

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 544.4.032.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ СТОЛКНОВЕНИЙ РЕАГИРУЮЩИХ МОЛЕКУЛ В ОДНОМЕРНОМ КАНАЛЕ ЦЕОЛИТА H-ZSM-5 ДЛЯ ПРОЦЕССА ТРАНСФОРМАЦИИ СПИРТОВ В УГЛЕВОДОРОДЫ

А.А. Курагин, А.И. Пичугина, Н.В. Лакина, М.Г. Сульман, В.Ю. Долуда

Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Курагин А.А., Пичугина А.И., Лакина Н.В.,
Сульман М.Г., Долуда В.Ю., 2025

Аннотация. Представлены результаты расчетов, показывающих зависимость между объемной молекулярной плотностью и соотношением различных типов столкновений молекул в реакционной среде. Показано, что при низких значениях плотности (от 0 до 0,05 молекул/ м^3) преобладают столкновения исходных реагентов со стенкой и активными центрами цеолита на поверхности. При увеличении объемной молекулярной плотности более чем на 15 % растет доля межмолекулярных столкновений реагирующих веществ. Выявлено, что увеличение молекулярной плотности заполнения каналов негативно влияет на скорость реакции исходных соединений и способствует накоплению поликароматических соединений из-за преимущественного вступления в реакцию пристеночного молекулярного слоя. Эти данные могут быть полезны для оптимизации условий проведения химических реакций с использованием цеолитов.

Ключевые слова: цеолиты, спирты, углеводороды, конфигурационная диффузия, диффузия Кнудсена, газовая диффузия, столкновение, объемная молекулярная плотность.

DOI: 10.46573/2658-7459-2025-3-68-80

ВВЕДЕНИЕ

Геометрические (длина, диаметр) и структурные (количество активных центров, электронное состояние) характеристики пор оказывают решающее влияние на диффузию реагирующих веществ и количество активных столкновений, что определяет селективность химических превращений, в том числе процессов трансформации спиртов в углеводороды. В настоящее время молекулярная диффузия в цеолитах рассмотрена в большом количестве работ, среди которых есть труды, посвященные гравиметрическому исследованию [4], методу калориметрического микробаланса [2], квазиупругому рассеянию нейtronов [1], хроматографическим методам исследования, ядерному магнитному резонансу [3] и математическому моделированию. Данные работы могут быть использованы при изучении диффузионных свойств цеолитов. Разветвленная структура пор цеолитов накладывает существенные ограничения на экспериментальное определение механизмов диффузии реагентов в порах и каналах цеолитов, в связи с чем теоретические методы и математическое моделирование становятся определяющими методами, способными пролить свет на диффузионные процессы в вышеуказанных материалах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Можно выделить три основные модели диффузионных процессов в пористых системах: конфигурационную диффузию, диффузию Кнудсена и газовую. Модель конфигурационной диффузии применяется при отношении диаметра канала к диаметру молекулы, близкому к единице. Модель газовой диффузии используется при высоких соотношениях диаметра канала и диаметра диффундирующих молекул, а диффузионная модель Кнудсена преимущественно применяется при меньших соотношениях диаметра поры и диаметра молекулы и более низких плотностях заполнения канала реагентами. Модель диффузии Кнудсена была экспериментально подтверждена для слабо адсорбированных частиц при их диффузии в мезопористых материалах, содержащих цилиндрические поры со средним диаметром 120 Å [5]. Проведенные исследования показали, что для более сильно адсорбированных частиц при диффузии в мелких порах силовые поля вблизи стенок пор вызывают уменьшение среднего пробега молекулы до соударения со стенкой, уменьшая таким образом эффективный коэффициент диффузии по сравнению с расчетным коэффициентом диффузии Кнудсена [6–8]; однако данное снижение коэффициентов диффузии Кнудсена не наблюдалось экспериментально в порах с диаметром 35 Å [9]. Это позволило [10, 11] провести количественную оценку Кнудсеновской и поверхностной диффузии в порах цеолита [12, 13].

Диффузия молекул в каналах цеолитов тесно связана с их траекториями передвижения и видами возникающих столкновений. Кнудсеновская диффузия в каналах цеолита изучалась с точки зрения исследования особенностей столкновений на основе методов Монте-Карло и различных теоретических моделей [14–16]. Однако моделирование процессов диффузии для оптимизации химических процессов должно основываться на теоретических положениях молекулярной диффузии и химических особенностях происходящих превращений, в связи с чем требуется теоретическое изучение диффузии основных участников процесса трансформации спиртов в углеводороды в порах цеолита.

Протекание реакции в одномерных каналах цеолитов может рассматриваться с позиции Кнудсеновской диффузии, газовой диффузии и конфигурационной диффузии. Граница между режимами диффузии определяется вероятностью бимолекулярного столкновения $P_{\delta m}$. При этом во время движения молекул в канале возможно столкновение их как со стенкой, так и с другими молекулами. Увеличение молекулярной плотности заполнения канала приводит к уменьшению вероятности столкновений молекул со стенками поры P_{mw} , а вероятность бимолекулярных столкновений P_{mm} увеличивается. При этом пристеночный молекулярный слой реагентов участвует в относительно одинаковом количестве как межмолекулярных столкновений, так и столкновений со стенкой поры.

При рассмотрении протекания химических реакций в каналах цеолитов можно выделить наличие следующих состояний системы:

1. Молекула сталкивается со стенкой канала, не адсорбируясь на ее поверхности.
2. Молекула сталкивается только со стенкой канала, адсорбируясь на ее поверхности.
3. Молекула сталкивается с адсорбированной на стенке канала молекулой с образованием переходного комплекса.
4. Происходит трансформация переходного комплекса с образованием новой молекулы.
5. Происходит протекание диффузии образовавшейся молекулы со стенки цеолита в поток реагентов.

6. Молекулы сталкиваются друг с другом в объеме канала цеолита.

7. Молекула реагирующего вещества ограничена стенкой.

В общем числе столкновений молекул со стенками C_{cm} можно выделить C_{A-cm} и C_{B-cm} . Вероятность бимолекулярного столкновения P_{mm} определяется по формуле

$$P_{mm} = \frac{C_{mm}}{(C_{mm} + C_{cm})}, \quad (1)$$

где C_{mm} – количество межмолекулярных столкновений; C_{cm} – количество столкновений со стенкой цеолита.

Вероятность столкновения молекулы со стенкой с образованием переходного комплекса P_{PK} возможно определить по уравнению

$$P_{PK} = \frac{\gamma C_{cm}^2}{C_{mm} + C_{cm}}, \quad (2)$$

где γ – доля адсорбционных центров на поверхности канала цеолита.

При нахождении молекул реагирующего вещества в разных каналах цеолитов различаются объемные плотности заполнения каналов как из-за количества присутствующих в канале молекул, так и из-за разницы диаметров каналов. Необходимо рассчитывать молекулярную объемную плотность ρ_v для каждого случая отдельно по формуле

$$\rho_v = \frac{NV_m}{V_c}, \quad (3)$$

где N – общее количество молекул в канале; V_m – объем канала, занимаемого молекулами, м^3 ; V_c – общий объем канала цеолита, м^3 .

Объем, занимаемый реагирующей молекулой V_m , может быть рассчитан по формуле

$$V_m = \frac{\pi d_m^3}{6}, \quad (4)$$

где d_m – диаметр молекулы, м

Объем канала можно найти по формуле

$$V_K = \frac{\pi d_K^2 L_K}{4}, \quad (5)$$

где d_K – диаметр канала, м; L_K – длина канала, м.

Распределение молекулярных скоростей устанавливается по формуле

$$f(u) = 4\pi u^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mu^2}{2kT}}, \quad (6)$$

где u – скорость реагирующей молекулы в канале цеолита, м/с; m – масса молекулы в канале цеолита, кг; k – постоянная Больцмана, $1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К; T – температура, К.

Средняя скорость реагирующей молекулы в канале цеолита рассчитывается по формуле

$$\bar{u} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}, \quad (7)$$

где m – масса реагирующей молекулы в канале цеолита, кг.

Скорость соударений молекул в канале цеолита со стенкой рассчитывается по формуле

$$Z_{cm} = \frac{\rho_n \bar{u}}{4}, \quad (8)$$

где ρ_n – объемная концентрация заполнения каналов цеолита молекулами, молекул/м³; \bar{u} – средняя скорость молекул в канале цеолита, м/с.

Кроме того, концентрация молекул в единице объема канала цеолита может быть рассчитана по формуле

$$\rho_n = \frac{N}{V_k}, \quad (9)$$

где N – число молекул в канале цеолита; V_k – объем поры цеолита, м³.

При этом в канале цеолита скорость бимолекулярных столкновений вычисляется по формуле

$$Z_{mm} = \frac{\rho_n \pi d_m^2 \bar{u}}{\sqrt{2}}, \quad (10)$$

где ρ_n – концентрация молекул в единице объема канала цеолита, молекул/м³; \bar{u} – средняя скорость молекул в канале цеолита, м/с; d_m – диаметр молекулы, находящейся в канале цеолита, м.

Для расчета площади поверхности поры возможно использование формулы

$$A_n = \pi d_{поры} L_{поры}, \quad (11)$$

где $d_{поры}$ – диаметр поры цеолита, м; $L_{поры}$ – длина поры цеолита, м.

Расчет площади поверхности поры адсорбционных центров может быть произведен по формуле

$$A_n = \pi \gamma d_{поры} L_{поры}, \quad (12)$$

где γ – доля поверхности, занятой активными центрами в канале цеолита, %

При объединении уравнений (1)–(12) получаем новое уравнение для определения количества разных типов соударения. Число соударений в объеме канала цеолита возможно определить по формуле

$$C_{mm} = Z_{mm} V_c = \frac{\rho_n \pi d_m^2}{\sqrt{2}} \left(\frac{8 k T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{\pi d_\kappa^2 L_\kappa}{4}, \quad (13)$$

где ρ_n – концентрация молекул в единице объема канала цеолита, молекул/м³; d_m – диаметр молекул, находящихся в канале цеолита, м; m – масса молекул, находящихся в канале цеолита, кг; k – постоянная Больцмана, $1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К; T – температура, К; d_κ – диаметр канала цеолита, м; L_κ – длина канала цеолита, м.

Определение общего числа соударений реагирующих молекул о стенку канала производится по формуле

$$C_{m-cm} = Z_{m-cm} A_n = \frac{\rho_n}{4} \left(\frac{8 k T}{\pi m} \right)^{1/2} \pi d_{поры} L_{поры}, \quad (14)$$

где Z_{m-cm} – скорость соударений молекул со стенкой цеолита; A_n – площадь поверхности поры цеолита; ρ_n – концентрация молекул в единице объема канала цеолита, молекул/м³.

Определение числа соударений молекул реагирующих веществ о поверхность активных центров, расположенных на стенках канала цеолита, производится по формуле

$$C_{мер} = Z_{m-cm} A_n \gamma = \frac{\rho_n}{4} \left(\frac{8 k T}{\pi m} \right)^{1/2} \pi d_{поры} L_{поры}, \quad (15)$$

где Z_{m-cm} – скорость соударений молекул со стенкой каналов цеолитов; ρ_n – концентрация молекул в единице объема канала цеолита, молекул/м³; γ – доля поверхности канала, занятого активными центрами.

При этом доля активных центров на поверхности каналов может быть рассчитана по уравнению

$$\gamma = \frac{S_{y\partial,акт} C_{y\partial}}{S_{y\partial}}, \quad (16)$$

где $S_{y\partial,акт}$ – удельная площадь активного центра на поверхности цеолита, $\text{м}^2/\text{моль}$; $C_{y\partial}$ – удельное количество активных центров на поверхности цеолита, $\text{моль}/\text{г}$; $S_{y\partial}$ – удельная площадь микропор цеолита.

Для определения соотношения числа соударений о стенку канала цеолита и межмолекулярных соударений можно воспользоваться формулой

$$\frac{C_{m\text{-c}}}{C_{m\text{-m}}} = \frac{d_m}{3\sqrt{2}d_\kappa \rho_v}, \quad (17)$$

где d_m – диаметр молекулы, диффундирующей в поры, м ; d_κ – диаметр поры, м ; ρ_v – молекулярная объемная плотность диффундирующей молекулы.

При этом соотношение числа соударений молекул с активными центрами, расположенными в каналах цеолита, можно вычислить по формуле

$$\frac{C_{m\text{-акт}}}{C_{m\text{-m}}} = \frac{\gamma d_m}{3\sqrt{2}d_\kappa \rho_v}, \quad (18)$$

где d_m – диаметр молекулы, диффундирующей в порах цеолита, м ; d_κ – диаметр поры цеолита, м ; ρ_v – молекулярная объемная плотность заполнения канала цеолита; γ – доля поверхности поры цеолита, занятой активными центрами.

Основные физико-химические характеристики цеолита H-ZSM-5 представлены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические характеристики цеолита H-ZSM-5

Диаметр поры, \AA	Средняя длина поры, \AA	Объем канала поры, м^3	Концентрация активных центров, $\text{ммоль}/\text{г}$	Поверхностная плотность активных центров, %
7,5	103	$4,31 \times 10^{-27}$	1	1,61

Основные характеристики молекул, вступающих в реакцию трансформации спиртов в углеводороды, приведены в табл. 2.

Таблица 2
Характеристики молекул, входящих в реакционный цикл
процесса трансформации спиртов в углеводороды

Соединение	$d_{кин}$, нм	$V_{мол}$	Mr, г/моль	Соединение	$d_{кин}$, нм	$V_{мол}$	Mr, г/моль
<i>I</i>	2	3	4	5	6	7	8
CH_3OCH_3	0,46	$5,1 \times 10^{-29}$	46	C_6H_6	0,66	$1,5 \times 10^{-28}$	78
CH_3OH	0,39	$3,1 \times 10^{-29}$	32	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0,69	$1,1 \times 10^{-28}$	92
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,45	$3,3 \times 10^{-29}$	56	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	0,7	$1,3 \times 10^{-28}$	106
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	0,58	$9,6 \times 10^{-29}$	74	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	0,71	$1,35 \times 10^{-28}$	120
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,47	$3,5 \times 10^{-29}$	60	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$	0,72	$1,38 \times 10^{-28}$	134

Окончание табл. 2

<i>I</i>	2	3	4	5	6	7	8
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,49	$1,1 \times 10^{-28}$	74	$\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_5$	0,73	$1,4 \times 10^{-28}$	148
CH_4	0,38	$2,9 \times 10^{-29}$	16	$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$	0,74	$1,5 \times 10^{-28}$	162
C_2H_4	0,39	$3,1 \times 10^{-29}$	28	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	0,67	$1,2 \times 10^{-28}$	94
C_3H_6	0,45	$4,8 \times 10^{-29}$	42	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$	0,68	$1,4 \times 10^{-28}$	120
C_4H_8	0,54	$8,2 \times 10^{-29}$	56	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9$	0,72	$2,2 \times 10^{-28}$	134
C_5H_{10}	0,58	$1,0 \times 10^{-28}$	70	C_{10}H_8	0,74	$3,0 \times 10^{-28}$	128
C_6H_{12}	0,63	$1,3 \times 10^{-28}$	84	—	—	—	—

На основе вышеуказанных данных были рассчитаны соотношения количеств столкновений «молекула – молекула», «молекула – стенка», «молекула – активный центр» и приведены для диметилового эфира, метанола, диэтилового эфира, этанола, пропанола и бутанола (рис. 1). При объемной молекулярной плотности менее $0,05 \text{ молекул}/\text{м}^3$ преобладают столкновения исходных реагентов с поверхностью цеолита и локализованными на ней активными центрами. Повышение объемной молекулярной плотности сверх указанного уровня увеличивает долю межмолекулярных столкновений реагирующих частиц. Вследствие этого в приграничном слое преимущественно реализуется взаимодействие молекул с поверхностью цеолита и его активными участками. Таким образом, рост объемной молекулярной плотности заполнения пор отрицательно сказывается на ускорении химической реакции исходных компонентов и одновременно способствует аккумуляции полiarоматических соединений вследствие вовлечения в процесс реакций молекулярного слоя, прилегающего к стенкам.

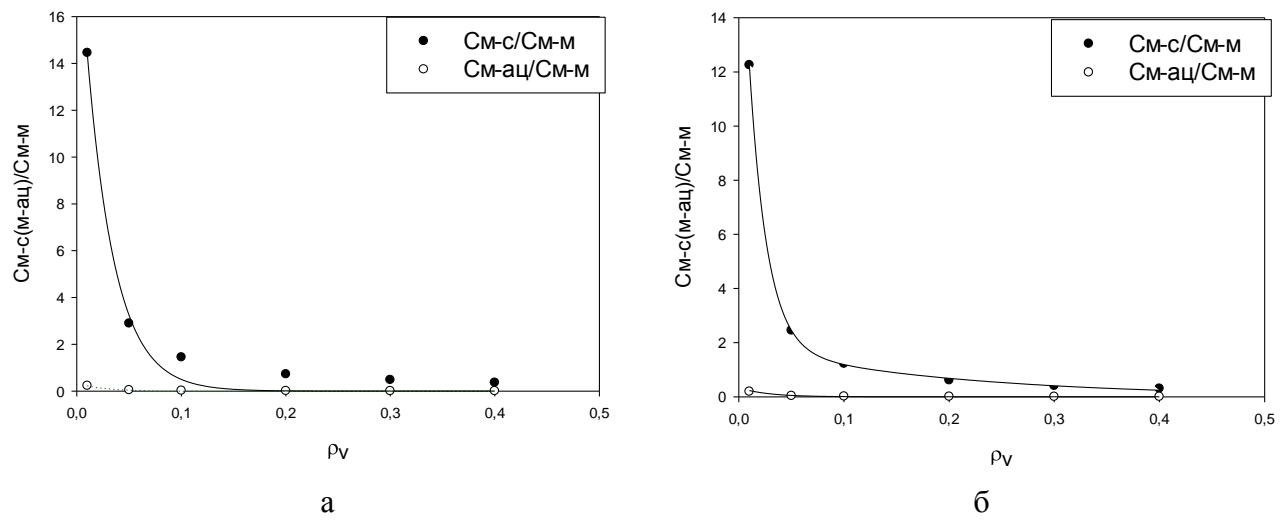


Рис. 1. Соотношения количества столкновений «молекула – молекула», «молекула – стенка», «молекула – активный центр»: а – для метанола; б – диметилового эфира; в – этанола; г – диэтилового эфира; д – пропанола; е – бутанола

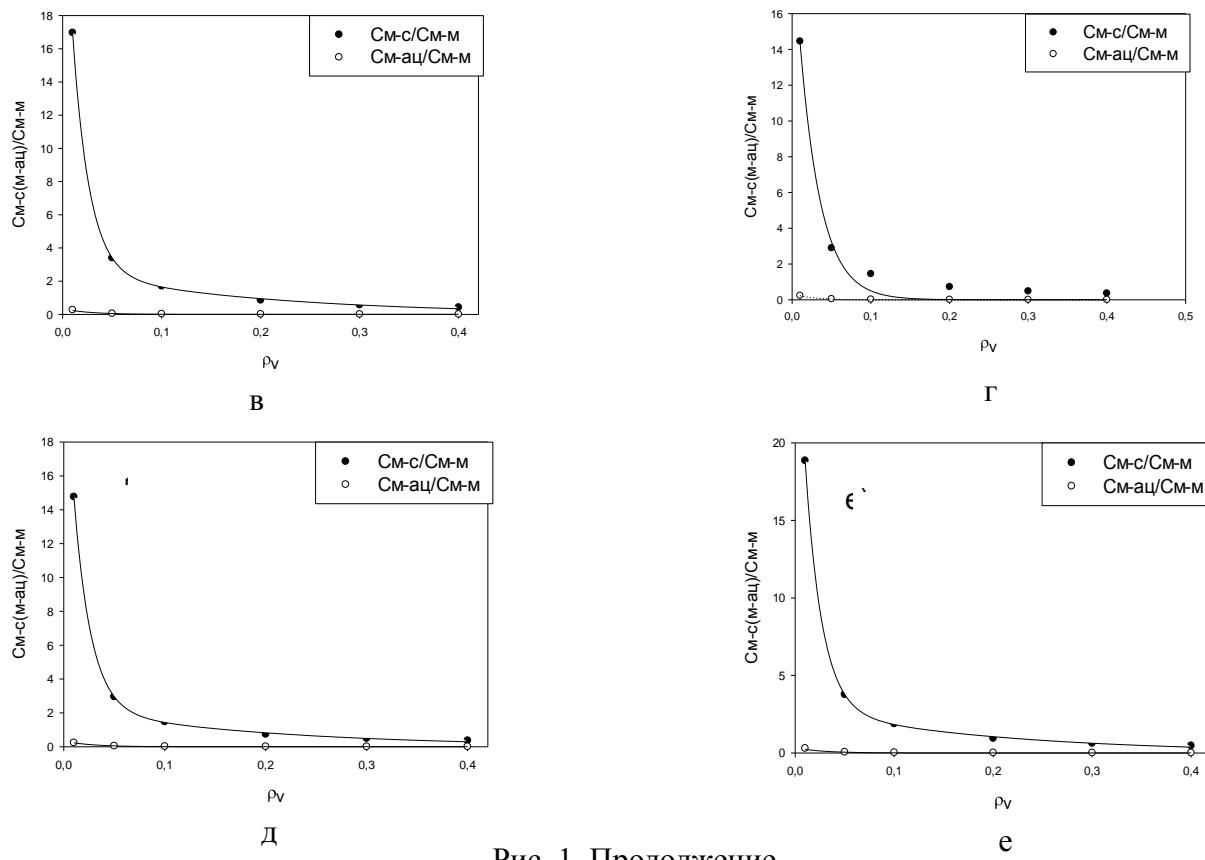


Рис. 1. Продолжение

Для насыщенных (метана) и ненасыщенных углеводородов (этилена, пропилена, бутена, пентена и гексена) наблюдается аналогичная картина (рис. 2). Преимущественное взаимодействие молекул со стенками цеолита происходит при объемных молекулярных плотностях заполнения поры менее $0,05$ молекул/ м^3 , что указывает на область оптимальных концентраций реагирующих веществ на поверхности цеолита.

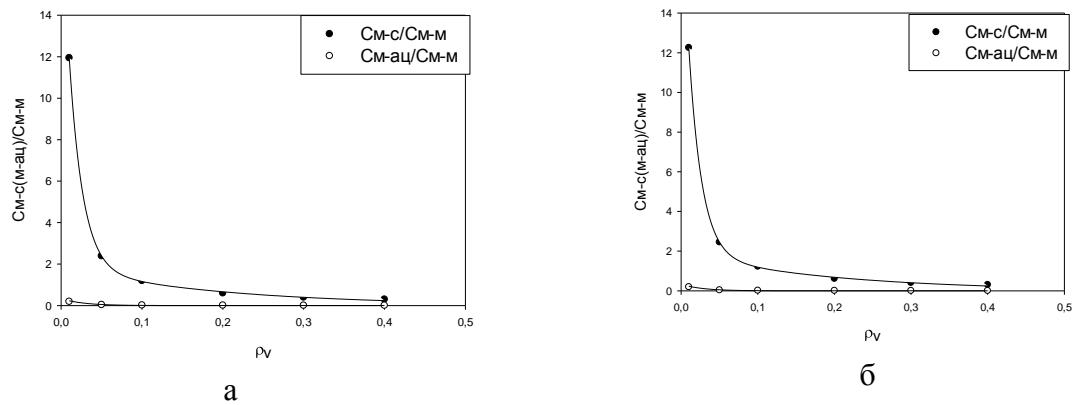


Рис. 2. Соотношения количества столкновений
«молекула – молекула», «молекула – стенка»,
«молекула – активный центр»: а – для метана; б – этилена;
в – пропена; г – бутена; д – пентена; е – гексена

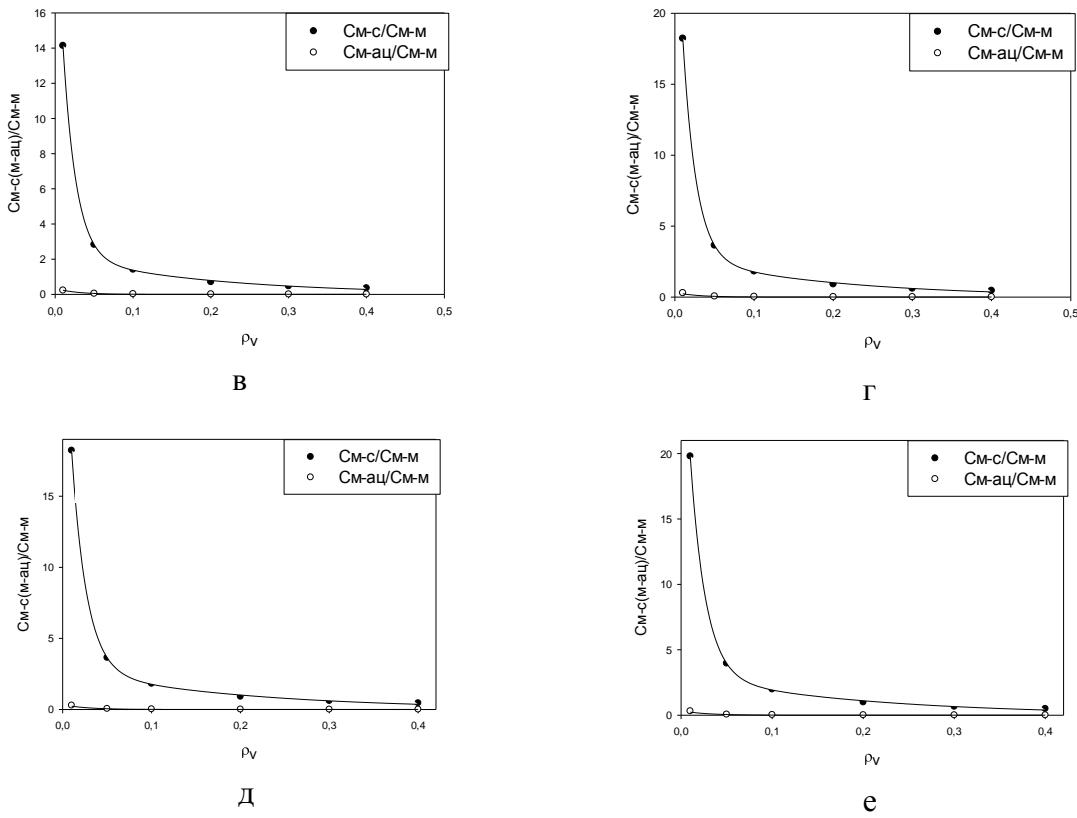


Рис. 2. Продолжение

Для ароматических соединений – бензола и его монозамещенных производных – при плотностях заполнения пор менее $0,05$ молекул/ m^3 наблюдается превышение числа соударений о стенки по сравнению с межмолекулярными соударениями (рис. 3). Переход от соударений молекул со стенками цеолита к межмолекулярным столкновениям происходит при объемных молекулярных плотностях заполнения больше $0,2$ молекул/ m^3 .

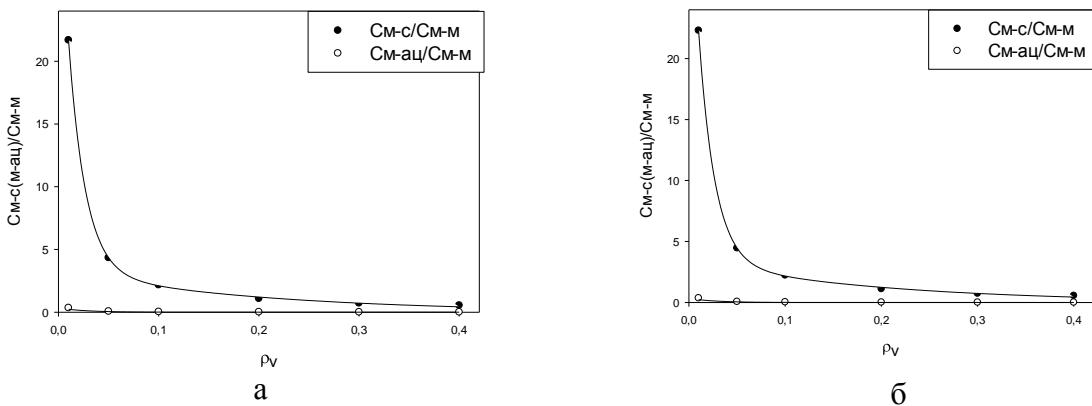


Рис. 3. Соотношения количества столкновений «молекула – молекула»,
«молекула – стенка», «молекула – активный центр»: а – для бензола;
б – толуола; в – этилбензола; г – пропилбензола; д – бутилбензола; е – ксилона

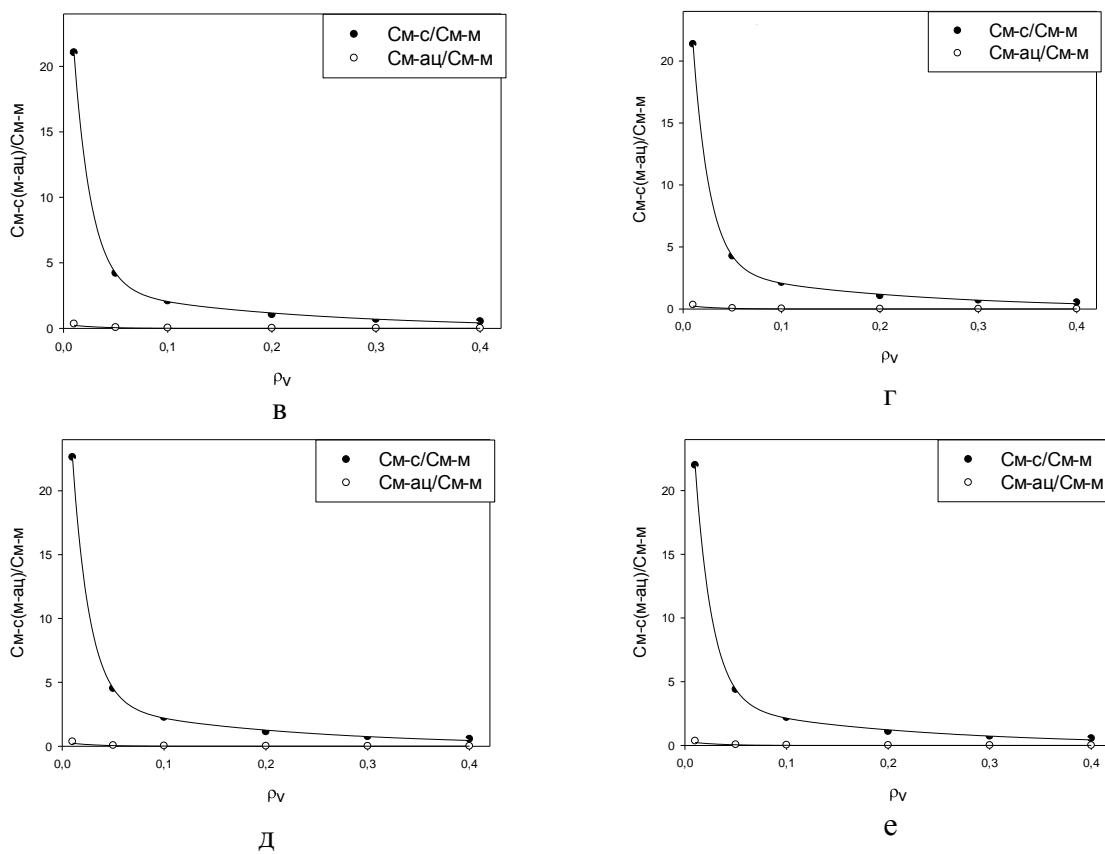


Рис. 3. Продолжение

Полизамещенные производные бензола и нафтилина также показывают превышение числа соударений о стенки по сравнению с межмолекулярными соударениями при значениях объемных плотностей реагентов меньше 0,5 молекул/ m^3 (рис. 4). Переход от соударений молекул со стенками цеолита к межмолекулярным столкновениям наблюдается при объемных молекулярных плотностях заполнения поры больше 0,2 молекул/ m^3 .

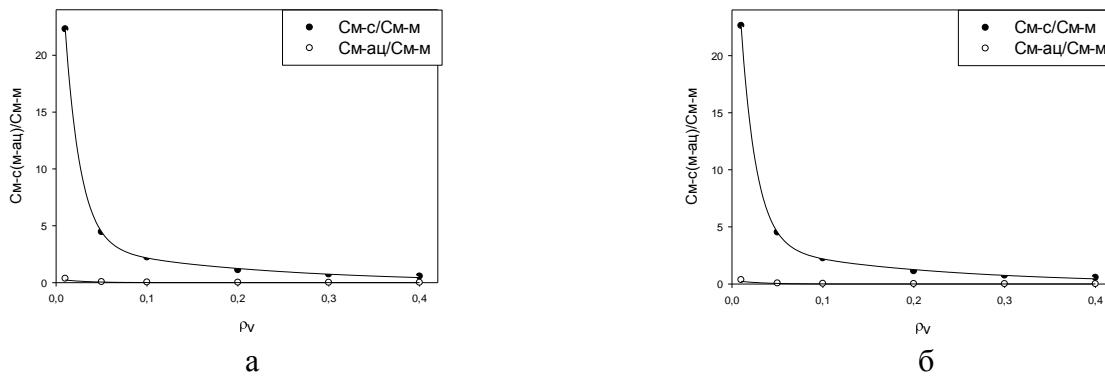


Рис. 4. Соотношения количества столкновений «молекула – молекула», «молекула – стенка», «молекула – активный центр»: а – для триметилбензола; б – тетраметилбензола; в – пентаметилбензола; г – гексаметилбензола; д – нафтилина

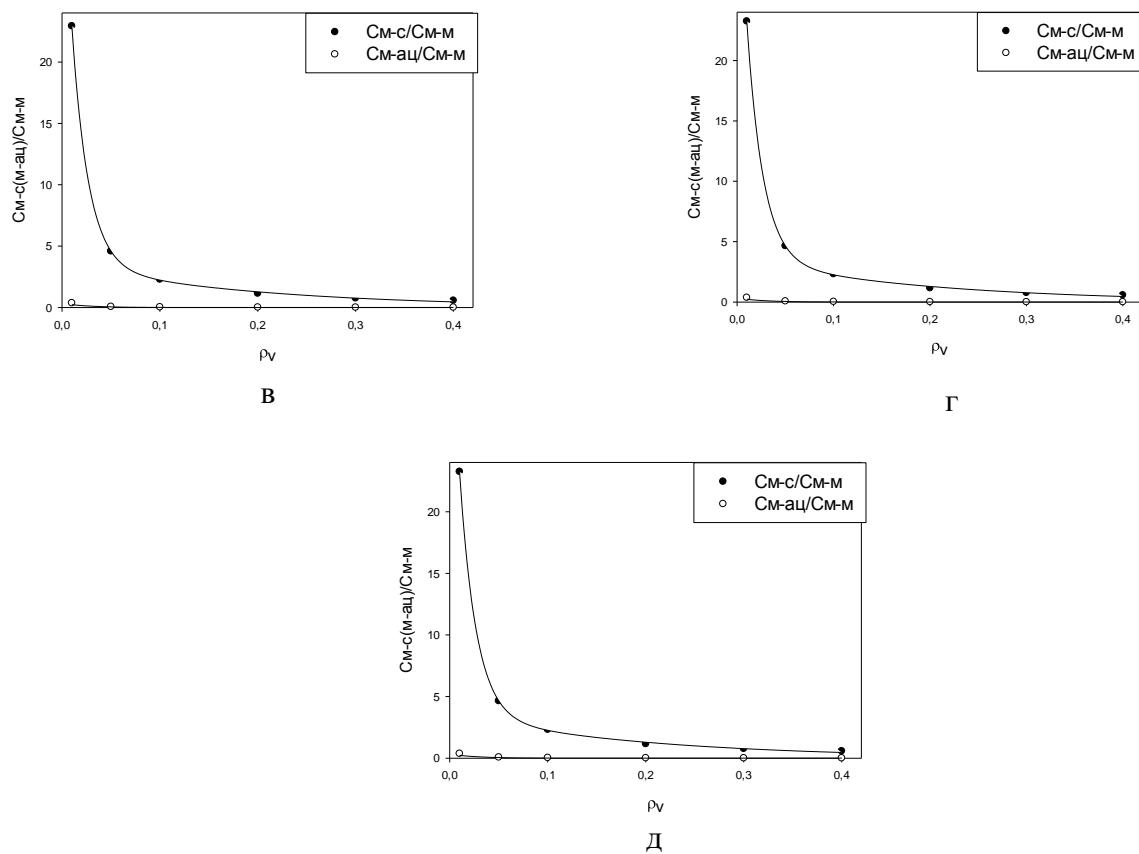


Рис. 4. Продолжение

Для рассчитанных соединений наблюдается схожая зависимость столкновений молекулы о поверхность от межмолекулярных столкновений. В диапазоне молекулярных плотностей заполнения от 0 до 5 % наблюдается превалирование соударений о стенку цеолита и его активные центры, при плотностях заполнения от 5 до 20 % наблюдается переходной режим протекания процесса, а при плотности заполнения каналов выше 20 % превалируют межмолекулярные столкновения. При этом для преимущественного образования жидких углеводородов фракции бензола, толуола, этилбензола, пропилбензола, бутилбензола, ксилолов необходимо проводить процесс в области Кнудсеновской диффузии, что также положительным образом скажется на замедлении образования полиметилбензолов и полиароматических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты соотношения количества столкновений «молекула – молекула», «молекула – стенка», «молекула – активный центр» показали, что при значениях объемной молекулярной плотности от 0 до 0,05 молекул/ m^3 превалируют соударения исходных реагентов со стенкой и с активными центрами цеолита, расположенными на его поверхности. Увеличение объемной молекулярной плотности более 15 % способствует росту доли межмолекулярных соударений реагирующих веществ. При этом в пристеночном слое реагирующих соединений начнет происходить преобладающее взаимодействие молекул со стенкой цеолита и с активными центрами.

Таким образом, увеличение объемной молекулярной плотности заполнения каналов оказывает отрицательное влияние на увеличение скорости реакции исходных соединений, а кроме того, увеличение молекулярной плотности заполнения каналов будет способствовать накоплению полиароматических соединений в результате преимущественного вступления в реакцию пристеночного молекулярного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolokathis P.D., Kali G., Jobic H., Theodorou D.N. Diffusion of Aromatics in Silicalite-1: Experimental and Theoretical Evidence of Entropic Barriers // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. Vol. 120. No. 38, pp. 21410–21426.
2. Zhu W., Kapteijn F., Moulijn J. A. Diffusion of Linear and Branched C6 Alkanes in Silicalite-1 Studied by the Tapered Element Oscillating Microbalance // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2001. Vol. 47. No. 2, pp. 157–171.
3. Mehlhorn D., Valiullin R., Kärger J., Cho K., Ryoo R. Exploring Mass Transfer in Mesoporous Zeolites by NMR Diffusometry // *Materials*. 2012. Vol. 5. No. 4, pp. 699–720.
4. Liu Z., Fan W., Ma J., Li R. Adsorption, Diffusion and Catalysis of Mesostructured Zeolite HZSM-5 // *Adsorption*. 2012. Vol. 18. No. 5, pp. 493–501.
5. Gruener S., Huber P. Knudsen Diffusion in Silicon Nanochannels // *Physical Review Letters*. 2008. Vol. 100. No. 6, pp. 064502.
6. Bhatia S.K., Nicholson D. Some Pitfalls in the Use of the Knudsen Equation in Modelling Diffusion in Nanoporous Materials // *Chemical Engineering Science*. 2011. Vol. 66. No. 3, pp. 284–293.
7. Krishna R., van Baten J.M. An Investigation of the Characteristics of Maxwell – Stefan Diffusivities of Binary Mixtures in Silica Nanopores // *Chemical Engineering Science*. 2009. Vol. 64. No. 5, pp. 870–882.
8. Bhatia S.K., Jepps O., Nicholson D. Tractable Molecular Theory of Transport of Lennard – Jones Fluids in Nanopores // *The Journal of Chemical Physics*. 2004. Vol. 120. No. 9, pp. 4472–4485.
9. Reyes S.C., Sinfelt J.H., DeMartin G.J., Ernst R.H. Frequency Modulation Methods for Diffusion and Adsorption Measurements in Porous Solids // *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997. Vol. 101. No. 4, pp. 614–622.
10. Caravella A., Zito P.F., Brunetti A., Barbieri G., Drioli E. Evaluation of Pure-component Adsorption Properties of Silicalite Based on the Langmuir and Sips Models // *AICHE Journal*. 2015. Vol. 61. No. 11, pp. 3911–3922.
11. Zito P.F., Caravella A., Brunetti A., Drioli E., Barbieri G. Estimation of Langmuir and Sips Models Adsorption Parameters for NaX and NaY FAU Zeolites // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2015. Vol. 60. No. 10, pp. 2858–2868.
12. Caravella A., Zito P.F., Brunetti A., Drioli E., Barbieri G. A Novel Modelling Approach to Surface and Knudsen Multicomponent Diffusion through NaY Zeolite Membranes // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Vol. 235, pp. 87–99.
13. Zito P.F., Caravella A., Brunetti A., Drioli E., Barbieri G. Knudsen and Surface Diffusion Competing for Gas Permeation inside Silicalite Membranes // *Journal of Membrane Science*. 2017. Vol. 523, pp. 456–469.
14. Xiao J., Wei J. Diffusion Mechanism of Hydrocarbons in Zeolites – I. Theory // *Chemical Engineering Science*. 1992. Vol. 47. No. 5, pp. 1123–1141.

15. Liu J., Wei J. Knudsen Diffusion in Channels and Networks // *Chemical Engineering Science*. 2014. Vol. 111, pp. 1–14.

16. Rungsirisakun R., Nanok T., Probst M., Limtrakul J. Adsorption and Diffusion of Benzene in the Nanoporous Catalysts FAU, ZSM-5 and MCM-22: A Molecular Dynamics Study // *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2006. Vol. 24. No. 5, pp. 373–382.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КУРАГИН Алексей Андреевич – аспирант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

ПИЧУГИНА Анна Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

ЛАКИНА Наталья Валерьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: lakina@yandex.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: doludav@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Курагин А.А., Пичугина А.И., Лакина Н.В., Сульман М.Г., Долуда В.Ю. Определение вероятности столкновений реагирующих молекул в одномерном канале цеолита H-ZSM-5 для процесса трансформации спиртов в углеводороды // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2025. № 3 (27). С. 68–80.

DETERMINATION OF THE PROBABILITY OF COLLISIONS OF REACTING MOLECULES IN THE ONE-DIMENSIONAL CHANNEL OF ZEOLITE H-ZSM-5 FOR THE PROCESS OF ALCOHOLS TRANSFORMATION INTO HYDROCARBONS

A.A. Kuragin, A.I. Pichugina, N.V. Lakina, M.G. Sulman, V.Yu. Doluda
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. The results of calculations demonstrating the relationship between the bulk molecular density and the ratio of different types of collisions of molecules in a reaction medium are presented. It is shown that at low densities (from 0 to 0,05 molecules/m³) collisions of the initial reagents with the wall and active zeolite centers on the surface prevail. With an increase in the volumetric molecular density by more than 15 %, the proportion of intermolecular collisions of reacting substances increases. It was revealed that an increase in the molecular density of channel filling negatively affects the reaction rate of the initial compounds and contributes to the

accumulation of polycyclic aromatic compounds due to the predominant reaction of the wall molecular layer. These data can be useful for optimizing the conditions of chemical reactions using zeolites.

Keywords: zeolites, alcohols, hydrocarbons, configuration diffusion, Knudsen diffusion, gas diffusion, collision, bulk molecular density.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

KURAGIN Alexey Andreevich – Postgraduate Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

PICHUGINA Anna Igorevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

LAKINA Natalia Valeryevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: lakina@yandex.ru

SULMAN Mikhail Gennadievich – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

DOLUDA Valentin Yuryevich – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: doludav@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Kuragin A.A., Pichugina A.I., Lakina N.V., Sulman M.G., Doluda V.Yu. Determination of the probability of collisions of reacting molecules in the one-dimensional channel of zeolite H-ZSM-5 for the process of alcohols transformation into hydrocarbons // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2025. No. 3 (27), pp. 68–80.

УДК 544.773.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СМЕСИ ВОДОРОДА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

*А.А. Курагин, А.И. Пичугина, Н.Ю. Старовойтова, А.В. Старовойтов,
К.В. Чалов, А.В. Устимов, В.Ю. Долуда*

Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Курагин А.А., Пичугина А.И., Старовойтова Н.Ю.,
Старовойтов А.В., Чалов К.В., Устимов А.В., Долуда В.Ю., 2025

Аннотация. Определение метрологических характеристик химических и физико-химических аналитических процедур является основополагающей задачей современной аналитической химии. Чувствительность, минимально определяемые концентрации,