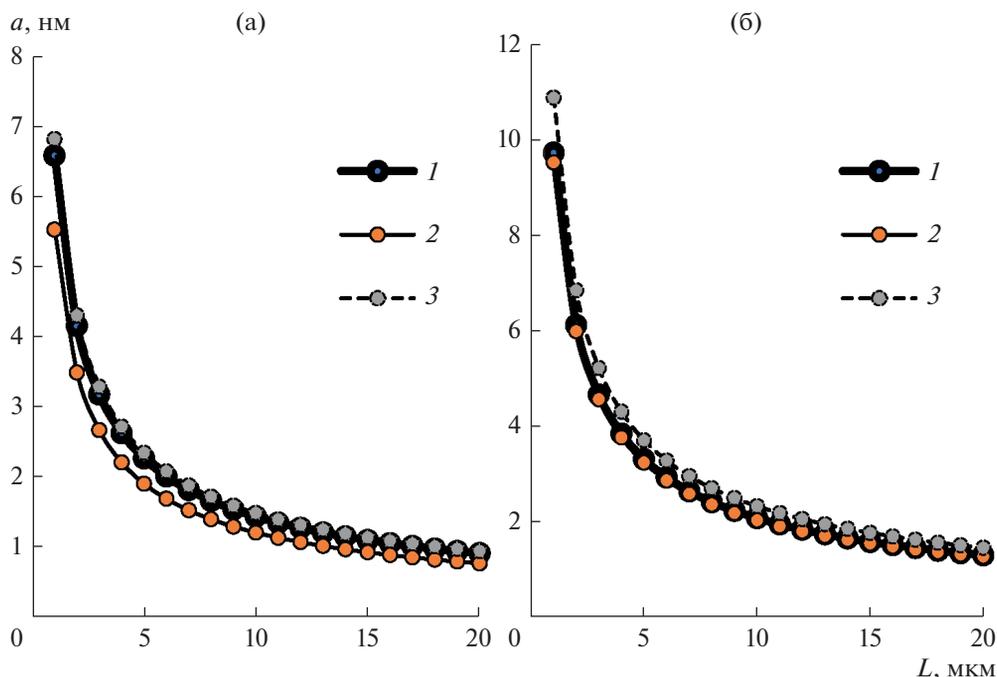


Рис. 4. Зависимость величины радиуса контактного мостика между частицами: (а) – в воде, (б) – в физиологическом растворе. 1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 –  $\text{MgO}$ , 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ .

кающая между частицами оксида алюминия в воздухе, составляет  $4 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-4}$  Дж, что больше, чем между частицами оксида магния в 1.5 раза, в воде  $1 \times 10^{-2} - 2.6 \times 10^{-5}$  Дж, что больше, чем между частицами оксида магния в 3 раза, в физиологическом растворе  $3 \times 10^{-2} - 8.5 \times 10^{-5}$  Дж, что больше, чем между частицами оксида магния в 1.6 раза. Однако, в случае совместного нахождения в среде частиц оксидов магния и алюминия, агрегативная устойчивость увеличивается за счет частиц оксида магния, константа Гамакера которых ниже, чем у оксида алюминия. Следовательно, при наличии в смеси частиц с высокой агрегативной устойчивостью они повышают общую агрегативную устойчивость смеси в среднем на 40%.

Вне зависимости от состава наименьшей агрегативной устойчивостью наноразмерные частицы обладают в воздушной среде. Величина силы притяжения между частицами снижается при переходе в жидкую среду, наименьший показатель силы притяжения соответствует водной среде. Агрегативная устойчивость в воде выше на 80%, чем в воздухе, и на 35% выше, чем в физиологическом растворе. Данное наблюдение является важным с точки зрения прогнозирования поведения частиц в окружающей среде в зависимости от влажности. Предположительно, с увеличением влажности агрегативная устойчивость повышается, и частицы с меньшей вероятностью образуют кластеры.

На основе оценки сил притяжения установлено, что вероятность реализации сценария, при кото-

ром наноразмерные частицы изменяют свою агрегативную устойчивость при переходе из внешней окружающей среды во внутренние среды человека, высокая. При попадании во внутренние среды человека увеличивается вероятность распада кластеров частиц, образованных в воздухе, на более мелкие и восстановления наноразмерности дисперсной системы.

В реальных условиях наноразмерные частицы агрегируют между собой за счет образования мостиков жидкости между ними. В зависимости от рода частицы и среды геометрические параметры жидкостного мостика будут различны. Характерным параметром для описания строения жидкостного мостика является величина радиуса области контакта. На рис. 4 представлена зависимость величины радиуса области контакта жидкостного мостика между наноразмерными частицами оксида алюминия и магния совместно и по отдельности, в воде и физиологическом растворе от расстояния друг от друга в диапазоне от 1 до 20 мкм, полученная авторами в результате аналитических расчетов. Зависимости демонстрируют тенденцию, при которой радиус области контакта между частицами в физиологическом растворе выше, чем в воде в среднем в 1.6 раза.

Аналитические графические зависимости, характеризующие величину капиллярной силы жидкостного мостика, необходимой для удержания в кластере наноразмерных частиц оксида алюминия и магния совместно и по отдельности, в воде и фи-

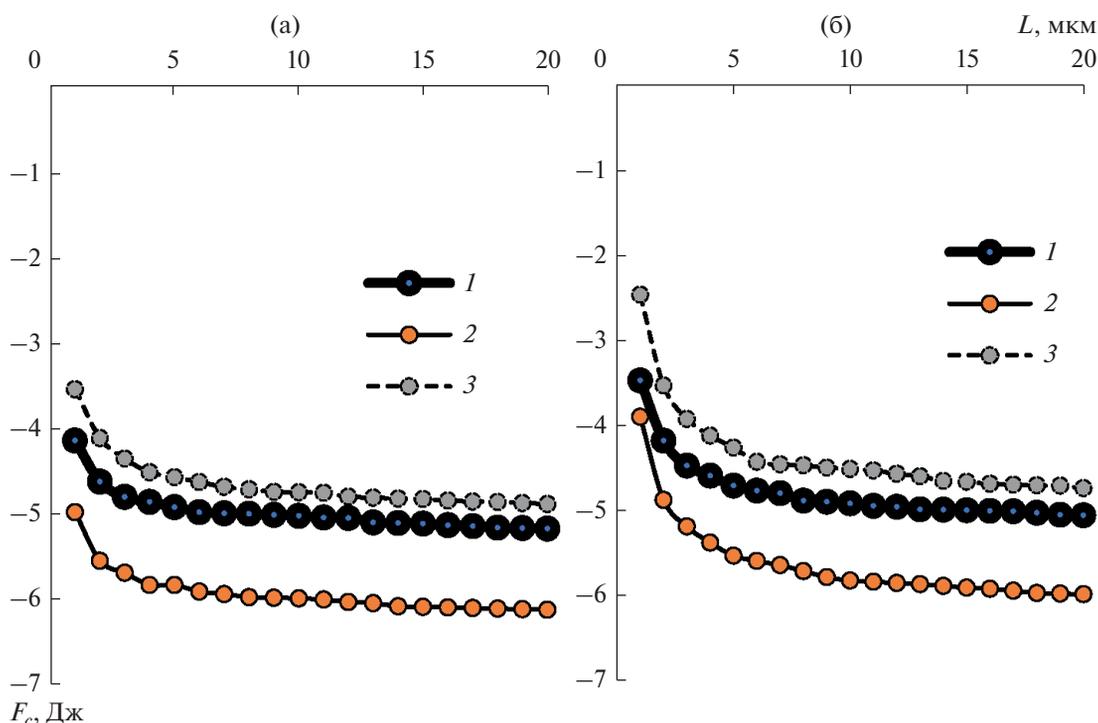


Рис. 5. Капиллярная сила, необходимая для удержания кластера частиц жидкостным мостиком, в зависимости от расстояния между ними: (а) – в воде, (б) – в физиологическом растворе. 1 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – MgO, 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MgO.

физиологическом растворе на расстоянии от 1 до 20 мкм друг от друга, полученные авторами, представлены на рис. 5. Общая тенденция соответствует тому, что с увеличением расстояния между частицами величина капиллярной силы жидкостного мостика, необходимой для их удержания, возрастает.

Согласно представленным зависимостям для удержания частиц между собой в жидкой среде из физиологического раствора требуются меньшие силы капиллярного взаимодействия. Это означает, что кластеры, образованные между наноразмерными частицами в физиологическом растворе, более устойчивы, чем в воде в 1.2 раза. При совместном присутствии в физиологическом растворе разнородных частиц (в случае исследования совместного нахождения частиц оксида алюминия и оксида магния) стойкость кластеров возрастает относительно аналогичной ситуации в воде в 1.5 раза. Установлено, что кластеры, образованные частицами из материала с большей константой Гамакера (в рамках данного исследования – оксида алюминия), в целом устойчивее кластеров из частиц, материалу которых соответствует меньший показатель константы Гамакера (в рамках данного исследования – оксида магния), в среднем на 20%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведена оценка агрегативной устойчивости наноразмерных частиц оксидов алюминия и магния в воздухе, воде и физиологическом растворе. Установлено, что во всех средах частицы оксида алюминия обладают меньшей агрегативной устойчивостью и с большей вероятностью образуют агломераты, чем частицы оксида магния. Сила взаимодействия между частицами оксида алюминия выше, чем между частицами оксида магния в 1.5–3 раза. На агрегативную устойчивость влияет наличие примесей. Так, наличие примеси частиц с высокой агрегативной устойчивостью (оксид магния) способно повысить общую агрегативную устойчивость смеси в среднем на 40%. Влияет также и расстояние между частицами; установлено, что силами взаимодействия Ван-дер-Ваальса можно пренебречь, если оно составляет более 20 мкм.

При переходе наноразмерных частиц из воздушной среды в жидкую величина силы притяжения между частицами снижается, их агрегативная устойчивость повышается до 80% и они с меньшей вероятностью образуют новые и укрупняют ранее образованные кластеры и с большей вероятностью кластеры, образованные в воздушной среде, распадаются.

Наноразмерные частицы оксида магния и алюминия во внутренних средах организма человека

склонны образовывать кластеры, соединенные через жидкостные мостики, которые являются неустойчивыми, т.е. наноразмерные частицы могут перемещаться в форме кластера, а в среде органицини распадаться на частицы и оказывать действие как наноразмерный материал. Например, оксид алюминия, как материал с большей постоянной Гамакера, образует более стойкие кластеры, чем оксид магния, как материал с меньшим показателем постоянной Гамакера.

Агрегативная устойчивость наноразмерных частиц определяется материалом частиц, их размером и расстоянием между ними, при этом она динамически меняется при переходе из внешней среды во внутренние среды организма и на разных этапах метаболизма, что доказывает необходимость учета физического взаимодействия частиц в различных средах для оценки их токсичности.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>A</i>	постоянная Гамакера, Дж
<i>b</i>	среднее значение высоты элемента шероховатости поверхности частиц, мкм
<i>D</i>	реальный диаметр частицы, мкм
<i>d</i>	приведенный диаметр частиц, мкм
<i>E</i>	модуль Юнга, МПа
<i>F</i>	сила взаимодействия, Дж
<i>k</i>	приведенная постоянная упругости для двух контактирующих тел из разных материалов
<i>L</i>	расстояние между частицами, мкм
<i>v</i>	коэффициент Пуассона
<i>z</i>	расстояние между частицами, мкм
$\alpha$	центральный угол, град
$\theta$	угол смачивания материала частицы жидкостью среды, град

### ИНДЕКСЫ

1, 2, 3	порядковые номера материалов и сред
<i>c</i>	капиллярная сила
<i>v</i>	сила Ван-дер-Ваальса

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Голохваст С.К., Памирский И.Э.* Экологические и нанотоксикологические аспекты взаимодействия минералов и белков // Вестн. нов. мед. технол. 2010. № 2. С. 53.
2. *Богатиков О.А.* Неорганические наночастицы в природе // Вестн. Росс. акад. наук. 2003. Т. 73. № 5. С. 426.
3. *Саркисов П.Д., Стоянова О.В., Дли М.И.* Принципы управления проектами в сфере nanoиндустрии // Теор. осн. хим. технол. 2013. Т. 47. № 1. С. 36.
4. *Землянова М.А., Игнатова А.М.* Исследование морфологических изменений тканей внутренних органов лабораторных животных при воздействии нанодисперсных оксидов переходных и легких металлов и неметаллов // Вестн. Перм. унив. С.: Биол. 2019. № 3. С. 320.
5. *Кузнецов Г.В., Стрижак П.А., Шлегель Н.Е.* Взаимодействие капель воды и суспензий при их столкновениях в газовой среде // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 5. С. 546.
6. *Богатырев В.А.* Лабораторная диагностическая система токсичности наноматериалов // Изв. высш. учебн. завед. Прикл. нелинейная дин. 2014. № 6. С. 4.
7. *Maynard R.L.* Nano-technology and nano-toxicology // Emerging Health Threats J. 2012. V. 5. № 1. Article number 17508. <https://doi.org/10.3402/ehjt.v5i0.17508>
8. *Valavanidis A., Fiotakis K., Vlachogianni T.* Airborne particulate matter and human health: Toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms // J. Environ. Sci. Health, Part C: Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev. 2008. V. 26. P. 339.
9. *Yanamala N., Kagan V.E., Shvedova A.A.* Molecular modeling in structural nanotoxicology: interactions of nanoparticles with nanomachinery of cells // Adv. Drug Delivery Rev. 2013. V. 65. № 15. P. 70.
10. *Zaitseva N.V., Zemlyanova M.A., Ignatova A.M., Stepankov M.S.* Morphological changes in lung tissues of mice caused by exposure to nano-sized particles of nickel oxide // Nanotechnol. Russ. 2018. V. 13. № 7–8. P. 393.
11. *Zaitseva N.V., Zemlyanova M.A., Stepankov M.S., Ignatova A.M.* Studying and assessing the toxicity of calcium oxide nanoparticles under one-time inhalation exposure // Nanotechnol. Russ. 2019. V. 14. № 9–10. P. 497.
12. *Землянова М.А., Туунова А.И., Степанков М.С., Иванова А.С.* Потенциальная опасность для здоровья человека наноразмерного оксида кобальта // Экол. чел. 2018. № 1. С. 36.
13. *Iveson S.M., Litster J.D., Hapgood K.P., Ennis B.J.* Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: A review // Powder Technol. 2001. V. 39. P. 117.
14. *Pitois O., Moucheron P., Chateau X.* Rupture energy of a pendular liquid bridge // Eur. Phys. J. B. 2001. V. 23. P. 79.
15. *Лященко А.К., Дильман В.В., Таран В.В.* Слабые воздействия и процессы релаксации в воде и других жидкостях // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 6. С. 603.
16. *Землянова М.А., Зайцева Н.В., Игнатова А.М., Степанков М.С.* Оценка реакции дыхательных путей на однократное интратрахеальное введение нано- и микроразмерных частиц оксида алюминия // Гиг. санит. 2019. Т. 98. № 2. С. 196.
17. *Zaitseva N.V., Zemlyanova M.A., Stepankov M.S., Ignatova A.M.* Comparative assessment of aluminum bioac-

- cumulation and morphological changes in the lungs and brain after a single inhalation exposure to nanodispersed aluminum oxide // *Nanotechnol. Russ.* 2019. V. 14. № 1–2. P. 62.
18. *Зайцева Н.В., Землянова М.А., Степанков М.С., Игнатова А.М.* Научное прогнозирование токсичности и оценка потенциальной опасности наночастиц оксида магния для здоровья человека // *Экол. чел.* 2019. № 2. С. 39.
19. *Зайцева Н.В., Землянова М.А., Степанков М.С., Игнатова А.М.* Оценка токсичности и потенциальной опасности наночастиц оксида алюминия для здоровья человека // *Экол. чел.* 2018. № 5. С. 9.
20. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
21. *Сажин Б.С., Чунаев М.В., Сажин В.Б.* Термокапиллярный механизм неустойчивости слоя жидкости (эффект Марангони) // *Усп. хим. хим. технол.* 2009. № 3(96). С. 103.
22. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1977.
23. *Иванов К.П.* Новые проблемы в дыхательной функции легких // *Ульяновск. мед.-биол. журн.* 2016. № 1. С. 37.

УДК 536.16,536.46,544.3

## ВЛИЯНИЕ ИЗБЫТКА ТИТАНА В РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ Ti–Si НА СИНТЕЗ КОМПОЗИТА В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

© 2021 г. Ю. А. Чумаков<sup>а</sup>, \*, А. Г. Князева<sup>а</sup>, Г. А. Прибытков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

\*e-mail: chya@ispms.tsc.ru

Поступила в редакцию 30.03.2020 г.

После доработки 21.12.2020 г.

Принята к публикации 14.01.2021 г.

На основе классических представлений теории твердофазного горения впервые численно реализована модель с детальной схемой химических реакции, учитывающая зависимость свойств от состава и стадию поджигания воспламенителя. Представлено теоретическое обоснование нетеплового характера прекращения реакции после ее инициирования при достижении массовой доли избытка титана в продуктах реакции более 50%. Обнаружено, что, как и при моделировании, так и в эксперименте основными продуктами СВС в исследованном концентрационном интервале являются силициды титана  $Ti_5Si_3$  и титан. Расчет показали, что в реакционных смесях с целевым составом продуктов СВС  $Ti_5Si_3 + 20\% Ti$  горение происходит в колебательном режиме с возрастающей амплитудой колебания скорости горения в процессе распространения волны по реакционной смеси, что может быть причиной появления неустойчивых силицидов в СВС материалах. Полученные теоретические результаты не противоречат данным эксперимента.

**Ключевые слова:** синтез композитов, нестехиометрическая смесь, твердофазное горение, моделирование, торможение продуктом

DOI: 10.31857/S0040357121030040

### ВВЕДЕНИЕ

Силициды титана являются одними из перспективных материалов для применения в современной микроэлектронике и нагревательной технике. Тонкие пленки дисилицида титана ( $TiSi_2$ ) широко используют в качестве омических контактов, управляющих электродов, барьера Шотки и межкомпонентных соединений в цепях электрических микросхемах [1], а также в качестве материалов для нагревателей, благодаря их исключительно коррозионной стойкости, в интервале температур 1300–1700°C [2]. Дисилицид титана  $TiSi_2$  является весьма привлекательным материалом для применения в качестве фотокатализатора в солнечной энергетике при разложении воды [3].

Из всего разнообразия способов получения силицидов титана самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) привлекает исследователей своей высокой энергоэффективностью по сравнению с другими технологиями (методы порошковой металлургии, горячее прессование, механическое сплавление, реакционной спекания и т.п.) [4, 5]. Суть метода заключается в том, что после локального инициирования внешним тепловым источником тепла происходит распростра-

нение волны реакции по гетерогенной смеси реагентов [6] в самоподдерживающемся режиме.

Закономерности горения в системе титан–кремний впервые были исследованы в [7, 8]. В работах изучалось влияние параметров процесса (давления инертного газа, диаметра образцов, размера частиц металла, соотношения компонентов в исходной шихте) на скорость горения, химический и фазовый состав продуктов горения. В [7] было показано, что стационарный режим горения в системе Ti–Si реализуется при массовом содержании кремния от 15.3 до 42%; при меньших концентрациях кремния наблюдается затухание волны, а при больших – система горит в автоколебательном (пульсирующем) режиме. При добавлении в исходную смесь  $Ti + 0.6Si$  разбавителя в виде готового продукта  $Ti_5Si_3$  было обнаружено [7], что при содержании  $Ti_5Si_3 > 30\%$  происходит смена режима горения из устойчивого стационарного в ярко выраженный автоколебательный режим. В продуктах реакции авторы обнаружили всего два вида силицидов:  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi_2$ . Исследования [8] показали, что в зависимости от соотношения металла и неметалла (коэффициент  $\alpha$ ) в исходной смеси при горении в системе “титан–кремний” происходит следующее: при  $\alpha = 0.6$

продукт горения состоит из однофазного силицида  $Ti_5Si_3$ ; при  $\alpha < 0.6$  конечным продуктом является  $Ti_5Si_3$ , однако остается непрореагировавший титан; при  $\alpha > 0.6$  в процессе горения образуется три фазы:  $Ti_5Si_3$ ,  $TiSi$ ,  $TiSi_2$ . На основании экспериментальных данных определен вид кинетической функции взаимодействия титана с кремнием и определена энергия активации для реакции  $5Ti + 3Si \rightarrow Ti_5Si_3$  ( $E_a = 30$  ккал/моль). Дальнейшие работы по СВ-синтезу силицидов титана были посвящены изучению влияния различных добавок в исходную смесь порошков титана и кремния с целью улучшения коррозионной стойкости, повышению прочности и температуры плавления полученных композитов [9–12]. Например, авторы [9] исследовали СВ-синтез силицида титана на воздухе (смесь  $Ti + 0.6Si$ ) с 15 мас. %  $SiC$ , в образцах были обнаружены фазы:  $Ti_5Si_3$ ,  $TiSi$ ,  $Ti_5Si_4$ ,  $Ti_2O$ , свободный  $Si$  и  $SiO_2$ , а  $TiSi_2$  – отсутствовал. Карбид кремния ( $SiC$ ) является инертным компонентом в реакции, который приводит к потерям тепла, накопленного в этой реакции и, как следствие, к уменьшению температуры процесса и скорости распространения фронта, но увеличивает прочность и трещиностойкость композита. Добавка железа ( $Fe$ ) в систему  $Ti-Si$  значительно усложняет фазовый состав СВС продуктов реакции [10] (кроме  $Ti_5Si_3$  в стехиометрической смеси  $Ti-Si$  и  $Fe$  образуются переходные фазы  $Fe_2Ti$  и  $FeSi$ ). В отличие от инертного карбида кремния  $SiC$ , железо  $Fe$  активно участвует в экзотермической реакции, является “источником” жидкой фазы для образования  $Ti_5Si_3$  в процессе СВС процесса, изменяет микроструктуру и морфологию продуктов реакции, а также является связующим агентом для частиц  $Ti_5Si_3$ . В [11] исследовали влияния добавки  $TiH_2$  на синтез композитов  $Ti_5Si_3/TiAl$  из элементарных порошков ( $Ti$ ,  $Si$ ,  $Al$ ) методом СВС. Авторы показали, что добавка  $TiH_2$  от 1.25 до 6.25% на моль приводит к уменьшению температуры реакции на  $200^\circ C$  (экзотермичность реакции снижается), что, в свою очередь, приводит к падению скорости распространения фронта реакции в 2 раза (с 30 до 15 мм/с) и к увеличению пористости синтезированных монолитов  $Ti_5Si_3$  (с 34 до 60%).

Механизм фазообразования  $Ti_5Si_3$ ,  $TiSi_2$  в процессе СВС был подробно исследован в [12]. Было показано, что образование  $Ti_5Si_3$  из стехиометрической смеси порошков  $Ti : Si = 5 : 3$  происходит по “твердо-жидкому” механизму, который включает в себя полное растворение реагентов и выделение жидких продуктов, в результате чего в продуктах обнаружена только одна фаза  $Ti_5Si_3$ . Для второй системы ( $TiSi_2$ ) в стехиометрической смеси  $Ti + 2Si$  взаимодействие реагентов происходит по твердофазному механизму вследствие низких

реакционных температур (ниже эвтектической  $1300^\circ C$ ). В последнем случае в продуктах реакции, помимо  $TiSi_2$ , обнаружена фаза  $TiSi$  и чистый  $Si$ . В этой работе также показано, что скорость распространения фронта реакции в системе  $Ti + 2Si$  в 10 раз меньше чем для  $5Ti + 3Si$ . В следующей работе  $Yeh$  и др. [13] осуществили сравнительное исследование синтеза различных силицидов титана ( $Ti_5Si_3$ ,  $TiSi_2$ ,  $Ti_3Si$ ,  $Ti_5Si_4$ ,  $TiSi$ ) СВС методом в системе  $Ti-Si$ , а также изучили влияние исходной стехиометрии на характеристики и фазовый состав продуктов реакции. Показано, что для составов  $Ti : Si = 5 : 4$  и  $1 : 1$  в продуктах реакции образуются, в основном, две силицидные фазы:  $Ti_5Si_4$  и  $TiSi$ , а также присутствует небольшое количество силицида  $TiSi_2$  и титан  $Ti$ , не вступивший в реакцию. Для состава  $Ti : Si = 5 : 3$ , как и в [12], образуется единственная фаза  $Ti_5Si_3$ . Для  $Ti : Si = 1 : 2$  в продуктах реакции присутствует основная фаза  $TiSi_2$  и небольшое количество непрореагировавшего кремния. Только при соотношении  $Ti : Si = 3 : 1$  фаза  $Ti_3Si$  не образуется; вместо этого в продуктах реакции присутствует  $Ti_5Si_3$  и большое количество непрореагировавшего титана. Самая высокая скорость распространения фронта реакции для составов  $Ti : Si = 5 : 4$  и  $5 : 3$  достигала 50 мм/с, самая низкая скорость имела место для отношения  $Ti : Si = 1 : 2$  и составляла 2.6–3 мм/с.

Последние два десятка лет при изучении синтеза горением многих исследователей привлекает внимание влияние механической активации порошковых реагентов в шаровых мельницах на процесс СВ-синтеза, в том числе и силицидов титана [14]. Механическая активация играет роль в увеличении площади контакта между реагентами за счет измельчения порошков и (или) образования композиционной структуры из тонких чередующихся слоев разнородных компонентов. В зависимости от длительности активации порошков титана и кремния в мельнице для получения активных реагентов наблюдают следующее: во-первых, непосредственное образование силицида титана  $Ti_5Si_3$  в процессе механообработки порошков за счет механического инициирования самоподдерживающейся реакции в смеси (наблюдается спонтанное горение) [15]. Во-вторых, при увеличении времени перемешивания порошков в мельнице уменьшается энергия активации, необходимая для инициирования реакции. Например, в [14] было показано, что при механической активации порошков в соотношении  $Ti : Si = 5 : 3$  в течение 240 мин энергия активации суммарной самораспространяющейся реакции в СВС режиме составляет 155 кДж/моль, что значительно меньше энергии активации для неактивированного состава  $E_a = 205.2$  кДж/моль [13]. В-третьих, механическая активация порошков приводит к повышению температуры процесса и скорости рас-

пространения фронта реакции, а также к стабилизации распространения волны горения, но усложняет фазовый состав продуктов реакции (в эксперименте обнаруживается разнообразие фазового состава) [14].

Наряду с активными экспериментальными исследованиями механизма формирования продукта в системах типа “титан–неметалл”, в макрокинетике большая роль отводится математическому моделированию [16]. Однако единой точки зрения на необходимость учета в моделях тех или иных физических явлений до сих пор нет. Одной из последних работ, посвященных теоретическому и экспериментальному изучению синтеза силицидов титана методом СВС, является [17]. Авторы исследовали режим распространения волны горения в стехиометрической смеси Ti : Si = 5 : 3 с исходной пористостью от 50 до 60%. Для расчета профиля температуры и скорости распространения волны горения была использована простейшая модель, предложенная еще в начале 1980-х годов [18]. В модели рассматривается простейшая суммарная реакционная схема  $5\text{Ti} + 3\text{Si} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$  (считается, что реакция протекает по первому порядку), а все теплофизические и кинетические параметры считаются постоянными. Из сопоставления экспериментальных термограмм и численного решения авторы находят значения энергии активации  $E_a = 193$  кДж/моль и предэкспонента в законе Аррениуса  $k_0 = 3 \times 10^9$  с<sup>-1</sup>. Однако вследствие неравновесности самого процесса СВ-синтеза предсказать состав продуктов синтеза на основе моделей с суммарными реакциями не представляется возможным.

Цель настоящей работы состоит в исследовании особенностей синтеза силицидов титана в режиме горения в лабораторном эксперименте, реализующем инициирование реакции в нестехиометрической смеси волной горения. Предложенная в работе модель, в отличие от известных моделей, учитывает детальную реакционную кинетику процесса и зависимость свойств от состава.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА КОМПОЗИТА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

**Постановка задачи.** Математическую модель процесса инициирования реакции в порошковой смеси титан–кремний и последующего распространения зоны реакции рассмотрим в следующей постановке. Рассмотрим образец, который представляет собой цилиндр радиуса  $R$  (рис. 1), состоящий из двух слоев порошковых насыпок. Полагаем, что слой 1 (воспламенитель) представляет собой стехиометрическую смесь порошков титана и кремния, толщина насыпки равна  $l$  (т.е.  $\eta_0(\text{Ti}) = 73.9$  мас. %  $\eta_0(\text{Si}) = 26.1$  мас. % или  $\text{Ti}/\text{Si} =$

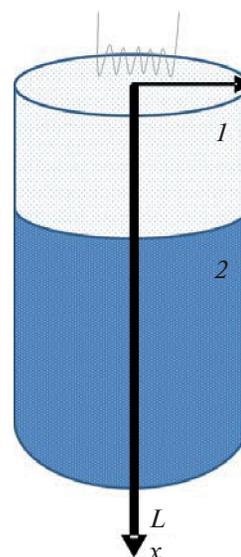
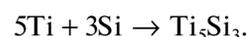


Рис. 1. Иллюстрация к постановке задачи.

$= 5/3$  (в ат. %)), что соответствует суммарной реакции



Второй слой толщиной  $L$  (поджигаемая смесь) имеет аналогичный состав, но смесь не является стехиометрической. Полагаем, что титан во второй смеси представлен в избытке, так что он полностью не расходуется в реакции. Результат процесса формирования силицидов титана предварительно можно оценить, основываясь на термодинамическом анализе возможных реакций в системе кремний–титан. Согласно фазовой диаграмме Ti–Si, в системе можно ожидать появление следующих промежуточных и конечных фаз: TiSi, TiSi<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>Si, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>. Предполагаемые химические реакции (для первого и второго слоя ограничиваемся десятью реакциями) представлены во втором столбце табл. 1. Таким образом, в общем случае в системе одновременно могут присутствовать свободные титан и кремний, а также пять силицидов титана. Для их массовых концентраций введем следующие обозначения:

$$\eta_1 = [\text{Ti}]; \quad \eta_2 = [\text{Si}]; \quad \eta_3 = [\text{TiSi}]; \quad \eta_4 = [\text{TiSi}_2];$$

$$\eta_5 = [\text{Ti}_3\text{Si}]; \quad \eta_6 = [\text{Ti}_5\text{Si}_3]; \quad \eta_7 = [\text{Ti}_5\text{Si}_4],$$

$$\eta_k = \frac{m_k}{\sum_{j=1}^7 m_j} = \frac{\rho_k}{\sum_{j=1}^7 \rho_j}, \quad k = \overline{1,7}.$$

Таблица 1. Кинетические параметры реакции

№	Реакция	$Q$ , Дж/см <sup>3</sup>	$k_0$ , с <sup>-1</sup>	$E_a$ , Дж/моль	Кинетические функции
1	Ti + Si → TiSi	6879	$0.363 \times 10^{14}$	236145	$\varphi_1(\eta) = k_1\eta_1\eta_2$
2	Ti + 2Si → TiSi <sub>2</sub>	5418	$0.146 \times 10^{14}$	196935	$\varphi_2(\eta) = k_2\eta_1\eta_2^2$
3	TiSi <sub>2</sub> + Ti → 2TiSi	6497	$0.573 \times 10^{14}$	299065	$\varphi_3(\eta) = k_3\eta_1\eta_4$
4	3Ti + Si → Ti <sub>3</sub> Si	8280	$0.342 \times 10^{15}$	193169	$\varphi_4(\eta) = k_4\eta_1^3\eta_2$
5	2Ti + TiSi → Ti <sub>3</sub> Si	5018	$0.638 \times 10^{15}$	210644	$\varphi_5(\eta) = k_5\eta_1^2\eta_3$
6	5Ti + 3Si → Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	7685	$0.374 \times 10^{15}$	151187	$\varphi_6(\eta) = k_6\eta_1^5\eta_2^3$
7	5Ti + 4Si → Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	7071	$0.583 \times 10^{12}$	279997	$\varphi_7(\eta) = k_7\eta_1^5\eta_2^4$
8	2TiSi + Ti <sub>3</sub> Si → Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-131.29	$0.287 \times 10^{15}$	146115	$\varphi_8(\eta) = k_8\eta_3^2\eta_5$
9	3Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> + 5Ti → 4Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	7108	$0.546 \times 10^{23}$	526753	$\varphi_9(\eta) = k_9\eta_1^5\eta_7^2$
10	4TiSi + Ti → Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	789.44	$0.705 \times 10^{13}$	181557	$\varphi_{10}(\eta) = k_{10}\eta_1\eta_3^4$

где  $m_k$  – массы компонентов в смеси,  $\rho_k$  – парциальные плотности компонентов, так что

$$\sum_{j=1}^7 \rho_j = \rho \quad \text{и} \quad \sum_{j=1}^7 \eta_j = 1,$$

а  $\rho$  – плотность смеси.

Математическая модель будет включать уравнения теплопроводности для слоев и систему уравнений химической кинетики.

В уравнении теплопроводности учитываем тепловыделение вследствие химических реакций, теплотери в окружающую среду за счет конвекции (если синтез осуществляется в атмосфере инертного газа) и за счет теплового излучения (что преобладает при синтезе в вакууме). Таким образом, уравнения теплопроводности принимают вид

$$\begin{aligned} (\text{ср})_{\text{эф.}i} \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_{\text{эф.}i} \frac{\partial T_i}{\partial x} \right) + \sum_{j=1}^{10} Q_j \Phi_j(\eta_k, T_i) - \\ - \frac{2\alpha}{R}(T_i - T_0) - \frac{2\varepsilon\sigma_0}{R}(T_i^4 - T_0^4), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $i = 1, 2$ ; индекс “1” относится к воспламенителю, индекс “2” – к поджигаемой смеси;  $T$  – температура;  $t$  – время;  $x$  – пространственная координата;  $\lambda_{\text{эф.}i}$ ,  $c_{\text{эф.}i}$ ,  $\rho_{\text{эф.}i}$  – эффективные теплопроводность, теплоемкость и плотность составов;  $Q_k$  – тепловые эффекты суммарных реакций;  $\Phi_j(\eta_k, T)$  – кинетические функции;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи в окружающую среду;  $\sigma_0$  – постоянная Стефана–Больцмана;  $\varepsilon_0$  – степень черноты;  $R$  – радиусы слоев.

Заметим, что каждую из 10 выписанных в табл. 1 реакций в общем случае нельзя рассматривать как элементарную. Тем не менее для записи кинетиче-

ских законов полагаем, что скорости реакций зависят от концентраций в соответствии с законом действующих масс, а от температуры по закону Аррениуса. Поскольку реакции в системе Ti–Si могут протекать как в жидкой, так и в твердой фазах, учтем следующие обстоятельства. Если температура лежит в пределах 1687–1941°C, в результате взаимодействия расплавленного кремния с титаном могут образоваться четыре тугоплавких соединения, последовательность появления которых в неравновесных условиях может и не совпадать с последовательностью их расположения на диаграмме состояния. Если температура выше температуры плавления титана, все реакции идут в жидкой фазе. Тугоплавкими продуктами могут быть Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>. В реакциях с образованием тугоплавкого продукта скорость реакции замедляется вследствие затруднения подвода реагентов друг к другу. Торможение реакции растущим слоем твердофазного продукта конкурирует с ее тепловым ускорением [19]. Учтем это следующим образом:

$$\Phi_k(\eta_j, T) = \varphi_k(\eta_j) k_{0k} \exp\left(-\frac{E_{ak}}{R_g T_k}\right) \exp\left(-b \sum_{i=3}^7 \eta_i\right),$$

где  $k_{0k}$  – предэкспоненты;  $E_{ak}$  – энергии активации реакций;  $R_g$  – универсальная газовая постоянная;  $b$  – параметр торможения,  $k = 1, 10$ , зависящие от конкретной реакции и величины температуры. Такая форма кинетических функций соответствует сильному торможению реакций слоем продукта [4] и использована, например, при описании процесса синтеза на подложке с учетом детальной реакционной кинетики в [20], что позволило установить качественные закономерности, близкие к экспериментально наблюда-

емым. Кинетические функции для всех реакций  $\Phi_k(\eta_j)$  представлены в последнем столбце табл. 1.

В результате система кинетических уравнений примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_1}{dt} &= -K_1(\Phi_1 + \Phi_2 + 2\Phi_3 + 3\Phi_4 + 2\Phi_5 + 5\Phi_6 + \\ &+ 5\Phi_7 + 5\Phi_9 + \Phi_{10}); \quad \frac{d\eta_2}{dt} = -K_2(\Phi_1 + 2\Phi_2 + \Phi_4 + \\ &+ 3\Phi_6 + 4\Phi_7); \quad \frac{d\eta_3}{dt} = K_3(\Phi_1 + 2\Phi_3 - \Phi_5 - 2\Phi_8 - \\ &- 4\Phi_{10}); \quad \frac{d\eta_4}{dt} = K_4(\Phi_2 - \Phi_3); \quad \frac{d\eta_5}{dt} = \\ &= K_5(\Phi_4 + \Phi_5 - \Phi_8); \quad \frac{d\eta_6}{dt} = K_6(\Phi_6 + \Phi_8 + 4\Phi_9); \\ \frac{d\eta_7}{dt} &= K_7(\Phi_7 + \Phi_{10} - 3\Phi_9); \end{aligned} \quad (2)$$

где  $K_i = \frac{M_i}{(M_1 + M_2)\rho}$ ,  $M_i$  – молярные массы компонентов,  $i = 1, 7$ .

Полагаем, что между слоями имеет место идеальный тепловой контакт:

$$x = l: \begin{cases} \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}, \\ T_1 = T_2 \end{cases} \quad (3)$$

Инициирование реакции в воспламенителе осуществляется искрой, что отражает граничное условие

$$x = 0: \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = q_0 \delta(t), \quad (4)$$

где  $q_0$  – плотность мощности источника;  $\delta(t)$  – дельта-функция Дирака.

На удалении от границы раздела слоев имеет место условие адиабатичности:

$$x = L: -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = 0. \quad (5)$$

В начальный момент времени имеем

$$t = 0: T_1 = T_2 = T_0, \quad \eta_1 = \eta_{10}, \quad \eta_2 = \eta_{20}. \quad (6)$$

Поскольку исходная прессовка реагентов пористая, а при нагреве структура и свойства порошковой системы изменяются и в произвольный момент времени неизвестны, то в расчетах используем эффективные (эквивалентные или осредненные по составу) свойства. Так, для расчета объемной теплоемкости и теплопроводности в зависимости от состава используем правило смеси; для учета зависимости свойств от пористо-

сти используем соотношения, полученные в теории спекания [21]:

$$\begin{aligned} (c\rho)_{\text{eff}} &= \sum_{i=1}^7 c_i \rho_{i0} \eta_i (1 - \varepsilon_p), \quad \lambda_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^7 \lambda_i \eta_i \times \\ &\times \left( \frac{1 - \varepsilon_p}{1 + 11\varepsilon_p} \right), \quad \rho = \rho_0 (1 - \varepsilon_p), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\rho_{i0}$  – истинные плотности компонентов смеси;  $\varepsilon_p$  – пористость,  $\rho_0$  – плотность беспористого тела, содержащего исходные титан и кремний в заданном массовом соотношении.

Используем кинетическое уравнение для эволюции пористости, полученное в теории спекания [21] для случая действия только капиллярных сил:

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = -\frac{9\varepsilon_p \gamma (1 - \varepsilon_p)^2}{4 \mu r_0}, \quad (7)$$

где  $\mu$  – вязкость,  $\gamma$  – коэффициент поверхностного натяжения,  $r_0$  – радиус частиц, принятый одинаковым для титана и кремния, как и другие свойства, входящие в (7).

Собственно затраты тепла на плавление учтем в простейшем приближении. Температуры плавления реагентов и силицидов лежат в пределах от 1443 до 2193 К (табл. 2), причем самую низкую температуру плавления имеет силицид  $Ti_3Si$  – один из продуктов. Поскольку реакции активно ускоряются при появлении жидкой фазы; примем, что эффективная теплоемкость изменяется в окрестности температуры плавления кремния следующим образом:

$$(c\rho)_m = (c\rho)_{\text{eff}} + Q_{ph} \rho_s \delta(T - T_{ph}),$$

где  $(c\rho)_m$  – эффективная теплоемкость с учетом плавления,  $Q_m$  и  $T_m$  – теплота и температура плавления кремния. Теплоемкости твердой и жидкой фаз приняты одинаковыми.

Более строго, такую формулу следует записать для каждого компонента смеси в первом соотношении (6).

**Свойства, параметры и алгоритм решения.** Значения кинетических параметров суммарных реакций, с которыми проводились расчеты, представлены в табл. 3 [12, 17, 22].

Экспериментальные данные по значениям предэкспонент  $k_{0k}$ , как правило, неизвестны. Значения  $k_0$  существенно зависят от условий эксперимента, структуры реагентов и многих микроскопических факторов, которые плохо контролируются; эти величины отличаются на порядки у разных авторов. Поэтому предэкспоненты, как и другие кинетические параметры реакций, предварительно оценивали на основе подхода, опирающегося на химическую термодинамику и стан-

**Таблица 2.** Теплофизические свойства

Вещество	$M$ , г/моль	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\lambda$ , Вт/(м <sup>2</sup> К)	$c$ , Дж/(кг К)	$T_{ph}$ , К
Ti	47.88	4540	22	498	1941
Si	28.08	2330	150	690	1687
TiSi	75.97	4030	16.8	365	1843
TiSi <sub>2</sub>	104.05	4210	45.9	518	1773
Ti <sub>3</sub> Si	171.73	4310	20	400	1443
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	323.66	4320	26.8	430	2403
Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	351.74	4260	30	310	2193

**Таблица 3.** Состав реакционных смесей

Целевой состав СВС продукта	Состав реакционных смесей, мас. %		Теоретическая плотность реакционных смесей, г/см <sup>3</sup>
	Ti	Si	
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	73.97	26.03	3.6262
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + 10%Ti	76.71	23.29	3.704
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + 20%Ti	79.39	20.61	3.781
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + 30%Ti	82.04	17.96	3.861
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + 40%Ti	84.68	15.32	3.944

дартные таблицы термодинамических свойств веществ [23] (табл. 1):

$$k_{0i} = e^{\left[ \frac{R_g T}{N_a h} \right]} \exp\left( \frac{\Delta S_i}{R_g} \right),$$

где  $e$  – число Эйлера,  $N_a$  – число Авогадро,  $h$  – постоянная Планка,  $\Delta S$  – энтропия реакции  $k = \overline{1,10}$ . Некоторые уточнения к коэффициентам будут даны ниже. Энергию активации, которую использовали в расчетах, рассчитывали как сумму теоретической энергии активации, полученной в [23], и энергии активации диффузии.

Для других параметров использованы справочные данные [22]. Теплофизические свойства титана, кремния и различных силицидов титана представлены в табл. 2. В расчетах принято:  $l = 0.5$  см,  $L = 2$  см,  $R = 1.2$  см,  $\alpha = 10^3$  Вт/(м<sup>2</sup> К),  $\sigma = 5.67 \times 10^{-8}$  Вт/(К<sup>4</sup> м<sup>2</sup>), остальные параметры варьировались.

Задачу решали численно. Дифференциальные уравнения аппроксимировали разностными по четырехточечной неявной схеме; получившуюся систему алгебраических уравнений решали методом прогонки. Уравнения кинетики аппроксимировали явной схемой Эйлера. В расчетах находили поле температуры и распределения концентрации компонентов в различные моменты времени. По-

скольку в задаче присутствует несколько характерных масштабов и характерных температур, требуется тщательный выбор параметров разностной сетки и тестирование сходимости при экстраполяции на нулевой шаг.

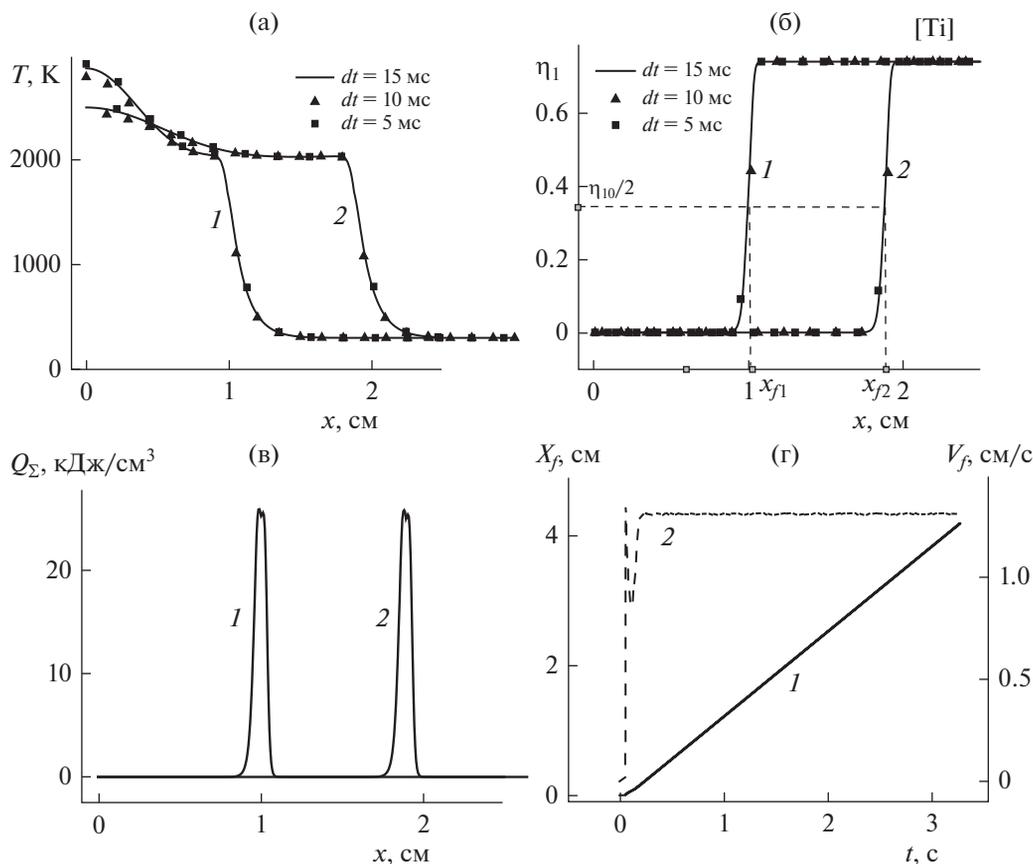
Типичное распределение температуры и концентрации титана для стационарного режима для двух моментов времени показано на рис. 2а, 2б. При уменьшении шага по времени ( $dt = 5, 10, 15$  мс, что соответствует числу точек разностной сетки  $N = 1500, 1000, 500$ ). Из рисунка видна достаточно хорошая сходимость при изменении шагов по координате и времени.

Чтобы проанализировать возможные режимы распространения волны горения ведем понятия интегральной концентрации компонентов (реактивов и продуктов реакции)  $\zeta_k$  и суммарный тепловой эффект реакций  $Q_s$  следующим образом:

$$\zeta_k(t) = \frac{1}{L} \int_0^L \eta_k(x, t) dx,$$

$$Q_s(t) = \frac{1}{L} \sum_{k=1}^{10} \int_0^L Q_k \phi_k(\eta, T) dx.$$

Суммарное тепловыделение в реакциях, соответствующее кривым на рис. 2а, 2б, показано на рис. 2в.



**Рис. 2.** Температура реакционной смеси (а), концентрация титана (б) (при различных шагах по времени), суммарное тепловыделение (в), координата (сплошная линия – 1) и скорость фронта (пунктирная – 2) (г). Начальная массовая доля в обоих слоях [Ti] = 73.9%, кремния [Si] = 26.1%,  $q_0 = 1.5$  кВт/см<sup>2</sup>,  $b = 2$ ,  $\epsilon_p = 0.5$ ,  $1 - t = 1$ ;  $2 - t = 2$  с.

Координату фронта реакции  $X_f$  (рис. 2г) определяли по значению концентрации титана, равному половине начальной  $\eta(x) = \eta_{10}/2$ , скорость фронта  $V_f$  получали численным дифференцированием:

$$V_f(t) = \frac{\partial X_f(t)}{\partial t}.$$

Способ проиллюстрирован на рис. 2б. Рядом представлен пример расчета координаты и скорости распространения фронта реакции для стехиометрической смеси. Видим, что выход на стационарный режим происходит после небольшого нестационарного участка, где скорость сначала резко возрастает, затем падает (что связано с исчерпанием реагентов), и только потом устанавливается стационарное значение скорости.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы, методики и результаты эксперимента.** Для приготовления реакционных смесей использовали порошки титана (марка ТПП-8; <160 мкм; 99.4%) и кремния (марка Кр-00; <40 мкм;

99.45%). Порошки смешивали 4 ч всухую и прессовали до получения пористости 32–36%. Двухкомпонентные реакционные смеси содержали от 15.32 до 23.29 мас. % кремния, что соответствовало расчетному объемному содержанию титановой связки в продуктах синтеза (несвязанный титан) от 10 до 40%, в предположении, что при синтезе образуется единственный силицид –  $Ti_5Si_3$ . Это предположение основано на экспериментальных данных более ранних исследований других авторов, согласно которым фаза  $Ti_3Si$  при синтезе в составах богатых титаном не образуется [8]. Составы реакционных смесей приведены в табл. 3.

Для синтеза готовили цилиндрические прессовки диаметром 24 мм и высотой 20 мм из смеси порошков титана и кремния. Исходная пористость прессовок колебалась в пределах 33–38%. Для инициирования реакции синтеза сверху на прессовку насыпали поджигающую смесь, горение которой инициировали пропусканием тока через спираль из молибденовой проволоки. Состав поджигающей смеси из порошков титана и кремния соответствовал составу силицида  $Ti_5Si_3$ . Реакция синтеза во всем исследованном концен-



Рис. 3. Схема устройства для измерения скорости горения (а) и примеры термограмм (б).

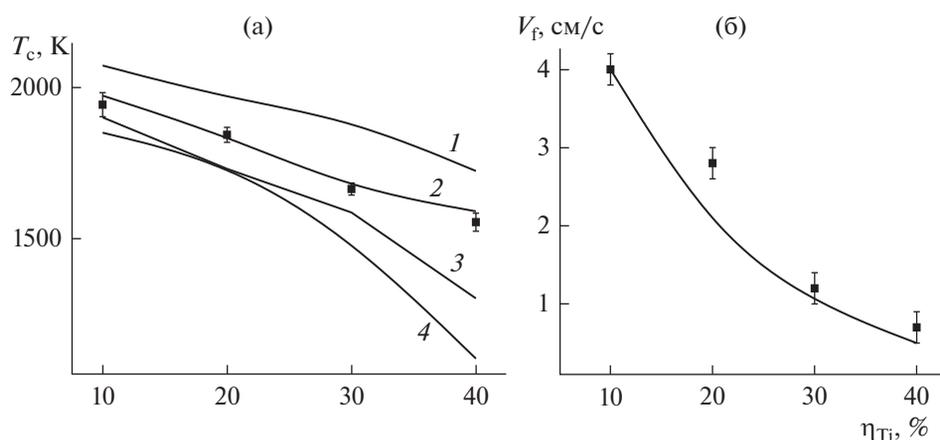


Рис. 4. Зависимость температуры (а) и скорости (б) горения от целевого содержания титановой связки в СВС композитах. Символы – данные эксперимента. Разные кривые получены при разных значениях параметра торможения: 1 –  $b = 0$ ; 2 – 1; 3 – 2; 4 –  $b = 4$ .

трационном интервале проходила в стационарном волновом режиме. Максимальные температуры на фронте реакции  $T_c$ , были измерены термопарным методом. Спаи термопары ВР5–ВР20 помещали в геометрический центр цилиндрического образца в глухое отверстие, просверленное с боковой поверхности цилиндрической прессовки. Для изготовления термопар использовали термопарную проволоку диаметром 100 мкм. Термопарный метод более точный и надежный по сравнению с бесконтактным пирометрическим методом измерения температуры, при котором измеряется температура на поверхности образца.

Скорости горения рассчитывали по времени прохождения фронта реакции вдоль спрессованного из реакционной смеси образца размерами  $90 \times 19 \times 10$  мм. Изменение температуры во времени в двух точках образца с расстоянием 50 мм между ними автоматически регистрировали с помощью двух термопар, спаи которых помещали в

глухие отверстия, засверленные на половину толщины образца. Для того чтобы устранить влияние теплового импульса от поджигающей смеси на регистрируемую температуру, расстояние от торца с поджигающей смесью до ближайшей термопары увеличили до 30 мм.

На рис. 3 приведен эскиз устройства для измерения скорости горения (а) и типичные термограммы (б), по которым рассчитывали среднюю скорость горения делением 50 мм на временной интервал между двумя пиками на термограммах.

Результаты измерения максимальных температур на фронте реакции  $T_c$  и скоростей движущийся фронта  $V_f$  реакции представлены на рис. 4. Монотонное уменьшение температуры и скорости горения по мере увеличения содержания титанового порошка в реакционных смесях объясняется тем, что непрореагировавший титан является инертной добавкой в реакционных смесях титана и кремния, понижающей температуру го-

рения. Подобная монотонная зависимость температуры горения от содержания инертных в тепловом отношении добавок в реакционные смеси является типичной для реакций СВС.

Фазовый состав продуктов синтеза (табл. 4) определяли методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD-6000,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Для идентификации фаз и определения их относительного содержания использовали картотеку рентгеновских данных PDF 4+ и программу POWDER CELL 2.4. Экспериментально определенное содержание силицида в СВС продуктах № 2–4 оказалось завышенным по сравнению с расчетным, что объясняется методическими причинами. Для синтеза был использован полидисперсный порошок титана (<160 мкм). На поверхности крупных частиц титана при взаимодействии с кремнием образовывался слой силицида в виде “скорлупы”, внутри которой оставалась сердцевина из непрореагировавшего титана. Толщина силицидной оболочки была больше оцененной нами толщины отражающего слоя, формирующего дифракционную картину. Таким образом, титан из сердцевины крупных частиц не давал отражений, что привело к занижению его содержания по сравнению с фактическим.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выбора неизвестных заранее параметров торможения реакции продуктами построены зависимости максимальной температуры в волне горения во втором слое от избыточной доли титана при различных значениях  $b$ , одинаковых для всех реакций (рис. 4). Полученные численно результаты сопоставлены с экспериментальными данными. Наилучшее согласие получаем для  $b = 1$ .

В модели присутствует еще один параметр, который требует согласования. Это связано с тем, что предэкспоненциальные множители, определенные экспериментально, соответствуют только конкретным условиям эксперимента, а рассчитанные теоретически – идеальным условиям, когда все компоненты реакционной смеси перемешаны на молекулярном уровне. В реальной ситуации на величину предэкспонента оказывают влияние факторы, которые очень сложно или практически невозможно учесть в макроскопической модели. К ним относятся размер частиц всех реагентов, распределение частиц по размерам; форма поверхностей частиц, наличие дефектов и их влияние на скорость каждой реакции и т.п. Величины предэкспонента оказывают влияние на время завершения реакций. Как правило, в теоретических работах ограничиваются суммарной реакцией и переходят к безразмерным переменным, что позволяет “спрятать” описанную проблему. В моделях типа (1)–(6) корректным является следующий подход [23–26]: домножим скорости всех реакций (все

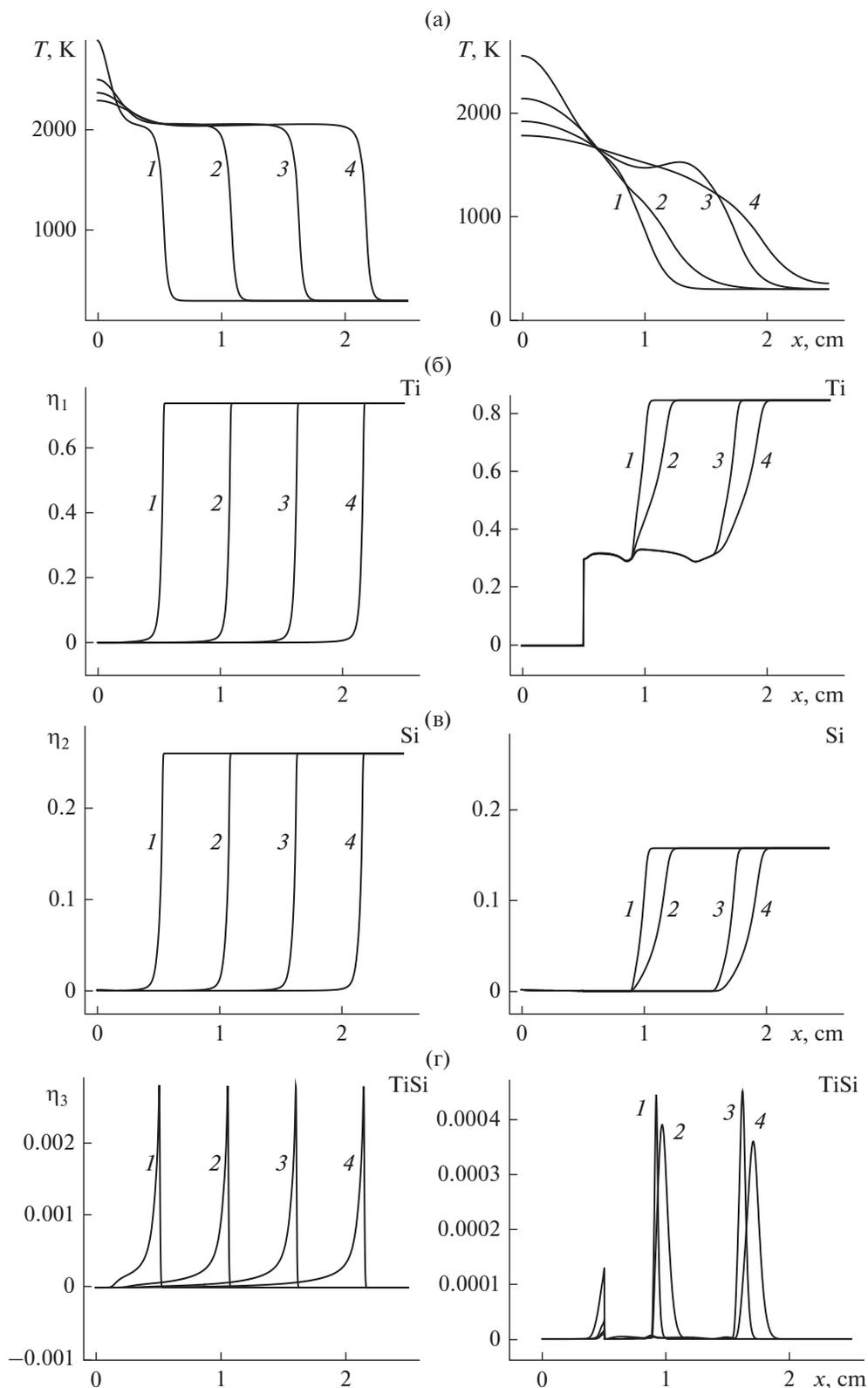
**Таблица 4.** Содержание фаз (мас. %) по результатам рентгеноструктурного анализа

Целевой состав продуктов СВС	$\text{Ti}_5\text{Si}_3$		Ti	
	экспер.	теор.	экспер.	теор.
$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 10\%\text{Ti}$	89.4	87.3	10.6	5.2
$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 20\%\text{Ti}$	87.3	75.9	12.7	10.9
$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 30\%\text{Ti}$	73.8	69.4	26.2	19.6
$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 40\%\text{Ti}$	70.7	61.1	29.3	28.5

предэкспоненты) на один и тот же множитель  $Z$ , который выберем из условия, что за время завершения реакции для смеси Ti–Si (состава: 76.71 мас. % Ti, 23.29 мас. % Si) скорость распространения волны реакции составляет  $4.0 \pm 0.2$  см/с, а максимальная температура  $1943 \pm 45$  К, что соответствует эксперименту. В нашей модели множитель оказался равным  $Z = 0.03$ . Как видно из рис. 3б, при выбранных  $b$  и  $Z$  значения скорости горения, рассчитанные численно, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными.

Все расчеты, описанные далее, были направлены на исследование влияния на процесс синтеза доли избыточного титана в продуктах реакции, которая рассчитывалась в предположении, что реакция пройдет до конца по схеме  $5\text{Ti} + 3\text{Si} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$ , а какая-то часть титана  $\eta_e[\text{Ti}]$ , не вступившего в реакцию, будет играть роль матрицы в получившемся продукте реакции.

Распределения температуры и концентраций компонентов для разных составов реакционных смесей показаны на рис. 5. Расчеты показали, что для случая стехиометрического состава смеси реагентов (слева на рис. 5) максимальная температура в волне горения примерно равна температуре плавления титана (около 1950 К). Исходные реагенты реакционной смеси практически полностью превращаются в продукты. Состав продуктов реакции в этом случае: около 85%  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , около 7%  $\text{Ti}_3\text{Si}$ , содержание остальных фаз менее 1% (рис. 5, кривые 1). Если используется теоретически рассчитанный целевой состав полученного композита  $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 50\%\text{Ti}$  (справа на рис. 5), что соответствует большому избыточному содержанию титана в исходной реакционной смеси, то горение происходит неустойчиво, переходя в колебательный режим. В этом случае в полученном композите присутствует непрореагировавший титан (около 37%). Содержание  $\text{Ti}_3\text{Si}$  около 7%, а  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  около 55% в полученном композите (рис. 6, кривые 3). Содержание остальных фаз менее 1%. Также наблюдается падение на порядок скорости распространения волны с 4.4 см/с для стехиометрической смеси до 0.2 см/с для  $\eta_e[\text{Ti}] = 0.5$  (справа на рис. 5, кривые “сближаются”), что приводит к



**Рис. 5.** Распределение температуры и массовой концентрации компонентов для двух различных исходных составов реакционной смеси. Слева – стехиометрическая смесь в обоих слоях  $\eta_{01}[\text{Ti}] = 73.9\%$ ,  $\eta_{02}[\text{Si}] = 26.1\%$ ,  $1 - t = 0.2$ ;  $2 - 0.4$ ;  $3 - 0.6$ ;  $4 - t = 0.8$ . Справа – доля избыточного титана во втором слое  $\eta_{e0}[\text{Ti}] = 50\%$  ( $\eta_{01}[\text{Ti}] = 88.3\%$ ,  $\eta_{02}[\text{Si}] = 11.7\%$ ),  $1 - t = 1$ ;  $2 - 2$ ;  $3 - 3$ ;  $4 - t = 4$  с.

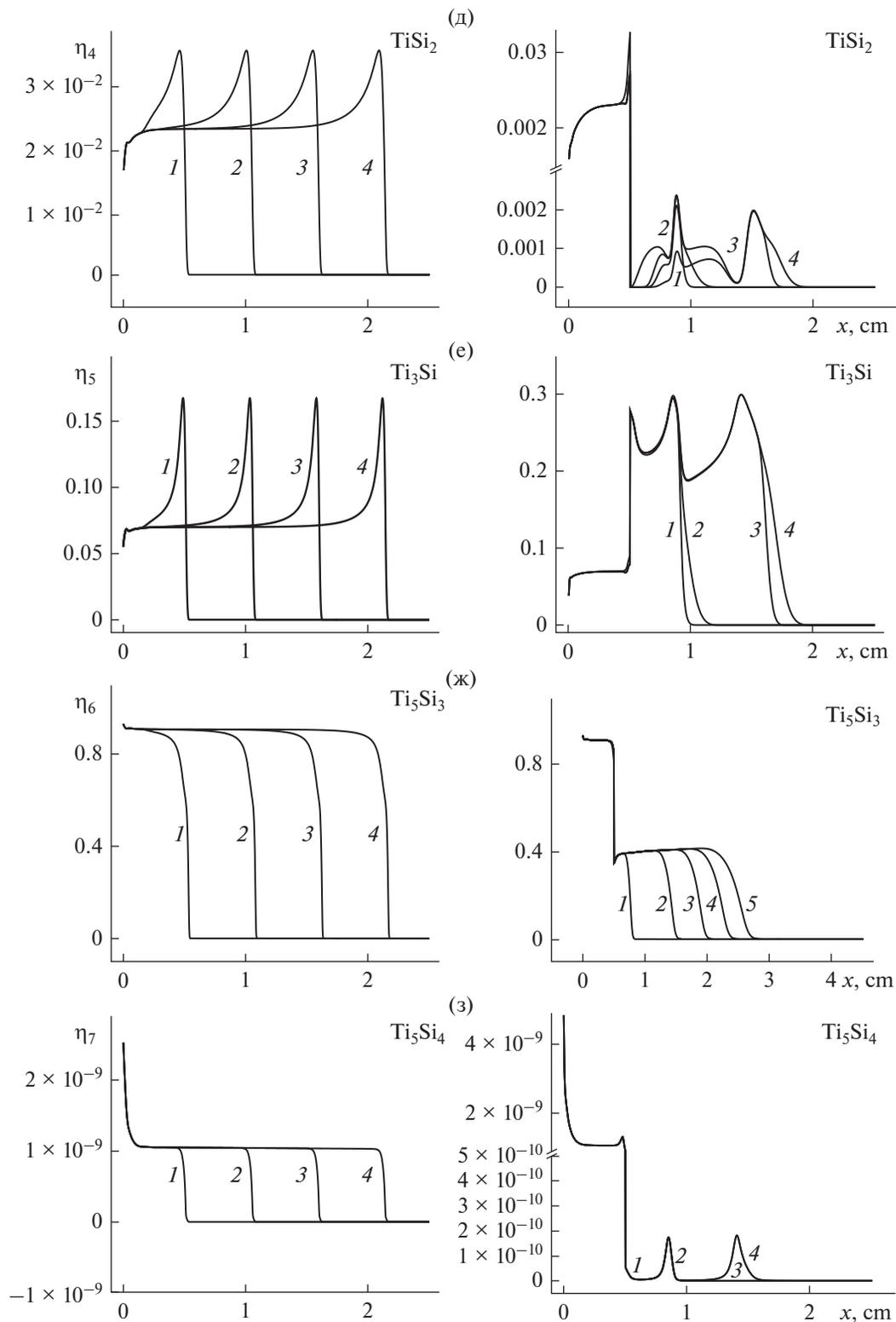


Рис. 5. Окончание

остановке реакций до момента достижения волны нижней границы прессовки, что также наблюдается в эксперименте.

На рис. 6 представлено изменение суммарной концентрации компонентов смеси во времени. Как уже отмечалось выше, при увеличении доли

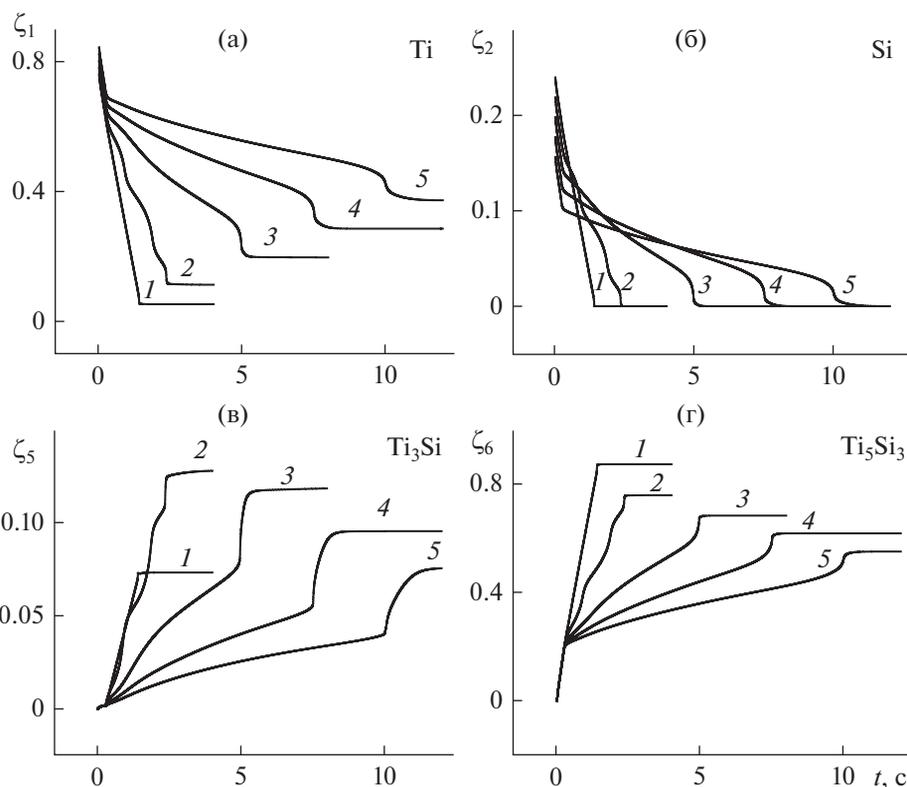


Рис. 6. Изменение суммарной концентрации компонентов во времени в зависимости от доли избыточного титана в продуктах  $q_0 = 300 \text{ Вт/см}^2$ ,  $\varepsilon_p = 0.5$ : 1 –  $\eta_{e0}[\text{Ti}] = 0.1$ ; 2 – 0.2; 3 – 0.3; 4 – 0.4; 5 –  $\eta_{e0}[\text{Ti}] = 0.5$ .

избыточного титана в смеси горение переходит в колебательный режим, что отражается на профилях концентраций компонентов (кривые 3). В продуктах всегда есть небольшая доля титана, не вступившего в реакцию: для стехиометрической смеси около 1–2%, для  $\eta_{e0}[\text{Ti}] = 0.3$  она составляет 20%, а для  $\eta_{e0}[\text{Ti}] = 0.5$ , около 38%. Кремний практически всегда полностью расходуется и в продуктах реакции не присутствует. Из анализа рис. 6 стоит отметить достаточно хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными по титану в связке, не вступившему в реакцию (табл. 4). Отсутствие более полного согласия суммарного процентного содержания фаз в полученном численно композите с экспериментальными результатами говорит о неполном наборе реакций, входящих в рассматриваемую систему, либо о недостаточно точных кинетических параметрах. На данном этапе исследований установить более точные данные не представляется возможным, а литературные данные на эту тему практически отсутствуют.

На рис. 7 представлена скорость распространения фронта реакции и суммарного тепловыделения при различном содержании избыточного титана  $\eta_e[\text{Ti}]$ . Для стехиометрической смеси (рис. 7, кривые 1) после инициирования реакции (воз-

действия резкого теплового импульса) практически сразу формируется волна, распространяющаяся с постоянной скоростью. Для всех остальных случаев волна, сформировавшаяся в воспламенителе, дойдя до границы “воспламенитель–реакционная смесь”, изменяет скорость. Это обнаружилось, например, в модели горения [18]. Найдено, что горение при  $\eta_e[\text{Ti}] = 0.2$  происходит в колебательном режиме с возрастающей амплитудой колебания скорости в процессе распространения волны горения по реакционной смеси. При дальнейшем увеличении доли избытка титана в связке скорость либо сразу (кривые 3), либо через несколько колебаний (кривые 4) устанавливается, и волна продолжает перемещаться с постоянной скоростью.

С суммарным тепловыделением наблюдается обратная ситуация (рис. 7б): если для стехиометрической смеси все понятно и никаких колебаний не наблюдается, то для остальных случаев наблюдается резкое уменьшение суммарного тепловыделения на границе “воспламенитель–реагент”. Минимум тем больше, чем больше  $\eta_e[\text{Ti}]$ , а при  $\eta_e[\text{Ti}] = 50\%$  наблюдается практически прекращение тепловыделения от реакций и, как следствие, затухание реакций. Часть тепла, выделившаяся в реакциях в воспламенителе, тра-

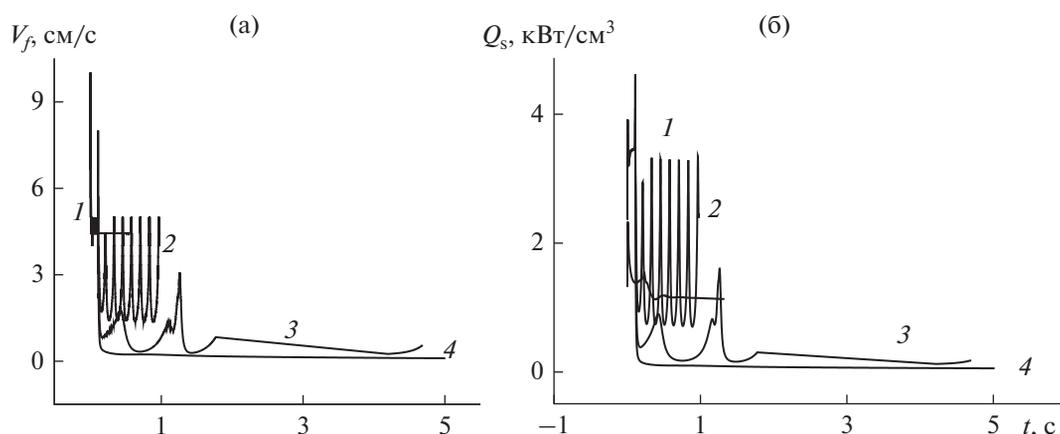


Рис. 7. Скорость распространения фронта реакции и суммарное тепловыделение во времени для различных значений массовой доли избыточного титана при  $l = 0.5$  см,  $L = 4.5$  см,  $q_0 = 300$  Вт/см<sup>2</sup>,  $\epsilon_p = 0.5$ : 1 –  $\eta_{e0}[\text{Ti}] = 0.0$ ; 2 – 0.2; 3 – 0.3; 4 –  $\eta_{e0}[\text{Ti}] = 0.5$ .

титана на нагрев компонента, не вступающего в реакцию, суммарная доля реагентов, с которыми связано тепловыделение, уменьшается, что и приводит к понижению температуры в волне горения ( $\eta_e[\text{Ti}] = 50\%$ ; рис. 7, кривые 4). В этом случае наблюдается затухание реакции и остановка волны, а тепло, накопленное в воспламенителе, постепенно за счет теплопроводности уходит в окружающую среду (т.е. имеются теплопотери) и распространяется по всему реагенту, практически не вызывая значительных химических превращений. Расчеты показали, что для колебательного режима ( $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 20\% \text{ Ti}$ ; рис. 7, кривая 2), наряду с осцилляцией скорости и максимальной температуры горения также наблюдаются колебания тепловыделения от химических реакций с резким возрастанием и падением.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены экспериментальные и численные исследования синтеза горением силицида титана из элементной порошковой смеси титана и кремния (с избытком титана). Экспериментальные исследования (рентгенофазовый анализ) показали, что в двухкомпонентных реакционных смесях с содержанием от 15.32 до 23.29 мас. % кремния в составе СВС материала всегда образуются только  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  и непрореагировавший титан. Максимальная температура падает с 1670 до 1279°C, а скорость горения изменяется с 4 до 0.7 см/с с увеличением доли избыточного титана в продуктах синтеза с 10 до 40%.

На основе классических представлений теории твердофазного горения с детальной реакционной схемой численно реализована модель, учитывающая нестехиометрический состав исходной смеси, торможение реакции слоем продукта и зави-

симость свойств от состава. В модели обнаруживаются все режимы превращения, наблюдаемые экспериментально. Значения температуры во фронте горения и содержание основных фаз, полученные численно, соответствуют данным эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-19-01425-П).

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$b$	параметр торможения
$c_{\text{eff}}$	эффективная теплоемкость, Дж/(кг · К)
$E_a$	энергии активации реакций, Дж/моль
$e$	число Эйлера
$h$	постоянная Планка, Дж · с
$K$	отношение молярных масс компонентов к
	плотности смеси, $K_i = \frac{M_i}{(M_1 + M_2)\rho}$ м <sup>3</sup> /кг
$k_0$	предэкспоненциальный множитель, с <sup>-1</sup>
$l, L$	толщина первого и второго слоя цилиндра соответственно, м
$M$	молярная масса реагентов и продуктов реакции, кг/моль
$m$	масса реагентов и продуктов реакции, кг
$N_a$	число Авогадро, моль <sup>-1</sup>
$Q$	тепловые эффекты суммарных реакций, Дж/м <sup>3</sup>
$Q_{\text{ph}}$	теплота фазового перехода, Дж/(кг К)
$Q_s$	суммарный тепловой эффект, Дж/м <sup>3</sup>
$q_0$	плотность мощности источника, Вт/см <sup>2</sup>
$R$	радиус цилиндра, м
$R_g$	универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К)

$r_0$	радиус частиц, м
$S$	энтальпии реакции, Дж/К
$T$	температура, К
$T_c$	температура горения, К
$T_{ph}$	температура плавления, К
$t$	время, с
$V_f$	скорость координата фронта реакции, м/с
$X_f$	координата фронта реакции, м
$X_f$	координата фронта реакции, м
$x$	пространственная координата, м
$\alpha$	коэффициент теплоотдачи в окружающую среду, Вт/(м <sup>2</sup> К)
$\gamma$	коэффициент поверхностного натяжения, Н/м
$\delta(t)$	дельта-функция Дирака
$\epsilon_0$	степень черноты
$\epsilon_p$	пористость
$\zeta$	интегральная концентрация компонентов
$\eta$	доля реагентов
$\mu$	вязкость, кг/(м · с)
$\rho_{eff}$	эффективная плотность, кг/м <sup>3</sup>
$\sigma_0$	постоянная Стефана–Больцмана, Вт/(К <sup>4</sup> м <sup>2</sup> )
$\varphi$	кинетическая функция, моль/(м <sup>3</sup> с)

## ИНДЕКСЫ

$i, j, k$	индексы
$p$	пористость
$ph$	параметры фазового перехода
$s, L$	параметры твердой и жидкой фазы

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Murarka S.P.* Silicide thin films and their applications in microelectronics // *Intermetallics*. 1995. V. 3. № 3. P. 173.
- Zhang L., Wu J.* Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-based alloys: alloying behavior, microstructure and mechanical property evaluation // *Acta Mater*. 1998. V. 46. № 10. P. 3535.
- Ritterskamp P., Kuklya A., Wustkamp M. A., Kerpen K., Weidenthaler C., Demuth M.* A Titanium Disilicide Derived Semiconducting Catalyst for Water Splitting under Solar Radiation – Reversible Storage of Oxygen and Hydrogen // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007. V. 46. № 41. P. 7770.
- Merzhanov A.G.* Combustion processes that synthesize materials // *J. Mater. Process. Technol.* 1996. V. 56. № 1–4. P. 222.
- Stel'makh L.S., Stolin A.M., Stel'makh E.B.* Role of the scaling factor in the process of SHS extrusion based on the example of a TiC + Co system // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 5. P. 686. [*Стельмах Л.С., Столин А.М., Стельмах Э.В.* Роль масштабного фактора в процессе СВС-экструзии (на примере системы TiC + CO) // *Теор. осн. хим. технол.* 2017. Т. 51. № 5. С. 538.]
- Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Hwang S.* Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications // *Adv. Chem. Eng.* 1998. V. 24. P. 79.
- Sarkisyan A.R., Dolukhanyan S.K., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G.* Laws of the combustion of mixtures of transition metals with silicon and the synthesis of silicides // *Combust., Explos., Shock Waves*. 1978. V. 14. № 3. P. 310.
- Azatyanyan T.S., Mal'tsev V.M., Merzhanov A.G., Seleznev V.A.* Some principles of combustion of titanium-silicon mixtures // *Combust., Explos., Shock Waves*. 1979. V. 15. № 1. P. 35.
- Bhattacharya A.K.* Effect of Silicon Carbide Reinforcement on the Properties of Combustion-Synthesized Titanium Silicide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. № 10. P. 2707.
- Guan Q.L., Wang H.Y., Li S.L., Zhang W.N., Lu S.J., Jiang Q.C.* Effect of Fe addition on self-propagating high-temperature synthesis of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in Fe–Ti–Si system // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 456. № 1–2. P. 79.
- Yeh C.L., Sun W.E.* Use of TiH<sub>2</sub> as a reactant in combustion synthesis of porous Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/TiAl intermetallics // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 669. № 1–2. P. 66.
- Yeh C.L., Chen, W.H., Hsu C.C.* Formation of titanium silicides Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and TiSi<sub>2</sub> by self-propagating combustion synthesis // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 432. № 1–2. P. 90.
- Yeh C.L., Chen, W.H., Wang H.J.* A comparative study on combustion synthesis of Ti–Si compounds // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 450. № 1–2. P. 200.
- Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Cocco G., Monagheddu M., Bertolino N., Munir Z.* Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ti–Si system // *J. Mater. Res.* 2001. V. 16. № 4. P. 1074.
- Yen B.K., Aizawa T., Kihara J.* Reaction Synthesis of Titanium Silicides via Self-Propagating Reaction Kinetics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. № 7. P. 1953.
- Markov A.A., Filimonov I.A., Martirosyan K.S.* Modeling of submicron complex oxides synthesis // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 1. P. 27.
- Yeh C.L., Hwang P.W., Chen W.H., Hsu C.C.* Formation of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> by self-propagating high-temperature synthesis and evaluation of combustion wave kinetics // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 714. P. 567.
- Strunina A.G., Firsov A.N., Kostin S.V.* Transition modes in the combustion of heterogeneous systems with solid-phase products // *Combust., Explos., Shock Waves*. 1981. V. 17. № 5. P. 500.
- Liu G., Li J., Chen K.* Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. V. 39. P. 90.
- Sorokova S.N., Knyazeva A.G.* Simulation of coating phase structure formation in solid phase synthesis as-

- sisted by electron-beam treatment // Theor. Found. Chem. Eng. 2008. V. 42. № 4. P. 443.
21. *Скорход В.В.* Реологические основы теории спекания. Киев: Наукова думка, 1972.
22. *Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.* Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.
23. *Knyazeva A.G., Kryukova O.N.* Simulation of the synthesis of multiphase composites on a substrate, taking into account the staging of chemical reactions // Appl. Solid State Chem. 2019. № 1. P. 11.
24. *Knyazeva A.G., Kryukova O.N., Sorokova S.N., Shanin S.A.* Coupling Models of New Material Synthesis in Modern Technologies // Handbook of Mechanics of Materials. Singapore: Springer, 2018. P. 1.
25. *Knyazeva A.G., Kryukova O.N.* Modeling Ti–Al–C-composite synthesis on a substrate under control of electron beam // J. Cryst. Growth. 2020. V. 531. P. 125349.
26. *Bakinovskii A.A., Knyazeva A.G., Krinitcyn M.G., Kryukova O.N., Pobol I.L., Fedorov V.V., Rajczyk J.* Electron Beam Assisted Deposition of Ni–Al Coating on to Steel Substrate // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2019. V. 28. № 4. P. 245.

УДК 547.856.1

## РИФОРМИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ

© 2021 г. Р. И. Кузьмина<sup>а</sup>, М. А. Заикин<sup>а</sup>, \*, В. О. Давыдов<sup>а</sup><sup>а</sup>Саратовский национальный исследовательский университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

\*e-mail: mixail-zaikin@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.10.2020 г.

После доработки 09.10.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Процесс каталитического риформинга является основным процессом получения ароматических углеводородов для приготовления автомобильных бензинов и выделения индивидуальных углеводородов. Сырьем каталитического риформинга при производстве автомобильных бензинов является прямогонная бензиновая фракция с температурой кипения 100–180°C. При снижении температуры кипения менее 100°C происходит увеличение циклогексана в сырьевой смеси, что приводит к высокому выходу бензола в стабильном катализаторе, содержание которого не должно превышать 1 об. % в товарном бензине согласно требованиям технического регламента Таможенного союза. В связи с этим фракцию с температурами кипения 62–100°C используют для получения бензол-толуол-ксилольной смеси, либо продают в качестве полуфабриката. Доля нефтеперерабатывающих заводов, работающих исключительно по топливному профилю, в настоящий момент снижается, однако производство бензинов может быть приоритетным направлением для конкретного предприятия, обеспечивающего регион в соответствии с потребностями. Для этого необходимо увеличение производительности установок каталитического риформинга, желательнее с сохранением общей производительности предприятия. С этой целью возможно рассмотреть переработку фракции 62–100°C. Среди современных технологических процессов активно исследуется процесс каталитической изомеризации фирмы НПП «Нефтехим». Альтернативой данной технологии может являться строительство блока риформинга фракции 62–100°C на существующих установках каталитического риформинга. Однако данная задача требует подбора технологических параметров и соответствующих катализаторов, обеспечивающих достаточный выход, конверсию и селективность процесса.

**Ключевые слова:** цеолитные катализаторы, Cr + V/ZSM-5, цеоформинг, *n*-гептан, циклогексан

**DOI:** 10.31857/S0040357121020056

### ВВЕДЕНИЕ

Ключевой целью переработки нефти и сопутствующих нефтепродуктов является увеличение степени переработки сырья. При этом важно минимизировать энергетические и материальные затраты при построении новых технологий и исследований катализаторов с высокой активностью [1].

В настоящее время особый интерес среди исследований наблюдается в области развития цеолитсодержащих каталитических систем в процессах переработки и нефтехимии [2, 3]. Из-за высокой активности, селективности в реакциях конверсии углеводородов, развитой удельной поверхности и уникальным молекулярно-ситовым и кислотным свойствам — они находят широкое применение в каталитическом риформинге, крекинге, гидрокрекинге, превращении спиртов в ценные компоненты химической промышленности [4].

Известна [5] работа по превращению *n*-гексана на модифицированных медью, цинком, железом цеолитах типа пентасил с соотношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 33$  при отсутствии водорода в реакционной среде.

Также известен способ [6] получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов  $\text{C}_6\text{--C}_{10}$  на модели двухстадийного процесса риформинга с применением высокоактивных цеолитов со структурой ZSM-5 (тип MFI) и ZSM-11 (тип MEL) при температурах контактирования 440–550°C и давлении 0.3–4.0 МПа в присутствии водородсодержащего газа.

Проводились работы [7] по двухстадийному риформингу гидроочищенной нефти 30–220°C с использованием цеолита ZSM-5 при температуре проведения процесса 500–650°C с отношением массового расхода катализатора к массовому расходу углеводородов от 5 до 30.

Известна работа [8] по изучению последовательного контактирования бензиновых фракций с цеолитсодержащим катализатором ZSM-5, ZSM-11 в присутствии водородсодержащего газа при повышенных температурах и избыточном давлении.

Актуальной работой [9] на сегодняшний день является изучение технологии разработанной НПП “Нефтехим” по превращению фракции компонентов 70–105°C на отечественном катализаторе СИ-4 с высокой избирательностью к гептановой фракции в основе проекта “Изомалк-4”.

Целью данной работы является:

1. Изучение селективности и степени превращения смеси *n*-гексана, *n*-гептана и циклогексана в соотношении 1 : 2 : 1 на цеолите типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 без повышенного давления и минимальной объемной скорости.

2. Изучение селективности и степени превращения *n*-гексана на цеолите типа ZSM-5, модифицированного солями Сг и Вi, при повышенном давлении и минимальной объемной скорости в присутствии газа носителя.

3. Расширение ассортимента углеводородных фракций, применяемых в качестве сырья каталитического риформинга с целью получения компонентов автомобильных бензинов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Описание проведения эксперимента.** Лабораторные исследования проводились на двух различных установках: лабораторная установка проточного типа (рис. 1) и лабораторная установка с точной регулировкой (рис. 2).

Экспериментальный цикл включал следующие этапы:

- 1) активация катализатора в токе инертного газа;
- 2) установление параметров проведения процесса;
- 3) подача сырья в реактор и проведение каталитического превращения;
- 4) сбор продуктов превращения и их анализ;
- 5) регенерация катализатора в токе воздуха.

На лабораторной установке проточного типа была проанализирована следующая углеводородная смесь: *n*-гексан = 25 мас. %, *n*-гептан = 50 мас. %, циклогексан = 25 мас. %.

Эксперименты проводились в интервале температур каталитического риформинга 400–500°C.

На лабораторной установке с точной регулировкой был изучен процесс превращения *n*-гексана при избыточном давлении, минимальной объемной скорости подачи сырья и постоянной подаче инертного газа носителя азота. Температурный интервал исследования превращения *n*-гексана составил 300–500°C, давление 11.6 кгс/см<sup>2</sup>. Подача

инертного газа носителя в систему производилась из стационарного баллона через редуцирующий клапан. Испытываемый катализатор в объеме 5 см<sup>3</sup> загружали в вертикальный цилиндр, расположенный в средней части реактора. Температура процесса измерялась термопарой, опущенной в слой катализатора через стальную трубку.

Перед проведением каждого из экспериментов проводилась проверка герметичности системы, создавая избыточное давление инертного газа при последовательном перекрытии кранов и отводов и выдержкой не менее 10 мин с фиксацией изменения давления. Сбор жидких продуктов превращения производился в специальном сборнике, после охлаждения. Сбор газообразных продуктов превращения производился в герметичном газометре. Анализ жидких и газообразных продуктов проводился на газо-жидкостных хроматографах “Кристалл 5000” и “Кристалл 3000” соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

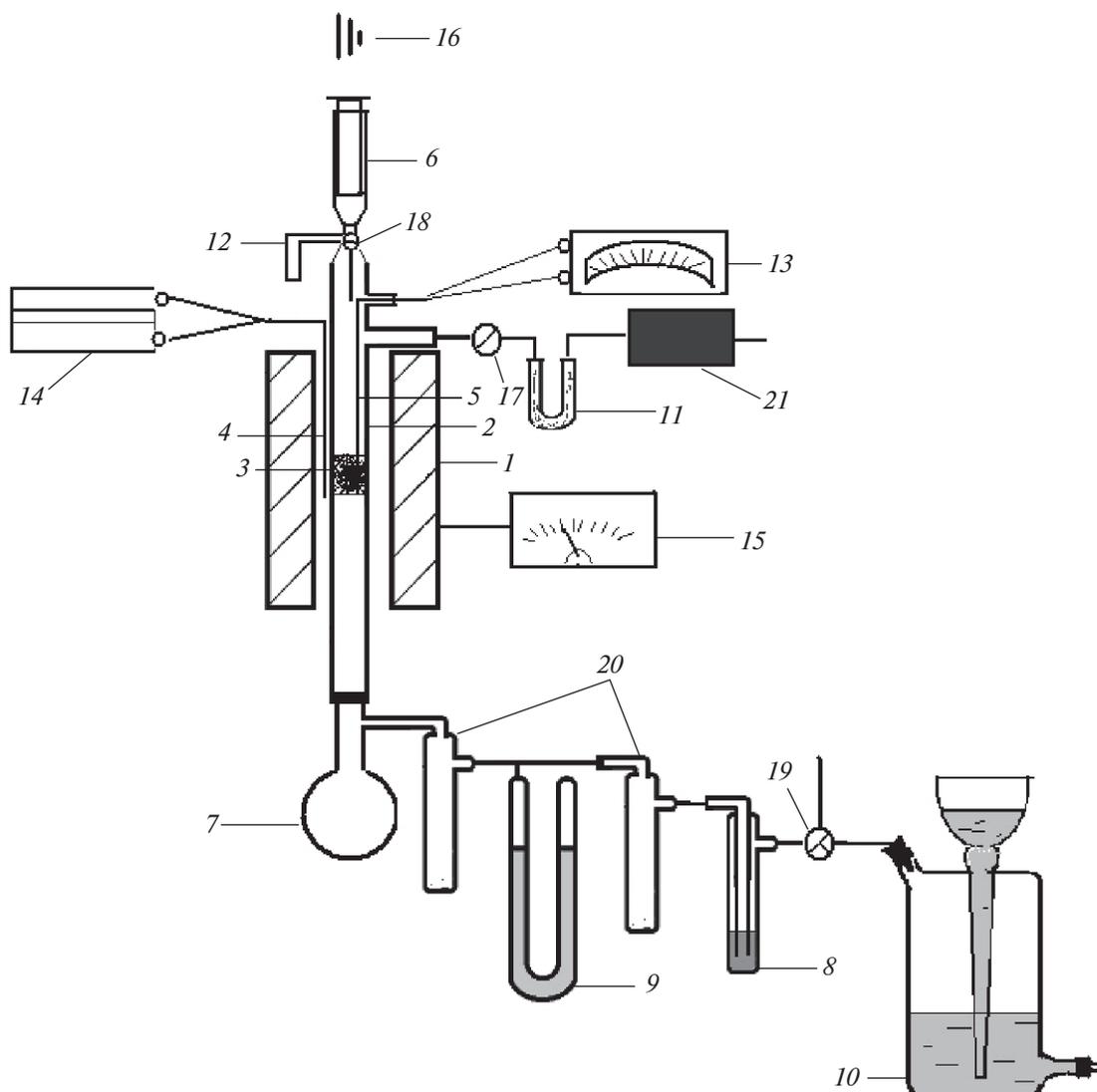
**Теоретический анализ.** Проведено исследование активности модифицированных и не модифицированных цеолитов в реакции каталитического риформинга модельных углеводородов.

На установке проточного типа определены основные направления превращения гексан-гептановой смеси на цеолите типа ZSM-5 при отсутствии водородсодержащего газа, отсутствии избыточного давления и максимально возможной объемной скорости. *n*-гексан, *n*-гептан и циклогексан составляют большую долю во фракции 62–100°C и являются модельными для данной фракции. При этом на данной лабораторной установке обеспечивается равномерная подача сырья при бесконечно возможном времени контакта сырья с катализатором, так как не используется газ носитель. Повышение температур более 500°C не целесообразно в связи с повышением крекинга. Результаты превращения модельной углеводородной смеси приведены в табл. 1.

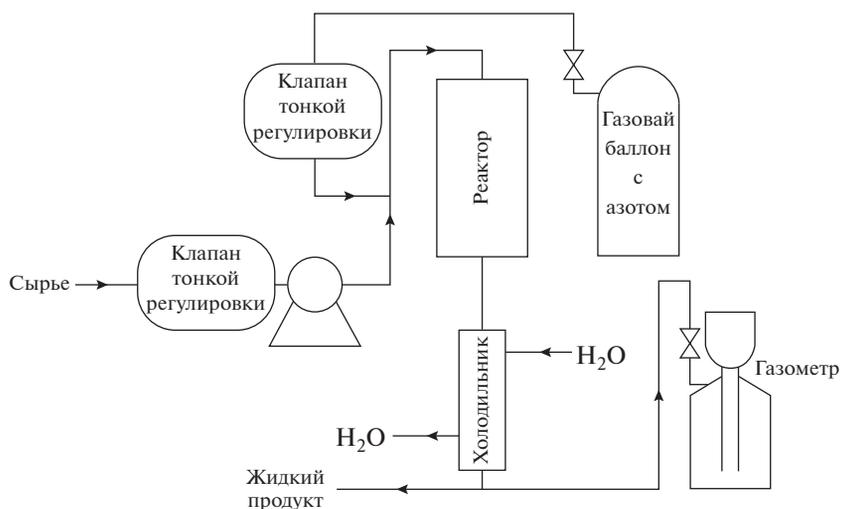
На лабораторной установке с точной регулировкой изучено направления превращения *n*-гексана на цеолите типа ZSM-5, модифицированного солями висмута и хрома в количестве 2 и 1 мас. % соответственно, при повышенных температурах, давлении и сокращении времени контакта сырья с катализатором. Исследования проводились в интервале температур от 300 до 500°C. Избыточное давление эксперимента составило 11.6 кгс/см<sup>2</sup>. Объемная скорость подачи составила 0.24 ч<sup>-1</sup>. Расчет производился по следующей формуле:

$$v = L/V,$$

где  $v$  – объемная скорость подачи, ч<sup>-1</sup>;  $L$  – расход сырья, см<sup>3</sup>/ч;  $V$  – объем катализатора см<sup>3</sup>.



**Рис. 1.** Схема лабораторной установки проточного типа: 1 – печь; 2 – реактор; 3 – катализатор; 4 – термопара печи; 5 – термопара реактора; 6 – шприц; 7 – приемник; 8 – барботер; 9 – манометр; 10 – газометр; 11 – осушительная колонка; 12 – отвод; 13 – гальванометр; 14 – потенциометр; 15 – лабораторный автотрансформатор; 16 – двигатель; 17, 18 – двухходовой кран; 19 – трехходовой кран; 20 – ловушки; 21 – компрессор.



**Рис. 2.** Схема лабораторной установки с точной регулировкой.

**Таблица 1.** Углеводородный анализ продуктов превращения модельной углеводородной смеси на установке проточного типа

$T, ^\circ\text{C}$	400	450	500
$A, \text{ мас. \%}$	41.6	54.3	71.9
Продукты превращения в жидком состоянии			
$G_{\text{Ar}}, \text{ мас. \%}$	42.7	70.5	75.8
$G_{\text{Is}}, \text{ мас. \%}$	15.8	19.7	12.9
$G_{\text{Alk}}, \text{ мас. \%}$	22.0	1.6	1.8
$G_{\text{O1}}, \text{ мас. \%}$	2.6	0.4	0.4
$G_{\text{Cyc}}, \text{ мас. \%}$	8.6	1.2	0.3
$G_{\text{Ox}}, \text{ мас. \%}$	0.2	0	0
Не идентифицировано, мас. %	8.0	6.6	8.7
$\Sigma \text{ мас. \%}$	99.9	100.0	99.9
Продукты превращения в газовом состоянии			
$\text{N}_2, \text{ об. \%}$	9.0	6.8	4.0
$\text{H}_2, \text{ об. \%}$	3.3	8.0	6.5
$\text{CH}_4, \text{ об. \%}$	5.8	14.0	22.0
$\text{C}_2\text{H}_4, \text{ об. \%}$	5.7	15.8	2.0
$\text{C}_2\text{H}_6, \text{ об. \%}$	10.8	0	24.6
$\text{C}_3\text{H}_6, \text{ об. \%}$	55.7	49.1	37.4
$\text{C}_3\text{H}_8, \text{ об. \%}$	0.3	0	0.3
$\text{C}_4 + i\text{-C}_4, \text{ об. \%}$	9.4	6.3	3.2
$\Sigma, \text{ об. \%}$	100.0	100.0	100.0

Данная объемная скорость является низкой для промышленного процесса каталитического риформинга на платинорениевых катализаторах и выбрана в качестве минимальной для проведения лабораторных испытаний.

Кратность циркуляции азот : углеводород = 165 и определялась по следующей формуле:

$$K = W/L,$$

где  $K$  – кратность циркуляции;  $W$  – расход азота,  $\text{см}^3/\text{ч}$ ;  $L$  – расход сырья,  $\text{см}^3/\text{ч}$ .

Результаты превращения  $n$ -гексана на модифицированном цеолите приведены в табл. 2.

Классическими катализаторами риформинга являются алюмооксидные катализаторы с нанесенными на их поверхность платиной и рением, промотированные хлором. Хлор обеспечивает до-

статочную активность кислотных центров в каталитическом превращении. При этом цеолиты изначально обладают кислотной активностью и вступают в реакции крекинга и изомеризации. Они также обладают развитой пористой структурой и, соответственно, высокой удельной поверхностью. Нанесение металлов висмута и хрома производилось для усиления металлической функции и создание бифункциональности катализатора в соответствии с проведенными ранее работами [10].

Из табл. 1 видно, что при исследовании модельной смеси углеводородов на установке проточного типа с ростом температуры наблюдается увеличение степени превращения до 71.9%. Расчет степени превращения ( $A, \text{ мас. \%}$ ) производился следующим образом:

$$A = \left( \sum(\text{продуктов превращения}) - \sum(\text{n-гексан, n-гептан, циклогексан}) \right) / \sum(\text{продуктов превращения}) \cdot$$

**Таблица 2.** Углеводородный анализ продуктов превращения *n*-гексана на установке точной регулировки

<i>T</i> , °C	300	350	400	450	500
<i>A</i> , мас. %	11.1	20.6	48.8	65.0	81.3
Продукты превращения в жидком состоянии					
<i>G</i> <sub>Ar</sub> , мас. %	0.1	0.4	5.9	15.3	31.6
<i>G</i> <sub>Is</sub> , мас. %	2.4	2.5	8.9	10.7	10.7
<i>G</i> <sub>Alk</sub> , мас. %	91.8	84.3	69.3	55.8	43.1
<i>G</i> <sub>O1</sub> , мас. %	1.6	3.9	6.6	5.4	4.1
<i>G</i> <sub>Cyc</sub> , мас. %	0.6	0.5	1.6	6.6	1.0
<i>G</i> <sub>Ox</sub> , мас. %	0	0	0	0	0
Не идентифицировано, мас. %	3.4	8.5	7.5	6.0	9.5
$\Sigma$ , мас. %	100.0	100.0	99.8	99.8	100.0
Продукты превращения в газовом состоянии					
N <sub>2</sub> , об. %	4.7	3.3	10.4	4.9	6.5
H <sub>2</sub> , об. %	0	0	0.6	7.2	6.0
CH <sub>4</sub> , об. %	0	0	6.1	5.7	55.3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , об. %	0	8.7	2.6	8.1	9.4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , об. %	0	0	0	0	4.0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , об. %	49.7	54.0	63.8	60.3	16.6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , об. %	18.6	2.6	0	0	0.7
C <sub>4</sub> + <i>i</i> -C <sub>4</sub> , об. %	27.0	31.4	16.5	13.8	1.5
$\Sigma$ , об. %	95.3	96.7	89.6	95.1	93.5

При температуре 450°C наблюдается высокая доля ароматических соединений в продуктах превращения – 70.5 мас. %, изомерных углеводородов – 19.7 мас. % и водорода – 8 мас. %, потребность которого постоянно возрастает в связи с развитием гидрогенизационных процессов. При этом из табл. 3 видно, что основную долю ароматических соединений составляют толуол и ксилол, ограничение которых в смешевых автомобильных бензинах не более 35 об. %.

Данная температура является оптимальной для превращения гексан-гептановой смеси, так как доля изомерных углеводородов при 450°C также максимальна на данном цеолите. Селективность реакции изомеризации и ароматизации составила 19.7 и 70.5% соответственно. Расчет селективности производился следующим образом:

$$S_{Ar} = \sum G_{Ar} / \sum_{(жидких\ продуктов\ превращения)}$$

$$S_{Iz} = \sum G_{Iz} / \sum_{(жидких\ продуктов\ превращения)}$$

где *S* – селективность соответствующей реакции; *G*<sub>Ar</sub> – массовое содержание ароматических углеводородов, мас. %; *G*<sub>Iz</sub> – массовое содержание углеводородов изомерного строения, мас. %.

Однако на лабораторной установке проточного типа отсутствует возможность регулировки времени контакта углеводорода с катализатором. В связи с этим время контакта максимально, что значительно увеличивает вклад реакции каталитического крекинга в процесс превращения гексан-гептановой смеси. Индекс крекинга для температуры 450°C, определяемый как отношение суммы углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub> к сумме углеводородов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>, крайне низок и составляет 0.3, что говорит о распаде молекул *n*-гексана и *n*-гексадекана на пропан и бутан. При этом выход газов более 70%, что является крайне высоким показателем.

Для снижения времени контакта углеводорода с катализатором и приведения давления на лабораторной установке ближе к промышленным условиям проведен ряд опытов на установке с точной регулировкой.

Из табл. 2 видно, что максимальная степень превращения достигается также при 500°C. Массовая доля аренов в продуктах превращения значительно снизилась по сравнению с установкой проточного типа до 31.6 мас. % при 500°C. При этом снижение доли углеводородов изомерного

**Таблица 3.** Детальный углеводородный состав жидких продуктов превращения на установке проточного типа при 450°C

<i>n</i>	$G_{\text{Алк}}$ , мас. %	$G_{\text{Is}}$ , мас. %	$G_{\text{Ар}}$ , мас. %	$G_{\text{Сyc}}$ , мас. %	$G_{\text{Ol}}$ , мас. %	$G_{\text{Ox}}$ , мас. %	Не идентифицировано, мас. %
3	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	
5	0.1	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0	
6	0.2	0.1	11.4	0.2	0.0	0.0	
7	0.0	0.0	40.8	0.2	0.0	0.0	
8	0.0	0.0	12.2	0.0	0.0	0.0	
9	0.1	19.3	1.5	0.3	0.0	0.0	
10	0.1	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	
11	0.0	0.1	2.9	0.5	0.0	0.0	
12	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	0.0	
13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
14	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
16	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
$\Sigma$	1.6	19.7	70.5	1.2	0.4	0.0	6.6

строения не так значительно – на 5 мас. %, что говорит о возможности дальнейшего использования полученной смеси для приготовления автомобильных бензинов либо применения ее в качестве рецикла и повторного превращения на каталитической системе. Также преимуществом является то, что в данной работе в качестве “циркуляционного” газа используется инертный азот, заменяющий водородсодержащий газ, производство которого достаточно затруднено. Главное требование, которое применяется к инертному газу носителю – отсутствие влаги и механических примесей, так как цеолиты чувствительны к содержанию влаги.

Нанесение на поверхность металлов висмута и хрома усилило металлическую функцию катализатора, что позволило сохранить довольно высокие показатели реакций ароматизации, изомеризации и дегидроциклизации даже при высоких температурах и относительно низкой объемной скорости 0.24 ч<sup>-1</sup>. Реакция крекинга также вносит существенную роль в каталитический процесс риформинга, однако даже при высоком времени пребывания углеводородов в зоне реакции выход продуктов превращения (отношение жидких продуктов превращения к общему количеству собранного продукта) достигает 69 мас. % при 450°C.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение превращения *n*-гексана на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных солями висмута и хрома в количестве 2 и 1 мас. % соответствен-

но, и изучение превращения гексан-гептановой смеси на немодифицированных цеолитах ZSM-5 показало, что цеолитные системы активно участвуют в реакциях крекинга, изомеризации и ароматизации. Все исследования проводились при отсутствии водородсодержащего газа, что исключает участие циркуляционного водорода в каталитических реакциях. При этом при риформинге гексан-гептановой смеси на установке проточного типа наблюдается высокий выход ароматических углеводородов: 70–75 мас. % жидкого продукта при температурах 450–500°C. Нафтеновые углеводороды полностью превращаются в ароматические. Доля парафиновых углеводородов в жидком продукте не превышает 2 мас. %. Однако большинство парафиновых углеводородов вступает в реакцию крекинга, в связи с чем выход жидких продуктов при данных температурах составляет всего 30 мас. %, что крайне мало.

В случае риформинга *n*-гексана на цеолите, модифицированном солями висмута и хрома, при повышении объемной скорости подачи до 0.24 ч<sup>-1</sup> и установлении кратности азот : *n*-гексан = 165 наблюдается также протекание реакции ароматизации (выход ароматических углеводородов достигает 31 мас. % от жидких продуктов), реакции изомеризации даже при высоких температурах 500°C (выход от жидких продуктов 10 мас. %). При этом увеличивается выход жидких продуктов до 69%, что говорит о снижении доли реакции крекинга. Это подтверждает увеличение доли парафиновых углеводородов (43 мас. % при 500°C) в жидких продуктах реакции. Повышения степени

превращения парафиновых углеводородов, при подавлении реакции крекинга, можно добиться поэтапным риформингом, как это осуществляется в промышленном оформлении на существующих установках риформинга со стационарным слоем.

Главным преимуществом может являться исключение использования дорого водородсодержащего газа и применения драгоценных металлов в катализаторах процесса риформинга. Влияние металлических центров висмута и хрома в реакционной зоне заметно в повышении содержания углеводородов олефинового ряда до 6.6 мас. % при 400°C.

Работа выполнена на катализаторе ZSM-5, предоставленном компанией ЗАО “Нижегородские сорбенты”.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>A</i>	степень превращения, мас. %
<i>G</i>	массовое содержание продукта превращения в смеси, мас. %
<i>K</i>	кратность циркуляции
<i>L</i>	расход сырья, см <sup>3</sup> /ч
<i>n</i>	количество углеродных атомов в соединении
<i>S</i>	селективность химической реакции
<i>T</i>	температура, °C
<i>V</i>	объем катализатора, см <sup>3</sup>
<i>W</i>	расход азота, см <sup>3</sup> /ч
<i>v</i>	объемная скорость подачи, ч <sup>-1</sup>

### ИНДЕКСЫ

Alk	парафины
Ar	ароматические углеводороды
Cus	нафтены
Is	углеводороды изомерного строения
Ol	олефины
Ox	оксигенаты

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Имашев У.Б., Тюрин А.А., Удалова Е.А.* Особенности развития процесса каталитического риформинга в России // Башк. хим. журн. 2010. Т. 44. № 4. С. 184.
2. *Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V.* Investigating sweetening low octane HC fracturing process with organically modified zeolite catalysts // Ekspozitsiya Neft Gaz. 2012. № 6. P. 24. [*Зеленская Е.А., Зеленская Т.В.* Исследование процесса облагораживания низкооктановых углеводородных фракций на органически модифицированных цеолитных катализаторах // Экспозиция Нефть Газ. 2012. № 6. С. 24.]
3. *Кузьмина Р.И., Заикин М.А., Манин С.Д., Мендагалиева Д.Р.* Повышение активности промышленного катализатора изомеризации парафиновых углеводородов // Изв. Саратов. ун-в. Нов. сер. Сер. Хим. Биол. Экол. 2017. Т. 17. № 1. С. 24.
4. *Erofeev V.I., Khomyakov I.S., Egorova L.A.* Production of high-octane gasoline from straight-run gasoline on ZSM-5 modified zeolites // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 1. P. 71. [*Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А.* Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитах ZSM-5 // Теор. осн. хим. технол. 2014. Т. 48. № 1. С. 77.]
5. *Mamedov S.E., Akhmedova N.F., Mirzaliyeva S.E., Mirzai D.I., Akhmedov E.I., Azmamedova K.H.M., Dadasheva S.S.* Conversion of n-hexane and straight-run gasoline over modified pentasil zeolites // Oil Gas Chem. 2018. № 1. P. 33. [*Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Мирзай Д.И., Ахмедов Э.И., Азмamedова Х.М., Дадашева С.С.* Превращение n-гексана и прямогонной бензиновой фракции на модифицированных пентасилах // НефтеГазХимия. 2018. № 1. С. 33.]
6. *Степанов В.Г.* Способ получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов. Пат. 2704006 РФ. 2019.
7. *Фанже Б., Кудиль А., Паго А., Корруайе Р., Фернандес Ж.* Способ получения легких олефинов и ВТХ с применением установки каталитического крекинга, обрабатывающей тяжелое сырье типа VGO глубокой гидроочистки, в комбинации с установкой каталитического риформинга и ароматическим комплексом, обрабатывающим сырье типа нефти. Пат. 2672913 РФ. 2018.
8. *Степанов В.Г., Нуднова Е.А., Воробьев Ю.К.* Способ риформинга бензиновых фракций. Пат. 2672882 РФ. 2018.
9. *Горелов Д.А., Сариллов М.Ю.* Реконструкция установки каталитической изомеризации с целью вовлечения в процесс гептан-октановой фракции // Уч. зап. КнАГТУ. 2019. № II-1(38). С. 50.
10. *Kuz'mina R.I., Zaikin M.A., Manin S.D.* Conversion of n-hexane on layer-by-layer loading zeolite-containing catalysts // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 3. P. 370. [*Кузьмина Р.И., Заикин М.А., Манин С.Д.* Превращение n-гексана при послонной загрузке цеолитсодержащих катализаторов // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 3. С. 282.]