

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Институт компьютерных и инженерных наук
Кафедра химии и химической технологии
Направление подготовки 18.03.01 – Химическая технология
Направленность (профиль) образовательной программы Химическая
технология природных энергоносителей и углеродных материалов

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Зав. кафедрой

_____ Ю.А. Гужель

« ____ » _____ 20__ г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Анализ возможности замены катализатора очистки азотно-гелиевой смеси реактора окисления установки тонкой очистки, сжижения и затаривания гелия на высокоэффективные отечественные аналоги катализаторов окисления без содержания драгоценных металлов

Исполнитель

студент группы 1107-об

(дата, подпись)

М.В. Каньшин

Руководитель

доцент, канд. техн. наук,

(дата, подпись)

Ю.А. Гужель

Консультант по безопасности

жизнедеятельности

доцент, канд. техн. наук

(дата, подпись)

А.В. Козырь

Нормоконтроль

проф., док. хим. наук

(дата, подпись)

Т.А. Родина

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Институт компьютерных и инженерных наук
Кафедра Химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой
_____ Ю.А. Гужель
«____» _____ 20__ г.

З А Д А Н И Е

К выпускной квалификационной работе студента Каньшина Михаила Витальевича

1. Тема выпускной квалификационной работы: «Анализ возможности замены катализатора очистки азотно-гелиевой смеси реактора окисления установки тонкой очистки, сжижения и затаривания гелия на высокоэффективные отечественные аналоги катализаторов окисления без содержания драгоценных металлов» утверждена Приказом от 03.04.2025 г № 878-уч.
2. Срок сдачи студентом законченной работы 19.06.2025 г.
3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: Рабочая температура в реакторе 550 °С, рабочее давление 3,0 МПа. Состав азотно-гелиевой смеси, % мол.: N₂ – 90,0069, Ar – 0,0272, O₂ – 0,5943, He – 8,3892, CH₄ – 0,0037, CO₂ – 0,0011, H₂ – 0,9753 Ne – 0,0023. Литературные данные. Технологическая документация, нормативная и иная документация.
4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): Литературный обзор по методам очистки гелия от примесей, по отечественным производителям катализаторов окисления. Описание технологической схемы каталитической очистки азотно-гелиевой смеси. Анализ возможности замены катализатора на действующей установке. Техническое обоснование предлагаемых решений. Экономическая часть. Безопасность и экологичность производства.
5. Перечень материалов графической части: Технологическая схема тонкой каталитической очистки азотно-гелиевой смеси.
6. Консультанты по выпускной квалификационной работе Козырь А.В., канд. техн. наук, доцент – раздел «Безопасность и экологичность производства».
7. Дата выдачи задания 18.04.2025 г.

Руководитель выпускной квалификационной работы: Гужель Юлия Александровна, канд. техн. наук, доцент

Задание принял к исполнению 18.04.2025 г.

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 79 страниц, 23 таблицы, 6 рисунков, 22 формулы, 69 источников.

АЗОТНО-ГЕЛИЕВАЯ СМЕСЬ, ГЕЛИЙ, АЗОТ, КАТАЛИЗАТОРЫ, КАТАЛИЗ, ВОДОРОД, МЕТАН, РЕАКТОР, ОКИСЛЕНИЕ

Целью бакалаврской работы является анализ возможности замены катализатора очистки азотно-гелиевой смеси реактора окисления установки тонкой очистки, сжижения и затаривания гелия на высокоэффективные отечественные аналоги катализаторов окисления без содержания драгоценных металлов. Рассмотрены производители отечественных катализаторов окисления, и разработки в сфере катализа без содержания драгоценных металлов. Выбраны перспективные разработки от отечественных исследователей и выполнен сравнительный анализ разработок с существующими и используемыми катализаторами с содержанием драгоценных металлов. Выполнено моделирование процесса окисления на катализаторах перспективных в программном обеспечении и определены основные параметры процесса, принято технологическое решение в соответствии с этими параметрами.

Кроме того, рассмотрены вопросы безопасности при работе на установке и включая характеристику опасностей производства, меры безопасности при введении процесса, а также воздействие производства на окружающую среду.

Также выполнено экономическое обоснование замены катализаторов в реакторе тонкой каталитической очистки азотно-гелиевой смеси.

					ВКР.239333.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.	Каньшин М.В.				Анализ возможности замены катализатора очистки азотно-гелиевой смеси реактора окисления установки тонкой очистки, сжижения и затаривания гелия на высокоэффективные отечественные аналоги катализаторов окисления без содержания драгоценных металлов.	Лит.	Лист	Листов
Провер.	Гужель Ю.А.					У	3	79
						АмГУ ИКуН 1107-об гр.		
Н. контр.	Родина Т.А.							
Утверд.	Гужель Ю.А.							

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1 Гелий: свойства, применение	7
1.2. Требования к чистоте гелия в различных областях применения	9
1.3 Методы очистки гелия от примесей	11
1.3.1 Низкотемпературная адсорбция	11
1.3.2 Криогенная очистка гелия	14
1.3.3. Каталитическое окисление	15
1.3.4. Мембранный метод	19
1.4 Азотно-гелиевая смесь: требования, получение, применение	22
1.5 Особенности разделения азотно-гелиевой смеси	24
1.6 Общие сведения о катализаторах	27
1.6.1 Общая характеристика катализаторов	27
1.6.2 Классификация катализаторов	29
1.6.3 Влияние основных параметров на свойства катализаторов	30
1.7 Требования к катализаторам для очистки азотно-гелиевых смесей	33
1.8 Отечественные производители катализаторов окисления	35
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	39
2.1 Схема каталитической очистки азотно-гелиевой смеси	39
2.2 Анализ возможности замены катализатора	41
2.2.1 Характеристика используемого катализатора и подбор перспективных катализаторов без драгоценных металлов	42
2.2.2 Сравнительный анализ катализаторов без содержания драгоценных металлов	46

					ВКР.239333.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.	Каньшин М.В.				Анализ возможности замены катализатора очистки азотно-гелиевой смеси реактора окисления установки тонкой очистки, сжижения и затаривания гелия на высокоэффективные отечественные аналоги катализаторов окисления без содержания драгоценных металлов.	Лит.	Лист	Листов
Провер.	Гужель Ю.А.					У	4	79
Н.контр.	Родина Т.А.					АМГУ ИКуН 1107-об гр.		
Утверд.	Гужель Ю.А.							

2.3 Моделирование процесса каталитического окисления	47
2.4 Расчет подогревателя реактора	53
3 ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ	60
3.1 Целесообразность замены катализатора	60
3.2 Оценка капитальных затрат	60
3.3 Расчет экономической эффективности	61
4 БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА	64
4.1 Опасные производственные факторы на установке тонкой каталитической очистки азотно-гелиевой смеси	64
4.2 Коллективные и индивидуальные средства защиты при эксплуатации установки	67
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	70
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	71

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние рынка гелия характеризуется высоким спросом, обусловленным его широким применением в различных отраслях, включая криогенику, медицину, электронику и научные исследования. В России реализуются крупные проекты в области производства и использования гелия, такие как Оренбургский ГПЗ и Амурский ГПЗ, который после выхода на полную мощность станет крупнейшим в мире производителем гелия.

В условиях санкционного давления вопросы импортозамещения и обеспечения технологической независимости Российской Федерации приобретают особую значимость. Внедрение отечественных катализаторов для очистки гелия позволит снизить зависимость от зарубежных поставщиков и обеспечить стабильное производство гелия высокой чистоты.

Целью бакалаврской работы является анализ возможности замены катализатора очистки азотно-гелиевой смеси реактора окисления установки тонкой очистки, сжижения и затаривания гелия на высокоэффективные отечественные аналоги катализаторов окисления без содержания драгоценных металлов. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучение научно-технической документации по тематике работы.
2. Изучение существующей технологической схемы установки, основных аппаратов и оборудования, рабочих параметров.
3. Выполнение анализа возможности замены катализатора на аналоги без содержания драгоценных металлов.
4. Выполнение расчета по обоснованию принятого технологического решения.

					ВКР.239333.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.	Каньшин М.В.				Анализ возможности замены катализатора очистки азотно-гелиевой смеси реактора окисления установки тонкой очистки, сжижения и затаривания гелия на высокоэффективные отечественные аналоги катализаторов окисления без содержания драгоценных металлов.	Лит.	Лист	Листов
Провер.	Гужель Ю.А.					У	6	79
Н. контр.	Родина Т.А.							
Утверд.	Гужель Ю.А.							
						АмГУ ИКуН 1107-об гр.		

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Гелий: свойства, применение

Основные свойства гелия представлены в таблице 1 [1].

Таблица 1 – Свойства гелия

Параметр	Свойства
<i>Название, символ, номер</i>	Гелий/Helium (He), 2
<i>Атомная масса (молярная масса)</i>	34,002602 а. е. м. (г/моль)
<i>Электронная конфигурация</i>	1s ²
<i>Радиус атома</i>	31 пм
<i>Ковалентный радиус</i>	28 пм
<i>Радиус иона</i>	93 пм
<i>Электроотрицательность</i>	4,5 (шкала Полинга)
<i>Электродный потенциал</i>	0
<i>Степени окисления</i>	0
<i>Энергия ионизации (первый электрон)</i>	2361,3(24,47) кДж/моль (эВ)
<i>Плотность</i>	0,147 (при – 270 °С) 0,00017846 (при + 20 °С) г/см ³
<i>Температура плавления</i>	0,95 К (при 2,5 МПа)
<i>Температура кипения</i>	4,215 К (для He-4)
<i>Теплота испарения</i>	0,08 кДж/моль
<i>Молярная теплоёмкость</i>	20,79 Дж/(К·моль)
<i>Молярный объём</i>	31,8 см ³ /моль
<i>Структура решётки</i>	гексагональная
<i>Параметры решётки</i>	a = 3,570; c = 5,84 Å
<i>Температура Дебая</i>	1,633 К
<i>Теплопроводность</i>	(300 К) 0,152 Вт/(м·К)

Применение гелия в разных областях:

1. Гелий, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, нашел широкое применение в различных областях науки, техники и промышленности. Его свойства, такие как химическая инертность, низкая температура кипения (4,22 К), высокая теплопроводность в жидком состоянии и сверхтекучесть при температуре ниже 2,186 К (для изотопа He-4), делают его незаменимым в ряде высокотехнологичных процессов [2].

					ВКР.239333.180301.ПЗ				
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					
Разраб.	Каньшин М.В.				Анализ возможности замены катализатора очистки азотно-гелиевой смеси реактора окисления установки тонкой очистки, сжижения и затаривания гелия на высокоэффективные отечественные аналоги катализаторов окисления без содержания драгоценных металлов.	Лит.	Лист	Листов	
Провер.	Гужель Ю.А.					У	7	79	
						АмГУ ИКуН 1107-об гр.			
Н. контр.	Родина Т.А.								
Утверд.	Гужель Ю.А.								

2. Гелий используется как инертная среда при производстве и обработке легко окисляющихся металлов, таких как уран, плутоний, цирконий и титан. В металлургии гелий также применяется для удаления растворенных газов из расплавов металлов путем барботажа мелкими пузырьками, что обеспечивает высокую чистоту и механическую прочность отливок. Хотя в некоторых случаях гелий заменяется более дешевым аргоном, его уникальные свойства, такие как высокая электропроводность и способность создавать более высокие температуры при дуговой сварке, делают его незаменимым для ряда процессов.

3. Гелий играет ключевую роль в криогенной технике благодаря своей низкой температуре кипения. Он используется для создания сверхнизких температур, необходимых для работы сверхпроводниковых материалов. Например, жидкий гелий применяется для охлаждения магнитных томографов (МРТ), которые расходуют до 12 – 15 литров жидкого гелия в сутки. Также гелий используется в ускорителях частиц, таких как Большой адронный коллайдер (CERN), где он обеспечивает охлаждение сверхпроводящих магнитов на всей протяженности установки [3].

4. В космической отрасли гелий применяется для очистки топливных систем ракет-носителей и создания защитной атмосферы при заправке жидким водородом. Каждый запуск космического шаттла требует гелия для микроэлектроники. Используют для надувания специальных противорадиационных экранов, обеспечивающих защиту космического оборудования и астронавтов от космической радиации. Гелий используют для обнаружения утечек в герметичных отсеках космических аппаратов. Благодаря своей инертности и текучести он позволяет выявить даже незначительные дефекты. Он также используется для продувки топливных баков и очистки двигателей. Высокая проникаемость и безопасность использования гелия делают его идеальным выбором для таких задач.

5. Гелий широко используется в медицине для охлаждения сверхпроводящих магнитов в магнитно-резонансных томографах (МРТ). Эти устройства позволяют проводить высокоточные диагностические исследования внутренних органов человека. Кроме того, сверхпроводящие квантовые интерферометры (сквиды), работающие при низких температурах с использованием жидкого гелия, применяются для измерения сверхмалых величин магнитных полей [2].

6. Гелий активно используется в разработке энергетических установок нового поколения, таких как токамаки и криотурбогенераторы. Сверхпроводящие кабели с использованием жидкого гелия позволяют передавать электроэнергию без потерь.

7. Гелий незаменим в фундаментальных исследованиях физики и материаловедения. Он используется для создания условий сверхтекучести и сверхпроводимости, изучения свойств вещества при экстремально низких температурах и проведения экспериментов с элементарными частицами.

1.2 Требования к чистоте гелия в различных областях применения

Гелий, благодаря своей химической инертности и уникальным физическим свойствам, используется в высокотехнологичных отраслях, где даже минимальные примеси могут критически влиять на процессы. Требования к чистоте варьируются в зависимости от области применения, что отражается в современных стандартах и спецификациях [3]. В таблице 2 представлены классы чистоты гелия.

Таблица 2 – Классы чистоты гелия

Класс чистоты	Чистота, %	Примеси, [ppm]						
		O ₂ + Ar	N ₂	H ₂	CO ₂ + CO	Ne	CH ₄	H ₂ O
4.5	≥ 99,995	1	5	1	2	40	1	5
5.0	≥ 99,999	1	2	0,2	1	5	0,5	5
5.5	≥ 99,9995	0,5	2	0,3	0,5	1	0,2	3
6.0	≥ 99,9999	0,15	0,45	0,05	0,01	0,15	0,01	2
7.0	≥ 99,99999	0,01	0,05	0,01	0,005	0,015	0,005	0,1

В криогенных системах (МРТ, квантовые компьютеры, ускорители частиц) гелий обеспечивает сверхнизкие температуры. Для таких применений необходима чистота не менее 99,999 %, так как примеси нарушают сверхпроводимость и теплопередачу.

Сверхтекучий гелий (He II) требует отсутствия водорода, который даже в концентрации 10^{-10} может блокировать капилляры в системах охлаждения.

В Большом адронном коллайдере примеси в гелии приводят к дестабилизации сверхпроводящих магнитов, что требует использования многоступенчатой очистки (криогенная дистилляция, мембранные технологии) [4].

Системы очистки с криоконденсацией и хемосорбцией позволяют удалять водород до уровня < 1 ppm.

В магнитно-резонансной томографии (МРТ) гелий охлаждает сверхпроводящие магниты. Требуемая чистота $\geq 99,995$ %. Примеси (азот, кислород) вызывают потерю сверхпроводимости, что увеличивает затраты на повторное охлаждение, коррозию компонентов системы.

Разрабатываются низкочастотные МРТ, не требующие жидкого гелия, но традиционные системы доминируют и сохраняют строгие стандарты. Внедрение рекуперационных систем для повторного использования гелия с сохранением чистоты.

В производстве полупроводников и волоконной оптики гелий используется для охлаждения и создания инертной среды. В изготовлении необходима чистота 99,9999 % (класс 6.0). Примеси (CO_2 , H_2O) вызывают дефекты в кремниевых пластинах. В волоконной оптике гелий предотвращает пузырьки при вытягивании волокон. Системы рекуперации (Nextrom) возвращают до 90 % гелия, сохраняя чистоту 99,99 %. Углеводороды и влага снижают теплопроводность, увеличивая время обработки [5].

В экспериментах с квантовыми системами и физикой элементарных частиц требования к чистоте гелия наиболее строгие – до 99,99999 % (класс 7.0). В квантовых компьютерах примеси в He-3 (используемом для сверхнизких

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		10

температур) нарушают когерентность кубитов. В криоэлектронике даже следовые количества азота изменяют диэлектрические свойства сред.

По современным стандартам для He-3, применяемого в квантовых технологиях, допустимое содержание примесей – $< 0,1$ ppm. Использование мембранных и PSA-технологий (Generon, Air Liquide) обеспечивает чистоту $> 99,5$ % при снижении энергозатрат [5].

1.3 Методы очистки гелия от примесей

1.3.1 Низкотемпературная адсорбция

Это метод очистки гелия, основанный на избирательном поглощении примесей поверхностью твердого адсорбента. Газовая смесь, содержащая гелий и примеси, пропускается через слой адсорбента, который задерживает молекулы примесей, позволяя очищенному гелию проходить дальше. Эффективность адсорбции зависит от типа адсорбента, природы примесей, температуры и давления. После насыщения адсорбента примесями, его регенерируют для восстановления адсорбционной способности.

Адсорбенты, используемые для очистки гелия:

1. Активированный уголь эффективен для удаления органических соединений (например, углеводородов, спиртов, кетонов), сероводорода (H_2S), диоксида углерода (CO_2) и других газов с высокой молекулярной массой. Активированный уголь обладает высокой пористостью и большой площадью поверхности (до 2000 м²/г), что обеспечивает высокую адсорбционную емкость. Например, активированный уголь марки БАУ-А хорошо удаляет пары масла и органические растворители. Силикагель используется для удаления воды (H_2O), спиртов, аминов и других полярных соединений. Силикагель обладает высокой селективностью к воде и обеспечивает глубокую осушку гелия. Например, силикагель марки КСМ эффективно удаляет влагу из газовых потоков [6].

2. Алюмогель (оксид алюминия) применяется для удаления воды (H_2O), диоксида углерода (CO_2), сероводорода (H_2S), а также для адсорбции кислых

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		11

газов и хлоридов. Алюмогель обладает высокой механической прочностью и устойчивостью к высоким температурам.

3. Молекулярные сита (цеолиты) используются для удаления азота (N_2), кислорода (O_2), аргона (Ar), метана (CH_4) и других газов с близкими размерами молекул. Молекулярные сита обладают высокой селективностью к определенным молекулам благодаря строго определенному размеру пор. Например, цеолит NaX эффективно удаляет азот из гелия. Тип цеолита 5A особенно эффективен для удаления n-парафинов [6].

Регенерация адсорбентов – это процесс восстановления их адсорбционной способности путем удаления примесей, накопленных на поверхности. Существуют различные методы регенерации:

1. Термическая регенерация (нагрев) адсорбента до определенной температуры, при которой примеси десорбируются с поверхности. Температура регенерации зависит от типа адсорбента и природы примесей. Обычно используется в диапазоне $120\text{ }^{\circ}\text{C} - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7]. При термической регенерации важно контролировать скорость нагрева и состав газовой среды, чтобы избежать повреждения адсорбента или образования нежелательных продуктов.

2. Вакуумная регенерация – это снижение давления в системе, что приводит к десорбции примесей с поверхности адсорбента. Этот метод особенно эффективен для удаления примесей, слабо связанных с адсорбентом. Вакуумная регенерация обычно проводится при давлении $0,01 - 0,1\text{ МПа}$. Вакуумная регенерация часто используется в сочетании с нагревом для повышения эффективности [8].

3. Продувка адсорбента потоком инертного газа (например, азота или гелия) для удаления примесей. Этот метод часто используется в сочетании с нагревом или снижением давления. Инертный газ помогает вытеснить примеси с поверхности адсорбента, облегчая их удаление.

PSA – это циклический процесс, в котором адсорбция и десорбция происходят при разных давлениях. PSA позволяет непрерывно получать

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		12

очищенный гелий, используя несколько адсорберов, работающих в противо-
фазе. Цикл PSA включает следующие стадии [9]:

1. Газовая смесь подается в адсорбер под высоким давлением (обычно 0,3 – 1 МПа), примеси адсорбируются на адсорбенте.
2. Адсорбер соединяется с другим адсорбером, находящимся на стадии десорбции, для выравнивания давления.
3. Давление в адсорбере снижается (обычно до 0,01 – 0,1 МПа), примеси десорбируются с поверхности адсорбента.
4. Адсорбер продувается небольшим количеством очищенного гелия для удаления остаточных примесей.

PSA обеспечивает более высокую степень очистки и эффективность по сравнению с обычной адсорбцией. Преимущества PSA включают непрерывность процесса, высокую степень очистки и низкие энергетические затраты.

Ограничения адсорбционных методов. Адсорбция не всегда эффективна для удаления всех примесей. Например, удаление неона (Ne) из гелия адсорбцией является сложной задачей из-за близости их физических свойств. В таких случаях требуются другие методы очистки, такие как криогенная дистилляция. Также, адсорбция может быть неэффективна при высоких концентрациях примесей или при наличии веществ, отравляющих адсорбент. Некоторые адсорбенты, такие как активированный уголь, могут быть чувствительны к влаге, что снижает их эффективность.

Эффективность адсорбционных методов снижается со временем из-за деградации адсорбента, что приводит к уменьшению его динамической активности. Снижение динамической активности может составлять 1,9 % – 3 % за 70 циклов адсорбции-регенерации. Факторы, такие как температура, давление и тип примесей, влияют на скорость деградации адсорбента. Для поддержания эффективности процесса необходимо регулярно заменять или регенерировать адсорбент [7, 9].

1.3.2 Криогенная очистка гелия

Криогенная очистка гелия – это процесс удаления примесей из гелия путем охлаждения газовой смеси до криогенных температур, при которых примеси конденсируются в жидкую или твердую фазу, а гелий остаётся в газообразном состоянии.

Этот метод позволяет получать гелий высокой чистоты, необходимый для различных применений, включая научные исследования, медицину и высокотехнологичные отрасли [10].

Газовая смесь, содержащая гелий и примеси (например, азот, кислород, аргон, водород, углеводороды), охлаждается с использованием криогенных холодильников. При достижении температуры конденсации примеси переходят в жидкое или твердое состояние, образуя конденсат.

Гелий в газообразном состоянии отделяется от жидких или твердых примесей с использованием различных методов, таких как дистилляция, сепарация или фильтрация. Для достижения высокой чистоты гелия процесс может быть повторен несколько раз или скомбинирован с другими методами очистки, такими как адсорбция при переменном давлении (PSA) и мембранное разделение [11].

Методы и оборудование:

1. Криогенная дистилляция. Этот метод использует разницу в температурах кипения компонентов газовой смеси для их разделения в ректификационной колонне. Гелий, имеющий самую низкую температуру кипения, поднимается вверх по колонне, а примеси конденсируются и стекают вниз. Криогенная дистилляция обеспечивает высокую степень очистки гелия, достигая 99,999 % и выше [10, 11].

2. Криогенные адсорберы. После криогенной дистилляции для окончательной очистки гелия применяют адсорберы с активированным углем, охлажденные жидким азотом. Они удаляют остаточные примеси, такие как неон и водород.

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		14

3. Криогенные холодильники. Для охлаждения газовой смеси до криогенных температур используются различные типы холодильников, такие как холодильники Стирлинга, импульсные трубы и криокулеры ГМ. Выбор холодильника зависит от требуемой температуры, производительности и энергоэффективности [10, 11].

Преимущества криогенного разделения:

- Высокая степень очистки гелия (до 99,9999 %).
- Возможность удаления широкого спектра примесей.
- Относительно высокая производительность.

Недостатки криогенного разделения:

- Высокие капитальные и эксплуатационные затраты.
- Сложность процесса и необходимость квалифицированного персонала.
- Высокое энергопотребление.
- Риски, связанные с работой при криогенных температурах (например, обморожение, утечки).

1.3.3 Каталитическое окисление

Каталитическое окисление – один из важнейших процессов в химической промышленности, используемый для очистки отходящих газов, производства химических веществ и энергетики. Понимание механизмов, лежащих в основе этого процесса, критически важно для разработки эффективных и селективных катализаторов.

Это метод очистки гелия, основанный на использовании катализатора для ускорения реакции окисления примесей, таких как водород (H_2), монооксид углерода (CO), метан (CH_4) и другие углеводороды, кислородом (O_2). В результате реакции образуются безвредные продукты – вода (H_2O) и диоксид углерода (CO_2), которые затем удаляются из гелия. Этот метод позволяет эффективно удалять примеси даже при их низких концентрациях, обеспечивая высокую степень очистки гелия [12].

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		15

В настоящее время выделяют три основных механизма окисления: Ленгмюра-Хиншельвуда, Или-Райдила и Марса-ван-Кревелена, каждый из которых имеет свои особенности и область применения.

1. Механизм Ленгмюра-Хиншельвуда

Механизм (Langmuir-Hinshelwood, LH) предполагает, что все реагирующие вещества адсорбируются на поверхности катализатора, после чего происходит их взаимодействие с образованием продукта, который затем десорбируется с поверхности. Этот механизм описывается следующими стадиями:

- Адсорбция реагента А на поверхности катализатора ($A + S \rightleftharpoons AS$).
- Адсорбция реагента В на поверхности катализатора ($B + S \rightleftharpoons BS$).
- Реакция между адсорбированными А и В ($AS + BS \rightarrow \text{Products} + 2S$).
- Десорбция продуктов с поверхности катализатора.

Скорость реакции в механизме (LH) зависит от степени заполнения поверхности реагентами и энергии активации поверхностной реакции. Этот механизм часто наблюдается при окислении СО на платиновых катализаторах, где адсорбция СО и О₂ на поверхности Pt играет ключевую роль [12,13].

2. Механизм Или-Райдила

В отличие от механизма (LH), механизм Или-Райдила (Eley-Rideal, ER) предполагает, что один из реагентов адсорбируется на поверхности катализатора, а другой реагирует с ним из газовой фазы. Этот механизм можно описать следующим образом:

- Адсорбция реагента А на поверхности катализатора ($A + S \rightleftharpoons AS$).
- Реакция между адсорбированным А и реагентом В из газовой фазы ($AS + B \rightarrow \text{Products} + S$).
- Десорбция продуктов с поверхности катализатора.

Механизм (ER) характерен для реакций, где один из реагентов имеет низкую способность к адсорбции или когда реакция протекает при высоких температурах. Примером может служить окисление этилена на серебряных

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		16

катализаторах, где этилен адсорбируется на (Ag), а кислород реагирует с ним из газовой фазы [14, 15].

3. Механизм Марса-ван-Кревелена.

Механизм (Mars-van-Krevelen, MvK) является окислительно-восстановительным механизмом, в котором кислород из газовой фазы сначала встраивается в решетку катализатора, а затем реагирует с адсорбированным реагентом. Этот механизм включает следующие стадии:

- Адсорбция реагента А на поверхности катализатора.
- Реакция адсорбированного А с кислородом решетки катализатора ($A + O(\text{lattice}) \rightarrow AO + V(O)$, где $V(O)$ – кислородная вакансия).
- Замещение кислородной вакансии кислородом из газовой фазы ($1/2 O_2 + V(O) \rightarrow O$).

Механизм (MvK) часто наблюдается при окислении углеводородов на оксидных катализаторах, таких как V_2O_5 и MoO_3 . Кислородные вакансии в решетке оксида играют ключевую роль в этом механизме, обеспечивая возможность протекания реакции окисления [14, 15].

Влияние природы катализатора и условий реакции. Природа катализатора и условия реакции оказывают существенное влияние на механизм окисления. Например, использование металлов с высокой способностью к адсорбции (Pt, Pd) способствует реализации механизма (LH), в то время как оксидные катализаторы (V_2O_5 , MoO_3) чаще работают по механизму (MvK). Температура, давление и состав реакционной смеси также влияют на адсорбцию реагентов и скорость отдельных стадий реакции, определяя тем самым преобладающий механизм окисления.

Современные методы моделирования, такие как теория функционала плотности (DFT) и кинетическое моделирование, позволяют анализировать влияние различных факторов на механизм окисления и предсказывать активность и селективность катализаторов.

В качестве катализаторов используются различные металлы и оксиды металлов, нанесенные на носитель с большой площадью поверхности. Наиболее распространенные катализаторы включают:

1. Платину (Pt) и палладий (Pd) – это благородные металлы, которые обладают высокой активностью и селективностью в реакциях окисления, но являются дорогими. Обычно используются в виде нанесенных катализаторов, например, Pt/Al₂O₃ или Pd/Al₂O₃ [16].

2. Оксид меди (CuO) как катализатор более доступен по цене, чем платина и палладий, и также эффективен для окисления водорода и углеводородов. Часто используется в сочетании с другими оксидами металлов, например, CuO-ZnO/Al₂O₃ [17].

3. Оксиды железа, марганца и кобальта также могут использоваться в качестве катализаторов окисления. Например, перовскитные катализаторы на основе лантана (LaMnO₃) проявляют высокую активность в окислении метана и других углеводородов [18].

Реакция каталитического окисления протекает в несколько стадий, включающих адсорбцию реагентов на поверхности катализатора, поверхностную реакцию и десорбцию продуктов. Скорость реакции зависит от температуры, давления, концентрации реагентов и свойств катализатора. Обычно используется уравнение Аррениуса для описания температурной зависимости скорости реакции. Механизм реакции может быть сложным и зависит от природы катализатора и реагентов.

Обычно процесс проводят при температурах от 150 °C до 400 °C. Оптимальная температура зависит от типа катализатора и природы примесей.

Процесс можно проводить при атмосферном или повышенном давлении. Повышенное давление способствует увеличению скорости реакции.

Соотношение гелия и кислорода. Важно поддерживать оптимальное соотношение гелия и кислорода, чтобы обеспечить полное окисление примесей и избежать образования взрывоопасных смесей [18, 19].

Обычно используют небольшой избыток кислорода. Расход газовой смеси влияет на время контакта реагентов с катализатором. Оптимальный расход зависит от размера реактора и активности катализатора [19].

В процессе эксплуатации катализаторы могут терять свою активность из-за отравления, закоксовывания или спекания активных компонентов. Для восстановления активности катализаторов используют различные методы регенерации:

- Термическая обработка – нагрев катализатора в потоке воздуха или инертного газа для удаления отложений кокса и других загрязнений.
- Химическая обработка – обработка катализатора растворами кислот или щелочей для удаления отравляющих веществ.
- Окислительная регенерация – обработка катализатора кислородом или озоном для окисления отравляющих веществ.

1.3.4 Мембранный метод

Мембранные технологии представляют собой перспективный метод очистки гелия, основанный на использовании полупроницаемых мембран, которые разделяют газы по принципу различной скорости проникновения компонентов газовой смеси.

Гелий, благодаря своему небольшому размеру молекул, проникает через мембрану быстрее, чем более крупные молекулы примесей, таких как азот, кислород, метан и другие углеводороды с большим атомным радиусом.

Этот метод является энергоэффективным и экологически чистым, поскольку не требует высоких температур или химических реагентов. Данный метод менее металлоемкий в сравнении с другими методами очистки гелия, ведь мембраны при своем относительно малом размере могут показывать высокую эффективность при больших расходах разделяемой смеси [20].

Принцип работы представлен на рисунке 1, на нем изображена схематическая работа мембраны на примере разделения азота и кислорода.

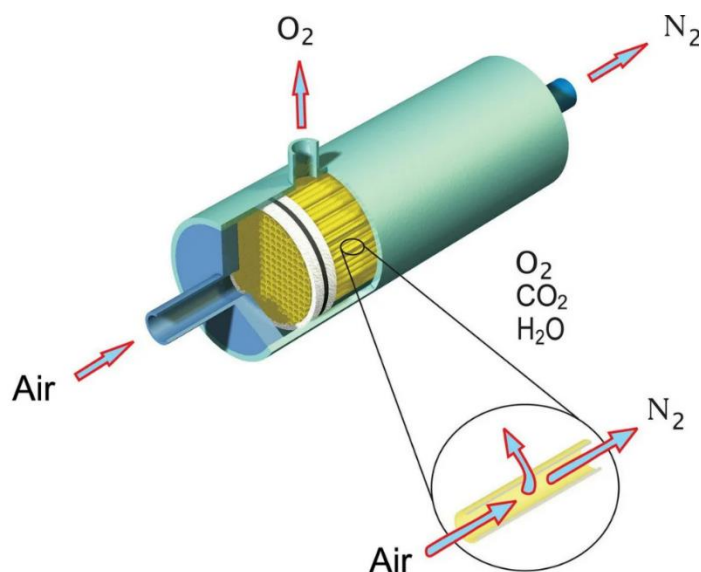


Рисунок 1 – Принцип работы мембранного аппарата на примере разделения азотно-кислородной смеси

Механизм работы мембраны при разделении газовых смесей:

1. Исходная газовая смесь, содержащая гелий и примеси, подается под давлением на мембранный модуль.
2. Газы проникают через мембрану с разной скоростью в зависимости от их молекулярного размера и взаимодействия с материалом мембраны. Гелий, как правило, быстрее проникает через мембрану.
3. Очищенный гелий собирается с другой стороны мембраны. А концентрат примесей остается внутри полости мембраны.

Полимерные мембраны наиболее распространены на основе полиимидов, полиамидов и других полимеров. Они обладают хорошей селективностью и проницаемостью для гелия, а также относительно невысокой стоимостью, в связи с тем, что их достаточно активно используют на месторождениях. Конкретные примеры включают полиэфиримиды, которые обеспечивают высокий коэффициент разделения гелия и метана [21].

Неорганические мембраны, к ним относятся мембраны на основе оксида

алюминия, диоксида кремния и цеолитов. Они обладают высокой термической и химической стойкостью, что делает их пригодными для работы в жестких условиях. В частности, отмечается потенциал мембран STT-типа с выдающимися характеристиками извлечения гелия [22]. На рисунке 2 представлен образец полимерной мембраны.



Рисунок 2 – Полимерная мембрана для разделения газовых смесей

Типичные рабочие условия для мембранных процессов очистки гелия включают:

- Давление питания может варьироваться от 1 до 13 МПа.
- Температура обычно поддерживается в диапазоне от 30 °С до 80 °С.

Преимущества мембранного метода:

- с помощью мембранных технологий можно достичь чистоты гелия 95 % – 99,995 %. Для достижения более высокой чистоты часто используют комбинированные схемы с другими методами очистки, такими как адсорбция при переменном давлении (PSA) [23];

- мембранные процессы требуют меньше энергии по сравнению с криогенной дистилляцией или адсорбцией. Отсутствие химических реагентов и

низкое энергопотребление делают мембранные технологии экологически чистыми. Мембранные установки относительно просты в эксплуатации и обслуживании. Мембранные установки легко масштабируются для различных объемов производства гелия.

К недостаткам мембранных технологий можно отнести селективность так как она может быть недостаточной для достижения высокой чистоты гелия в одноступенчатом процессе. В таких случаях требуется использование многоступенчатых схем или комбинирование с другими методами очистки. Мембраны могут быть чувствительны к загрязнениям, таким как пары воды, масла и твердые частицы, что требует предварительной очистки газовой смеси [24].

1.4 Азотно-гелиевая смесь: требования, получение, применение

В таблице 3 представлены требования к азотно-гелиевой смеси.

Таблица 3 – Требования к азотно-гелиевой смеси

Параметр	Значение
Давление МПа, не более	2,41
Температура °С, не более	45,0
Молярная доля гелия, %	6,0 – 7,0
Молярная доля азота, %, не менее	91
Молярная доля водорода, %	0,8 – 1,2
Содержание метана, млн ⁻¹ (мол.), не более	50

На предприятиях процесс получения азотно-гелиевой смеси начинается с подготовки сырьевого газа, который поступает после осушки и удаления ртути. Газ подается под давлением примерно до 7,25 МПа и температурой не более 40 °С. На первом этапе сырьевой газ охлаждается в холодильнике до температуры минус 35 °С – минус 15 °С. Регулирование температуры осуществляется автоматизированной системой, которая поддерживает стабильность процесса и предотвращает переохлаждение [25].

После охлаждения газ направляется в детандеры, где происходит его расширение, что приводит к снижению температуры до минус 87 °С – минус 77 °С и частичной конденсации тяжелых углеводородов. В сепараторах отделяется жидкую фракцию, которая выводится для дальнейшей переработки, а

газовая фаза поступает на следующий этап получения гелия. Газовая смесь, обогащенная метаном и азотом, направляется в деметанизатор. В этой колонне происходит отделение метана от азотно-гелиевой смеси. Жидкая фракция из куба колонны возвращается в процесс в качестве орошения.

Верхний продукт деметанизатора, содержащий 6 % – 7 % гелия и около 91 % азота, проходит дополнительное охлаждение. Затем смесь поступает во второй детандер, где расширяется до рабочего давления деметанизатора. Это позволяет снизить температуру газа и подготовить его для подачи в верхнюю секцию деметанизатора. А избыток отводится на дальнейшую тонкую каталитическую очистку от следов метана и водорода [25].

Каталитическое окисление водорода и метана в присутствии азота, составляющего не менее 91 % газовой среды, на предприятиях АГПЗ и ОГЗ обусловлено комплексом технологических, экономических и safety-факторов, связанных с особенностями сырьевой базы и требованиями к процессу. Исходным сырьем для получения гелия служит азотно-гелиевая смесь (АГС), содержащая, помимо целевого компонента, значительные концентрации азота (до 91 % – 95 %), а также примеси водорода (0,8 % – 1,2 %) и метана (0,3 % – 2,5 %). Высокое содержание азота в газовом концентрате предопределяет необходимость проведения каталитических процессов в его присутствии, что минимизирует затраты на предварительное разделение компонентов [26].

С точки зрения безопасности, присутствие азота снижает риски, связанные с экзотермическим характером реакций окисления. Водород, обладающий высокой реакционной способностью, при концентрациях выше 4% образует с кислородом взрывоопасные смеси. Азот, как инертный газ, снижает парциальное давление кислорода и смещает состав смеси за пределы воспламеняемости. Кроме того, азот выполняет функцию теплоносителя, поглощая избыточное тепло реакции (ΔH окисления H_2 составляет – 286 кДж/моль), что предотвращает локальный перегрев катализатора и оборудования. Это особенно критично для платиновых катализаторов (например, АП-56 с 0,64 % Pt/Al₂O₃),

используемых на Оренбургском ГПЗ, которые чувствительны к термической деградации при температурах выше 430 °С [26].

Технологическая целесообразность процесса связана с оптимизацией условий окисления. Каталитические системы, работающие при давлениях 1,47 – 2,15 МПа и температурах 220 °С – 430 °С и выше, требуют точного контроля соотношения H_2/O_2 (2:1), обеспечивающего полное окисление примесей до H_2O и CO_2 . Наличие азота позволяет использовать воздух в качестве окислителя вместо чистого кислорода, что экономически выгодно.

Кроме того, азот не взаимодействует с активными центрами катализатора, сохраняя их селективность. Это важно для последующих стадий процесса, где азотно-гелиевая смесь подвергается криогенному разделению при минус 187 °С и ниже, адсорбции на цеолитах и финальной очистке, к примеру на активном угле.

Однако существующая технология имеет ограничения, связанные с зависимостью от дорогостоящих платиновых катализаторов (стоимость 1 кг АП-56 достигает 1,5 – 2 млн руб.) и необходимостью импорта сырья для их производства. Перспективным направлением является разработка бесплатиновых систем на основе оксидов меди и марганца (Cu-Mn-O), а также перовскитных катализаторов на основе лантана, а также внедрение нанотехнологий для снижения содержания благородных металлов. Эти решения могут повысить экономическую эффективность процессов при сохранении требований к чистоте гелия (до 99,995 %). Таким образом, проведение окисления в азотной среде остается оптимальным для российских ГПЗ, но требует дальнейших исследований в области каталитических материалов и методов управления процессом [27].

1.5 Особенности разделения азотно-гелиевой смеси

Особенности очистки азотно-гелиевых смесей определяются различиями в физико-химических свойствах азота и гелия, что обуславливает применение различных методов разделения.

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		24

Однако, достижение высокой чистоты представляет собой сложную задачу, требующую учета ряда факторов.

Физико-химические свойства азота (N_2) [28]:

- молекулярная масса: 28,0134 г/моль;
- температура кипения: – 195,8 °C (77,35 K);
- плотность (газ, 0 °C, 1 атм): 1,2506 кг/м³;
- химическая инертность обусловлена тройной ковалентной связью в молекуле N_2 ;
- растворимость в воде составляет 2,33 мл/100 мл (0 °C), 1,42 мл/100 мл (25 °C) и 1,32 мл/100 мл (60 °C).

Физико-химические свойства гелия (He):

- температура кипения – 268,9 °C (4,2 K) - самая низкая среди всех известных веществ;
- плотность (газ, 0 °C, 1 атм): 0,1786 кг/м³;
- химическая инертность обусловлена тем, что благородный газ не образует химических соединений;
- растворимость в воде 0,97 мл/100 мл при 0 °C и 1,08 мл/100 мл при 50 °C;
- высокая проникающая способность.

Для эффективного разделения азота и гелия часто требуются криогенные температуры, что увеличивает энергозатраты и сложность процесса.

Гелий обладает высокой проникающей способностью, поэтому необходимо обеспечивать высокую герметичность оборудования для предотвращения утечек.

Необходимость предварительной очистки перед разделением азота и гелия, необходимо удалять другие примеси, такие как вода, углеводороды и кислород, которые могут мешать процессу или повредить оборудование [29].

Выбор оптимального метода разделения (криогенная дистилляция, мембранное разделение, адсорбция) зависит от требуемой чистоты гелия, объема

производства и экономических факторов. Комбинирование различных методов позволяет достичь наилучших результатов [29].

При использовании адсорбционных методов необходимо предусматривать систему регенерации адсорбентов для восстановления их адсорбционной способности. Учитывая эти особенности, очистка азотно-гелиевых смесей представляет собой сложную технологическую задачу, требующую применения специализированного оборудования и квалифицированного персонала.

Некоторые методы разделения азотно-гелиевой смеси:

1. Криогенная дистилляция основана на значительной разнице в температурах кипения азота и гелия. Однако, близость этих температур требует глубокого охлаждения и сложного оборудования, что делает процесс энергозатратным. Достижимая чистота гелия может достигать 99,999 % и выше, но процесс требует значительных капитальных и операционных затрат.

2. Мембранное разделение использует различие в скоростях проникновения газов через мембрану. Гелий, благодаря меньшему размеру молекул, проникает быстрее, чем азот. Однако, селективность мембран ограничена, и для достижения высокой чистоты гелия требуется многоступенчатый процесс или комбинирование с другими методами. Полимерные мембраны обеспечивают высокий коэффициент разделения гелия и метана, но менее селективны к азоту [30].

3. Адсорбционное разделение основано на различной способности азота и гелия адсорбироваться на поверхности твердого адсорбента. Адсорбционная способность гелия крайне низкая, что затрудняет его выделение из смеси с азотом. Применяются различные адсорбенты, такие как активированный уголь, силикагель, алюмогель и молекулярные сита, но эффективность выделения гелия ограничена.

Сложности, возникающие при разделении – это ограниченная селективность мембран и адсорбентов которая требует использования многоступенчатых процессов или комбинирования различных методов разделения.

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		26

Необходимость предварительной очистки от примесей (например, углеводородов, воды) для предотвращения засорения мембран и адсорбентов [30].

1.6 Общие сведения о катализаторах

1.6.1 Общая характеристика катализаторов

Катализатор – это вещество, которое увеличивает скорость химической реакции, не расходуясь при этом в процессе реакции. Катализаторы обеспечивают альтернативный путь реакции с более низкой энергией активации, что приводит к ускорению достижения равновесия. Роль катализатора в химических процессах заключается в следующем:

1. Ускорение реакции – катализатор снижает энергетический барьер реакции, позволяя ей протекать быстрее.
2. Повышение селективности – катализатор может направлять реакцию по определенному пути, увеличивая выход целевого продукта и уменьшая образование побочных продуктов.
3. Снижение энергозатрат – использование катализаторов позволяет проводить реакции при более низких температурах и давлениях, снижая энергозатраты и повышая экономическую эффективность процесса.

Подразделяют катализаторы на два типа – гетерогенные и гомогенные в зависимости от агрегатного состояния катализатора и реагентов.

К гомогенным катализаторам относят те, которые ведут процессы, когда и катализатор, и реагирующие вещества находятся в одной и той же фазе – жидкой или газовой [31].

В тех случаях, когда катализатор и реагенты находятся в разных агрегатных состояниях, реализуется гетерогенный катализ. Чаще всего катализатор твердый, а реагенты находятся в газовой или жидкой фазе. Принципиальная особенность гетерогенного катализа состоит в том, что реакция происходит на поверхности твердого катализатора. В промышленности предпочтительны гетерогенные катализаторы, так как они позволяют проводить химический процесс в непрерывном режиме, когда реагенты пропускают через реактор,

наполненный твердым катализатором. Использование же гомогенных катализаторов (обычно это растворы каталитически активных соединений) вынуждает технологов проводить химический процесс в периодическом режиме, включающем дополнительную стадию отделения продуктов реакции от катализатора. В случае применения гетерогенных катализаторов этого не требуется [32].

Основные характеристики катализаторов.

Активность определяется способностью ускорять химические реакции за счёт снижения энергии активации. Для реакций окисления водорода ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) и метана ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) ключевым параметром является доступность активных центров. Например, в гетерогенных катализаторах на основе оксидов металлов (например, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) активность зависит от дисперсности металлических частиц, увеличение площади поверхности усиливает контакт реагентов с катализатором [33]. Селективность отражает способность катализатора направлять реакцию по определённом пути, минимизируя побочные продукты. При окислении метана в азотно-гелиевой смеси важно предотвратить образование токсичного CO вместо CO_2 . Это достигается за счёт строгого контроля структуры активных центров (например, использование цеолитов с определённым размером пор) и промотирования оксидными добавками (CeO_2), стабилизирующих промежуточные соединения [29,33].

Стабильность включает устойчивость к деактивации (коксообразованию, спеканию, отравлению примесями). В процессах окисления водорода примеси серы могут блокировать активные центры платины, снижая эффективность. Для метана критична устойчивость к высоким температурам: катализаторы на основе смешанных оксидов (например, LaMnO_3) сохраняют структуру даже при $800\text{ }^\circ\text{C}$ благодаря кристаллической решётке с высокой энергией когезии [34].

Влияние структурных параметров.

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		28

Пористость – определяет диффузию реагентов. Микропористые материалы (цеолиты) эффективны для селективного окисления метана, тогда как мезопористые структуры (SiO_2 -носители) подходят для быстрых реакций с водородом. Энергия активации – снижается за счёт образования промежуточных комплексов. Например, при окислении H_2 на платине активированный комплекс $\text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{Pt}$ уменьшает энергетический барьер с 200 до 50 кДж/моль [35].

Окисление водорода в азотно-гелиевой смеси. Использование наночастиц Pd на оксидных носителях (Al_2O_3) обеспечивает высокую активность за счёт синергии между металлом и кислотными центрами носителя, которые стабилизируют атомарный кислород. Очистка от примесей метана. Катализаторы Pt – $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ демонстрируют повышенную селективность к CO_2 благодаря окислительно-восстановительным свойствам церия, предотвращающим накопление углеродных отложений [36].

1.6.2 Классификация катализаторов

Классификация по составу.

Металлические катализаторы содержат металлы в виде наночастиц, пленок или массивных материалов. Примеры: платина, палладий, никель, железо. Используются в реакциях гидрирования, окисления и крекинга. Оксидные катализаторы состоят из оксидов металлов. Примеры: оксид алюминия (Al_2O_3), оксид кремния (SiO_2), оксид титана (TiO_2), оксид ванадия (V_2O_5). Применяются в реакциях окисления, дегидрирования и крекинга.

Сульфидные катализаторы содержат сульфиды металлов, такие как сульфид молибдена (MoS_2) и сульфид никеля (NiS). Используются в процессах гидроочистки нефтяных фракций. Цеолиты – алюмосиликатные минералы с пористой структурой. Применяются в качестве катализаторов крекинга, изомеризации и алкилирования. Металлокомплексные катализаторы содержат комплексы металлов с органическими лигандами. Используются в гомогенном катализе для полимеризации, гидроформилирования и других реакций. Ферменты (биологические катализаторы) – это белковые молекулы,

катализирующие биохимические реакции. Обладают высокой специфичностью и эффективностью.

Классификация по структуре.

Гомогенные катализаторы находятся в одной фазе с реагентами (обычно в жидкой фазе). К примеру, металлокомплексные катализаторы в растворе.

Гетерогенные катализаторы находятся в другой фазе, чем реагенты (обычно твердая фаза, а реагенты – газы или жидкости). К примеру, металлические и оксидные катализаторы на подложке.

Нанесенные катализаторы – это активный компонент (например, металл) наносится на носитель с высокой удельной поверхностью (например, Al_2O_3 , SiO_2). Это позволяет увеличить дисперсность активного компонента и улучшить каталитические свойства [35, 36].

Классификация по механизму действия.

Кислотно-основные катализаторы катализируют реакции, включающие перенос протона. Примеры: цеолиты, оксиды металлов с кислотными или основными центрами. Окислительно-восстановительные (редокс) катализаторы катализируют реакции, включающие перенос электронов. К примеру, металлы и оксиды металлов с переменной степенью окисления. Катализаторы комплексообразования образуют промежуточные комплексы с реагентами, что облегчает протекание реакции [36, 37].

1.6.3 Влияние основных параметров на свойства катализаторов

В гетерогенном катализе ключевыми факторами, определяющими эффективность процессов окисления водорода и метана, являются не только физико-химические характеристики самого катализатора, но и состав газовой среды, в которой проводится реакция. Исследования показывают, что замена азота на гелий в реакционной смеси может значительно повысить скорость реакции окисления, что открывает новые возможности для оптимизации каталитических процессов.

Влияние размера частиц активного компонента на каталитическую активность. Дисперсность активного компонента катализатора играет определяющую роль в процессах окисления водорода и метана. Уменьшение размера частиц обычно приводит к увеличению удельной поверхности и количества доступных активных центров, что повышает каталитическую активность материала [37].

В каталитическом окислении водорода широко применяются алюмоплатиновые катализаторы, активность которых напрямую зависит от размера и дисперсности платиновых частиц на поверхности носителя. Исследования показывают, что в процессах окисления метана и водорода катализаторы с оптимальным размером платиновых частиц демонстрируют наивысшую активность, особенно при использовании гелия в качестве инертного компонента газовой смеси [38].

Пористая структура катализатора обеспечивает доступ реагентов к активным центрам и отвод продуктов реакции. Оптимальная пористость особенно важна для процессов окисления водорода и метана, где требуется эффективный массо- и теплоперенос. Для окисления легких газов, таких как водород и метан, особую значимость приобретает баланс между микропорами (менее 2 нм), обеспечивающими высокую удельную поверхность, и макропорами (более 50 нм), облегчающими транспорт реагентов. Мезопоры (2 – 50 нм) представляют собой оптимальный компромисс, обеспечивая как достаточную удельную поверхность, так и хорошую доступность активных центров.

При проектировании процессов каталитического окисления водорода для очистки гелия необходимо учитывать, что пористая структура катализатора должна обеспечивать эффективный контакт между гелий-водородной смесью и окислителем (кислородом). Правильно подобранная пористость позволяет минимизировать диффузионные ограничения и повысить эффективность процесса окисления. Влияние теплопроводности газовой среды на эффективность катализа. В каталитических процессах окисления водорода и

метана выделяется значительное количество тепла, которое необходимо эффективно отводить для поддержания оптимального температурного режима работы катализатора. Состав газовой смеси оказывает существенное влияние на теплоперенос в системе [39].

Удельная поверхность катализатора является ключевым параметром, определяющим количество доступных активных центров для адсорбции реагентов. Для процессов окисления водорода и метана высокая удельная поверхность обычно способствует повышению активности катализатора.

При разработке катализаторов для процессов окисления в различных газовых средах необходимо учитывать, что удельная поверхность должна быть оптимизирована не только с точки зрения количества активных центров, но и с учетом массо- и теплопереноса в конкретной газовой смеси. Высокая удельная поверхность может привести к диффузионным ограничениям, особенно в газовых смесях с высоким содержанием азота, имеющего относительно низкий коэффициент диффузии. Для алюмоплатиновых катализаторов, используемых в узлах каталитического окисления водорода при очистке гелия, удельная поверхность является важным фактором, влияющим на эффективность процесса. Оптимальное сочетание удельной поверхности с соответствующей пористой структурой позволяет достичь максимальной конверсии водорода при минимальных энергетических затратах [38, 39].

Инновационным решением является замена воздуха техническим кислородом или техническим воздухом, что позволяет значительно снизить нагрузки на блок конденсации за счет снижения содержания азота в подаваемом на конденсацию гелиевом концентрате. Это приводит к сокращению расхода жидкого азота, используемого в качестве хладагента в конденсаторах, и снижению циклов подготовки угольных адсорберов, что существенно сокращает эксплуатационные затраты на тонкую очистку гелия [40].

Гелий, обладая высокой теплопроводностью, обеспечивает более эффективный отвод тепла реакции от поверхности катализатора, что предотвращает

локальные перегревы и способствует сохранению активности катализатора в течение длительного времени. Кроме того, меньший размер молекул гелия по сравнению с азотом облегчает диффузию реагентов к активным центрам катализатора, что также способствует повышению скорости реакции.

1.7 Требования к катализаторам для очистки азотно-гелиевых смесей

К промышленным катализаторам предъявляется целый список серьезных требований. Важно, чтобы они были твердыми – тогда процесс может быть реализован в непрерывном режиме. Гетерогенные катализаторы должны быть механически прочными – иначе под действием потока реагента они превратятся в мелкую пыль и будут унесены из реактора. Для того чтобы производительность реактора была как можно выше, концентрация активных центров в единице объема катализатора должна быть максимально возможной. В противном случае придется использовать очень большой реактор, что экономически не выгодно. Конечно, надо стремиться к тому, чтобы катализатор был дешёвым, химически стойким и нетоксичным [41].

Катализатор должен обеспечивать высокую скорость конверсии примесей, таких как H_2 , CO и CH_4 . Целевые показатели конверсии должны составлять не менее 99,9 % при рабочих температурах 150 °С – 400 °С и давлении 1 – 5 МПа. Пространственная скорость газа (GHSV) должна быть высокой, обычно в диапазоне 10 000 – 50 000 ч⁻¹. В качестве примера высокоактивного катализатора можно привести платиновый катализатор на основе Al_2O_3 ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [42].

Катализатор должен избирательно окислять примеси, минимизируя побочные реакции, такие как окисление азота до NO_x . Селективность должна быть не менее 95 % для предотвращения образования нежелательных продуктов, которые могут загрязнять гелий. Для повышения селективности используются модификаторы катализатора, такие как добавки оксидов щелочных металлов. Важность селективности обусловлена тем, что примеси могут

негативно влиять на процессы, расположенные ниже по технологической схеме, и снижать чистоту гелия.

Катализатор должен сохранять свою активность и селективность в течение длительного времени, обычно не менее 2 – 3 лет. Механизмы деградации включают спекание активного компонента, отравление примесями и закоксовывание. Для повышения стабильности используются катализаторы на основе стабильных носителей, таких как Al_2O_3 или SiO_2 , а также промоторы, предотвращающие спекание. Стабильность катализатора оценивается путем проведения ускоренных испытаний на старение при повышенных температурах и концентрациях примесей.

Состав газовой смеси, включая концентрацию примесей (H_2 , CO , CH_4 , N_2 , O_2 , H_2O) и наличие влаги, оказывает существенное влияние на работу катализатора. Высокие концентрации примесей могут приводить к перегреву катализатора и снижению его активности. Влага может вызывать гидролиз активных компонентов и уменьшать механическую прочность. Для повышения стабильности работы катализатора необходимо контролировать состав газовой смеси и предусматривать предварительную осушку и очистку от других компонентов. Данные о составе природного гелия в различных месторождениях показывают, что концентрация примесей может варьироваться в широких пределах, что требует адаптации катализатора к конкретным условиям [43].

Катализатор должен быть устойчив к отравлению серой, хлором и другими примесями, которые могут содержаться в природном газе. Отравление приводит к снижению активности и сокращению срока службы катализатора. Для повышения устойчивости к отравлению используются различные методы, такие как модификация состава катализатора, нанесение защитных слоев и использование охранных слоев с адсорбентами. Допустимые уровни отравляющих веществ в потоке сырья должны быть менее 0,1 ppm для серы и хлора. Катализатор должен обладать достаточной механической прочностью (не

менее 5 МПа на раздавливание) и термостойкостью (до 500 °С) для выдерживания нагрузок при загрузке, выгрузке и эксплуатации. Низкая механическая прочность приводит к образованию пыли и увеличению гидравлического сопротивления реактора. Термостойкость важна для предотвращения спекания активных компонентов и снижения активности катализатора [44].

1.8 Отечественные производители катализаторов окисления

Проблема зависимости российской химии от импорта катализаторов не нова. Полной импортнезависимости по каталитическим технологиям не было изначально: СССР, к примеру, импортировал катализаторы полимеризации олефинов. В России вместе с технологическим отставанием экономики в 90-е годы переставали работать и катализаторные предприятия, зачастую не выдерживая конкуренции с импортом. К середине 2010-х годов импортозависимость по катализаторам нефтепереработки и нефтехимии составляла свыше 60 %. Рост санкционных рисков еще в середине 2010-х годов актуализировал вопрос о снижении зависимости российской химии от импорта ключевых компонентов. Развитие собственных катализаторных площадок стало ответом на возросшие риски санкционного давления. Уже к 2018 году импортозависимость по катализаторам нефтепереработки снизилась до 37 %, в нефтехимии – до 26 % [45].

При этом стоит отметить, что по ряду процессов нефтехимии – это, к примеру, окисление пара-ксилола (стадия получения ПЭТФ), окисление этилена (получение этиленоксида), полимеризации олефинов (получение полиэтилена, полипропилена) – доля импорта сохранялась на уровне 100 %.

Текущая ситуация актуализировала вопрос импортнезависимости по ключевым технологическим решениям. Запрет на импорт катализаторов из ЕС привел к тому, что российские производители вынуждены искать аналоги тем каталитическим системам, что ранее закупались в недружественных странах.

В связи с этими проблемами необходимо детально рассмотреть отечественные разработки в данной области, а также производителей, которые

готовы предоставить замену ушедшим с российского рынка компаний. В таблице 4 представлены крупнейшие российские производители катализаторов для нефтегазовой отрасли [45].

Таблица 4 – Основные производители катализаторов в России

Предприятие	Собственник	Установ- ленная мощность, тонн/ год	Основная номенклатура катализа- торов и сорбентов
Стерлитамакский за- вод катализаторов, г. Стерлитамак	KNT Group	4000	Катализаторы гидроочистки, кат. крекинга
Ишимбайский специ- ализированный завод катализаторов. Ишимбай	KNT Group	20000	Катализаторы гидроочистки, кат. крекинга
«Газпромнефть — Каталитические си- стемы» (на стадии реализации) г. Омск	«Газпром- нефть»	21000	Катализаторы кат. крекинга, гид- рокрекинга, гидроочистки
ОАО «Синтез-Кау- чук» г. Стерлитамак	ООО «УК ТАУ Нефте- хим»	10000	Катализаторы дегидрирования C4-C5, гидрирования примесей в изопрене (ИМ-2201)
ООО «Салаватский катализаторный за- вод» г. Салават	ПАО «Газ- пром»	6000	Шариковый катализатор кре- кинга; адсорбенты-осушители
ООО «Новомичурин- ский катализаторный завод» г. Новомичу- ринск	ООО «НКЗ»	5000	Катализаторы процесса Клауса и «Сульфрен» (очистка от серово- дорода)
ООО «НПК “Синтез» г. Барнаул	ООО «НПК Синтез»	2500	Катализаторы дегидрирования, гидроочистки
АО «СКТБ “Катали- затор”» г. Новоси- бирск	АО «СКТБ Катализатор»	2500	Катализаторы дегидрирования, га- зоочистки; адсорбенты-осуши- тели на основе оксида алюминия
ЗАО «Промышлен- ные катализаторы» г. Рязань	ОАО «СКТБ Катализатор»	1600	Катализаторы риформинга и изо- меризации, гидроочистки, гидри- рования; адсорбенты-осушители
ООО «НИАП-катали- затор» г. Новомос- ковск	ООО «НИАП-ката- лизатор»	1500	Катализаторы сероочистки, кон- версии СО, метанирования; ката- лизаторы для азотной промыш- ленности и металлургии, органи- ческого синтеза
ОАО «Менделеев- ский химический за- вод» г. Менделеевск	ГК «ТАИФ»	1000	Катализаторы дегидрирования

Продолжение таблицы 4

Предприятие	Собственник	Установ- ленная мощность, тонн/ год	Основная номенклатура катализа- торов и сорбентов
АО «Ангарский за- вод катализаторов и органического син- теза» г. Ангарск	ПАО «НК Роснефть»	1000	Катализаторы риформинга, изоме- ризации, гидроочистки и гидро- крекинга; адсорбенты-осушители
ООО «Новокуйбы- шевский завод ката- лизаторов» г. Новокуйбышевск	ПАО «НК Роснефть»	600	Катализаторы гидроочистки
ЗАО «Нижегород- ские сорбенты» г. Нижний Новгород	ЗАО «ХМК Прерамет»	600	Катализаторы гидроочистки, гид- рирования; адсорбенты-осуши- тели
АО «Самарский за- вод катализаторов» г. Самара	ООО «Отече- ственный ка- тализатор»	400	Катализаторы окисления серни- стого газа, очистки отходящих га- зов; катализатор олигомеризации олефинов, ароматизации парафи- нов
ПАО «Новосибир- ский завод химиче- ских концентратов» г. Новосибирск	ГК «Росатом»	150	Цеолитные катализаторы получе- ния высокооктановых бензинов, ароматизации пропан-бутановой фракции

Ключевым сегментом спроса на катализаторы в России является нефте-переработка. С точки зрения каталитических процессов наибольший спрос наблюдается на катализаторы гидрокрекинга, катализаторы гидроочистки и катализаторы каталитического крекинга. В финансовом выражении в 2020 году объем рынка трех основных катализаторов составил около \$114 млн. Объем потребления катализаторов крекинга, гидроочистки и гидрокрекинга в России составлял более 17,5 тыс. тонн [46].

Совокупный импорт катализаторов в Россию составляет около 23 – 25 тыс. тонн в год. Значительный объем этих поставок приходится на страны еврозоны, а также другие недружественные страны. Совокупно их доля в рос-сийском импорте за 2021 год превысила 80 %. С точки зрения стран ключе-выми импортерами катализаторов в Россию остаются США и страны Западной Европы, в первую очередь Германия, Бельгия, Дания. Ключевые поставщики

катализаторов на российский рынок – западные производители (Haldor Topsoe, Axens, UOP, BASF SE, Johnson Matthey и прочие) [45, 46].

Введение санкционного запрета на поставки катализаторов из этих стран ставит под удар российские производства, вынуждая отечественные компании к поиску альтернативных решений. Пока в России не создано импортозамещающих производств, основной альтернативой для закупки катализаторов и их компонентов может стать серый импорт, эффективность которого находится под вопросом, а также переориентация импортных поставок на нейтральные страны, в первую очередь Китай и Индию, уже в 2021 году занимавших более 10 % в российском импорте катализаторов. В действительности практически любые виды катализаторов могут быть закуплены в Азии, однако их эффективность, стабильность работы могут быть значительно ниже западных аналогов. Либо произведены на отечественных мощностях представленного в таблице 4 списка производителей [45].

Замена катализаторов на новые – нетривиальная задача, она не сводится только к засыпанию партии нового катализатора в установку. С этим процессом может быть связана адаптация режима эксплуатации каталитической установки, снижение операционных показателей технологического процесса, рост операционных затрат. В итоге замена западных катализаторов на восточные или же на реинженеринговые отечественные аналоги может не дать такого же уровня операционной эффективности российских предприятий, что был ранее.

В связи с этим существует необходимость разработки новых видов катализатора, ведь таким образом можно будет достичь двух целей одновременно, это снижение зависимости от зарубежных поставок, а также замена дорогостоящих материалов в производстве катализаторов окисления таких, как платина, палладий и других металлов платиновой группы. Разработки не будут дешёвыми, но позволят выиграть на более «длинной дистанции».

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		38

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Схема каталитической очистки азотно-гелиевой смеси

На рисунке 3 изображена схема установки тонкой каталитической очистки азотно-гелиевой смеси.

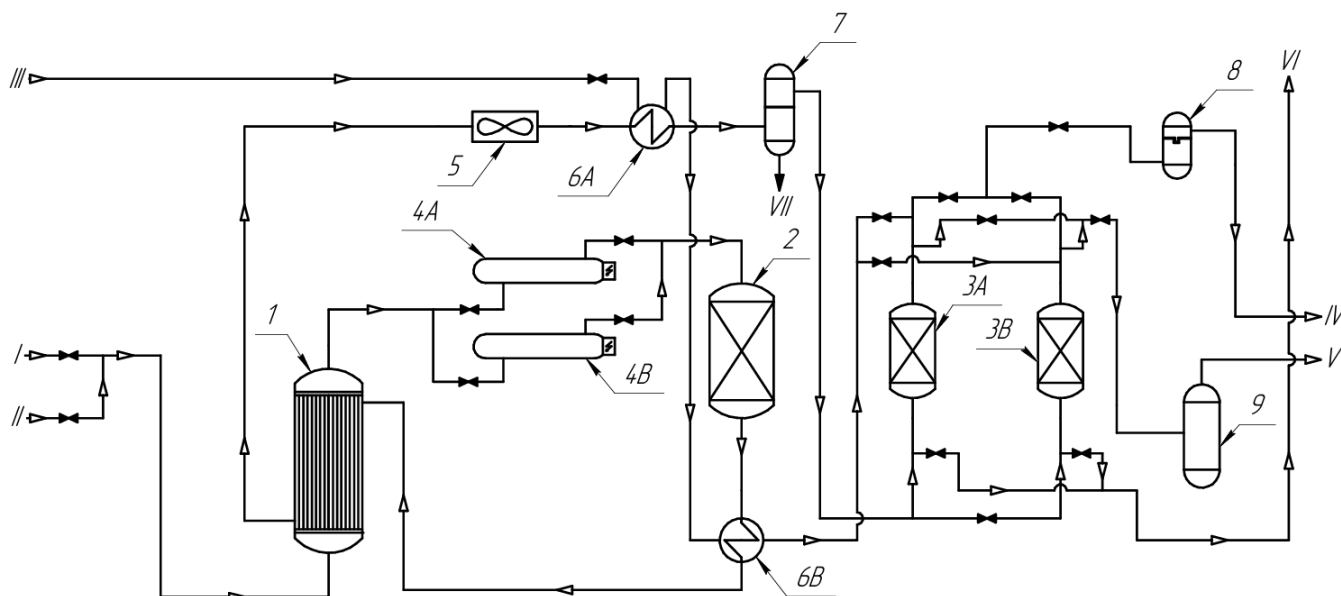


Рисунок 3 – Схема тонкой каталитической очистки азотно-гелиевой смеси

Газообразная азотно-гелиевая смесь (I), поступающая из блока деметализации смешивается с рециркуляционным потоком (II) из узла получения гелия компримированием, содержащим кислород для реакции удаления водорода и метана. Объединенная смесь нагревается до температуры порядка 360 °С в подогревателе водородного реактора (1) горячим продуктом, выходящим из водородного реактора (2). Далее смесь при необходимости догревается в дополнительном электрическом нагревателе (4А, 4В – в резерве). Подогретый поток поступает в водородный реактор (2), где H_2 и CH_4 окисляются O_2 с образованием H_2O и CO_2 в присутствии палладиевого катализатора.

					ВКР.239333.180301.ПЗ		
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Анализ возможности замены катализатора очистки азотно-гелиевой смеси реактора окисления установки тонкой очистки, сжигения и затаривания гелия на высокоэффективные отечественные аналоги катализаторов окисления без содержания драгоценных металлов.		
Разраб.	Каньшин М.В.						
Провер.	Гужель Ю.А.						
Н. контр.	Родина Т.А.						
Утверд.	Гужель Ю.А.						
					Лит.	Лист	Листов
					У	39	79
					АмГУ ИКуН 1107-об гр.		

В ходе экзотермической реакции температура газа на выходе из реактора повышается до 440 °С, важно при остановке блока поддерживать температуру реактора выше 200 °С для предотвращения образования водного конденсата с последующей деактивацией катализатора [47].

Выходящий из реактора горячий и влажный газ поступает в нагреватель газа регенерации (6В), в котором охлаждается, нагревая до газ регенерации для осушителей (3А/В). Затем газ охлаждается в подогревателе водородного реактора (1), и до охлаждается воздухом в аппарате воздушного охлаждения – АВО (5). Влажный и охлажденный газ после АВО (5) поступает в холодильник обогащенной гелием фракции (6А) для охлаждения до не менее 8 °С. Для охлаждения в холодильнике (6А) используется холодный азот низкого давления (III). После охлаждения газ поступает в каплеотбойник обогащенной гелием фракции (7). Отводимая вода из аппарата выводится в систему промливневой канализации потоком (VII). Насыщенный водой газ, выходящий из каплеотбойника, подается для осушки в осушители гелия-сырца (3 – А или В). Газ подается в осушитель снизу и проходит через слой адсорбента. Содержащиеся в газе H_2O и CO_2 адсорбируются молекулярными ситами и их содержание в газе снижается до уровня ниже 1 ppm (об.), что предотвращает замерзание в отделениях тонкой очистки и сжижения ниже по потоку в других блоках. Затем осушенный газ из работающего осушителя проходит через фильтр для обогащенной гелием фракции (8), где очищается от возможной пыли, унесенной из осушителей. Осушители в режиме адсорбции работают в течение 12 часов [48].

По истечении 12 часов работы в режиме адсорбции, работающий адсорбер отключается для регенерации.

Перед выполнением регенерации давление «отключенного» адсорбера сбрасывается в буферную емкость компримирования гелия (9) по линии сброса давления (V) с целью исключения выброса гелия в атмосферу и увеличения общего объема получения гелия.

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		40

Регенерация адсорбера осуществляется азотом. Газообразный азот (III), через холодильник обогащенной гелием фракции (6А), подается в нагреватель газа регенерации (6В), подогревается горячим потоком газа, выходящего из реактора (2), и поступает в регенерируемый адсорбер сверху. Выходящий с низа регенерируемого адсорбера обогащенный водой и двуокисью углерода азот сбрасывается в атмосферу (VI) через систему глушения. Нагрев слоя адсорбента проводится в течение 5 часов до достижения температуры на выходе 220 °С [47, 48]. По истечении 5 часов регенерации азотом, подача азота в регенерируемый адсорбер отключается. После проведения регенерации температура регенерируемого адсорбера на несколько градусов выше температуры адсорбера в режиме адсорбции. Для выравнивания температур в адсорберах на отрегенированный адсорбер подается небольшой поток осушенного газа из адсорбера, работающего в режиме осушки, для поднятия давления. После набора давления, охлаждение отрегенированного адсорбента в течение 4 часов производится осушенным газом, подаваемым из адсорбера, работающего в режиме осушки. После выравнивания температур на выходе обоих адсорберов, охлаждение отрегенированного адсорбера считается законченным, и он переводится в режим адсорбции, а адсорбер, работающий в режиме осушки, отключается на регенерацию.

Таким образом осуществляется типовая очистка азотно-гелиевой смеси каталитическим путем. Необходимо рассмотреть и учесть ключевые параметры этого процесса для того, чтобы грамотно подобрать замену «сердцу» этого блока – а именно, катализатору в реакторе окисления. Необходимо учесть изменение температуры подогревания азотно-гелиевой смеси перед подачей в реактор, и предложить необходимые изменения в системе подогрева если потребуется.

2.2 Анализ возможности замены катализатора

Проведем анализ литературы и исследований на тематику катализаторов по окислению водорода и метана для очистки азотно-гелиевой смеси,

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		41

рассмотрим отечественные и зарубежные разработки по данной тематике, проведем сравнение перспективных разработок по ключевым параметрам.

2.2.1 Характеристика используемого катализатора и подбор перспективных катализаторов без драгоценных металлов

Рассмотрим какие катализаторы с содержанием палладия могут применяться в реакторе окисления, наиболее распространенные катализаторы с содержанием палладия 0,01 % – 0,8 % масс., такие катализаторы как правило наносят на оксид алюминия, промотированный редкоземельными металлами для большей механической и термической прочности. Представляет собой как правило шарики диаметром от 2 до 5 мм, цвет может быть разный, от светло-жёлтого до темно-коричневого. В таблице 5 представлены основные свойства катализаторов, применяемых на реакторах окисления для очистки газовых смесей от примесей [43, 49].

Таблица 5 – Типовые характеристики катализатора для очистки гелия

Характеристика	Технические требования	Фактическое значение
Pd (Палладий)	Минимум 1000 ppm (частей на миллион)	1200 ppm
Потери при истирании	Максимум 0,6 % по массе	0,45 %
Площадь поверхности по методу BET (He)	Минимум 150 м ² /г	225 м ² /г
Насыпная плотность	В диапазоне 600–750 кг/м ³	680 кг/м ³
Форма	-	Шарики

Технические требования предъявляет как правило заказчик заводу изготовителю, так что катализаторы, казалось бы, одной марки и содержания драгоценного металла могут быть очень различны по характеристикам, так как многое в катализаторе зависит от способа его приготовления.

Показатель BET (Brunauer-Emmett-Teller) основан на адсорбции газа (например, гелия) и позволяет оценить удельную поверхность катализатора, что критично для его активности. Такой катализатор очень чувствителен к таким ингибиторам или же каталитическим ядам как сера, мышьяк, галогены,

фосфор и силиконовое масло. Так как они образуют с палладием невосстановимые соединения, тем самым занижая его характеристики [43].

Катализатор такого типа эксплуатируется в диапазоне температур 380 °С – 480 °С, и служит как правило от 3 до 5 лет с учетом соблюдения технологических требований по эксплуатации, а также требований к чистоте сырья от каталитических ядов. Данный катализатор необходимо утилизировать на специализированных предприятиях занимающихся переработкой таких катализаторов.

При замене такого катализатора необходимо учитывать технологические требования к катализатору и требования к его цене в связи с внешнеполитической обстановкой.

Рассмотрим несколько вариантов замены данного типа катализатора на отечественные аналоги без содержания драгоценных металлов.

В последние годы ученые все больше обращают внимание на необходимость заменить использование платиновой группы металлов в катализе на нечто более дешевое, но такое же эффективное. Наиболее перспективными в данном классе являются катализаторы с так называемой «перовскитной» структурой ABO_3 или же метал-цеолитной, а также нанопористые системы из оксидов переходных металлов и шпинели с структурой AB_2O_4 . При анализе последних разработок в этой сфере, а также научной литературы по данной тематике [34, 39, 42, 50, 51] были выявлены несколько типов катализаторов, представленных в таблице 6.

Таблица 6 – Перспективные перовскитные катализаторы

Тип катализатора	Активность (T_{50} , °С)	Удельная поверхность (m^2/g)	Стабильность
$LaMnO_3$	450 ($CH_4 \rightarrow CO_2$)	25 – 30	> 500 циклов (800 °С)
$LaFeO_3$	480 ($CH_4 \rightarrow CO_2$)	22 – 55	Устойчив к S-отравлению
$LaCoO_3$	430 ($CH_4 \rightarrow CO_2$)	15 – 20	Деградация при > 700 °С

Кислородная подвижность решетки перовскитов обеспечивает перенос O^{2-} к молекулам CH_4 , активируя их окисление. Для $LaFeO_3$ добавление Cu ($LaFe_{0,9}Cu_{0,1}O_3$) снижает T_{50} до $410\text{ }^{\circ}C$. Также для этого типа катализаторов предлагаются различные модификации стабилизирующие или улучшающие их характеристики, а самое главное данный тип катализаторов достаточно активно изучают наши ученые для улучшения их свойств, например [52, 53]:

- введение вакансий кислорода ($LaMnO_{3-\delta}$) повышает активность на 20 % за счет увеличения подвижности O^{2-} ;
- замещение В-позиции на Cu или Ni ($LaFe_{0,9}Cu_{0,2}O_3$) снижает T_{50} окисления CH_4 до $380\text{ }^{\circ}C$;
- $LaFeO_3$, полученный цитратным методом, демонстрирует чистую перовскитную фазу без примесей La_2O_3 , что важно для стабильности;
- кубические нанокристаллы показывают в 2,5 раза выше кислородную ёмкость (4,18 ммоль/г) по сравнению с пористыми микросферами;
- в $LaMnO_3$ окисление CH_4 происходит через взаимодействие с Mn^{4+} , что снижает энергию активации разрыва C-H связи.

Ведутся также работы по изучению и возможности применения катализаторов на основе оксидов переходных металлов, такие катализаторы представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Катализаторы на основе Mn , Fe и Co , нанесенные на цеолиты или оксид алюминия

Состав	Реакция	Конверсия, %	Условия
MnO_x/Al_2O_3	Окисление H_2 ($2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$)	98 % ($200\text{ }^{\circ}C$)	1 атм, $O_2/H_2 = 0,5$
$Fe_2O_3-CeO_2$	Окисление ($CH_4 \rightarrow CO_2$)	92 % ($300\text{ }^{\circ}C$)	10 % O_2 , GHSV = 15 000 ч ⁻¹
Co_3O_4	Окисление ($CH_4 \rightarrow CO_2$)	85 % ($450\text{ }^{\circ}C$)	5 % CH_4 , 10 % O_2
$ZrO_2-Al_2O_3$ (50/50)	Окисление H_2 ($2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$)	98 % ($100\text{ }^{\circ}C - 200\text{ }^{\circ}C$)	3 % H_2 , расход 0,0033 дм ³ /с
$ZrO_2-Al_2O_3$ (30/70)	Окисление H_2 ($2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$)	95 % ($60\text{ }^{\circ}C - 150\text{ }^{\circ}C$)	3 % H_2 , влажность не более 40 %

Немаловажный факт о структуре с Mn, устойчивость к спеканию при температурах до 600 °С. Для MnO_x/Al_2O_3 ключевым фактором является формирование активных центров Mn^{3+}/Mn^{4+} . А также катализаторы с порами 5 – 10 нм (например, $MnO_x/SBA-15$) увеличивают доступность активных центров (SBA-15 – разновидность носителя), поднимая конверсию CH_4 до 90 % при 400 °С, что говорит о том, что есть потенциал в изучении влияния развитости пор на каталитическую активность данного типа катализатора. Циркониевые катализаторы обладают значительной механической прочностью, гранулы выдерживают давление до 13 МПа. GHSV – (Gas Hourly Space Velocity) что значит объемная скорость подачи газа [54].

Шпинели используются в катализаторах в качестве сложных оксидов, которые обладают уникальными свойствами и применяются в различных химических процессах. Структура шпинели включает ионы кислорода, расположенные в кубической упаковке, и катионы, распределённые по тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам [55].

Основные перспективные разработки в шпинельных структурах представлены в таблице 8 [55-57].

Таблица 8 – Шпинели (AB_2O_4)

Катализатор	Применение	Конверсия, %	Особенности
$CuFe_2O_4$	Окисление CO	90 % (180 °С)	Устойчив к влаге
$NiCo_2O_4$	Окисление H_2	95% (150 °С)	Высокая электропроводность

$NiCo_2O_4$ показывает $T_{90} = 344$ °С для окисления CH_4 , что сопоставимо с Pd-катализаторами [57]. Данный тип катализаторов исследуют преимущественно за границей, информации о том, что этот тип катализаторов исследуется нашими учеными практически нет. Следовательно, не желательный вариант для рассмотрения на возможность замены на установке.

2.2.2 Сравнительный анализ катализаторов без содержания драгоценных металлов

В результате проведенного изучения научной литературы, и систематизации полученных сведений удалось составить сводную таблицу 9 с краткими преимуществами и недостатками анализируемых систем. При детальном сравнении на основе имеющихся источников литературы и исследований можно сделать заключение о том, что наиболее подходящим классом катализаторов будут являться перовскитные и циркониевые нанопористые системы. Так как их показатели ближе всего подходят для имеющихся рабочих условий.

Таблица 9 – Основные преимущества и недостатки анализируемых систем

Тип катализатора	Преимущества	Недостатки
Перовскиты (LaFeO ₃)	Высокая кислородная подвижность	Деградация при >700°C, умеренная активность по H ₂
Перовскиты (LaMnO ₃)	Низкая энергия активации C–H связи (95 кДж/моль)	Нестабильность при наличии влаги
Перовскиты (LaCoO ₃)	Активность в широком диапазоне pH	Быстрая деактивация при наличии воды
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	Высокая конверсия H ₂ при низких температурах	Ограниченная площадь поверхности
Co ₃ O ₄ /CeO ₂	Синергизм Co ³⁺ и CeO ₂ , стабильность	Высокая чувствительность к серосодержащим примесям
Co ₃ O ₄ /CeO ₂	Низкотемпературное окисление H ₂	Ограниченная термостабильность
Шпинель (NiCo ₂ O ₄)	Экстремальная термостабильность, устойчивость к влаге	Умеренная активность для CH ₄
ZrO ₂ –Al ₂ O ₃	Экстремальная термостабильность, устойчивость к влаге	Умеренная активность для CH ₄

В таблице 10 представлены основные параметры анализируемых систем.

Таблица 10 – Основные параметры анализируемых систем

Тип катализатора	Активность (T ₅₀)	Удельная поверхность (м ² /г)	Термостабильность	Устойчивость к отравлению
Перовскиты (LaFeO ₃)	CH ₄ : 545 °C, H ₂ : н/д	25 – 55	До 700 °C (6 циклов)	Устойчивы (S, Cl)
Перовскиты (LaMnO ₃)	CH ₄ : 486 °C	15 – 20	До 600 °C	Устойчивы (H ₂ O)
Перовскиты (LaCoO ₃)	CH ₄ : 736 °C	10 – 15	До 550 °C	Деактивируется (H ₂ O)

Продолжение таблицы 10

Тип катализатора	Активность (T_{50})	Удельная поверхность (m^2/g)	Термостабильность	Устойчивость к отравлению
MoO_3/Al_2O_3	H_2 : 200 °C, CH_4 : 400 °C	25 – 40	До 600 °C	Устойчивы (S)
Co_3O_4/CeO_2	CH_4 : 475 °C	30 – 45	До 650 °C	Ядом каталитическим является (S)
Шпинель ($NiCo_2O_4$)	H_2 : 150 °C, CH_4 : 344 °C	12 – 15	До 500 °C	Устойчивы (H_2O)
$ZrO_2-Al_2O_3$	H_2 : 60 °C – 150 °C, CH_4 : н/д	108 – 138	До 1000 °C (8 циклов)	Устойчивы (S, Cl, H_2O)

2.2.3 Сравнение перспективных систем с используемыми палладиевыми катализаторами

Выполнено сравнение выбранных катализаторов без содержания драгоценных металлов с используемыми катализаторами от зарубежных поставщиков, результаты отображены в таблице 11.

Таблица 11 – Сравнение выбранных разработок с используемым катализатором

Параметр	Pd/Al_2O_3	$LaFeO_3$	$ZrO_2-Al_2O_3$
Активность (T_{50})	CH_4 : 250 °C – 350 °C; H_2 : 150 °C – 200 °C	CH_4 : 380 °C – 545 °C; H_2 : не изучено	H_2 : 60 °C – 150 °C; CH_4 : не изучено
Удельная поверхность	210 m^2/g	25 – 30 m^2/g	108 – 138 m^2/g
Термостабильность	Деградация при > 600 °C	Стабилен до 700 °C	Стабилен до 1000 °C
Устойчивость к отравлению	Низкая (чувствителен к S, Cl)	Высокая (устойчив к S, Cl)	Высокая (S, Cl, H_2O)
Механическая прочность	Потери при истирании: 0,4 %	Умеренная (склонен к спеканию)	Высокая (давление до 13 МПа)

Выбрано два образца так, как они имеют достаточно высокие показатели по окислению индивидуальных компонентов из азотно-гелиевой смеси, но в литературных данных по этим образцам не указано о проведении испытаний по водороду для перовскита, и метана для циркониевого нанокompозита, лишь предполагаемые значения активности указаны авторами.

Краткая детализация параметров:

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		47

1. Активность:

– (Pd/Al₂O₃) эффективен при низких температурах, но требует точного контроля параметров. Например, для CH₄ (T₅₀) достигается при 250 °С – 350 °С, что на 150 °С – 200 °С ниже, чем у перовскитов [58].

– (LaFeO₃) оптимален для среднетемпературных процессов 400 °С – 600 °С. В исследованиях показано, что активность зависит от морфологии, нанокристаллы с экспонированной плоскостью повышают конверсию CH₄ на 20 % [59].

– (ZrO₂-Al₂O₃) лучший выбор для окисления H₂ в условиях влажности (T₅₀ = 60 °С – 150 °С), обладает скоростью реакции окисления 3003 г/(м³·с) против 1100 г/(м³·с) у палладиевого. Для CH₄ активность ограничена, но может быть улучшена модификацией.

2. Термостабильность:

– Спекание палладия при > 600 °С снижает активность (Pd/Al₂O₃). Требуется частая регенерация.

– (LaFeO₃) наоборот сохраняет структуру до 700 °С (6 циклов). В работе [59] отмечено, что легирование Sr(La_{0,6}Sr_{0,4}FeO₃) повышает стабильность до 1000 °С.

– У (ZrO₂-Al₂O₃) аморфная матрица оксида алюминия предотвращает спекание оксида циркония даже при 1000 °С (8 циклов) [60].

3. Устойчивость к отравлениям (хоть эти катализаторы планируется использовать в реакторах тонкой очистки азотно-гелиевой смеси, все равно этот фактор играет ключевую роль при сравнении перспективных образцов):

– (Pd/Al₂O₃) дезактивируется серой (SO₂) и хлором. Например, при содержании SO₂ > 50 ppm конверсия CH₄ падает на 40 %. Также для данного катализатора капельная влага или конденсат являются ядом, в связи с этим данные катализаторы в ректоре даже не на работающей установке необходимо подогревать до 250 °С для предотвращения выпадения конденсата на поверхность катализатора.

– (LaFeO₃) кислородная подвижность решетки нейтрализует S-содержащие примеси. В испытаниях сохраняет 85 % активности после 100 часов в среде с 100 ppm SO₂. Чувствительность к влаге ниже, чем у палладиевых катализаторов, но при температурах ниже 100 °C и длительном контакте с водой есть риск гидроксирования (деактивации). Но данный недостаток устраняется лигированием Ni в решетку перовскита, в целом потенциал перовскитов по внедрению в их структуру различных соединений большой [52, 53, 59].

– (ZrO₂-Al₂O₃) не взаимодействует с серой и влагой. Подтверждено тестами в условиях 10 % H₂O и 50 ppm Cl₂ [60].

4. Экономическая составляющая значительно разнится у этих катализаторов, даже если брать примерные цены на металлы и их оксиды, которые используются в данных системах:

– Стоимость Pd-катализаторов в 5 – 10 раз выше из-за цены палладия (~32 000 \$/кг) [61].

– Перовскиты и ZrO₂-Al₂O₃ используют доступные оксиды (La, Fe, Zr), что снижает себестоимость, примерная стоимость оксида циркония составляет (320 \$/кг), а лантана (150 \$/кг) [62].

2.3 Моделирование процесса каталитического окисления

Выполнено моделирование реактора окисления для трех катализаторов и анализ технических условий эксплуатации, а также, согласно технологическим параметрам, определены основные размеры реактора и количество необходимого катализатора для достижения необходимых показателей по окислению метана и водорода из азотно-гелиевой смеси. Исходные данные, использовавшиеся для моделирования представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Исходные данные по катализаторам и основным техническим условиям

Формула	Температура, °C	Давление, МПа	Насыпная плотность, кг/м ³	Пористость слоя	Размер частиц, мм	k(H ₂), с ⁻¹	k(CH ₄), с ⁻¹
Pd/Al ₂ O ₃	410	2,3	680	0,35	4	2,303	0,903
LaFeO ₃	550	3,0	1100	0,68	3	0,832	1,044

Продолжение таблицы 12

Формула	Температура, °C	Давление, МПа	Насыпная плотность, кг/м³	Пористость слоя	Размер частиц, мм	$k(\text{H}_2)$, с ⁻¹	$k(\text{CH}_4)$, с ⁻¹
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	550	3,0	1200	0,8	3	7,483	0,629

Данные по входящему и выходящему мольному потоку представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Состав смеси

Вход		Выход	
Компонент	Мольные %	Компонент	Мольные %
N ₂	90,0069	N ₂	90,4480
Ar	0,0272	Ar	0,0274
O ₂	0,5943	O ₂	0,1000
He	8,3892	He	8,4303
CH ₄	0,0037	CH ₄	0,0001
CO ₂	0,0011	CO ₂	0,0048
H ₂	0,9753	H ₂	0,0001
H ₂ O	0,0000	H ₂ O	0,9872
Ne	0,0023	Примеси Ne	0,0021
Итого	100	Итого	100

На основании входных данных выполнено моделирование через программную модель (Reactorg). На рисунке 5 представлена схема движения потоков, принятых для основных расчетов.

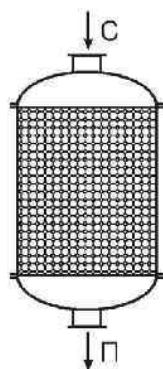


Рисунок 5 – Схема реактора с неподвижным слоем катализатора

(С – сырье, П – продукты)

Выполнено моделирование процесса окисления на различных катализаторах и при оптимальных условиях для каждого. Также выполнен тепловой

расчет нагрузки на стенку реактора. Результаты представлены в таблицах 14, 15, 16,

Таблица 14 – Время контакта и необходимый объем катализатора

Катализатор	Время контакта, мс	Объем катализатора, м ³
Палладиевый	64,001	15,665
Перовскитный	19,069	11,287
Циркониевый	15,742	6,234

Согласно таблице 12 для перспективных катализаторов необходимы более жесткие условия ведения процесса согласно их температурным особенностям конверсии водорода и метана, и при данных условиях катализаторы показали достаточно высокую эффективность по сравнению с условиями, при которых используется палладиевый катализатор.

Таблица 15 – Основные конструктивные размеры реактора

Катализатор	Диаметр реактора, м	Высота реактора, м	Высота слоя катализатора, м
Палладиевый	2,769	6,3	2,7
Перовскитный	2,557	5,6	2,3
Циркониевый	2,185	4,2	1,8

Данные геометрические соотношения могут сильно отличаться при изменении параметров скорости подачи смеси в реактор и, следовательно, от реальных размеров реакторов.

Таблица 16 – Гидродинамический расчет

Катализатор	Поверхностная скорость, м/с	Перепад давления, кПа
Палладиевый	0,283	5,833
Перовскитный	0,344	5,397
Циркониевый	0,595	4,486

Сопротивление слоя напрямую зависит от скорости подачи смеси и насыпной плотности катализатора.

Марка стали стенки реактора 17ГС1 30 мм. Сталь должна соответствовать стандарту ГОСТ 5520-79 Группа В23. Межгосударственный стандарт. «Прокат листовой из углеродистой, низколегированной и легированной стали

для котлов и сосудов, работающих под давлением» [63], то ее температурный предел при использовании в сосудах высокого давления должен лежать в пределе 475 °С – 500 °С. Следовательно анализ технологических параметров ведения процесса выявил, что существует необходимость охлаждения стенки реактора для предотвращения его температурного разрушения. Выполнено моделирование охлаждения стенки сосуда водяной рубашкой и воздухом. Результаты моделирования представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Тепловой расчет реактора окисления

Параметр	Палладиевый	Перовскитный	Циркониевый
Поверхность наружная, м ²	36,4	32,6	23,1
Объем катализатора, м ³	15,66	11,28	6,23
Температура газа, °С	410	550	550
Температура стенки (при охлаждении воздухом), °С	266	434	445
Температура стенки (при охлаждении водой), °С	—	92	110
Тепловой поток через стенку, кВт	58,4	58,4	58,4
Расход охлаждающей воды, м ³ /ч	—	5,0	5,0
Требуется принудительное охлаждение	НЕТ	ДА	ДА
Теплопроводность стали, Вт/(м·К)	41,8	39,2	39,2

Для реактора, используемого на установки от зарубежного лицензиара аналог стали марки 17ГС1, является сталь марки P355NH-NL2 соответствующая стандарту EN 10028 – «Стандартные спецификации на плоский стальной прокат для работы под давлением» [64].

Краткие выводы по тепловому расчету реакторов:

1. Реактор на палладиевом катализаторе. Естественное воздушное охлаждение достаточно для безопасной эксплуатации. Необходима установка теплоизоляции для повышения энергетической эффективности и защиты персонала от высокотемпературных поверхностей.

2. Реакторы на перовскитном и циркониевом катализаторе. Обязательное принудительное водяное охлаждение с рубашкой охлаждения. Система должна включать:

- Циркуляционные насосы производительностью 5 м³/ч на реактор.
- Теплообменники для охлаждения оборотной воды.
- Автоматическое регулирование расхода в зависимости от температуры стенки.
- Аварийное охлаждение при превышении 450 °С на стенке.

3. Контроль температурного режима. Установка термопар для непрерывного мониторинга температуры стенок критически важна для высокотемпературных реакторов. Необходимо также не переохлаждать стенку ниже 400 °С, так как это повлияет на процесс каталитического окисления. Аварийная сигнализация должна срабатывать при достижении 450 °С на стенке.

2.4 Расчет подогревателя реактора

В связи с тем, что были для катализаторов на основе перовскита выбраны более жесткие условия проведения процесса окисления в реакторе теперь необходимо рассчитать систему подогрева за счет нагретой смеси, выходящей из реактора и на основании этого расчета подобрать систему теплообмена (один теплообменник или каскад). Выполнен расчет кожухотрубчатого теплообменника для подогрева азотно-гелиевой смеси.

Исходные данные:

Процесс теплообмена происходит между двумя потоками азотно-гелиевых смесей при повышенном давлении 3 МПа. Нагреваемый поток нагревается с 50 °С до 450 °С, а греющий поток охлаждается с 500 °С до 100 °С. Массовый расход каждого потока составляет 30000 кг/ч (8,333 кг/с).

Исходные составы смесей, нагреваемая смесь содержит N₂ (90,007 %), He (8,389 %), H₂ (0,975 %), O₂ (0,594 %), а греющая смесь – N₂ (90,448 %), He (8,430 %), H₂O (0,987 %), O₂ (0,100 %). Остальные компоненты составляют менее 0,1 % каждый.

Физические свойства смесей при рабочих условиях процесса. Параметры смесей представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Физические свойства смесей

Параметр	Нагреваемая смесь	Греющая смесь
Средняя температура, °С	250	300
Молекулярная масса, кг/кмоль	25,966	25,966
Плотность, кг/м³	14,82	16,16
Теплоемкость, Дж/(кг·К)	1135	1139
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,05696	0,06091
Динамическая вязкость, мкПа·с	27,08	28,91

Тепловой расчет:

Тепловая нагрузка нагреваемой смеси определена по формуле:

$$Q = G \cdot C_p \cdot \Delta T, (1)$$

где Q – тепловая нагрузка нагреваемой смеси;

G – массовый расход подаваемой смеси;

C_p – теплоемкость смеси;

ΔT – разность температур входящего потока и выходящего.

$$Q_1 = 8,333 \cdot 1135 \cdot (450 - 50) = 3783 \text{ кВт.}$$

Тепловая нагрузка греющей смеси:

$$Q_2 = 8,333 \cdot 1139 \cdot (500 - 100) = 3796 \text{ кВт.}$$

Разность температур рассчитана по формуле:

$$\Delta T_i = \Delta T_6 - \Delta T_m, (2)$$

где ΔT_i – разность температур.

Максимальная разность температур:

$$\Delta T_1 = 500 - 450 = 50^\circ\text{C}$$

Минимальная разность температур:

$$\Delta T_2 = 100 - 50 = 50^\circ\text{C}$$

Поскольку отношение $\Delta T_1/\Delta T_2 \leq 2$, используется среднеарифметическая разность температур по формуле 3:

$$\Delta T_{\text{cp}} = \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{2}, \quad (3)$$

$$\Delta T_{\text{cp}} = \frac{50 + 50}{2} = 50,0 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Гидравлический расчет и определение конструктивных параметров.

Выбор размеров труб и схемы течения. Приняты стандартные трубы 25×2 мм, длиной 9 м, 4-ходовая схема по трубному пространству для обеспечения оптимальных скоростей потоков. Площадь сечения одной трубы рассчитана по формуле:

$$f = \frac{\pi \cdot d^2}{4}, \quad (4)$$

$$f = \frac{\pi \cdot 0,0212^2}{4} = 0,000346 \text{ м}^2.$$

Скорость в трубах (при 4-ходовой схеме) рассчитана по формуле:

$$w_1 = \frac{G}{\rho \cdot f \cdot n_1}, \quad (5)$$

где ρ – плотность потока;

n_1 – количество труб для одного хода, примем 587 за один ход.

$$w_1 = \frac{8,333}{14,82 \cdot 0,000346 \cdot 587} = 2,77 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Площадь межтрубного пространства вычисляем по формуле:

$$f_2 = \left(\pi \cdot \frac{D^2}{4} \right) - \left(\frac{n \cdot \pi \cdot d_{\text{тр}}^2}{4} \right), \quad (6)$$

где D – диаметр кожуха, примем 2,4 м для расчета;

$d_{\text{тр}}$ – внешний диаметр трубок, м.

$$f_2 = \left(\pi \cdot \frac{2,4^2}{4} \right) - \left(\frac{2350 \cdot \pi \cdot 0,025^2}{4} \right) = 3,370 \text{ м}^2.$$

Скорость в межтрубном пространстве рассчитаем по формуле 5:

$$w_2 = \frac{8,333}{16,16 \cdot 3,370} = 0,153 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Рассчитаем критерии подобия для трубного и межтрубного пространства. Число Рейнольдса для трубного пространства по формуле:

$$Re = w \cdot d \cdot \frac{\rho}{\mu}, \quad (7)$$

где μ – динамическая вязкость смеси.

$$Re = 2,77 \cdot 0,021 \cdot \frac{14,82}{27,9 \cdot 10^{-6}} = 30845.$$

Для межтрубного пространства:

$$Re = 0,35 \cdot 0,025 \cdot \frac{16,16}{26,3 \cdot 10^{-6}} = 5448.$$

Число Прандтля по формуле:

$$Pr = \mu \cdot \frac{C_p}{\lambda}, \quad (8)$$

где λ – теплопроводность смеси.

$$Pr = 27,9 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1101}{0,05174} = 0,594.$$

Рассчитаем коэффициенты теплоотдачи при турбулентном течение в трубах ($Re > 10^4$). Критерий Нуссельта по формуле:

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,6}, \quad (9)$$

$$Nu = 0,023 \cdot 30845^{0,8} \cdot 0,594^{0,6}.$$

$$\alpha_1 = Nu \cdot \frac{\lambda}{d}, \quad (10)$$

$$\alpha_1 = 73 \cdot \frac{0,05174}{0,021} = 179,5 \left(\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}} \right).$$

При поперечном обтекании пучка труб ($10^3 < Re < 2 \cdot 10^5$):

$$Nu = 0,023 \cdot 5448^{0,8} \cdot 0,595^{0,6} = 41.$$

$$\alpha_2 = Nu \cdot \frac{\lambda}{d_{\text{тр}}} = 41 \cdot \frac{0,04880}{0,025} = 79,1 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}.$$

Термические сопротивления рассчитаем по формулам 11, 12, 13:

$$R_1 = \frac{1}{\alpha_1}, \quad (11)$$

$$R_1 = \frac{1}{179,5} = 0,005570 \left(\frac{\text{м}^2 \cdot \text{К}}{\text{Вт}} \right).$$

$$R_{\text{ст}} = \frac{\delta}{\lambda_{\text{ст}}}, (12)$$

$$R_{\text{ст}} = \frac{0,002}{16} = 0,000125 \left(\frac{\text{м}^2 \cdot \text{К}}{\text{Вт}} \right).$$

$$R_2 = \frac{1}{\alpha_2}, (13)$$

$$R_2 = \frac{1}{79,1} = 0,012644 \left(\frac{\text{м}^2 \cdot \text{К}}{\text{Вт}} \right).$$

Общий коэффициент теплопередачи по формуле.

$$K = \frac{1}{R_1 + R_{\text{ст}} + R_2}, (14)$$

$$K = \frac{1}{0,005570 + 0,000125 + 0,012644} = 53,9 \left(\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}} \right).$$

Требуемая поверхность теплообмена рассчитана по формуле:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta T_{\text{ср}}}, (15)$$

$$F = 3677 \cdot \frac{10^3}{53,9 \cdot 50,0} = 1363 \text{ м}^2.$$

Поверхность одной трубы рассчитаем по формуле:

$$F_1 = \pi \cdot d \cdot L, (16)$$

где L – длина труб.

$$F_1 = \pi \cdot 0,025 \cdot 9,0 = 0,707 \text{ м}^2.$$

Количество труб необходимых найдем по формуле:

$$n = \frac{F}{F_1}, (17)$$

$$n = \frac{1363}{0,707} = 1928.$$

Примем количество трубок 2350 шт. согласно каталогу [65]. Соответственно тогда фактическая поверхность будет рассчитана по формуле:

$$F_{\phi} = n \cdot F_1, (18)$$

$$F_{\phi} = 2350 \cdot 0,707 = 1661 \text{ м}^2.$$

Произведем подбор необходимого теплообменника. Ключевые параметры аппарата представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Параметры необходимого теплообменника

Параметр	Характеристика
Тип	Кожухотрубчатый, 4-ходовой по трубному пространству
Диаметр кожуха, мм	2400
Количество труб, шт	2350
Размер труб, мм	25×2
Длина труб, мм	9000
Поверхность теплообмена, м ²	1661
Общий коэффициент теплопередачи, 53,9 Вт/(м ² ·К)	53,9
Схема движения теплоносителей	Противоток
Материал труб	Нержавеющая сталь

Так как были произведены расчеты при расходе 8,3 кг/с что является минимумом для крупнотоннажных производств, то при увеличении расхода до 25 кг/с подачи газа потребуются теплообменник с большей площадью поверхности теплообмена, проанализировав российский рынок производителей теплообменников не удалось найти информации о производителях столь крупных теплообменников в связи с этим следует изменить схему нагрева и рекуперации тепла азотно-гелиевой смеси. Предлагается вместо одного теплообменника, установленного на подогрев смеси перед подачей в реактор заменить на два, поменьше размером, но более эффективными в плане подогрева смеси и безопасности эксплуатации, а самое главное от отечественных производителей. Так как на данный момент используются теплообменники зарубежного лицензиара, который в связи с политической обстановкой в мире внезапно решил приостановить обслуживание и гарантийный ремонт оборудования. Два теплообменника позволят нагревать смесь до необходимого интервала температур с меньшей долей вероятности перегрузки на конструкцию по перепаду температур (температурное расширение материала). Схема подключения теплообменников представлена на рисунке 6.

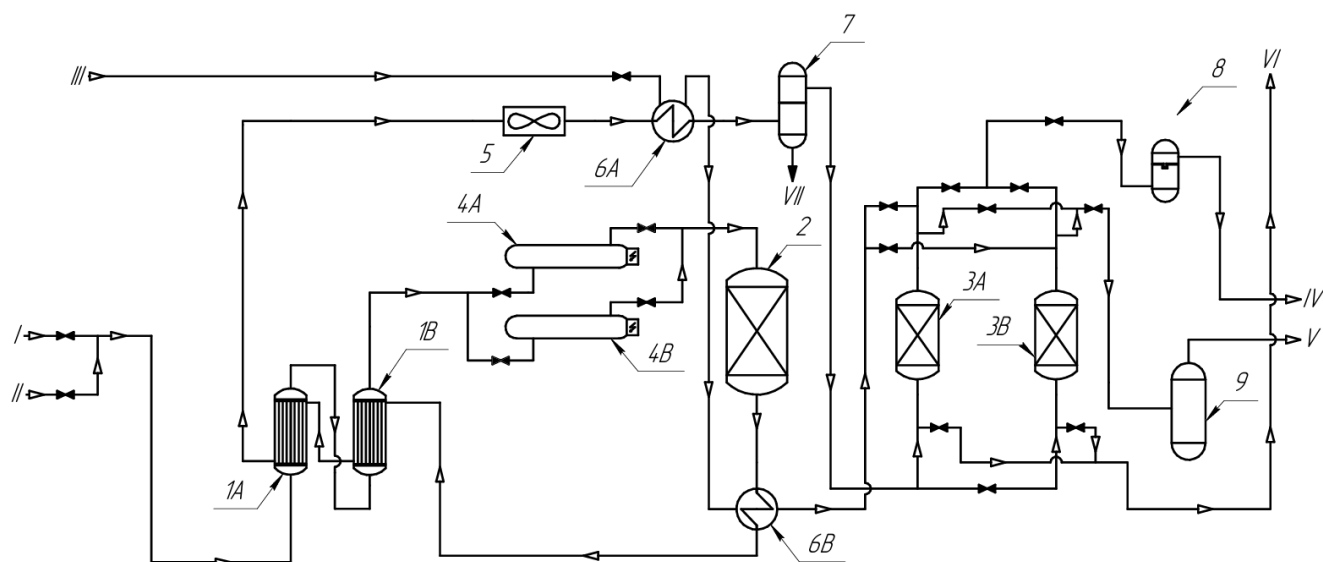


Рисунок 6 – Схема с двойной системой теплообменников

На данной схеме реализована идея подключения теплообменников последовательно (1А, 1В), что позволит снизить температурный интервал потоков в каждом и нагрев до рабочих температур 450 °С – 500 °С будет происходить более безопасно для оборудования. И позволит использовать теплообменники с меньшей поверхностью теплообмена.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ВКР.239333.180301.ПЗ

Лист

59

3 ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

3.1 Целесообразность замены катализатора

Современная химическая промышленность сталкивается с необходимостью снижения затрат на каталитические системы в условиях волатильности цен на благородные металлы. Палладиевые катализаторы, традиционно применяемые в реакторах окисления водорода и метана, характеризуются высокой стоимостью и ограниченным сроком службы в 4 года. Цены на палладий в 2024 – 2025 годах колеблются в диапазоне 30000 – 32000 долларов за килограмм, что создает существенную нагрузку на операционные расходы предприятий. Традиционные палладиевые катализаторы широко применяются в промышленности для процессов окисления углеводородов и водорода благодаря высокой активности и селективности.

Однако основными недостатками палладиевых систем являются высокая стоимость (до 45 000 рублей за килограмм), склонность к спеканию при высоких температурах и низкая устойчивость к каталитическим ядам.

3.2 Оценка капитальных затрат

Капитальные затраты включают модернизацию подогревателя реактора и самого реактора, пусконаладочные работы, стоимость демонтажа и монтажа оборудования, выпуск технической документации и изменение программного обеспечения.

Базовые параметры производственного процесса включают производительность реактора 30000 кг/ч, загрузку катализатора 10000 кг и эксплуатационные расходы 1200000 руб./год на пересыпку катализатора. Для внедрения альтернативных катализаторов требуется модернизация оборудования общей стоимостью 176,81 млн рублей, данные работы оценены в таблице 20.

					ВКР.239333.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.	Каньшин М.В.				Анализ возможности замены катализатора очистки азотно-гелиевой смеси реактора окисления установки тонкой очистки, сжижения и затаривания гелия на высокоэффективные отечественные аналоги катализаторов окисления без содержания драгоценных металлов.	Лит.	Лист	Листов
Провер.	Гужель Ю.А.					У	60	79
						АМГУ ИКуН 1107-об гр.		
Н. контр.	Родина Т.А.							
Утверд.	Гужель Ю.А.							

Таблица 20 – Оценка капитальных затрат

Затраты	Стоимость, млн руб.
Реактор с принудительным охлаждением стенки (1 шт.)	55,23
Теплообменники (2 шт.)	45,47
Демонтаж оборудования	15,34
Монтаж оборудования	35,87
Техническая документация и программное обеспечение	24,90

Проведен комплексный анализ экономической целесообразности замены палладиевых катализаторов на перовскитные катализаторы (LaFeO_3) и наноккомпозиты на основе циркония ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) с учетом необходимой модернизации производственного оборудования.

3.3 Расчет экономической эффективности

Сравнительный анализ проводился для трех типов катализаторов: палладиевый (30,120 руб./кг, срок службы 4 года), $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3,840 руб./кг, срок службы 2 года) и LaFeO_3 (3,270 руб./кг, срок службы 2 года)

Для расчета использовались формулы 19, 20, 21, 22:

$$\text{Стоимость загрузки} = \text{Цена за кг} \cdot \text{Загрузка катализатора.} \quad (19)$$

$$\text{Годовые затраты} = \left(\frac{\text{Стоимость загрузки}}{\text{Срок службы}} \right) \cdot \text{Экспл. расходы.} \quad (20)$$

$$\text{Срок окупаемости} = \frac{\text{Общие инвестиции}}{\text{Годовая экономия}}. \quad (21)$$

$$\text{NPV} = -I^0 + \sum \left(\frac{(1+r)^t}{\text{CF}_t} \right). \quad (22)$$

где I_0 – начальные инвестиции;

CF_t – денежный поток в период t ;

r – ставка дисконтирования.

Применение расчетных формул дает следующие результаты: палладиевый катализатор требует 301,200,000 руб.; $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 38,400,000 руб.; LaFeO_3 – 32700000 руб. Расчет годовых эксплуатационных затрат показывает существенные различия:

Палладиевый катализатор – 76500000 руб./год; $ZrO_2-Al_2O_3$ – 20400000 руб./год; $LaFeO_3$ – 17550000 руб./год. Это обеспечивает годовую экономию 56100000 руб. для $ZrO_2-Al_2O_3$ (73,3%) и 58950000 руб. для $LaFeO_3$ (77,1%) по сравнению с палладиевым вариантом. На рисунке 7 отображена окупаемость проектов.

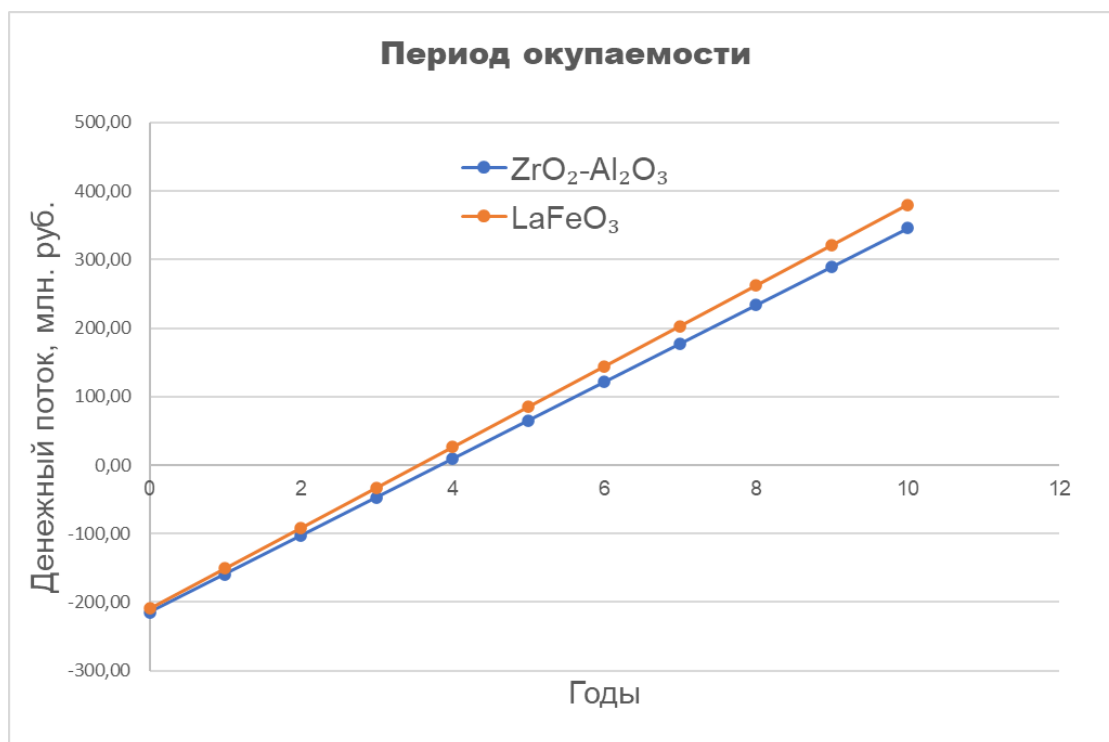


Рисунок 8 – Период окупаемости

Кумулятивный анализ денежных потоков показывает достижение безубыточности на четвертом году эксплуатации для обоих альтернативных вариантов. К концу 10-летнего периода накопленный денежный поток составляет 345,8 млн. рублей для $ZrO_2-Al_2O_3$ и 380,0 млн. рублей для перовскитного варианта. Анализ окупаемости представлен в таблице 21.

Таблица 21 – Анализ окупаемости

Показатель	$ZrO_2-Al_2O_3$	$LaFeO_3$
Срок окупаемости, лет	3,84	3,55
Срок окупаемости, месяцев	46,0	42,6
NPV (10 лет), млн руб.	129,5	152,7
IRR, %	> 200	> 200
ROI (10 лет), %	160,7	181,4

IRR (Internal Rate of Return) – это внутренняя норма доходности (ВНД). Она показывает, какую годовую доходность принесёт проект при условии, что все полученные доходы будут реинвестированы в него по той же ставке. Простыми словами – это выраженная в процентном значении разница между расходами и доходами. Стабильная высокая рентабельность с IRR свыше 200% создает основу для устойчивого развития предприятия.

ROI (от англ. return on investment) – это финансовый показатель, который отражает доходность или убыточность инвестиций относительно их первоначальной стоимости. Простыми словами, ROI показывает, насколько окупаются вложенные средства. Расчет проводился на 10 лет. Сводный результат представлен в таблице 22.

Таблица 22 – Сводный результат анализа

Показатель	Палладиевый	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	LaFeO ₃
Стоимость катализатора, руб./кг	30120	3840	3270
Стоимость загрузки, млн. руб.	301,2	38,4	32,7
Срок службы, лет	4	2	2
Годовые затраты, млн. руб./год	76,5	20,4	17,6
Экономия затрат, млн. руб. /год	–	56,1	59,0
Экономия затрат, %	–	73,3	77,1
Общие инвестиции, млн. руб.	301,2	215,2	209,5
Срок окупаемости, лет	–	3,84	3,55
Срок окупаемости, месяцев	–	46,0	42,6
NPV (10 лет), млн. руб.	–	129,5	152,7
IRR, %	–	> 200	> 200
ROI (10 лет), %	–	160,7	181,4
Экономия за 10 лет, млн. руб.	–	561,0	589,5

Замена палладиевых катализаторов позволит получить снизить эксплуатационные траты на сумму свыше 59 млн рублей. Учитывая сверхкороткие сроки окупаемости и исключительно высокую рентабельность проекта, настоятельно рекомендуется реализация для улучшения экономического эффекта. Суммарное снижение трат за 10-летний период составит 589,5 млн рублей для перовскитного (LaFeO₃) варианта и 561,0 млн рублей для нанокompозита (ZrO₂-Al₂O₃).

4 БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА

4.1 Опасные производственные факторы на установке тонкой каталитической очистки азотно-гелиевой смеси

В дипломной работе рассматривается возможность замены используемых катализаторов на основе металлов платиновой группы в реакторе тонкой каталитической очистки азотно-гелиевой смеси на недорогие высокоэффективные отечественные аналоги, которые бы не уступали по характеристикам. Полупродуктом, как и сырьем в данной установке является азотно-гелиевая смесь с малым содержанием примесей. В установке тонкой очистки отсутствуют взрывоопасные, токсичные или воспламеняющиеся газы.

Нетоксичные газы, применяемые на установке, представляют опасность только в том случае, если их концентрация достаточно высока, чтобы снизить парциальное давление кислорода в воздухе для дыхания.

К опасным и вредным производственным факторам относятся:

– способность обращающихся продуктов накапливать статическое электричество, что может, в свою очередь, привести к мгновенному разряду по персоналу при нарушении заземления или компьютеризированным системам. Источником такого воздействия служит АВО (аппарат воздушного охлаждения).

– возможность удушающего воздействия на обслуживающий персонал при аварийной утечке из оборудования. Азотно-гелиевая смесь в замкнутых пространствах может вытеснять воздух, источником может являться фланцевые соединения, а также система глушения, так как зачастую азотно-гелиевая смесь при пуске или остановке установки сбрасывается в атмосферу.

					ВКР.239333.180301.ПЗ				
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					
Разраб.	Каньшин М.В.				Анализ возможности замены катализатора очистки азотно-гелиевой смеси реактора окисления установки тонкой очистки, сжижения и затаривания гелия на высокоэффективные отечественные аналоги катализаторов окисления без содержания драгоценных металлов.	Лит.	Лист	Листов	
Провер.	Гужель Ю.А.					у	64	79	
						АМГУ ИКуН 1107-об гр.			
Н. контр.	Родина Т.А.								
Утверд.	Гужель Ю.А.								

– движущиеся машины и механизмы, подвижные части производственного оборудования. Пружинно-клапанные механизмы, вентили, лопасти АВО.

– повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны. Трубопроводы, реактор, адсорбера.

– наличие колодцев, приемков, опорных обечеек колонн, емкостей с возможностью образования в них высокой степени загазованности. Для слива и дренажа на установке должны быть предусмотрены колодцы для сброса капельной жидкости в систему промливневой канализации.

К опасностям производства относятся также непрофессиональные или ошибочные действия обслуживающего персонала.

Так же проанализировано все сырье, полупродукты и отходы, имеющиеся на установке, и составлена краткая таблица 23 с их характеристиками и свойствами, которые могут влиять на персонал установки. Описанные свойства веществ определяются в первую очередь физиологическим воздействием на организм человека. Вещества, обращающиеся на производстве, по характеру воздействия на организм человека относятся к 3 и 4 классу опасности. Таблица 23 – Характеристика свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов установки

Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции, отходов производства	Класс опасности	ПДК или ОБУВ в воздухе рабочей зоны производственных помещений	Характеристика токсичности (воздействие на организм человека)
Азот	4	не менее 19 % O ₂	Накопление газообразного азота вызывает явление кислородной недостаточности и удушья. Содержание кислорода в воздухе рабочей зоны должно быть не менее 19 % (по объему)
Метан	4	7000 мг/м ³	Обладает удушающим свойством. При вдыхании вызывает головокружение, головную боль и тошноту
Водород	4	5 мг/м ³	Обладает удушающим свойством

Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции, отходов производства	Класс опасности	ПДК или ОБУВ в воздухе рабочей зоны производственных помещений	Характеристика токсичности (воздействие на организм человека)
Адсорбент, отработанный при осушке воздуха и газов, не загрязненный опасными веществами	4	2 мг/м ³	Пыль адсорбента в концентрациях, превышающих допустимую, раздражающе действует на слизистую оболочку дыхательных путей, опасна при вдыхании, вызывая фиброзные явления, при длительном поступлении возможно развитие хронических заболеваний
Катализатор на основе оксида алюминия активного, содержащий палладий, отработанный.	3	6 мг/м ³	Высокая концентрация загрязнителя может привести к тяжёлым последствиям, например, к эмфиземе лёгких, диффузному пневмосклерозу, воспалению бронхов, дистрофии печёночных клеток.

Несмотря на многообразие возможных опасностей, способных возникнуть на установке тонкой очистки азотно-гелиевой смеси, одной из самых главных является повышенная загазованность воздуха рабочей зоны, вызванная утечкой АГС при разгерметизации оборудования или фланцевых соединений. Так как основное сырьё на установке смесь с 91 % азота с гелием и примесями. По нормативам ГОСТ 9293-74 «Азот газообразный и жидкий. Технические условия» азот нетоксичен и невзрывоопасен [66]. Но накопление газообразного азота вызывает явление кислородной недостаточности и удушья. Содержание кислорода в воздухе рабочей зоны должно быть не менее 19 % (по объёму). Также согласно ГОСТ 12.1.007-76 «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» газообразный азот отнесен к 4-му классу опасности (мало опасен) [67]. На второй основной компонент – гелий, который потенциально может быть опасен для человека нормативных документов по безопасности эксплуатации не существует. Для остальных примесей в АГС рассматривать воздействие на

человека не является целесообразным так, как их содержание в смеси крайне мало.

При внезапном выбросе АГС в атмосферу, и при продувке сосудов азотом, работающих под давлением систем, существует опасность удушья вблизи мест выброса, либо в замкнутом пространстве, где возможно перенасыщение азотом и АГС, и уменьшение содержания кислорода в атмосфере. Нормальное содержание кислорода в атмосфере составляет 21 %. При его снижении до 16 % – 17 % наблюдаются начальные признаки кислородного голодания: учащение дыхания, ухудшение концентрации внимания и нарушение мелкой моторики. При снижении уровня O_2 до 12 % – 15 % развиваются выраженные симптомы: тахикардия, одышка, снижение когнитивных функций и головокружение. Критическими считаются концентрации 9 % – 11 %, вызывающие тошноту, резкую мышечную слабость и нерегулярное дыхание при сохранении сознания. Уровни ниже 8 % приводят к быстрой потере сознания, а при < 6 % наступает летальный исход в течение 6 – 8 минут из-за необратимого повреждения мозга [68].

Следовательно, необходимо рассмотреть применяемые средства защиты как коллективной, так и индивидуальной для предотвращения или сведения к минимуму воздействия этого вредного и опасного фактора на персонал установки. В связи с этим были рассмотрены основные коллективные и индивидуальные средства защиты от утечки АГС в атмосферу.

4.2 Коллективные и индивидуальные средства защиты при эксплуатации установки

Так как основным риском при эксплуатации оборудования с азотно-гелиевой смесью является его разгерметизация. Для повышения безопасности персонала реализованы следующие меры.

Все сотрудники, в соответствии с утвержденным приказом Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации от 29.10.2021 № 766н, которые могут быть подвержены воздействию этого

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		67

опасного фактора должны быть обеспечены полным комплектом средств индивидуальной защиты (СИЗ). Средства индивидуальной и коллективной защиты должны соответствовать ГОСТ 12.4.011-89 «Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация» [69].

Также на установке используются следующие меры по повышению безопасности сотрудников:

- аппараты рассчитаны на давление, превышающее рабочее;
- оборудование оснащено предохранительными пружинными клапанами, которые срабатывают при давлении выше расчетного;
- внедрена система противоаварийной защиты и сигнализации, обеспечивающая подачу сигналов при достижении предельных параметров и автоматическую остановку оборудования;
- в потенциально опасных местах установлены датчики загазованности;

Для предотвращения аварийной разгерметизации и внеплановых остановок необходимо:

- поддерживать параметры процесса в установленных пределах;
- использовать блокировки, препятствующие развитию аварий;
- выполнять техническое обслуживание и ремонт оборудования в соответствии с инструкциями производителя;
- соблюдать пропускной режим, не допуская посторонних лиц в производственные помещения.

Для своевременного обнаружения утечек азота и предотвращения опасной загазованности применяется система контроля содержания кислорода в воздухе рабочей зоны. Установка датчиков позволяет фиксировать снижение концентрации кислорода: при 23 % подается предупредительный сигнал, при 19 % – аварийный сигнал с автоматической остановкой оборудования.

Сигналы выводятся как на месте установки датчиков, так и в операторную, при этом аварийные сигналы отличаются по цвету и звуку.

Сброс газа под давлением в атмосферу должен осуществляться на безопасном расстоянии от мест, где могут находиться люди. Как правило система глушения выведена в крайнюю верхнюю точку установки для того, чтобы объединить все выводы с глушителями в одном месте как можно дальше от возможных маршрутов персонала.

Таким образом, соблюдение мер коллективной и индивидуальной защиты работников позволит обеспечить безопасную и продуктивную работу персонала и минимизирует риски возникновения чрезвычайных ситуаций.

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
						69
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках выполнения бакалаврской работы проведен анализ возможности замены импортных катализаторов очистки азотно-гелиевой смеси на высокоэффективные отечественные аналоги, не содержащие драгоценных металлов, с учетом последних достижений в области катализа и очистки гелия. Проведенное исследование подтвердило техническую и экономическую целесообразность замены импортных палладиевых катализаторов на отечественные аналоги без содержания драгоценных металлов в процессах очистки азотно-гелиевых смесей. Установлено, что перовскитные системы LaFeO_3 и наноккомпозиты $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ демонстрируют сопоставимую с палладиевыми катализаторами эффективность: конверсия метана достигает 90 % при 400 °C – 450 °C, а окисление водорода происходит уже при 60 °C – 150 °C. Это позволило разработать технологические режимы, включая модернизацию систем теплообмена (принудительное водяное охлаждение с производительностью 5 м³/ч на реактор) и оптимизации схем подогрева азотно-гелиевой смеси.

Экономический анализ выявил сверхвысокую рентабельность проекта: при капитальных затратах 176,81 млн рублей годовая экономия составит 56,1 – 58,95 млн рублей, а срок окупаемости не превысит 4 лет. Суммарный эффект за десятилетие достигнет 561 – 589,5 млн рублей, что обусловлено снижением зависимости от импорта и минимизацией эксплуатационных расходов (на 73 % – 77 %). Таким образом все задачи работы были выполнены.

					ВКР.239333.180301.ПЗ				
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					
Разраб.	Каньшин М.В.				Анализ возможности замены катализатора очистки азотно-гелиевой смеси реактора окисления установки тонкой очистки, сжижения и затаривания гелия на высокоэффективные отечественные аналоги катализаторов окисления без содержания драгоценных металлов.	Лит.	Лист	Листов	
Провер.	Гужель Ю.А.					У	70	79	
						АмГУ ИКуН 1107-об гр.			
Н. контр.	Родина Т.А.								
Утверд.	Гужель Ю.А.								

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Сибиркин А.А. Инертные газы: конспект лекций по курсу неорганической химии / А.А. Сибиркин. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2014. – С. 1–40.
- 2 Якуцени В.П. Традиционные и перспективные области применения гелия / В.П. Якуцени // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2009. – № 4. – С. 1–6.
- 3 Гелий (He) [Электронный ресурс] // Voessen. – URL: <https://www.voessen.com/clear-gaz/geliy-he/> (дата обращения: 29.03.2025).
- 4 Голубева И.А. Гелий в России сегодня: проблемы и пути решения / И.А. Голубева, А.Н. Настин, В.И. Соломахин, В.В. Павловский // Газовая промышленность. – 2021. – № 4 (815). – С. 71–74.
- 5 Лавров Н.А. Гелий и основные способы его получения: учебное пособие / Н.А. Лавров, А.М. Балан. – Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2022. – 35 с.
- 6 Дюжова С. Амурский ГПЗ станет мировым лидером по объемам производства гелия [Электронный ресурс] // ГТРК Амур. – 2023. – 25 декабря. – URL: <https://gtrkamur.ru/news/2023/12/25/350026> (дата обращения: 12.03.2025).
- 7 Марикуца А.В. Определение свойств поверхности веществ методами термопрограммируемого анализа: учебно-методическое пособие / А.В. Марикуца. – Москва: Химический факультет, кафедра неорганической химии, 2020. – 36 с.
- 8 Моделирование установки криогенной очистки гелия с использованием ASPEN HYSYS [Электронный ресурс] // ResearchGate. – URL:

					ВКР.239333.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.	Каньшин М.В.				Анализ возможности замены катализатора очистки азотно-гелиевой смеси реактора окисления установки тонкой очистки, сжижения и затаривания гелия на высокочастотные отечественные аналоги катализаторов окисления без содержания драгоценных металлов.	Лит.	Лист	Листов
Провер.	Гужель Ю.А.					У	71	79
Н. контр.	Родина Т.А.					АмГУ ИКуН 1107-об гр.		
Утверд.	Гужель Ю.А.							

https://www.researchgate.net/publication/321094777_Simulation_of_a_cryogenic_helium_purification_plant_using Aspen_HYSYS (дата обращения: 12.03.2025)

9 Шумяцкий Ю.И. Адсорбционные процессы: учебное пособие / Ю.И. Шумяцкий. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2005. – 112 с.

10 Пат. 44801 Российская Федерация, МПК F25J 3/02. Установка низкотемпературного разделения углеводородного газа / С.И. Иванов, С.А. Михайленко, В.И. Столыпин и др.; заявитель и патентообладатель ООО «Газпром добыча Оренбург». – № 2004111792; заявл. 12.02.2004; опубл. 10.05.2005, Бюл. № 9.

11 Ерохин Е.В. Комплексная переработка природного гелийсодержащего углеводородного газа с повышенным содержанием азота / Е.В. Ерохин, А.М. Сыркин // Башкирский химический журнал. – 2018. – Т. 25, № 2. – С. 81–85.

12 Насретдинов Р.Ф. Особенности технологии очистки гелия с использованием катализаторов: современные подходы и перспективы / Р.Ф. Насретдинов, С.П. Василевская // Молодой ученый. – 2025. – № 4 (555). – С. 35–38.

13 Усков С.И. Исследование катализаторов и закономерностей процесса каталитической очистки гелиевого концентрата от водорода / С.И. Усков, Д.И. Потемкин, А.С. Урлуков, В.А. Чумаченко // Катализ в промышленности. – 2024. – Т. 24, № 5. – С. 33–39.

14 Смирнова Д.А. Катализ, каталитические процессы и реакторы: учебное пособие / Д.А. Смирнова, Д.А. Сибаров. – 3-е изд., стереотипное. – Москва: Издательство Юрайт, 2020. – 384 с.

15 Джиарратано Ф. Нанопористые катализаторы на основе Pt для каталитического сжигания водорода / Ф. Джиарратано, [и др.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – Vol. 235. – С. 168–176.

16 Ен Бен Катализаторы из недорогих металлов для получения двухэлектронного кислорода. Реакция восстановления / Ен Бен, Вончан Юн, Ким Чжон Мин, Чжэ У Ли // Химическая электрохимия. – 2023. – С. 1–17.

17 Российские ученые выяснили, что перовскитовые катализаторы могут помочь бороться с выбросами метана [Электронный ресурс] // Neftegaz.RU. – URL: <https://neftegaz.ru/news/standarts/775540-rossiyskie-uchenye-vyyasnili-chto-perovskitovye-katalizatory-mogut-pomoch-borotsya-s-vybrosami-metan> (дата обращения: 12.03.2025).

18 Бахвалов А.В. Сравнение эксплуатационных свойств катализаторов ТО-2 и АПК НШГС-0,2 при применении в системе каталитической очистки водорода / А.В. Бахвалов // Химическая наука. – 2024. – № 24-1. – С. 41–47.

19 Пат. 2597081 Российская Федерация, МПК C10G 5/00. Способ комплексного извлечения ценных примесей из природного гелийсодержащего углеводородного газа с повышенным содержанием азота / И.А. Мнушкин; заявитель и патентообладатель ООО «Газпром добыча Оренбург». – № 2016109125; заявл. 15.03.2016; опубл. 10.08.2016, Бюл. № 22.

20 Гаврилов А.Н. Мембранный катализ в водоочистке / А.Н. Гаврилов, Т.В. Кузнецова, В.И. Петров // Водные ресурсы. – 2019. – Т. 46, № 3. – С. 345–356.

21 Терещенко Г.Ф. Металлосодержащие мембранные реакторы / Г.Ф. Терещенко, Н.В. Орехова, М.М. Ермилова // Мембраны. – 2007. – № 1 (33). – С. 5–25.

22 Кузнецов В.В. Получение и применение каталитических мембран дегидрирования пропана / В.В. Кузнецов, С.П. Иванов // Химическая технология. – 2007. – № 5. – С. 12–19.

23 Мышинский Г.В. Возможные пути оптимизации процесса тонкой очистки гелиевого концентрата / Г.В. Мышинский, В.Д. Кузнецов, В.И. Старостин // Современные технологии переработки и использования газа. – 2015. – № 1 (21). – С. 40–43.

24 Курякова Т.А. Подбор катализаторов, обеспечивающих стабильность работы и высокую скорость окисления водорода и метана в реакторах Р-2 отделений тонкой очистки гелия Оренбургского гелиевого завода / Т.А. Курякова, Е.А. Фёдоров, Л.В. Межуева, А.В. Быков // Вестник ВГУИТ. – 2018. – Т. 80, № 4. – С. 316–321.

25 ГРАСИС. Мембранные технологии для очистки гелия [Электронный ресурс]. – URL: <https://grasys.com/products/gas-separation-membranes/helium-recovery/> (дата обращения: 15.10.2023).

26 Финкельштейн Д.Н. Инертные газы на Земле и в космосе / Д.Н. Финкельштейн // Инертные газы. – Изд. 2-е. – М.: Наука, 1979. – 200 с.

27 РусГазКрио. Получение гелия из природного газа: методы, оборудование [Электронный ресурс]. – URL: <https://rusgazcryo.ru/poluchenie-geliya-iz-prirodnogo-gaza> (дата обращения: 12.03.2025).

28 Пат. ЕА024198В1 Евразийское патентное ведомство, МПК В01Д 53/047, В01Д 53/04. Способ короткоцикловой адсорбции при переменном давлении и температуре для отделения тяжелых углеводородов от потоков природного газа / П.И. Равикович, Р.А. Джонсон, Г.В. Декман, Т.Н. Андерсон; заявитель ExxonMobil Research and Engineering Company. – № 201391193; заявл. 27.02.2012; опубл. 31.08.2016, Бюл. № 24.

29 Анализ рынка гелия в РФ, текущее состояние и прогноз по 2030 г. [Электронный ресурс] / ROIF EXPERT // РБК Маркетинг. – 2025. – URL: <https://marketing.rbc.ru/research/52078/> (дата обращения: 11.04.2025).

30 Полное руководство по извлечению гелия и измерительному оборудованию [Электронный ресурс] // DILO GmbH. – URL: <https://dilo.com/blog/article/a-comprehensive-guide-to-helium-recovery-and-measuring-equipment> (дата обращения: 12.03.2025).

31 Чэн А.Д. Мембранное разделение в сочетании с электрохимическим водородным насосом для проектирования и оптимизации процесса разделения гелия / А.Д. Чэн, Ш.И. Лю, С.М. У, С.Б. Цзян, Г.Г. Хэ, Ф. Ван, Г.Д. Ду, Сяо и

др. // Журнал Цинхуаского университета (Естественные науки). – 2023. – Т. 63, № 5. – С. 704–710.

32 Баннов А.Г. Инструментальные методы анализа: термический анализ и низкотемпературная адсорбция азота: учебное пособие / А.Г. Баннов, М.В. Попов. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – 72 с.

33 Кормина Л.А. Технологии очистки газовых выбросов: учебное пособие / Л.А. Кормина, Ю.С. Лазуткина. – Барнаул: АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2019. – 152 с.

34 Каракеян В.И. Технология очистки газов: учебник и практикум для вузов / В.И. Каракеян, В.Б. Кольцов, О.В. Кондратьева. – Москва: Юрайт, 2021. – 368 с.

35 Ли Ю. Быстрое получение высокоактивных катализаторов Pt/C с различными металлическими нагрузками из однородной платиновой коллоидной суспензии / Ю. Ли, С. Чжу, Я. Чэнь, Ш. Чжан, Цзя Ли, Дж. Лю // Журнал химии энергии. – 2019. – № 42. – С. 8–30.

36 Спеккиа С. Синтез перовскитовых катализаторов при сжигании на месте для эффективных и чистых метановых горелок с предварительным смешением / С. Спеккиа, А. Чивера, Г. Сарако // Химическая инженерия. – 2004. – Т. 59, № 23. – С. 5091–5098.

37 Ротко М. Полное окисление метана на катализаторе Pd (Pd⁰)/Al₂O₃, исследованном SSITKA / М. Ротко, А. Мачоцки, Б. Стасиньска // Applied Surface Science. – 2010. – Vol. 256, № 18. – С. 5585–5589.

38 Спеккиа С. Химия поверхности и реакционная способность катализаторов на основе оксида палладия на цеолит-циркониевой подложке для сжигания природного газа / С. Спеккиа, Э. Финоккьо, Г. Буска, П. Пальмисано, В. Спеккиа // Журнал катализа. – 2009. – Т. 263, № 1. – С. 134–145.

39 Циупару Д. Каталитическое сжигание метана на палладиевых катализаторах / Д. Циупару, М.Р. Любовский, Е. Альтман, Л.Д. Пфефферле, А. Датье // Обзоры по каталитическим процессам. – 2007. – Т. 49, № 2. – С. 139–160.

40 Ливенцев В.Т. Разработка алюмоплатиновых катализаторов риформинга углеводородов: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / В.Т. Ливенцев. – Москва, 2000. – 166 с.

41 Джарратано Ф. Нанопористые платиновые катализаторы, полученные химическим делегированием тонких пленок Pt-Cu, осажденных методом магнетронного распыления, для каталитического сжигания водорода / Ф. Джарратано, Г.М. Арзак, В. Годиньо, Д. Хуфшмидт, М.С. Хименес де Аро, О. Монте, А. Фернандес // Applied Catalysis B: Environmental. – 2019. – Т. 244. – С. 684–693.

42 Пат. 88782 Российская Федерация, МПК F25J 3/02. Установка для очистки гелиевого концентрата от примесей / С.И. Иванов, К.Г. Селезнев, С.З. Алексеев и др.; заявитель и патентообладатель ООО «Газпром добыча Оренбург». – № 2009132178; заявл. 01.04.2009; опубл. 10.09.2009, Бюл. № 17.

43 Федорова Е.А. Каталитические системы на основе металлических катализаторов в реакции окисления метана / Е.А. Федорова, С.П. Иванов // Катализ и нефтехимия. – 2018. – Т. 15, № 4. – С. 24–31.

44 Пат. 2795468 Российская Федерация, МПК B01J 23/63, B01J 23/70. Способ получения катализатора полного окисления метана на основе сложных оксидов с наночастицами палладия / Н.В. Ершова, Т.А. Грязнова, Т.В. Лебедева; заявитель и патентообладатель ООО «Газпром ВНИИГАЗ». – № 2021109876; заявл. 25.03.2021; опубл. 20.10.2022, Бюл. № 30.

45 Алюмопалладиевый катализатор АПК-2. Технический паспорт. АО «Электрокерамика». – 2025. [Электронный ресурс]. – URL: <https://eltechceram.ru/production/sorbenty-katalizatory/katalizator-alyumopalladievuyj-apk-2> (дата обращения: 27.05.2025).

46 СК-304. Катализаторы. Продукты / Haldor Topsoe. – 2021. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.topsoe.com/our-resources/knowledge/our-products/catalysts/ck-304> (дата обращения: 27.05.2025).

					ВКР.239333.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		76

47 Катализаторы в промышленности – переход на российские разработки // Конференция «Катализаторы-2025», 29 – 30 мая 2025 г., Сочи. – [Электронный ресурс] URL: <https://www.elec.ru/events/2025/katalizatory.html> (дата обращения: 10.05.2025).

48 Анализ рынка катализаторов в России 2025 // Tebiz Group. – 2025. – 135 с. [Электронный ресурс]. – URL: <https://tebiz.ru/mi/rynok-katalizatorov-v-rossii> (дата обращения: 27.05.2025).

49 Копша Д.П. Возможные пути оптимизации процесса тонкой очистки гелиевого концентрата / Д.П. Копша, И.В. Гоголева, В.Д. Изюмченко // Современные технологии переработки и использования газа. – 2015. – № 1 (21). – С. 40–43.

50 Сюн Л. Извлечение гелия и удаление азота из отходящего газа СПГ / Л. Сюн, Н. Пэн, Л. Лю, Л. Гун // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 171, № 1. – С. 3–12.

51 Косарев В.М. Импортозамещение катализаторов для очистки гелия: проблемы и перспективы / В.М. Косарев, И.В. Кузнецова, А.А. Шевченко // Катализ в промышленности. – 2022. – № 2. – С. 45–52.

52 Перспективные катализаторы окисления метана [Электронный ресурс] // Интерфакс-наука. – URL: <https://academia.interfax.ru/ru/news/articles/10144> (дата обращения: 10.02.2025).

53 Гелий для полупроводников на период до 2025-2035 гг.: рынок, тенденции и прогнозы // IDTechEx. [Электронный ресурс]. – URL: <https://idtechex.com/en/research-report/helium-for-semiconductors-and-beyond-2025-2035-market-trends-and-forecasts/1025> (дата обращения: 12.03.2025).

54 Бучнева О. Перовскитоподобные катализаторы для каталитического беспламенного сжигания метана / О. Бучнева, И. Россетти, А. Крюков // Вестник Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева. – 2012. – № 1. – С. 45–51.

55 Спеккья С. Синтез перовскитных катализаторов методом внутри-реакционного горения для эффективных и экологичных металлических горелок с предварительным смешением метана / С. Спеккья, А. Чивера, Г. Саракко // Materials Science and Engineering: A. – 2005. – Т. 392, № 1–2. – С. 276–282.

56 Галанов С.И. Катализаторы сжигания природного газа на основе оксидных систем переходных металлов / С.И. Галанов, А.Ю. Водянкин, В.Н. Попов, И.Н. Мутас, Л.Н. Курина // Журнал Российской академии наук. Серия химическая. – 2008. – № 4. – С. 25–33.

57 Боканегра С.А. Шпинель $MgAl_2O_4$, приготовленная методом механохимического синтеза, как носитель полиметаллических катализаторов дегидрирования парафинов / А.С. Боканегра, А. Гуэрто-Руиз, А.О. Селза, Р.С. де Мигуэль // Катализ в промышленности. – 2012. – № 5. – С. 63–74.

58 Андрушкевич Т.В. Исследование каталитических свойств кобальтовых шпинелей в отношении реакций окисления молекулярным кислородом / Т.В. Андрушкевич, Г.К. Боресков, В.В. Поповский, В.С. Музыкантов, О.Н. Кимхай, В.А. Сазонов // Кинетика и катализ. – 1968. – Т. 9, № 3. – С. 595–604.

59 Садыков А.Р. Катализаторы на основе шпинелей Ni-Co-Mn для паровой конверсии этанола и окисления метана / А.Р. Садыков и др. // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60, № 5. – С. 649–654.

60 Шебеко Ю.Н. Беспламенное горение водорода на поверхности гидрофобизированного катализатора / Ю.Н. Шебеко, А.В. Трунев, В.А. Шепелин, В.Ю. Навцев, А.А. Зайцев // Физика горения и взрыва. – 1995. – Т. 31, № 5. – С. 37–43.

61 Верещагин С.Н. Новый способ регулирования активности катализаторов ABO_3 со структурой перовскита / С.Н. Верещагин, Л.А. Соловьев, Е.В. Рабчевский, В.А. Дудников, С.Г. Овчинников, А.Г. Аншиц // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56, № 5. – С. 649–654.

62 Альмяшева О.В. Термостабильный катализатор окисления водорода на основе нанокompозита $ZrO_2-Al_2O_3$ / О.В. Альмяшева, А.Ю. Постнов, Н.В.

Мальцева, Е.А. Власов // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3, № 6. – С. 75–82.

63 Цены на палладий в Российских рублях (RUB) [Электронный ресурс] // Bullion Rates. – URL: <https://ru.bullion-rates.com/palladium/RUB/spot-price.html> (дата обращения: 23.04.2025).

64 Особо Чистые Вещества. Лантан [Электронный ресурс] // ochv.ru: сайт. – URL: <https://ochv.ru/magazin/folder/lantan> (дата обращения: 28.04.2025).

65 ГОСТ 5520-79. Прокат листовой из углеродистой, низколегированной и легированной стали для котлов и сосудов, работающих под давлением. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1980. – 23 с.

66 EN 10028:2009. Flat products made of steels for pressure purposes. Standard specifications [Электронный ресурс]. – Brussels: European Committee for Standardization, 2009. – URL: https://emk24.ru/wiki/euro-norm_en/en_10028_2105131/ (дата обращения: 06.05.2025).

67 Кожухотрубчатые теплообменники. Каталог продукции [Электронный ресурс] // Завод ПЗЭМ. – URL: <https://pzem.ru/catalog/kozhuotrubchatye-terploobmenniki/> (дата обращения: 29.05.2025).

68 ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73). Азот газообразный и жидкий. Технические условия (с Изменениями № 1, 2, 3, с Поправками № 1, 2). – Официальное издание. – М.: Стандартиформ, 2007. – 16 с.

69 ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – Изд. офиц., с изм. № 1, 2. – М.: Стандартиформ, 2007. – 28 с.