

УДК 66.011:544.47

DOI: 10.15587/2312-8372.2020.198335

ВИБІР КАТАЛІЗАТОРІВ ПРОЦЕСУ ОКИСЛЮВАЛЬНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ МЕТАНУ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ СИСТЕМИ ПІДТРИМКИ ПРИЙНЯТТЯ РІШЕНЬ

Бугаєва Л. М., Шаган Д. В., Безносик Ю. О.

ВЫБОР КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ПОДДЕРЖКИ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ

Бугаева Л. Н., Шаган Д. В., Безносик Ю. А.

SELECTION OF CATALYSTS FOR THE PROCESS OF OXIDATIVE CONDENSATION OF METHANE USING THE INTELLIGENT DECISION SUPPORT SYSTEM

Bugaieva L., Shagan D., Beznosyk Yu.

Оскільки більшість хімічних процесів є каталітичними, то проблема вибору каталізаторів традиційно розглядається в багатьох публікаціях та висвітлюється на багатьох інтернет сайтах. В даній роботі як об'єкт дослідження розглядається каталітичний процес окислювальної конденсації метану та інтелектуальні технології аналізу та прийняття рішень задля вибору найкращого варіанту каталізатора. В результаті вивчення численних джерел було визначено, що задачі, пов'язані із вибором найкращого в кожному конкретному випадку каталізатора, часто дуже неоднозначні та складні. Тому будь-яка інформаційна підтримка при рішенняні задач, пов'язаних із вибором каталізаторів, буде корисною. Велика кількість інформації, залучення сучасних комп'ютерних технологій та знань кваліфікованих експертів – все це робить створення інтелектуальної системи підтримки прийняття рішень важливою та реальною задачею.

Дана робота направлена на розробку інтелектуальної системи підтримки прийняття рішень для вибору найбільш ефективного каталізатору процесу окислювальної конденсації метану.

Методи, що обрані в системі для прийняття рішень, – це метод аналізу ієрархій та інтелектуальний аналіз даних на базі дерев рішень. Перший з них потребує участі людини-експерта, другий виконує інтелектуальний аналіз даних без участі фахівця. Слід зауважити, що вибір останнього був обумовлений ще тим, що методи на основі дерев рішень входять до першої десятки за своєю ефективністю для інтелектуального аналізу даних.

Для комп'ютерної реалізації системи було використано об'єктно-орієнтовне програмування на базі Microsoft Visual Studio.

В ході виконання дослідження крім вибору каталізаторів із використанням розробленої системи прийняття рішень, проводилось комп'ютерне моделювання процесу окислювальної конденсації метану з використанням обраних каталізаторів та було обрано кращий варіант схеми. Отримані результати можуть бути корисними на етапах проектування та впровадження відповідного виробництва, а також застосовуватися операторами-технологами для аналізу протікання виробничого процесу.

Ключові слова: селективність каталізатору, екологічна ефективність, інтелектуальний аналіз даних, метод аналізу ієрархій, дерева рішень, комп'ютерне моделювання.

Поскольку большинство химических процессов является каталитическими, то проблема выбора катализаторов традиционно рассматривается во многих публикациях и освещается на многих интернет сайтах. В данной работе в качестве объекта исследования рассматривается каталитический процесс окислительной конденсации метана и интеллектуальные технологии анализа и принятия решений для выбора лучшего варианта катализатора. В результате изучения многочисленных источников было определено, что задачи, связанные с выбором лучшего в каждом конкретном случае катализатора, часто очень неоднозначные и сложные. Поэтому любая информационная поддержка при решении задач, связанных с выбором катализаторов, будет полезной. Большое количество информации, привлечение современных компьютерных технологий и знаний квалифицированных экспертов – все это делает создание интеллектуальной системы поддержки принятия решений важной и реальной задачей.

Данная работа направлена на разработку интеллектуальной системы поддержки принятия решений для выбора наиболее эффективного катализатора процесса окислительной конденсации метана.

Методы, избранные в системе принятия решений, – это метод анализа иерархий и интеллектуальный анализ данных на базе деревьев решений. Первый из них требует участия человека-эксперта, второй выполняет интеллектуальный анализ данных без участия специалиста. Следует заметить, что выбор последнего был обусловлен еще и тем, что методы на основе деревьев решений входят в первую десятку по своей эффективности для интеллектуального анализа данных.

Для компьютерной реализации системы было использовано объектно-ориентированное программирование на базе Microsoft Visual Studio.

В ходе выполнения исследования кроме выбора катализаторов с использованием разработанной системы принятия решений, проводилось компьютерное моделирование процесса окислительной конденсации метана с использованием выбранных катализаторов и был выбран лучший вариант схемы. Полученные результаты могут быть полезными на этапах проектирования и внедрения соответствующего производства, а также применяться операторами-технологами для анализа протекания производственного процесса.

Ключевые слова: селективность катализатора, экологическая эффективность, интеллектуальный анализ данных, метод анализа иерархий, деревья решений, компьютерное моделирование.

1. Вступ

Актуальність проблеми сталих виробництв в наш час не підлягає сумніву. Забезпечення сталості хімічних виробництв можливо через виконання дванадцятиох принципів зеленої хімії, серед яких дев'ятий принцип проголошує: «Завжди слід віддавати перевагу каталітичним процесам (по можливості найбільш селективним)». В наш час приблизно 90 % промислових хімічних і нафтохімічних виробництв застосовують катализатори. Пошук найкращого катализатора для конкретного процесу є непростою задачею. Тому наявність інтелектуальних комп'ютерних систем, які можуть допомогти в пошуку найкращого рішення з вибору катализатора, завжди на часі. Саме тому було проведено дослідження, результатом якого стала система підтримки прийняття рішень з вибору катализатора для окислювальної конденсації метану [1].

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єкт дослідження – каталітичний процес окислювальної конденсації метану (ОКМ) та інтелектуальні технології аналізу та прийняття рішень задля вибору найкращого варіанту катализатора. Багато досліджень присвячено проблемі вибору катализаторів, які найбільш підходять для використання в даному конкретному процесі. Перш за все, катализатори повинні мати високу активність і селективність відносно бажаних продуктів. Разом з цим, катализатори повинні демонструвати хорошу стабільність та підтримувати свою власну активність і селективність протягом тривалого періоду часу. Нарешті, катализатори повинні характеризуватись такими фізичними властивостями, які дозволяють їм працювати на виробництві з мінімальними втратами. Часто для досягнення цілей хімічних процесів необхідно використовувати комбінації катализаторів.

Не зважаючи на високий інтерес до процесу окислювальної конденсації метану, а також на те, що механізм протікання та катализатори реакції ОКМ розглядаються у багатьох дослідженнях, він все ще досі не досяг ефективної промислової реалізації. Зрозуміло, що вдалий вибір катализатора сприяє кращому протіканню процесу ОКМ, а отже сприяє отриманню якісної продукції. Враховуючи складність та багатоваріантність задачі вибору катализатора для процесу окислювальної конденсації метану, доречно було б розробити систему підтримки прийняття рішень, здатну видавати рекомендації щодо визначення найбільш ефективного катализатора.

3. Мета та задачі дослідження

Мета дослідження – проектування та розроблення інтелектуальної системи підтримки прийняття рішень для вибору найбільш ефективного катализатора процесу окислювальної конденсації метану.

Для реалізації поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі

1. Вивчити процес окислювальної конденсації метану та визначити характеристики, за якими маємо обирати каталізатори для проведення процесу.

2. Розробити відповідне програмне забезпечення для вирішення задачі вибору оптимального каталізатору, яке має бути частиною системи підтримки прийняття рішень (СППР).

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Багато публікацій було вивчено авторами представленої роботи, які висвітлювали загальні проблеми вибору каталізаторів та проблеми вибору каталізаторів власне для процесу ОКМ. Наприклад, в роботі [2] наведено критерії, якими можна користуватись задля вибору кращого каталізатора для конкретного процесу нафтопереробки. При цьому автором відмічається, що ціна каталізатора може бути вторинним фактором. А от інші фактори, такі як можлива сировина, параметри реактора та робочі умови, ринковий попит на продукти є набагато більш важливими факторами при виборі оптимального каталізатора. Ці фактори мають бути трансформовані в кількісні вимоги до характеристик каталізатора, такі як активність, селективність і стабільність. В кінці кінців, обрані каталізатори повинні бути перевірені на відповідність цим об'єктивним критеріям відбору.

Можна навести й іншу роботу [3], яка присвячена основним аспектам цієї тематики; але звертається і до інших важливих питань, серед яких особливий інтерес представляють наступні. Перший аспект це – як зробити каталітичний крекінг більш екологічно прийнятним. Другий аспект, пов'язаний із появою одноатомних каталізаторів для здійснення важливих хімічних реакцій. Автори відзначають, що останнім часом метою багатьох розробок є прагнення використовувати сировину, таку як піролізне масло, міководорості та такі біологічні відходи, як тирса та різні нехарчові продукти з лігноцелюлози. При цьому важливою задачею є забезпечення того, щоб CO_2 міг перетворюватися в паливо або корисні матеріали, що зменшило б його концентрацію в атмосфері. Тому авторами відзначається значний прогрес в розробці нових каталізаторів, особливо для обробки CO_2 .

Можна наводити ще багато публікацій, пов'язаних з тематикою каталітичних процесів. На пострадянському просторі широко відомий Інститут каталізу ім. Г. К. Борескова Сибірського відділення Російської академії наук, який видає журнал «Катализ в промышленности», на сторінках якого є багато публікацій присвячених проблемам каталітичних процесів [4]. Аналогічні публікації постійно з'являються на сайті МТІ [5]. Існують і більш конкретні сайти з довідковою інформацією, що надають рекомендації з вибору каталізаторів. Наприклад, сайт [6] надає в табличному вигляді інформацію, як обирати каталізатори для очищення газів.

Проблемам каталітичних процесів присвячено багато робіт як у відомих журналах, так і в інформаційних ресурсах на різноманітних сайтах. Всі вони призначені допомогти технологам в прийнятті рішення, який саме каталізатор найкращий для даного процесу. Але все одно пошук найкращого рішення залишається складним, багатоваріантним та часто багато кроковим процесом. Тому розроблення комп'ютерної системи, яка допоможе в пошуку найкращого рішення, завжди буде перспективною задачею.

В останній чверті XX століття після нафтової кризи погляд нафтохіміків звернувся в сторону природного газу як альтернативного джерела

вуглеводневої сировини. Розвідані запаси природного газу перевершують аналогічні запаси нафти. До того ж, значні кількості основних компонентів природного газу – метан та етан утворюються при переробці біомаси рослинного і тваринного походження, а також в процесах переробки органічної сировини. Як відзначено в роботі [7], часто повторювана мантра про те, що необхідно шукати нові поновлювані джерела енергії, просто не відповідає дійсності. В даний час вважається, що в світі достатньо природного газу для задоволення потреб планети протягом приблизно 230 років! Наприклад, в січні 2016 року, було оголошено, що Австралія збільшує видобуток природного газу приблизно на 150 % протягом наступних 4 років. До недавнього часу прагнення до відкриття та використання відновлюваної сировини для виробництва енергії і для виробництва матеріалів було виключно сильним. Однак тепер, через усвідомлення того, що невідновлювані запаси (наприклад, газу) як і раніше є достатніми, з'являється інший акцент. Це – використання як невідновлюваної, так і відновлюваної сировини екологічно ефективним чином. Тому і для переробки легкої вуглеводневої сировини, перспективною залишається задача створення нових еко-ефективних технологій. Однією з таких технологій може стати окислювальна конденсація метану (ОКМ), що активно досліджується, як на теренах колишнього Радянського союзу. Наприклад, в роботі [8] описується окислювальна конденсація метану (ОКМ) у присутності нових мезопористих аморфних каталізаторів, що містять іони лантану, церію та їх суміші. Показано, що раніше відкритий ефект неадитивної дії в процесі ОКМ іонів лантану та церію є фундаментальною закономірністю, яка характерна як для суміші оксидів цих рідкоземельних елементів (РЗЕ), так і для введених в наноструктуровану силікатну матрицю іонів даних елементів. У іншій роботі [9] досліджено процес ОКМ, який використовує в якості каталізаторів композитні матеріали Li-W-Mn-O-SiO_2 , що можуть бути отримані із використанням різних способів синтезу: твердофазного, золь-гель синтезу та просочення кремнезему (МП), а також різних за хімічною природою реагентів. Авторами роботи надано результати та проведено порівняльний аналіз процесу ОКМ із врахуванням даних про фазовий склад композитів Li-W-Mn-O-SiO_2 , який формується при використанні різних способів синтезу. Визначено фазовий склад композитів після їх участі в реакції ОКМ. Дана оцінка особливостям фазового складу композитів Li-W-Mn-O-SiO_2 , що впливає на їх результативність в ОКМ. Як можна бачити, навіть із цих двох робіт, проблема вибору каталізатору має багато варіантів і майже кожна така публікація додає новий шар інформації, яку треба враховувати при рішенні цієї проблеми.

Можна наводити безліч публікацій різних дослідників, що присвячено цій тематиці. Так, робота [10] надає цілий звіт з проектування установки ОКМ в Пенсильванії (США). Отриманий етилен та етан призначений для продажу заводу олефінів для подальшої переробки в полімери та пластмаси. Надано всі проектні дані установки. Процес ОКМ споживає 9,10 млрд фунтів метану та 4,62 млрд фунтів кисню на рік. Метан і кисень перетворюються в чотирьох ізотермічних каталітичних реакторах з нерухомим шаром. Каталізатором є LiMgO у вигляді сферичних гранул діаметром 50 мм. Представлений в роботі

проект конкретного виробництва ОКМ може бути корисним при порівнянні із аналогічними виробництвами та з точки зору вибору найбільш ефективного каталізатора. Авторами передбачено подальші дослідження каталізаторів, що дозволять збільшити конверсію метану у поєднанні з підвищеною селективністю до вуглеводнів C_2 та забезпечать більші прибутки.

Нова концепція процесу ОКМ з подальшою олігомеризацією до рідини була розроблена в рамках проекту Європейського Союзу OSMOL [11]. Ця технологія заснована на принципах інтенсифікації процесів за допомогою передової структурованої мікрореакторної технології. Це також повністю інтегрований промисловий процес шляхом повторного використання та переробки побічних продуктів, зокрема CO_2 , на кожному етапі процесу. Основна увага приділяється аспектам інженерії основних ступенів реакції, тобто каталізаторам, кінетиці та устаткуванню. Аналізу цього, як і попереднього проекту, можна присвятити багато сторінок.

Досить багато корисної інформації щодо вибору каталізаторів для процесу ОКМ можна знайти в [12]. В цій роботі розглядається комплексна мікрокінетична модель, що включає характеристики каталізатора, враховує однорідні, а також гетерогенно каталізовані етапи реакції в процесі ОКМ. Модель була використана для оцінювання великих кінетичних наборів даних, придбаних на 5 різних каталітичних матеріалах. Застосування моделі було розширено від лужно-магnezіальних каталізаторів, представлених Li/MgO та $Sn-Li/MgO$, і лужноземельних каталізаторів лантанів, представлених Sr/La_2O_3 , до рідкоземельних каталізаторів лужноземельних оксидів кальцію, представлених $LaSr/CaO$, та до каталізатора $Na-Mn-W/SiO_2$. Авторам цієї роботи вдалося адекватно моделювати продуктивність усіх 5 досліджуваних каталізаторів з точки зору конверсії реагентів та селективності продуктів у всьому діапазоні експериментальних умов. Було встановлено, що активність Sr/La_2O_3 , в перерахунку на конверсію метану, приблизно в 2, 5, 30 і 33 рази вища, ніж над $La-Sr/CaO$, $Sn-Li/MgO$, $Na-Mn-W/SiO_2$ та Li/MgO каталізаторів, відповідно, при однакових робочих умовах. Це пояснювалося головним чином високою стійкістю адсорбованих гідроксилів, високою стабільністю адсорбованого кисню та високою концентрацією активних ділянок Sr/La_2O_3 . Виявлено, що вибірковість по відношенню до продуктів C_2 залежить від коефіцієнта злипання метичного радикалу та стабільності адсорбованого кисню та була найбільшою для каталізатора $Na-W-Mn/SiO_2$. В подальшому створена в розроблюваній СППР база даних була наповнена цією інформацією.

Новий варіант процесу ОКМ розглядається в [13]. Новий процес ОКМ базується на адсорбції. Приймається доцільним низька фракція етилену в ОКМ. Пропонований процес більш надійний та гнучкий з високою продуктивністю реактора. Ще однією перевагою процесу є можливість використання всього тепла, що виділяється реакцією. Ця економія енергії в поєднанні з високою селективною продуктивністю реактора, може знизити слід вуглецю до такого значення, де він є нижчим, ніж для етанового крекінгу. Тобто з точки зору сталих виробництв, це значна перевага в місцях із суворими регулюваннями викидів.

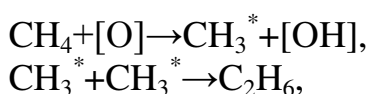
Як можна бачити із розглянутих робіт, процес ОКМ завжди використовує різноманітні каталізатори. Зазвичай кожна з них розглядає тільки деякий вид або набір каталізаторів. Тому при проектуванні та дослідженні варіантів процесу ОКМ завжди буде корисною комп'ютерна підтримка у вигляді інтелектуальної системи СППР, в якій буде агрегована інформація із розрізнених джерел. На основі зібраної інформації можуть бути сформовані бази даних (БД) та бази знань (БЗ) системи прийняття рішень щодо вибору каталізатору для ОКМ.

5. Методи дослідження

Слід відзначити, що процес окислювальної конденсації метану має деякі переваги серед інших методів:

- для перетворення метану в етилен необхідна лише одна технологічна стадія;
- етилен є основною сировиною нафтохімічного синтезу, з якого можна отримати великий асортимент продуктів;
- реакція ОКМ протікає при атмосферному тиску (на відміну від синтезу Фішера-Тропша [14]).

На даний момент дослідники реакції ОКМ прийшли до єдиної думки, що ця реакція протікає за гомогенно-гетерогенним механізмом [8]. Це означає, що активація метану протікає на поверхні твердого оксидного каталізатора з відривом одного атома водню від молекули метану з утворенням CH_3 -радикалів (1). Рекомбінація металічних радикалів відбувається в газовій фазі з утворенням молекули етану (2).



де $[\text{O}]$ – активний кисневий центр на поверхні каталізатора; $[\text{OH}]$ – адсорбована на поверхні каталізатора гідроксогрупа.

Далі процес протікає за наступною схемою: з двох адсорбованих гідроксогруп $[\text{OH}]$ утворюються молекула води та киснева вакансія на поверхні каталізатора:



де $[\dots]$ – киснева вакансія.

Тепер необхідно відновити активний кисневий центр. Це відбувається шляхом реокислення поверхні каталізатора киснем газової фази:



Дегідрування етану з утворенням етилену може протікати як на поверхні каталізатора, так і в газовій фазі (при температурах вище 700°C):



Схема протікання реакції ОКМ наведена на рис. 1.

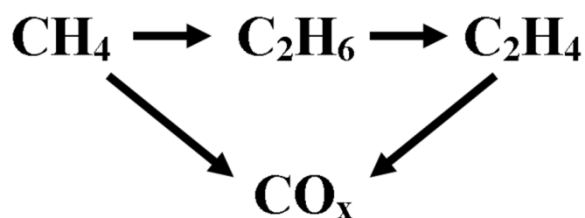


Рис. 1. Схема протікання реакції окислювальної конденсації метану

На рис. 1, CO_x – загальне позначення оксидів вуглецю CO і CO_2 . Це означає, що первинним продуктом реакції ОКМ є не тільки етан, а й оксиди вуглецю. В залежності від типу каталізатора це може бути CO або CO_2 . Звідси виникає питання щодо селективності процесу ОКМ, тобто селективності по бажаним продуктам: сумі C_2 -вуглеводнів. Селективність також залежить від типу каталізатора, але крім цієї важливої характеристики не менш важлива активність каталізатора, тобто з якою швидкістю каталізатор веде процес.

Каталізатори для реакції ОКМ можна розділити на дві великі групи: оксиди металів, які важко відновлюються та оксиди металів, що відновлюються. Як відомо, складні багатофазні каталізатори складаються з носія (підкладки) та промотора – речовини, яку додають в невеликих кількостях до носія. Оксиди металів являють собою носій (основна речовина) каталізатора. Приготування каталізатора здійснюється різними способами: просоченням носія розчином, що містить промотор, методом співосадження з розчинів, твердофазним синтезом та ін. Промотор на носії позначається як Me/носій . Розрізняють також бі- та багатофункціональні каталізатори, у яких дві або більше речовин є активними компонентами каталізатора. У таких каталізаторів вказують всі активні фази, наприклад $\text{PbO/Al}_2\text{O}_3$.

Найкращі каталізатори дозволяють отримати селективність по C_2 -продуктам, в діапазоні 60–80 %, при конверсії метану 20–30 %. За економічними розрахунками, процес ОКМ стає рентабельним при селективності по етилену 80 % та конверсії метану 25 %.

На початку 2015 року компанією Siluria Technologies у місті Техас, США було запущено комерційну пілотну установку для прямого перетворення природного газу в етилен (ОКМ) [15]. Протягом року, з моменту запуску, було успішно завершено 18 тестових випробувань, під час яких перевірено різні умови роботи, в тому числі різна температура, тиск, швидкість потоку газу на вході. Установка компанії Siluria є гнучкою до вхідної сировини, працює як на повітрі, так і на кисні, а також надає можливості щодо зміни кількості етану, шляхом створення рециклу. Базовий підхід Siluria Technologies полягав в тому, щоб випробувати величезну кількість каталізаторів [16]. Компанія побудувала автоматизовану систему, що могла одночасно швидко синтезувати сотні різних каталізаторів, а потім перевірити, наскільки добре вони перетворюють метан до етилену. Під час тестових випробувань було розроблено та випробувано понад 50 тисяч каталізаторів.

Зрозуміло, що вдалий вибір каталізатора сприяє кращому протіканню процесу ОКМ, а отже сприяє отриманню якісної продукції. При виборі каталізатора необхідно враховувати параметри самого процесу, такі як:

температура реакції ОКМ, конверсія CH_4 , селективність C_2 -вуглеводнів, вихід C_2 -вуглеводнів та швидкість реакції, тощо [1, 16].

Як вже було сказано раніше, каталізатори реакції ОКМ поділяються на дві великі групи. До першої групи належать оксиди лужноземельних елементів, які промотовані лужними металами, а також оксиди тривалентних рідкісноземельних елементів (РЗЕ), як самі по собі, так і промотовані лужними або лужноземельними елементами (табл. 1). Промоція здійснюється методом просочування гідроксидами або солями лужних або лужноземельних металів з наступним сушінням і відпалом до розкладання солей та видалення води. Зміст промотора, як правило, не перевищує 5–7 ат. % у перерахунку на метал. При концентрації промотора більше 10 ат. % властивості каталізатора фактично визначаються властивостями фази, що утворюється на поверхні, зокрема властивостями карбонатів лужних металів. Літій, натрій, стронцій та барій знаходяться у складі каталізаторів у вигляді відповідних іонів.

Таблиця 1

Ефективні каталізатори для процесу окислювальної конденсації метану

Класифікація каталізаторів	Умови проведення процесу ОКМ	Склад каталізаторів
Оксиди металів, що важко відновлюються	Неперервний режим (спільна подача метану та кисню)	Li/MgO , La/CaO , Na/CaO , SrO , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , $\text{Li/Sm}_2\text{O}_3$, $\text{Sr/La}_2\text{O}_3$
Оксиди металів, що відновлюються	Періодичний режим (почергова подача метану та кисню)	$\text{Na/Mn}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, Li/NiO , $\text{PbO/Al}_2\text{O}_3$, Ba/CeO_2 , $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$, $\text{Na/Pr}_6\text{O}_{11}$

Перша група каталізаторів найбільш ефективно працює в безперервному режимі, тобто при одночасній подачі реагентів – метану та кисню. До другої групи каталізаторів відносяться оксиди металів, що відновлюються, і відповідно вони краще працюють в режимі окислення-відновлення, тобто в періодичному режимі. Ці каталізатори ведуть процес за рахунок кисню решітки каталізатора з подальшою регенерацією останньої киснем газової фази. Однак промотування і цих каталізаторів лужними та лужноземельними металами сприяє підвищенню ефективності процесу.

Ефективність каталізатора визначається здатністю каталізатора активувати кисень (4), тобто створювати активні кисневі центри для розриву C-H -зв'язку в молекулі метану відповідно до виразу (1). При введенні одновалентної добавки в оксид двох- або тривалентного металу (або двовалентної добавки в оксид три- або чотиривалентного металу) створюються надлишкові кисневі вакансії, які служать центрами активації кисню відповідно до (4). Як видно з табл. 1, практично у всіх каталізаторах, крім оксидів тривалентних РЗЕ, створюються додаткові активні центри шляхом введення низьковалентної добавки. Оксиди РЗЕ мають структуру дефектного флюориту, в якому 25 % кисневих позицій вакантні. Отже, вони здатні активувати додатковий кисень через особливості своєї структури.

Виходячи із складності задачі вибору каталізатора для розглянутого процесу окислювальної конденсації метану, доречно було б розробити систему підтримки прийняття рішень, здатну видавати рекомендації щодо каталізатора, який найбільш ефективний за всіма критеріями. Система підтримки прийняття рішень (СППР) – це комп'ютеризована система, яка на основі накопиченої інформації у вигляді даних та знань, може допомогти в процесі прийняття управлінських рішень в будь-якій сфері людської діяльності [17]. СППР реалізується як інтерактивна автоматизована комп'ютерна система, що допомагає особі, що приймає рішення (ОПР), використовувати дані та моделі СППР для ідентифікації, комп'ютерних експериментів, аналізу та прийняття рішень в даній проблемній області. В розроблюваній СППР – це вибір найкращого каталізатора.

Таким чином, розроблена авторами статті інтелектуальна СППР має допомагати у виборі каталізатора найбільш ефективного за даних умов процесу ОКМ. Система має два основні інтелектуальні компоненти. Перший базується на застосуванні методу аналізу ієрархій (MAI) та потребує участі людини-експерта, другий – на методах інтелектуальної обробки даних (Data Mining) без участі фахівця.

Після вирішення задачі вибору каталізатора система передбачає подальше моделювання процесу у середовищі ChemCad.

Структура СППР для вибору каталізатора представлена на рис. 2.



Рис. 2. Структура системи підтримки прийняття рішень

Як видно з рис. 2, система взаємодіє з трьома програмами:

1. Програма для вибору каталізатора за методом аналізу ієрархій, що призначена для декомпозиції проблеми та поетапного встановлення пріоритетів на основі попарних порівнянь.

2. Програма See5 призначена для інтелектуальної обробки експериментально отриманих даних, базуючись на дереві рішень.

3. Програма ChemCad призначена для комп'ютерного моделювання хіміко-технологічних процесів.

Для розробки програмного забезпечення СППР було обрано об'єктно-орієнтовану мову програмування C++ та середовище розробки – Microsoft Visual Studio.

6. Результати досліджень

6.1. Використання СППР для рішення задачі вибору каталізатора процесу ОКМ

Аналіз літературних джерел [1, 15] показує, що каталізатор процесу ОКМ характеризується наступними п'ятьма критеріями: температура, конверсія CH_4 , селективність C_2 -вуглеводнів, вихід C_2 -вуглеводнів, швидкість реакції. Задачу вибору каталізатора, який є необхідним компонентом протікання процесу ОКМ, можна розглядати як задачу прийняття рішення. Відповідно, для прийняття рішень можливе застосування МАІ [18].

Загальна структура процесу вибору каталізатора може бути представлена в ієрархічній формі (рис. 3), яка містить три рівні:

- 1) мета – короткий опис задачі;
- 2) критерії – кількісна чи якісна характеристика, суттєва для суджень про об'єкт;
- 3) альтернативи – об'єкти, між якими необхідно зробити вибір.

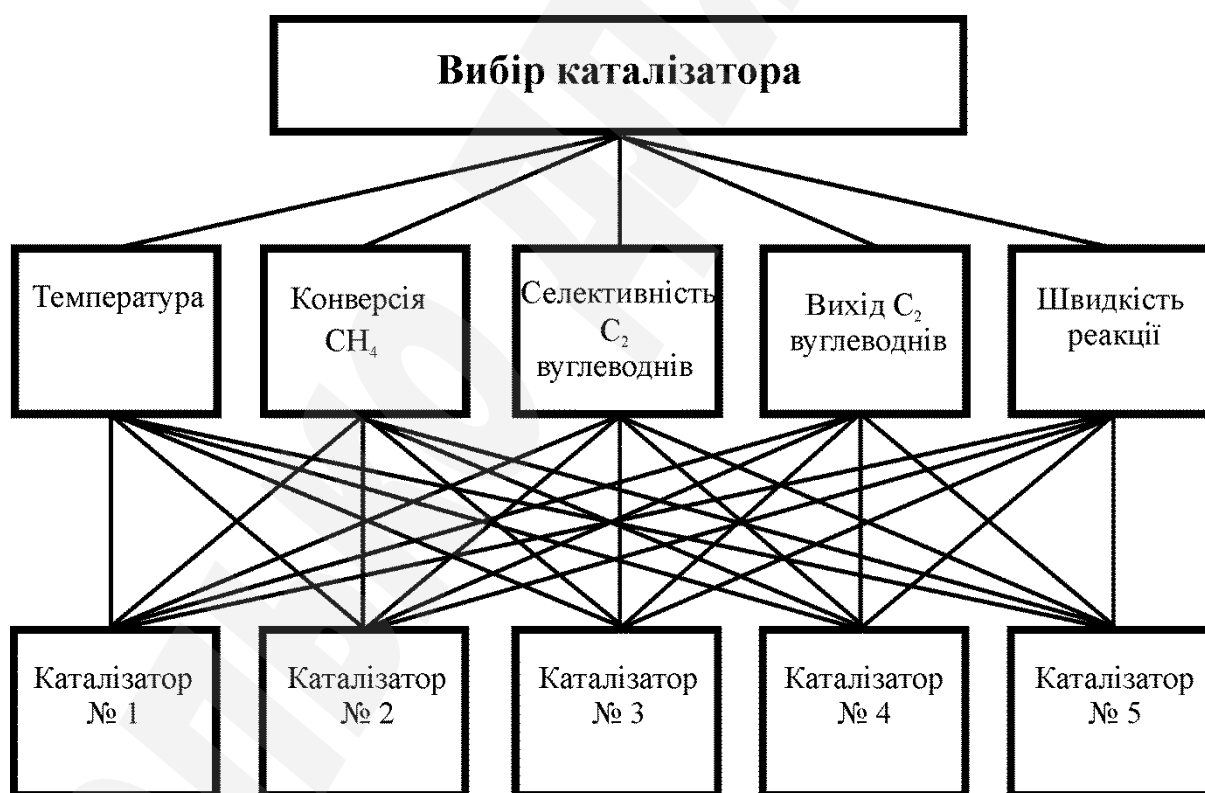


Рис. 3. Ієрархічна структура вибору каталізатора

У табл. 2 наведено найбільш широко досліджені каталізатори процесу окислювальної конденсації метану та їх показники.

Таблиця 2

Каталізатори процесу окислювальної конденсації метану

Каталізатор	Температура, °C	Конверсія CH ₄ , %	Селективність C ₂ -вуглеводнів, %	Вихід C ₂ -вуглеводнів, %	Швидкість реакції, молек/м ² с
PbO/MgO	700	13,1	56,2	7,2	$3 \cdot 10^{19}$
Bi ₂ O ₃	800	21	66,8	14	$6 \cdot 10^{17}$
La ₂ O ₃	750	12,2	67,4	8,3	$5,5 \cdot 10^{20}$
Nd ₂ O ₃ /MgO	770	26	46	11,2	$1,2 \cdot 10^{19}$
Ca-руда	870	28	77,5	22,2	$2,7 \cdot 10^{17}$
MgO	750	29	50	14,5	$5 \cdot 10^{16}$
Li/MgO	700	34	58	20	$4 \cdot 10^{17}$
LiCl/MnO ₂	750	47,2	64,7	30,8	$7 \cdot 10^{19}$
BaPbO ₃	800	22	62,7	14	$4,5 \cdot 10^{17}$
SrCe _{0,9} Yb _{0,1}	750	53	60	31,6	$2,5 \cdot 10^{19}$
Ba ₂ Sb(LaBi)O ₆	850	41,6	43,5	18,1	$1 \cdot 10^{19}$
KBi ₃ O ₄ F ₂	750	23,8	82,3	19,5	$6 \cdot 10^{17}$
LiCa ₂ Bi ₃ O ₄ Cl ₆	720	41,7	46,5	19,3	$7 \cdot 10^{17}$

За наявності авторитетних експертів з питань каталітичних процесів можна скористатись компонентом СППР, що реалізує метод аналізу ієрархій. При цьому підході для порівняння двох об'єктів за будь-яким критерієм експерт користується заздалегідь визначеною в МАІ дев'ятибальною шкалою. На основі суджень експерта або ОНР будуються матриці попарних порівнянь, які дозволяють наприкінці цієї процедури визначити найбільш прийнятний каталізатор.

За відсутності таких експертів можна використати дані по каталізаторах процесу ОКМ, що зберігаються у базі даних (БД) СППР. Далі програмний компонент See5 на базі дерев рішень надає можливість визначити каталізатор реакції окислювальної конденсації метану, що найкраще підходить заданим параметрам процесу.

Після вирішення задачі вибору оптимального каталізатора, у СППР користувачеві пропонується провести комп'ютерне моделювання процесу ОКМ у середовищі ChemCad. Після цього можна обрати найкращий варіант технологічної схеми, вхідними потоками якої є природний газ та кисень, а вихідними потоками є етилен та суміш водню, вуглекислого газу та води. Реалізацію технологічної схеми в програмі ChemCad наведено на рис. 4 [19].

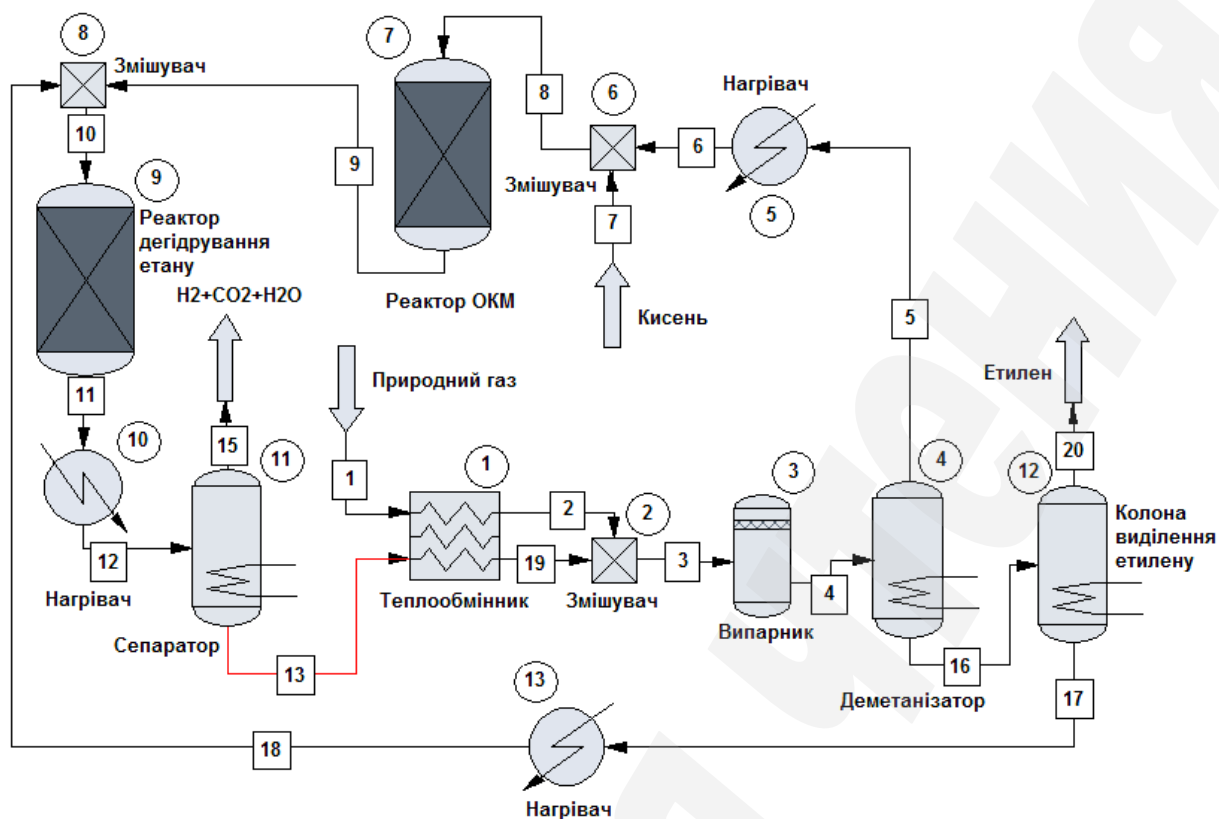


Рис. 4. Технологічна схема окислювальної конденсації метану (ОКМ) з рециклом у середовищі ChemCad: 1 – теплообмінник; 2 – змішувач; 3 – випарник; 4 – деметанізатор; 5 – нагрівач; 6 – змішувач; 7 – реактор ОКМ; 8 – змішувач; 9 – реактор дегідрування етану; 10 – нагрівач; 11 – сепаратор; 12 – колона виділення етилену; 13 – нагрівач; в колах – це апарати схеми, а в квадратах нумерація потоків

6.2. Оцінювання отриманих результатів

Далі було проведено комп'ютерне моделювання процесу ОКМ у середовищі ChemCad для перевірки правильності рішень, що були запропоновані розробленою СППР для різних каталізаторів. Розглядалися 5 каталізаторів з визначеними характеристиками. Порівняння продуктивності технологічної схеми процесу ОКМ при використанні різних каталізаторів зображено на рис. 5.

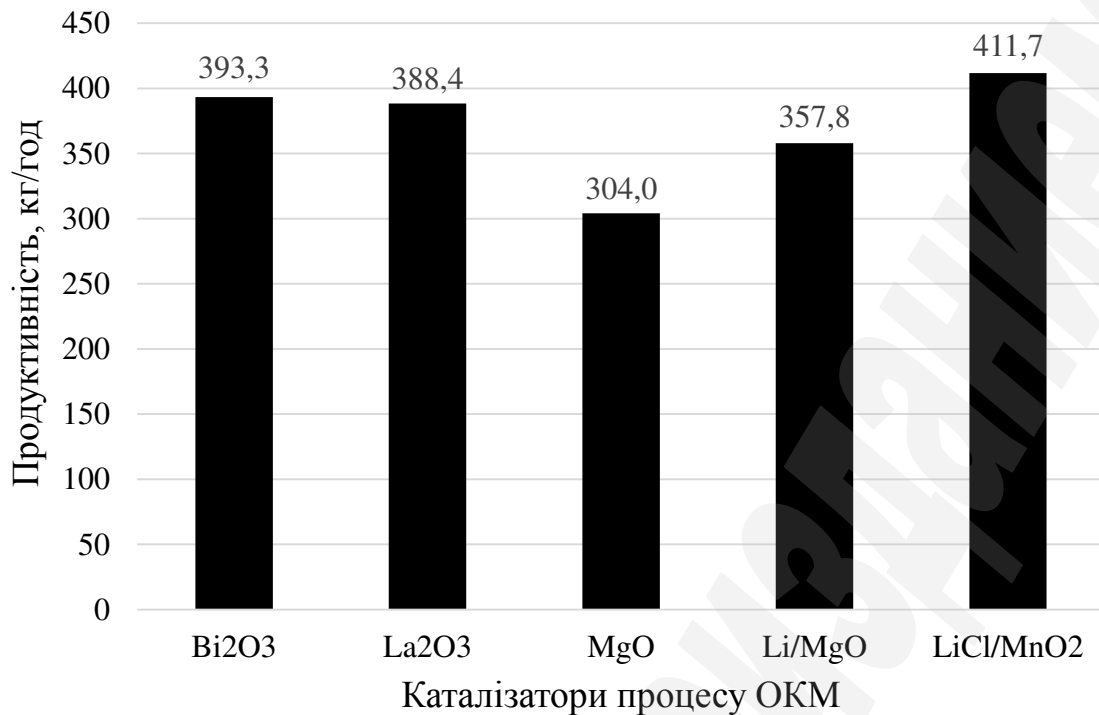


Рис. 5. Порівняльна діаграма ефективності каталізаторів процесу окислювальної конденсації метану (ОКМ)

Як видно з рис. 5, найбільш ефективним є каталізатор LiCl/MnO₂, який забезпечує найвищу продуктивність технологічної схеми за отриманим етиленом. З цього видно, що рішення, пропонувані СППР можуть впроваджуватись при реалізації відповідного виробництва.

7. SWOT-аналіз результатів дослідження

Strengths. Позитивна дія об'єкта досліджень в можливій інформаційній підтримці та автоматизації прийняття рішень з вибору каталізатора процесу окислювальної конденсації метану. Оскільки можливо поєднання знань та досвіду експертів та накопиченої інформації в базах даних, то стає можливим вибір найкращого варіанту каталізатору для даної реалізації технологічної схеми процесу ОКМ. Це включає як процедури інтелектуального аналізу даних, так і методи моделювання, в рамках інтегрованої комп'ютерної СППР.

Weaknesses. До слабких сторін пропонуваної системи слід віднести порівняно невеликий розмір бази даних по можливих каталізаторах і постійну необхідність її поповнювати, оскільки з'являються нові каталізатори й змінюються критерії вибору найкращого з них.

Opportunities. Пропонована СППР сприятиме полегшенню процедури прийняття рішень з вибору каталізатора ОКМ та покращенню самого вибору. Взаємодія із алгоритмом WAR у складі ChemCad дає додаткові можливості оцінювання сталості пропонуваної схеми процесу ОКМ за умов обраного каталізатору.

Threats. Від проектувальної організації, яка займається створенням виробництва або вдосконаленням існуючого, що реалізує процес ОКМ, вимагається крім можливості встановлення відповідного програмного забезпечення СППР, ще й кваліфікованого

його використання. Особливо це стосується використання в структурі СППР методу аналізу ієрархій. Інженерної кваліфікації для цього може бути замало й виникає проблема в залученні ще спеціаліста по знаннях.

8. Висновки

1. Розглянуто можливості реалізації процесу окислювальної конденсації метану. Обґрунтовано, що процес є перспективним, проте, не зважаючи на те, що механізм реакції вже давно відомий, досі не має ефективної промислової реалізації. Оскільки процес є каталітичним, то особливу увагу слід приділяти вибору каталізатора. Було визначено, що основні характеристики каталізаторів пов'язані із параметрами самої реакції ОКМ. Це – температура, конверсія CH_4 , селективність C_2 -вуглеводнів, вихід C_2 -вуглеводнів, швидкість реакції та ін.

2. Побудована інтелектуальна програмна система прийняття рішень для вибору каталізатора, яка містить дві інтелектуальні компоненти. Перша з них базується на застосуванні методу аналізу ієрархій та потребує участі людини-експерта, друга – на методах інтелектуальної обробки даних у середовищі See5 без участі фахівця. Роботу системи було випробувано на прикладах вибору каталізатора процесу ОКМ.

Після оцінювання ефективності обраного каталізатора було проведено комп'ютерне моделювання варіантів технологічної схеми процесу з використанням різних каталізаторів у середовищі ChemCad. За результатами було обрано кращий варіант схеми.

References

1. Shagan, D. V., Bugaieva L. M. (2018). Intelligent decision support system for selecting catalyst of the oxidative coupling of methane process. *Modeling and simulation for chemistry and technologies and sustainable development systems – MSCT-2018*. Kyiv: Kyiv Polytechnic Institute, 70–72.
2. Van der Grift (2017). How to select the best refinery catalyst for your process. *Catalyst Specialist*. Available at: <http://www.catalyst-intelligence.com/blog/how-to-select-the-best-catalyst-for-your-process>
3. Thomas, S. J. M., Leary, R. K. (2016). On choosing the most appropriate catalysts for the conversion of carbon dioxide to fuels and other commodities, and on the environmentally benign processing of renewable and nonrenewable feedstocks. *Applied Petrochemical Research*, 6 (3), 167–182. doi: <http://doi.org/10.1007/s13203-016-0167-9>
4. Eletsky, P. M., Mironenko, O. O., Selishcheva, S. A., Yakovlev, V. A. (2016). Investigation of the Process of Catalytic Steam Cracking of Heavy Oil in the Presence of Disperse Catalysts. Part 1. The Choice of Optimal Operation Conditions for Steam Reforming in the Absence of the Catalyst. *Kataliz v Promyshlennosti*, 16 (1), 50–56. doi: <http://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-1-50-56>
5. Chandler, D. L. (2011). How to choose a catalyst. *MIT News*. Available at: <http://news.mit.edu/2011/battery-principle-0613>
6. Catalysts Selection Guide (2014). *Anco Catalysts Ltd*. Available at: http://ancocatalysts.com/catalyst_selection_guide.html
7. Krylov, O. V. (2014). *Geterogennii kataliz*. Moscow: Akademkniga, 679.

8. Dedov, A. G., Loktev, A. S., Telpukhovskaia, N. O., Parkhomenko, K. V., Gerashchenko, M. V., Moiseev, I. I. (2010). Oxidative Condensation of Methane in the Presence of Lanthanum-Cerium Catalysts: The Fundamental Character of the Effect of Nonadditivity. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2 (558), 43–46.
9. Dedov, A. G., Loktev, A. S., Golikov, S. D., Spesivtsev, N. A., Moiseev, I. I., Nipan, G. D., Dorokhov, S. N. (2015). Oxidative coupling of methane to form ethylene: Effect of the preparation method on the phase composition and catalytic properties of Li-W-Mn-O-SiO₂ composite materials. *Petroleum Chemistry*, 55, 2, 163–168. doi: <http://doi.org/10.7868/s0028242115020069>
10. Fini, T., Patz, C., Wentzel, R. (2014). *Oxidative Coupling of Methane to Ethylene*. Senior Design Reports, 268.
11. Thybaut, J. W., Marin, G. B., Mirodatos, C., Schuurman, Y., van Veen, A. C., Sadykov, V. A. et. al. (2014). A Novel Technology for Natural Gas Conversion by Means of Integrated Oxidative Coupling and Dry Reforming of Methane. *Chemie Ingenieur Technik*, 86 (11), 1855–1870. doi: <http://doi.org/10.1002/cite.201400068>
12. Alexiadis, V. I., Chaar, M., van Veen, A., Muhler, M., Thybaut, J. W., Marin, G. B. (2016). Quantitative screening of an extended oxidative coupling of methane catalyst library. *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 252–259. doi: <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.019>
13. Son, N. X. (2014). *Ethylene Production by Oxidative Coupling of Methane: New Process Flow Diagram Based on Adsorptive Separation*. Berlin, 142.
14. Zakharchuk, Y., Beznosyk, Y., Bugaieva, L. (2018). Mathematical model of obtaining a hydrocarbon fuel based on the fischer-tropsch pathway in a stationary layer of the cobalt-based catalyst. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (6 (93)), 60–70. doi: <http://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.134165>
15. *Siluria Announces One Year of Successful Operations of its Disruptive Ethylene Technology*. Available at: <http://www.prnewswire.com/news-releases/siluria-announces-one-year-of-successful-operations-of-its-disruptive-ethylene-technology-300266816.html>
16. Bullis, K. (2014). *Chasing the Dream of Half-Price Gasoline from Natural Gas*. Available at: <https://www.technologyreview.com/s/523146/chasing-the-dream-of-half-price-gasoline-from-natural-gas/>
17. *Decision support system*. Available at: https://en.wikipedia.org/wiki/Decision_support_system
18. Saati T. (1993). *Prinyatie resheniy. Metod analiza ierarkhiy*. Moscow: Radio i svyaz, 278
19. Bugaieva, L. M., Bojko, T. V., Beznosyk, Yu. O. (2017). *Systemnyi analiz chimiko-tekhnologichnykh kompleksiv*. Kyiv: Interservis, 254.

Since most chemical processes are catalytic, the problem of the choice of catalysts is traditionally considered in many publications and is covered on many Internet sites. In this paper, the catalytic process of methane oxidative condensation and intelligent technologies for analysis and decision making for choosing the best catalyst option are considered as an object of research. The authors of the work

consider many literature and Internet sources, which highlight the problems of the choice of catalysts in general, and indeed for the methane oxidative condensation. As a result of studying numerous sources, the authors determine that the tasks associated with choosing the best catalyst in each case are often very ambiguous and complex. Therefore, any informational support in solving problems related to the choice of catalysts will be useful. A large amount of information, the attraction of modern computer technology and the knowledge of qualified experts, all this makes the creation of an intelligent decision support system an important and real task.

This work is aimed at developing an intelligent decision support system to select the most effective catalyst for the methane oxidative condensation.

The methods chosen in the decision-making system are the hierarchy analysis method and data mining based on decision trees. The first of them requires the participation of a human expert, the second performs data mining without the participation of a specialist. It should be noted that the choice of the latter is also due to the fact that methods based on decision trees are among the top ten in terms of their effectiveness for data mining.

For computer implementation of the system, object-oriented programming based on Microsoft Visual Studio is used.

In the course of the study, in addition to the choice of catalysts using the developed decision-making system, a computer simulation of the methane oxidative condensation using the selected catalysts is carried out and the best version of the scheme is chosen. The obtained results can be useful at the design and implementation stages of the corresponding production, as well as used by process operators to analyze the production process.

Keywords: catalyst selectivity, environmental efficiency, data mining, hierarchy analysis method, decision trees, computer modeling.