

# Математическое моделирование эволюции микро-характеристик порового пространства иерархических катализаторах на основе оксида алюминия в процессе конверсии макромолекул

Отчет за 2018-2020 гг.

## Аннотация.

В процессе гидроочистки тяжелой нефти одна из проблем математического моделирования заключается в эволюции порового пространства катализатора в процессе его дезактивации. Это приводит к изменению таких микропараметров математической модели как извилистость, пористость и удельная поверхность, а также к изменению соотношений между ними. В работе была найдена зависимость микро-характеристик порового пространства мезопористого и иерархического катализаторов от поверхностной концентрации и размеров частиц кокса. Построена многоуровневая модель дезактивации [1], находящаяся в хорошем согласии с экспериментом.

## Состав коллектива.

1. Базайкин Ярослав Владимирович, ИМ СО РАН, зав. лаб., д.ф.-м.н., [bazaikin@gmail.com](mailto:bazaikin@gmail.com)
2. Малькович Евгений Геннадьевич, ИМ СО РАН, снс, к.ф.-м.н., [malkovicheugen@ngs.ru](mailto:malkovicheugen@ngs.ru)

## Научное содержание работы.

В последние десятилетия наблюдается быстрое развитие каталитических процессов с участием высокомолекулярных соединений, при этом особое внимание уделяется переработке природного сырья для производства топлива и ценных химических соединений. Среди этих процессов переработка тяжелой или сверхтяжелой нефти с целью производства бензина и среднего дистиллята по-прежнему является важной проблемой. Использование традиционных микро- и мезопористых гетерогенных катализаторов в таких реакциях сталкивается с очевидными препятствиями - относительно большой размер молекул исходного материала приводит к значительным ограничениям диффузии через пористую сетку катализатора, что приводит к быстрому закупорке пор коксовыми и металлическими отложениями и недоступности реагентов к активным центрам, что в совокупности делает каталитический процесс неэффективным.

В этом отношении улучшение текстуры гетерогенных катализаторов для переработки тяжелой нефти, а также для конверсии биомассы представляется перспективным способом максимального извлечения полезных продуктов из сырья. Очевидно, что вопрос об оптимальных текстурных параметрах катализатора для высокой молекулярной конверсии реагентов может быть решен только на основе как теоретического моделирования ряда явлений, так и тщательной экспериментальной проверки. Математическое моделирование должно касаться различных уровней – от образования пористости и диффузии крупных молекул через поровую структуру катализатора до моделирования адсорбции и химических реакций на поверхности, а также дезактивации слоя катализатора во времени, причем каждый процесс имеет свою сложность. В процессе гидроочистки тяжелой нефти одна из проблем математического моделирования заключается в эволюции порового пространства катализатора в процессе его дезактивации. Это приводит к изменению таких микропараметров математической модели как извилистость, пористость и удельная

поверхность, а также к изменению соотношений между ними. Возникает задача построения оценки микропараметров в зависимости от таких параметров, как поверхностная концентрация коксовых частиц и их размер.

Локальная область  $d\Omega$  мезопористого катализатора моделируется в виде пуассоново распределенных сферических зерен диаметром  $d = 10$  нм в кубе с ребром  $L = 500$  нм. Пустая фаза моделирует пористое пространство, а зерна соответствуют оксиду алюминия. Для получения упаковки с пористостью  $\varepsilon$  необходимо разместить  $M$  зерен:

$$M = -\frac{6L^3 \ln(\varepsilon)}{\pi d^3}.$$

Для мезопористого катализатора  $\varepsilon_{ms} = 0,53$  и  $M = 151566$ . Для моделирования макропор в иерархическом катализаторе случайные плотные упаковки сфер в  $L$ -кубе были смоделированы с использованием алгоритма сжатия Любачевского-Стиллингера [18]. Плотны упакованные сферы моделировали шарики из полистирола диаметром  $d_t = 100$  нм и 200 нм. Затем зерна, находящиеся внутри сфер полистирола, удаляются из упаковки. Количество сфер полистирола было выбрано таким образом, чтобы общая пористость  $L$ -куба совпадала с пористостью, полученной экспериментально  $\varepsilon_{mc} = 0,7$ .

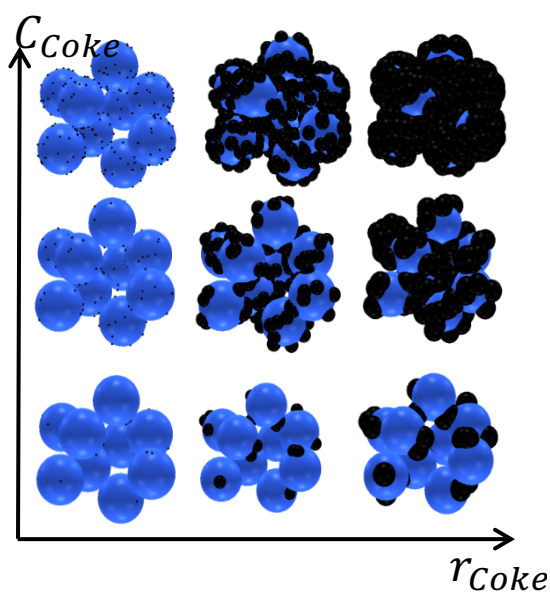


Рис. 1 Схематическое изображение фрагмента катализатора на координатной сетке  $(r_{coke}, C_{coke})$ , т.е. катализатора с разными размерами и разной концентрацией частиц кокса (черный) на поверхности зерен оксида алюминия (синий).

Мы моделируем частицы кокса, случайно равномерно размещая  $N$  центров на каждом зерне оксида алюминия. Диапазон  $N$  был взят от 0 до 100 шт. Расчет пористости  $\varepsilon$  и удельной поверхности  $S$  (SSA) был выполнен с использованием методов Монте-Карло. Пористость представляет собой «часть пустоты» внутри  $L$ -куба с мезо- или иерархической структурой. В нашем случае

$$\varepsilon \sim \frac{N_1}{N_2},$$

где  $N_1$  – количество пробных точек за пределами набора зерен оксида алюминия и частиц кокса,  $N_2$  – общее число равномерно распределенных случайных пробных точек в  $L$ -кубе.

Удельную поверхность  $S$  можно рассматривать как производную объема по радиальной переменной:

$$S(\rho) = 4\pi\rho^2 = \frac{\partial}{\partial\rho} \left( \frac{4}{3}\pi\rho^3 \right) = \frac{\partial}{\partial\rho} \text{Vol}(\rho)$$

Напомним, извилистость определяется как безразмерное соотношение

$$\tau = \left\langle \frac{L_{\text{por}}}{L_{\text{Euc}}} \right\rangle$$

усредненное по  $d\Omega$ . Здесь  $L_{\text{por}}$  – длина пути между двумя произвольными точками внутри пористого пространства, а  $L_{\text{Euc}}$  – евклидово расстояние между теми же точками. Мы усредняем эти величины, рассматривая гармоническое среднее по выборке пар точек:

$$\frac{K}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \dots + \frac{1}{\tau_K}$$

Здесь  $K$  – количество рассматриваемых нами пар точек, а  $\tau_i$  – отношение расстояния в поровом пространстве и евклидова расстояния для  $i$ -й пары. Рассмотрение гармонического среднего было мотивировано возможностью для  $\tau_i$  быть бесконечным без влияния на связность оставшегося пористого пространства.

Для расчета расстояния траектории внутри порового пространства в мезопористом катализаторе мы рассматриваем триангуляцию Делоне набора центров зерен оксида алюминия. Кратчайший путь между двумя порами находится как кратчайший путь на соответствующей диаграмме Вороного с использованием алгоритма Дейкстры.

Чтобы вычислить извилистость иерархической гранулы для заданного  $(V_{\text{Coke}}, C_{\text{Coke}})$ , мы используем следующую формулу:

$$\frac{(1 - \varepsilon_t)\varepsilon_{ms} + \varepsilon_t}{\tau_{mc}} = \frac{(1 - \varepsilon_t)\varepsilon_{ms}}{\tau_{ms}} + \frac{\varepsilon_t}{\tau_t} \quad (7)$$

Здесь  $\varepsilon_{ms}$  – пористость мезопористой гранулы, описанная выше,  $\varepsilon_t$  – часть объема гранулы, которая занята темплатом,  $\tau_{ms}$  – извилистость мезопористой гранулы, вычисленная ранее, а  $\tau_t$  – извилистость пространства, занимаемого темплатом (микро-сферами полистирола).

В результате проведенных расчетов, были получены зависимости микро-характеристик катализатора (мезопористого и макропористого) от величин концентрации и размера частиц кокса (рис. 2-4).

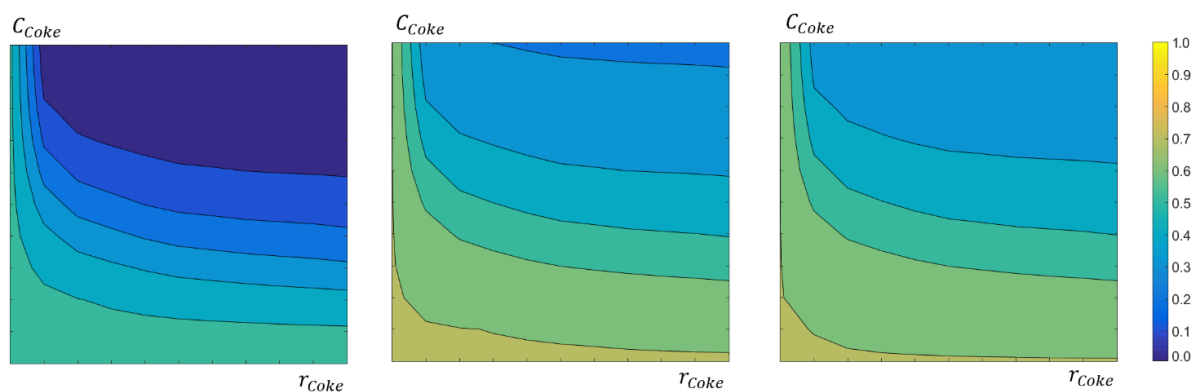


Рис. 2. Пористость для мезопористого [слева], иерархического H100 [в центре] и иерархического H200 [справа] катализаторов.

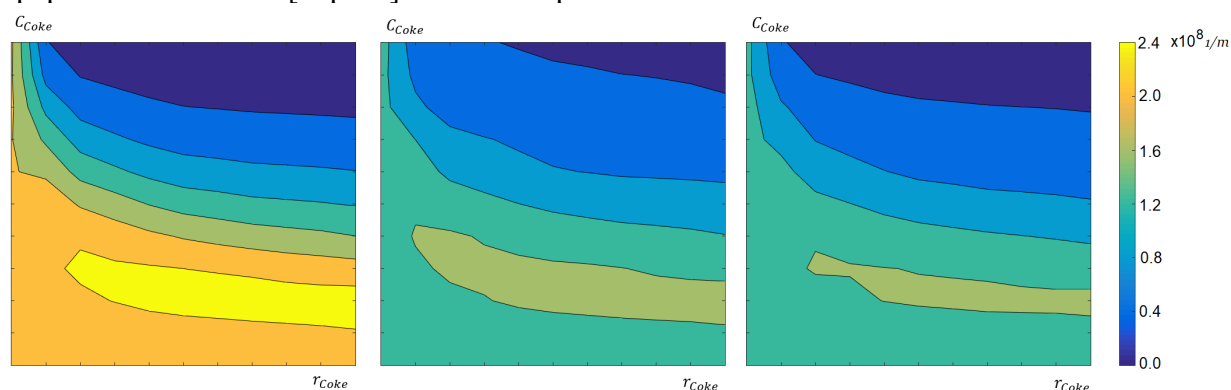


Рис. 3. Удельная поверхность для мезопористого [слева], иерархического H100 [в центре] и иерархического H200 [справа] катализаторов.

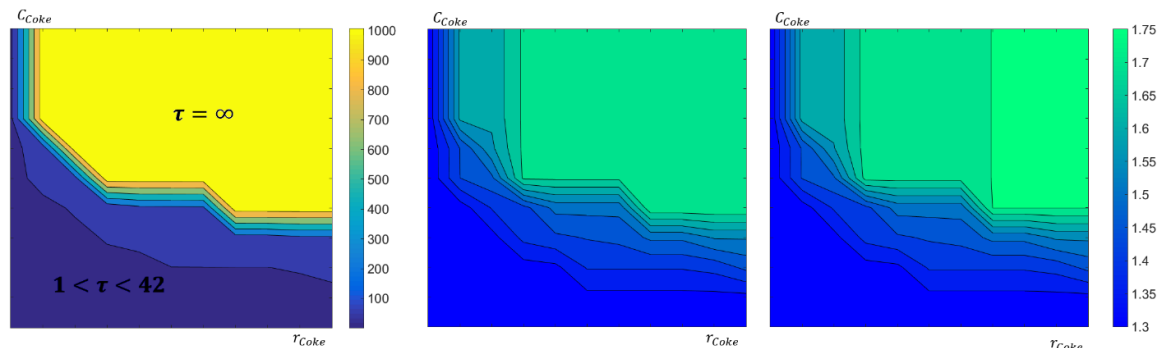


Рис. 4. Извилистость для мезопористого [слева], иерархического H100 [в центре] и иерархического H200 [справа] катализаторов.

Полученные зависимости были использованы для построения модели дезактивации, которая хорошо себя зарекомендовала при сравнении с экспериментом, подтвердив на порядок большую эффективность иерархических катализаторов (рис. 5, [1]).

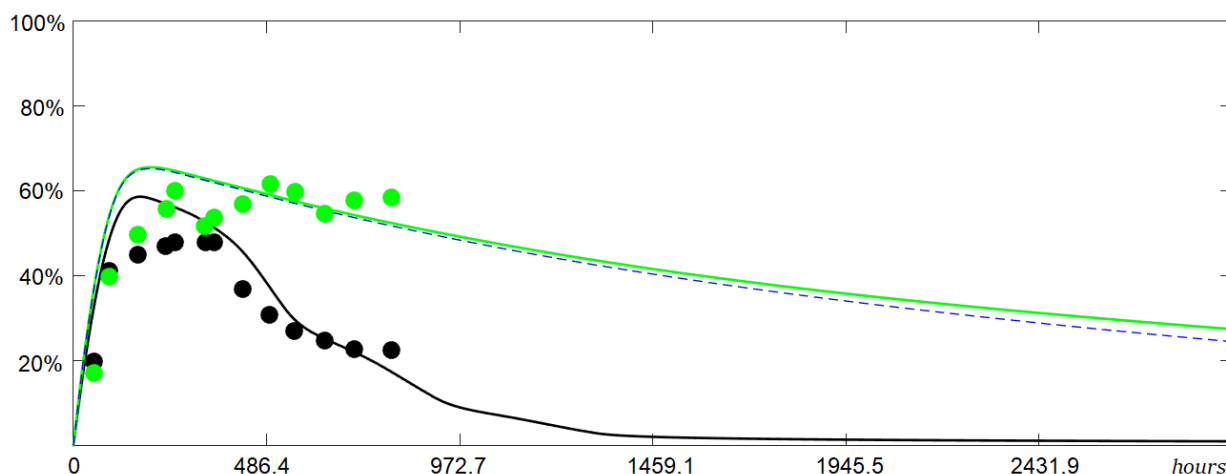


Рис. 5. Конверсия асфальтенов: экспериментальные (точки) и моделированные (линии) данные для мезопористых (черный) и иерархических (H100 [зеленый] и H200 [синий]) катализаторов.

### Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

Использование кластера позволило ускорить расчеты за счет параллельного моделирования и обработки пространственных структур катализаторов для различных показателей концентрации и размеров частиц кокса, определяющих степень дезактивации.

### Список публикаций по итогам работы.

1. E.V. Parkhomchuk, Ya.V. Bazaikin, E.G. Malkovich, A.I. Lysikov, E.E. Vorobieva, K.V. Fedotov, A.V. Kleymenov. 4-scale model for macromolecule conversion over mesoporous and hierarchical alumina catalysts // Chemical Engineering Journal. 405 (2021), N 126551. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126551, Thomson Reuters JCR 10.652 (Q1), Scopus SJR 2.32 (Q1), <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894720326796?via%3Dihub>