

Novosibirsk  
1996  
XIII  
Chemical  
Reactors

XIII International Conference on Chemical Reactors

XIII Международная конференция по химическим реакторам

June 18-21, 1996

18-21 июня 1996 г.

**CHEMREACTOR-13**

**ABSTRACTS**

**PART II**

**NOVOSIBIRSK  
RUSSIA**

Государственный научный центр РФ "Институт катализа  
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН"

Государственный научный центр РФ "НИФХИ им. Л.Я.Карпова"

Министерство науки и технической политики Российской Федерации

Комитет Российской Федерации по химической и нефтехимической  
промышленности

Научный Совет по катализу и его промышленному использованию  
РАН и Министерства науки и технической политики РФ

XIII Международная конференция по химическим реакторам  
**ХИМРЕАКТОР-13**

XIII International Conference on Chemical Reactors  
**CHEMREACTOR-13**

**ABSTRACTS**  
Part II

Новосибирск 1996  
Novosibirsk 1996

УДК 66.01  
66.097.001.57 : 66.097.023  
541.128.13 : 541.127

© Boreskov Institute of Catalysis, 1996

## **ORAL PRESENTATIONS**

**Section B. Physico-chemical and mathematical fundamentals of processes occurring in chemical reactors**

## **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

**Секция В. Физико-химические и математические основы процессов в химических реакторах**



## МНОЖЕСТВЕННОСТЬ РЕЖИМОВ В ДВУХРЕАКТОРНОЙ СИСТЕМЕ С ЦИРКУЛЯЦИЕЙ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ОКИСЛЕНИИ О-КСИЛОЛА ВО ФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД.

С.И. Решетников, А.А. Иванов, В.П. Гаевой, Е.М. Садовская, Е.А. Иванов,  
Л.Г. Пинаева, Б.С. Бальжинимав.

*Институт Катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия*

Исследования, проведенные в последнее время в Институте катализа, показали, что значительного увеличения выхода целевого продукта можно достичь посредством разделения реакторного пространства на две зоны, отличающиеся температурой и организацией циркуляции катализатора между ними. Это позволяет поддерживать катализатор в более активном нестационарном состоянии, что особенно важно для селективных процессов, например, реакций парциального окисления углеводородов [1].

Конструктивными особенностями разрабатываемых реакторов с нестационарным состоянием катализатора являются наличие двух зон - горячей и холодной, и переточного устройства по которому осуществляется переток катализатора из одной зоны в другую. Регулирование температуры осуществляется посредством встроенных теплообменников [2].

Реакции парциального окисления углеводородов являются высокоэкзотермическими, поэтому при их протекании может наблюдаться множественность режимов работы реакторов. Наличие циркуляции катализатора может оказывать дополнительное влияние на протекание процесса.

Целью данной работы является исследование множественности в двухреакторной системе с реакторами кипящего слоя с учетом нестационарного состояния катализатора для процесса окисления о-ксилола во фталевый ангидрид на V-Ti-O катализаторе.



Рассмотрим систему, состоящую из двух реакторов с организованным кипящим слоем катализатора. Поток реакционной смеси последовательно проходит оба реактора. Между реакторами осуществляется циркуляция катализатора, причем частицы катализатора из первого реактора подаются на вход во

## ОР-В20

второй реактор, а из второго - на вход в первый. Для регулирования температуры в каждом из реакторов помещается теплообменник.

В реакторе 2 формируется высокоселективное восстановленное состояние катализатора при пониженной температуре. Восстановление происходит за счет исходного углеводорода, непрореагировавшего в реакторе 1. Затем катализатор снова перемещается в первый реактор с повышенной температурой, где происходит основное окисление углеводорода в целевой продукт.

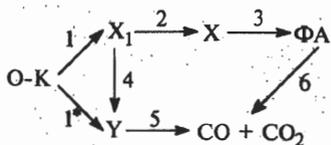
Математическая модель помимо традиционных уравнений материального (двухфазная модель [3]) и теплового баланса, включала уравнения для изменения промежуточных веществ, определяющих состояние катализатора [4]:

$$\frac{D}{L^2} \frac{\partial^2 \Theta_i^n}{\partial x^2} - \frac{U_c}{L} \frac{\partial \Theta_i^n}{\partial x} - \sum_{j=1}^m b_{ji} r_j(C, \Theta, T) = 0$$

Здесь приняты следующие обозначения:  $D$  - коэффициент диффузии частиц катализатора,  $L$  - высота реакторов,  $U_c$  - скорость циркуляции катализатора,  $\Theta_i$  - безразмерная концентрация промежуточных веществ,  $r$  - скорость стадий,  $T$  - температура,  $C$  - концентрация реагентов,  $n$  - номер реактора.

В процессе исследования кинетики процесса окисления о-ксилола во фталевый ангидрид на V-Ti-O катализаторе выделено два типа активных центров на поверхности катализатора. На одних центрах, типа ZOOH протекают преимущественно процессы парциального окисления. На других -  $Z_2O_3$  - процессы полного окисления [5].

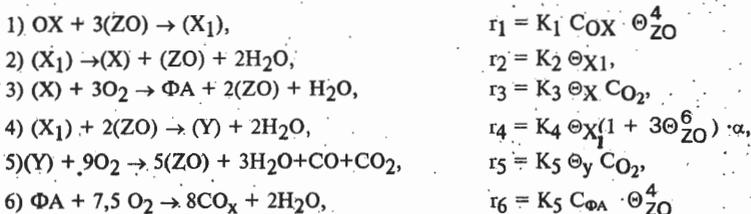
В рамках имеющихся представлений о механизме реакции [6] кинетическую схему реакции можно представить следующим образом:



На первой стадии происходит адсорбция о-ксилола. При этом образуется вода, входящая в состав адсорбированных комплексов  $X_1$ . Взаимодействие с кислородом и образование фталевого ангидрида (стадия 3) возможно только после дегидратации комплекса  $X_1$  и выделения воды (стадия 2). Часть поверхностных структур  $X_1$  реагируют с прилегающими центрами  $Z_2O_3$  с образованием более окисленных  $Y$  структур (стадия 4), которые также могут образовываться при адсорбции о-ксилола непосредственно на центрах  $Z_2O_3$  (стадия 1). При взаимодействии с кислородом  $Y$  структур выделяется  $CO$ ,  $CO_2$  и вода (стадия 5). В работе учитывалось доокисление фталевого ангидрида до  $CO$  и  $CO_2$ .

Из последних данных, полученных с применением физических методов и кинетических экспериментов следует, что соотношение концентраций активных центров ZOOH и Z<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности катализатора меняется в зависимости от условий проведения реакции. В данной работе учитывалось только влияние температуры.

Обозначив долю центров неселективного окисления Z<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от общего числа активных центров ZO через α, выражения скоростей стадий каталитической схемы можно представить в виде:



Поскольку однозначно разделить стадии 1 и 4 не удалось, адсорбция о-ксилола на центрах Z<sub>2</sub>O<sub>3</sub> учитывалась в выражении скорости r<sub>4</sub>. Уравнение для скорости изменения α имеет вид:  $da/dt = -K_6\alpha + K_7(1-\alpha)$ .

Моделирование проводилось в два этапа. На первом этапе проводились расчеты при фиксированных однородных профилях температуры в каждом из реакторов с целью определения максимальных выходов целевого продукта. Температура во втором реакторе принималась равной 270°C, а в первом - варьировалась в диапазоне 320-390°C. Расчетное значение выхода фталевого ангидрида при постоянной скорости циркуляции проходило через максимум в зависимости от температуры в первом реакторе. С ростом скорости циркуляции выход целевого продукта увеличивался.

Существенный эффект на выход фталевого ангидрида наблюдается уже при значениях скорости циркуляции  $U_c = 1 \text{ час}^{-1}$  (Рис. 1). Под скоростью (кратностью) циркуляции в данном случае понимается отношение циркулирующего в час катализатора к общему объему, загруженному в оба реактора. Поскольку температура в первом реакторе выше, чем во втором, загрузка катализатора в этом реакторе составляла 20% от общего объема. Конверсия на выходе из второго реактора, соответствующая максимальным выходам, составляли 99.7-99.9%.

В зависимости от скорости циркуляции катализатора существует диапазон температуры холодильника в первом реакторе, в котором наблюдается множественность режимов работы двухреакторной системы. Этот диапазон зависит от концентрации о-ксилола на входе в реактор и скорости циркуляции катализатора. Так, например, при  $U_c = 0$  для газа, содержащего 2% ортоксилола в исходной смеси наблюдается резкий скачок температуры, соответствующий температуре холодильника в первом реакторе - 310°C. При понижении температуры до 295°C

## ОР-В20

дильника в горячей зоне 265-300°C. Для однопроцентного газа область множественности отсутствует (рис.2).

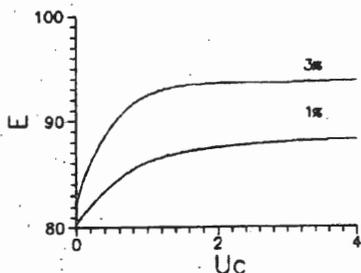


Рис. 1. Влияние циркуляции катализатора ( $U_c$ ) на максимальный выход ФА (Е).

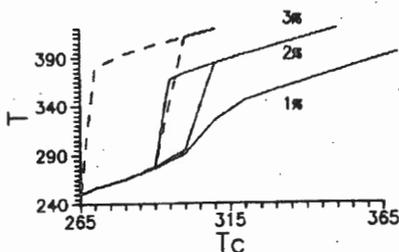


Рис. 2. Влияние температуры холодильника в горячей зоне ( $T_c$ ) на температуру на выходе из первого реактора ( $T$ ) при скорости циркуляции катализатора  $U_c=0$ .

С увеличением скорости циркуляции катализатора все большее его количество при температуре 200°C поступает на вход в реактор, поэтому переход работы реактора на "горячий" режим происходит при более высокой температуре холодильника в горячей зоне. При этом наблюдается сужение области множественности. Так, для  $U_c = 0.9 \text{ час}^{-1}$  и  $C_{Ox} = 3\%$  область множественности соответствует температуре холодильника в горячей зоне 315-320°C. Для газа, содержащего 2 и 1% ортоксидола область множественности не наблюдалась. Дальнейшее увеличение скорости циркуляции приводит к исчезновению области множественности и для газа, содержащего 3% ортоксидола.

### Литература:

1. Патент РФ N1272669 от 17.02.93.
2. Патент США N5225575 от 6.6.93.
3. May W.G. Chem.Eng.Prog., Vol.55, 49 (1959)
4. Решетников С.И. и др. Хим. пром., N 12, 651-660 (1993)
5. Sadovskaya E.M. et.al. React.Kinet. Catal. Lett., Vol.48,N2,461-467 (1992).
6. Бальжинимаев Б.С., Пинаева Л.Г. Кинетика и Катализ, T36, N1, 60-69 (1995).

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО ГАЗООБМЕНА В  
ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ КРУПНЫХ ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ  
НАЛИЧИИ БЫСТРОЙ РЕАКЦИИ**

В.Н. Коротких, Г.Г. Кувшинов, Ю.И. Могильных, А.Д. Симонов, Т. К. Юсупов

Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

Одной из основных проблем расчета новых технологических процессов и реакторов, основанных на использовании реакций в псевдооживленном слое катализатора, является определение коэффициента межфазного газообмена. В случае быстрых реакций интенсивность межфазного газообмена является лимитирующей стадией, определяющей высоту реакционной зоны каталитического реактора и его эффективность в целом.

В предлагаемом докладе излагаются результаты экспериментального исследования эффективного коэффициента межфазного массообмена в условиях быстрых реакций окисления водорода, бутана, метана (константы скорости реакций свыше 50 л/с) и псевдооживления крупных частиц (фракционного состава: 0,4 - 1,0; 1,0 - 1,6; 1,4 - 2,0 и 2,0 - 2,5 мм). Диаметры использованных при этом реакторов - 120 и 300 мм. Анализ результатов экспериментов проводился на основе простой двухфазной модели псевдооживленного слоя и модели межфазного массообмена Куни Д. и Левеншпила О. Основными средствами определения эффективного коэффициента межфазного массообмена по газу между плотной фазой и фазой пузырей являлись эксперимент по измерению распределения концентрации реагирующего компонента по высоте псевдооживленного слоя и последующее восстановление этого коэффициента с помощью уравнений двухфазной модели.

Сравнение результатов, полученных при сжигании водорода и метана показало, что концентрация частиц катализатора в пузырях мала и может не приниматься во внимание при расчете коэффициентов массообмена по экспериментальным данным.

С помощью экспериментов установлено, что с увеличением размера частиц эффективные коэффициенты межфазного обмена существенно возрастают и могут достигать в свободном слое десятков обратных секунд, что противоречит всем известным в литературе экспериментальным данным, полученным в условиях отсутствия быстрой каталитической реакции (значения коэффициентов

## ОР-В22

межфазного массообмена в этих условиях едва достигали  $1 \text{ л/с}$ . С увеличением же расстояния от газораспределительной решетки интенсивность межфазного массообмена существенно снижалась.

Кроме того, выполненные исследования показали, что интенсивность газообмена между фазами кипящего слоя в этих условиях зависит от значения скорости реакции. С увеличением скорости реакции значение коэффициента межфазного массообмена по газу между пузырьем и плотной фазой псевдооживленного слоя растет и в конечном счете достигает величины, равной значению коэффициента межфазного массообмена между пузырьем и его границей, рассчитанному с помощью известного выражения Дэвидсона И.Ф. и Харрисона Д.. Предполагается, это связано с тем, что в случае быстрой реакции либо концентрация реагирующего компонента в т.н. "облаке", окружающем пузырь близка к 0, либо в случае крупных частиц самого облака не существует.

На основе анализа экспериментальных результатов выявлено, что одним из определяющих массообмен параметров является размер газового пузыря, в то время как скорость псевдооживления сказывается на интенсивность межфазного массообмена слабо.

Полученные результаты могут быть использованы при моделировании и расчете каталитических реакторов с псевдооживленным слоем частиц размером более 0,5 мм.

## ТУРБУЛЕНТНОЕ ТЕЧЕНИЕ РЕАГИРУЮЩЕЙ СМЕСИ В АППАРАТАХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

У.К.ЖАПБАСБАЕВ

*Алматы, КазГУ*

В промышленных аппаратах процессы переноса происходят в турбулентном режиме течения, что подтверждается многочисленными опытными данными по определению эффективных коэффициентов диффузии и теплопроводности в зернистом слое [1]. Поэтому для анализа рабочих процессов в таких аппаратах (автомобильные дожигатели, каталитические конверторы, реакторы для очистки промышленных выбросов) важное значение имеет разработка инженерного метода расчета при турбулентном течении реагирующей смеси.

Согласно опытным данным в порах зернистого слоя достигается высокая степень турбулентности. Турбулентное состояние потока определяется струйным обтеканием элементов пористой среды и отрывными течениями в порах. Как показано в опытах [2,3], турбулентные моли (вихри) генерируются и диссипируются в пределах локального объема (включающего зерна и поры между ними). Причем порождение и диссипация кинетической энергии турбулентности происходит в инерционном режиме. Такое положение позволяет найти связь между характеристиками пульсационного и осредненного течения (не влезая в внутреннюю структуру турбулентности) и в рамках макроскопического описания процессов переноса в зернистом слое дает возможность замыкать систему уравнений движения.

Следуя Хинце [4] можно считать, что интенсивный подвод энергии определяется самыми крупными элементами турбулентности, т.е. осредненными характеристиками потока. Имея это ввиду, связь между кинетическими энергиями пульсационного и осредненного движения в зернистом слое можно записать в форме [5]

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1-\varepsilon}{2} |V|^2 \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  - порозность зернистого слоя.

В развитом режиме турбулентности диссипация энергии пульсационного движения определяется величиной кинетической энергии и среднего линейного размера вихрей [6]. В пористых средах характерным размером можно

принять диаметр элементов зернистого слоя. Поэтому диссипацию кинетической энергии турбулентности можно выразить в виде

$$E = \left[ \frac{1}{4} (1 - \varepsilon) \right]^{1/2} \frac{k^{3/2}}{d_p} \quad (2)$$

где  $k = \frac{1}{2} \langle v^2 \rangle$ ,  $d_p$  - диаметр элемента зернистого слоя.

Найденные выражения (1), (2), позволяют найти коэффициент турбулентной вязкости в зернистом слое

$$\mu_t = C_\mu \frac{\rho k^2}{E} = C_\mu \rho |\bar{V}| d_p \quad (3)$$

В такой форме  $\mu_t$  совпадает с алгебраической моделью турбулентности.

В зернистом слое, используя алгебраические соотношения (1)-(3), а в свободных частях реактора двухпараметрическую (k-E) - модель турбулентности можно замкнуть систему уравнений движения. Учитывая это, динамические уравнения в проточном реакторе можно записать в виде:

$$\rho U \frac{\partial U}{\partial z} + \rho V \frac{\partial U}{\partial r} = - \frac{\partial P}{\partial z} + 2 \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu_e \frac{\partial U}{\partial z} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial z} (\mu_e \operatorname{div} \bar{V}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \mu_e r \left( \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial V}{\partial z} \right) \right] - (\zeta_1 + \zeta_2 |\bar{V}|) \rho U \quad (4)$$

$$\rho U \frac{\partial V}{\partial z} + \rho V \frac{\partial V}{\partial r} = - \frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left[ \mu_e \left( \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial V}{\partial z} \right) \right] + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \mu_e r \frac{\partial V}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{2}{3} \mu_e \operatorname{div} \bar{V} \right) - \frac{2V}{r} \mu_e - (\zeta_1 + \zeta_2 |\bar{V}|) \rho V \quad (5)$$

$$\frac{\partial \rho U \varepsilon}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho V \varepsilon r) = 0 \quad (6)$$

где  $\zeta_1 = 150(1 - \varepsilon)^2 \nu / (d_p^2 \varepsilon^2)$ ,  $\zeta_2 = 1,75(1 - \varepsilon) / (\varepsilon d_p)$ ,  $z, r$  - цилиндрические координаты,  $U, V$  - компоненты скорости,

$P, \rho, \nu$  - давление, плотность, кинематическая вязкость смеси, соответственно.

В свободных частях реактора коэффициент эффективной вязкости определяется по известной (k-E) - модели турбулентности [7]:

$$\rho U \frac{\partial k}{\partial z} + \rho V \frac{\partial k}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu_e \frac{\partial k}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \mu_e r \frac{\partial k}{\partial r} \right) + P_k - \rho E - \frac{2\mu k}{y^2} \quad (7)$$

$$\rho U \frac{\partial E}{\partial z} + \rho V \frac{\partial E}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\mu_e \partial E}{\sigma} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\Gamma \mu_e \partial E}{\sigma} \right) + C_1 \frac{E}{k} P_k - \rho E^2 C_2 \frac{f_e}{k} - \frac{2g_e \mu E}{y^2} \quad (8)$$

Здесь приняты:  $P_k = \mu_e \left\{ 2 \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)^2 + \left( \frac{V}{r} \right)^2 \right] + \left( \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right\}$ ,

$$g_e = \exp(-C_3 \frac{V_e y}{\nu}), \quad f_e = 1 - 0,22 \exp \left[ - \left( \frac{k^2}{6E\nu} \right)^2 \right], \quad C_1 = 1,35, \quad C_2 = 1,8,$$

$C_3 = 0,3$ ,  $\sigma = 1,3$ ,  $V_e$  - динамическая скорость,  $y$  - расстояние по нормали от стенки,  $\mu$  - динамическая вязкость смеси.

На основании (7),(8)  $\mu_e$  - находится в свободных частях реактора из выражения:

$$\mu_e = \mu + \mu_t = \mu + 0,09 \rho \frac{k^2}{E} \left[ 1 - \exp(-0,0115 V_e y / \nu) \right] \quad (9)$$

Система уравнений (1)-(9) решается совместно с уравнениями тепло- и массообмена в зернистом слое. В случае малых концентраций реагента, что характерно для аппаратов каталитической очистки, принимая простую двухфазную модель, имеем [8]

$$\rho_s (1 - \varepsilon) c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \Lambda_z \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \Lambda_r r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) - \alpha S (T_s - T_g) + QW(c_s, T_s) \quad (10)$$

$$\rho U \varepsilon c_p \frac{\partial T_g}{\partial z} + \rho V \varepsilon c_p \frac{\partial T_g}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \Lambda_z \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \Lambda_r r \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) + \alpha S (T_s - T_g) \quad (11)$$

$$\rho U \varepsilon \frac{\partial c_s}{\partial z} + \rho V \varepsilon \frac{\partial c_s}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho D_z \frac{\partial c_s}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \rho D_r r \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) + \rho \beta S (c_s - c_g) \quad (12)$$

$$\rho \beta S (c_s - c_g) + W(c_s, T_s) = 0 \quad (13)$$

$$\rho T_g = \rho_0 T_0 \quad (14)$$

В зернистом слое эффективные коэффициенты теплопроводности и диффузии находятся в зависимости аналогичным выражению (3) [1], а в свободных частях реактора можно использовать связь

$$\rho D_i = \frac{\mu_i}{Sc_i}, \quad \Lambda_i = \frac{\mu_i}{Pr_i}, \quad i=z,r \quad (15)$$

где  $Sc_i$ ,  $Pr_i$  - турбулентные числа Шмидта, Прандтля, соответственно.

Совместное рассмотрение (1)-(15) позволяет замкнуть систему уравнений движения и теплообмена и с единых позиций описать рабочий процесс во всех частях реактора. На границах раздела сред (зернистый слой-свободная часть реактора) выполняются условия сопряжения [8].

Краевые условия задачи известны [8], за исключением уравнения движения на стенке, в пределах зернистого слоя ставится условия скольжения, а вне слоя - условия прилипания.

Система уравнений решается численным методом и конечно-разностная аппроксимация строится с удовлетворением условиям сопряжения на границах раздела сред. Верификация модели и численного метода проводилась двумя способами: 1) Алгебраические выражения (3),(15) с точностью до постоянных находятся в хорошем согласии с многочисленными опытными по определению эффективных коэффициентов диффузии и теплопроводности [1]; 2) Расчетные данные были сопоставлены с экспериментальными результатами в проточном реакторе с неподвижным зернистым слоем [9] и показаны удовлетворительные согласия расчетных и опытных профилей скорости [10].

Таким образом, предлагаемая модель турбулентного течения реагирующей смеси может быть использована для анализа рабочих процессов в аппаратах для каталитической очистки выбросов промышленности и автомобильного транспорта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем.-Л.: Химия, 1979.
2. Mickley H.S., Smith K.A. and Korchak E.I. Fluid flow in packed beds //Chem.Eng.Sci., 1965, V.20, pp. 237-246.
3. Волков В.И., Мухин В.А., Накоряков В.Е. Исследование структуры течения в пористой среде//ЖПХ.-1981,Т.34,№4.
4. Хинце И.О. Турбулентность. М.: Физматгиз, 1963. 5. Гольдштик М.А. Процессы переноса в зернистом слое.-Новосибирск: ИТ СОАН СССР, 1984.
5. Ротта И.К. Турбулентный пограничный слой в несжимаемой жидкости.Л.:Судостроение, 1967.
6. Chien K.Y. Predictions of channel and boundary layer flows with a low-Reynolds-number two-equation model of turbulence//AIAA J. - 1982, V.20, N:1.

7. Власов О.А., Ершин Ш.А., Жапбасбаев У.К. Исследование аэротермохимического процесса в реакторе с неподвижным зернистым слоем катализатора // Изв. АН СССР, МЖГ.-1991, N:2.
8. Струминский В.В. Пути совершенствования технологии машиностроения в промышленности и сельском хозяйстве на основе достижений механики неоднородных сред // Гидродинамические проблемы технологических процессов.-М.:Наука, 1988.
9. Ершин Ш.А., Жапбасбаев У.К. Модель турбулентного движения несжимаемой жидкости в аппаратах с проницаемой перегородкой // ПМТФ.-1992, N:4.

## ЗАДАЧИ АЭРОДИНАМИКИ РЕАГИРУЮЩИХ ТЕЧЕНИЙ В ТРЁХМЕРНЫХ ОБЛАСТЯХ СЛОЖНОЙ КОНФИГУРАЦИИ

Л. П. Каменщиков,<sup>1</sup> А. А. Дектерёв,<sup>2</sup> В. И. Быков<sup>3</sup>, А. М. Ковалевский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский физико-технический институт (660036, Красноярск)

<sup>2</sup> Сибирский теплотехнический институт (660062, Красноярск, пр. Свободный, 66а)

<sup>3</sup> Вычислительный центр СО РАН (660036, Красноярск)

Математическая модель, положенная в основу описания течений многокомпонентной газовой смеси с учётом физико-химических превращений, включает в себя полные трёхмерные стационарные уравнения Навье-Стокса, дополненные законами сохранения вещества и энергии при наличии химических реакций и турбулентности. Характерной чертой принятой модели является предположение о том, что плотность газа зависит от температуры и состава смеси, но не зависит от вариаций поля давления на фоне заданного уровня статического давления. Для достаточно малых чисел Маха (на практике  $< 0.25$ ) такое предположение вполне оправдано, зато отпадает необходимость весьма трудоёмкого разрешения акустических процессов, не представляющих большого интереса в рассматриваемом классе задач (химические реакторы, топочные камеры, горелки, различные газододы, смесители и т.п.). При необходимости возможен учёт: а) радиационного теплообмена методом Монте-Карло; б) наличия распыленных твёрдых частиц, переносимых газом.

**Исходные уравнения.** Исходными функциями являются: три компоненты скорости  $u, v, w$ , динамическое давление  $p_d$ , энтальпия смеси  $h$ , плотности газовых компонент  $\rho_m$ , кинетическая энергия турбулентности  $k$  и скорость диссипации турбулентности  $\epsilon$ . Турбулентность моделируется с помощью стандартной  $k-\epsilon$  модели или на базе ее современной модификации — так называемой RNG модели [1]. Предполагается, что газовая среда состоит из  $N$  компонент, таких как  $O_2, N_2, H_2O, CO_2, CH_4, CO$  и др., между которыми протекает  $N_r$  химических реакций:

$$\sum_i \nu'_i A_i \quad \frac{1}{k_i} \quad \sum_i \nu''_i A_i''$$

где  $\nu'_i, \nu''_i$  — стехиометрические коэффициенты,  $A_i, A_i''$  символы веществ.

Уравнения неразрывности, движения и энергии в тензорной нотации имеют вид (по индексу  $j$  идет суммирование от 1 до 3)[2]:

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho_m u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \rho D \frac{\partial(\rho_m/\rho)}{\partial x_j} \right) + \dot{\rho}_m, \quad m = 1, \dots, N,$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j u_i) = -\frac{\partial p_d}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\sigma_{ij}) + \rho g_i, \quad i = 1, 2, 3,$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j h) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} + \rho D \sum_m h_m \frac{\partial(\rho_m/\rho)}{\partial x_j} \right) + \sum_r q_r \dot{\omega}_r,$$

где  $\rho = \sum_m \rho_m$  — плотность газа,  $D = \eta_{eff}/(\rho Sc)$  — эффективный коэффициент диффузии,  $\lambda = \eta_{eff} C_p / Pr$  — эффективный коэффициент теплопроводности,  $q_r$  — тепловой эффект реакции,  $\dot{\rho}_m$  — источник  $m$ -й компоненты;

$$\dot{\rho}_m = M_m \sum_r (\nu_{mr}'' - \nu_{mr}') \dot{\omega}_r,$$

где  $M_m$  — молярная масса,  $\dot{\omega}_r$  — скорость  $r$ -й реакции.

Тензор вязких напряжений:

$$\sigma_{ij} = \eta_{eff} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} \left( \rho k + \eta_{eff} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right)$$

Здесь  $\delta_{ij} = 1$ , если  $i = j$  и  $\delta_{ij} = 0$ , если  $i \neq j$ .

Эффективная вязкость определяется известным способом [3]:

$$\eta_{eff} = \eta_{mol} + C_\mu \rho \frac{k^2}{\epsilon}$$

Уравнение состояния берется в виде:

$$p_{st} = \mathcal{R}T \sum_{m=1}^N \frac{\rho_m}{M_m},$$

где  $p_{st}$  — статическое давление.

**Метод решения.** Записанные выше дифференциальные уравнения представлены в декартовой системе координат. Поскольку реальные объекты имеют обычно сложную пространственную конфигурацию, то удобнее работать в обобщенных криволинейных координатах, т.е. предварительно физическая расчетная область отображается в параллелепипед:

$$\xi_i = \xi_i(x_1, x_2, x_3), \quad i = 1, 2, 3$$

Затем уравнения записываются в новых обобщенных криволинейных координатах, согласованных с поверхностью моделируемого объекта, что позволяет использовать методы, развитые для канонических областей с равномерными сетками. Так, например, уравнение баланса для  $m$ -й компоненты примет вид:

$$\frac{\partial}{\partial \xi_j}(\rho_m U_j) = \frac{\partial}{\partial \xi_j} \left[ \rho D \left( g^{j1} \frac{\partial(\rho_m/\rho)}{\partial \xi_1} + g^{j2} \frac{\partial(\rho_m/\rho)}{\partial \xi_2} + g^{j3} \frac{\partial(\rho_m/\rho)}{\partial \xi_3} \right) \right] + \dot{\rho}_m,$$

где  $U_j = u_i \frac{\partial \xi_i}{\partial x_j}$  — компоненты скорости в контравариантном базисе, а  $g^{ij}$  — функции метрических коэффициентов. Преобразованные уравнения записываются в дискретной форме относительно новых координат. Решение конечно-разностных уравнений находится итерационно на базе алгоритма SIMPLE-C [4]. При построении расчетных сеток применяется процедура ортогонализации ячеек с помощью уравнения Лапласа.

### Примеры применения.

1) *Каталитический реактор — изотермическая продукция.* Каталитический реактор, предназначенный для аммиачной очистки топочных газов от оксидов азота, выполнен в виде газохода с двумя подводящими коробами и одним отводящим. Внутри

газохода располагаются направляющие пластины, теплообменник и слои катализатора (рис. 1). Все эти элементы оказывают влияние на поток. Аэродинамическое сопротивление, вносимое в поток теплообменником и слоями катализатора, учитывается с помощью модели эффективно-пористой среды. Химические и тепловые процессы в данной модели не рассматривались. Расчётная сетка размерностью  $15 \times 11 \times 55$  показана на рис. 2, а характерное поле скоростей — на рис. 3. Видно, что сопротивления теплообменника и пластин способствуют выравниванию потока перед слоем катализатора. Результаты расчётов хорошо соответствуют экспериментам по воздушной продувке реактора.

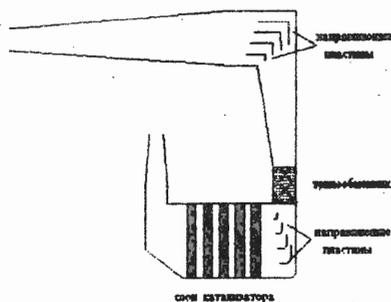


Рис. 1. Схема каталитического реактора.

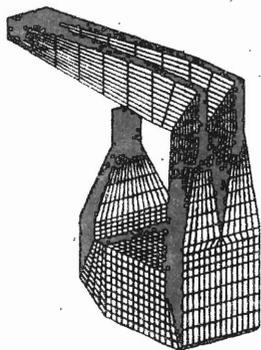


Рис. 2. Общий вид расчётной сетки.

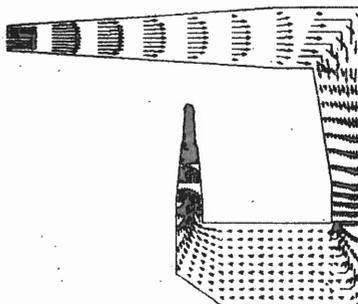


Рис. 3. Картина скоростей в центральном сечении одного из коробов.

2) *Смеситель*. Рассматривается цилиндрический канал  $d = 400$  мм в котором имеется смеситель типа «диск-кольцо-диск».<sup>1</sup> Размеры указаны на рис. 4. На входе в канал по концентрической круговой области диаметром 80 мм подается гелий, а по остальной части входного сечения (по кольцу) поступает воздух. Скорость газа на входе 0,392 м/с. Применалась трехмерная расчётная сетка размерностью  $24 \times 24 \times 40$ .

<sup>1</sup>Задача предложена О.П. Клёновым и А.С. Носковым (Институт катализа СО РАН).

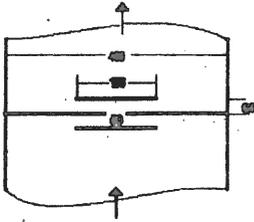


Рис. 4. Схема смесителя и размеры в мм

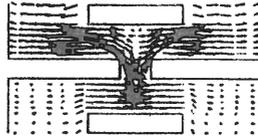


Рис. 5. Картина скоростей в зоне смесителя.

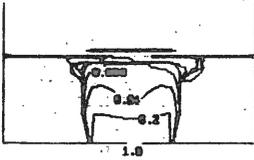


Рис. 6. Массовая доля гелия, сечение  $j = 12$

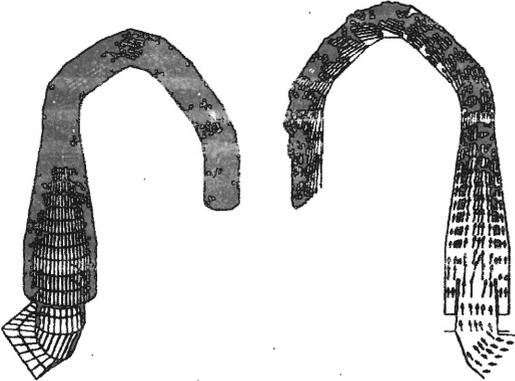


Рис. 7. Общий вид расчётной сетки

Рис. 8. Вид скоростей в сечении  $i = 7$

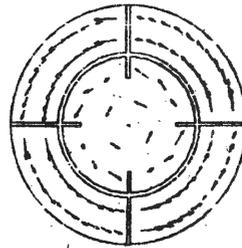


Рис. 9. Скорости в сечении  $k = 7$

На рис. 5 показана картина скоростей (шкала сжата по горизонтали) в области смесителя. Варьируя геометрию смесителя и наблюдая распределение инертной примеси (гелия) можно подбирать наиболее рациональные конструкции. На рис. 6 представлен пример изолиний массовой доли гелия в сечении  $j = 12$ . Отсутствие изолиний после смесителя означает, что поле концентрации однородно (нет заметных градиентов).

3) Реактор для дожигания CO. В данном примере (рис. 7-12) представлены результаты моделирования в реакторе (точнее в горелке) для дожигания CO. Расчётная сетка имеет размерность  $15 \times 15 \times 32$  (рис. 7). Газ для дожигания подается снизу, а воздух — через боковую стенку. Оба потока закручиваются лопатками (видны на рис. 9). Показаны поля скоростей в различных сечениях, изолинии температуры и

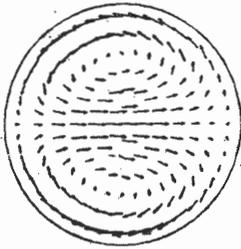


Рис. 10. Скорости, сечение  $k = 32$

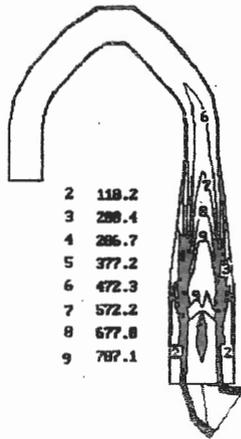


Рис. 11. Изотермы, °C, сечение  $i = 7$

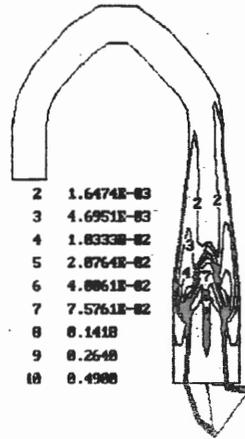


Рис. 12. Изолинии CO, сечение  $i = 7$

массовой доли CO. Проводились расчёты для разных конструкций горелок (более 10) при различных режимах работы, что позволило определить наиболее оптимальные по степени дожига конструкции.

Проведенные численные эксперименты свидетельствуют о полезности и об информативности численных методов при анализе аэродинамики и других физико-химических процессов в трёхмерных областях реальной геометрии.

## Литература

1. Yakhot V., Orszag S.A., Renormalization Group Analysis of Turbulence. 1. Basic Theory. *Journal of Scientific Computing*, vol. 1, 1986, 3-57.
2. Hjertager B.H., Computer simulation of turbulent reactive gas dynamics, *Modeling, Identification and Control*, 1985, vol. 6, № 4, 211-236.
3. Launder B.E., Spalding D.B. The numerical computation of turbulent flows. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 1974, vol. 3, 269-289.
4. Vanka S.P. et. al., A Semi-Implicit Calculation Procedure for Flows Described in Boundary-Fitted Coordinates Systems, *Numerical Heat Transfer*, vol. 8, 1985, 99-113.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СМЕСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ

Е. В. Бадатов, Г. А. Бунимович<sup>1</sup>, Н. В. Верникова, О. П. Кленов,  
Д. Ш. Матрос<sup>1</sup>

Институт катализа им. Г. К. Борескова, Новосибирск, Россия,

<sup>1</sup>Matros Technology, St-Louis, USA

В настоящее время в процессах утилизации и обезвреживания низкоконцентрированных газовых выбросов широкое применение находит реверс-процесс, заключающийся в периодических изменениях направления подачи газовой смеси в неподвижный слой катализатора.

Отличительной особенностью процесса в реакторе с реверсом подачи является возможность возникновения регулярных температурных неоднородностей по сечению слоя, обусловленных низкой температурой исходной реакционной смеси. Компенсировать влияние неоднородностей можно путем организации смешения газа в одном поперечном сечении в середине высоты слоя катализатора. Целью настоящей работы является разработка научных основ проектирования смесительных устройств для реакторов с периодическим реверсом подачи.

При создании приближенной методики расчета камер смешения, камера разбивается на одинаковые элементы, внутри которых находится не более одного отверстия подачи и одного турбулизующего тела. Это позволяет выделить элементарный участок в камере смешения в виде канала (плоского или осесимметричного) и определить основные закономерности смешения потоков на элементарном уровне с последующим учетом этих закономерностей при рассмотрении процессов смешения в масштабе всей камеры. Стенки элементарного канала являются поверхностями симметрии и, следовательно, пограничные слои на них отсутствуют.

Из экспериментальных данных и численных расчетов течения в следе за плоским плохообтекаемым телом, расположенным в канале постоянного сечения, следует, что до сечения  $x_* \approx 4.3 \bar{l}$ , в котором след или струя заполняет все сечение элементарного канала, т.е. "касается стенок" канала, профили турбулентной вязкости, энергии турбулентности и концентрации неоднородны. При  $x > x_*$  распределение этих параметров быстро выравнивается (Абрамович, 1984). Сечение  $x_*$  разделяет области течения, в которых параметры ведут себя качественно различным образом, и поэтому расстояние до этого сечения считается характерной длиной канала смешения.

**ОФ-В38**

Анализ автомодельных решений, численных расчетов и экспериментальных данных, проведенный в работе (Крашенинников, 1970), показывает, что между коэффициентом турбулентной диффузии  $D_t$  и сопротивлением плохообтекаемых тел ( $\zeta$ ) существует зависимость:

$$D_t / (\bar{u} \bar{l}) \approx k \zeta^m, \quad (1)$$

где  $k, m$  - постоянные, определяемые из опыта,  $u$  - продольная составляющая скорости,  $\bar{l}$  - поперечный размер канала смешения.

При постоянных значениях параметров выполняется соотношение:

$$D_t x_* / (\bar{u} \bar{l}^2) \approx 0.02 \quad (2)$$

С учетом сказанного выше для описания распределения концентрации  $C(x, y)$  примеси при смешении струи в спутном потоке в канале постоянного сечения при  $x \gg x_*$  можно использовать следующее уравнение диффузии (Абрамович, 1984):

$$\frac{dC}{dx} = \bar{y}^{-j} \frac{\partial}{\partial y} \left( \bar{y}^j \frac{\partial C}{\partial y} \right), \quad (3)$$

$$\text{здесь } \bar{y} = \frac{2y}{\bar{l}}; \quad \bar{x} = \int_0^x \frac{4D_t}{\bar{u} \bar{l}^2} dx; \quad 0 < \bar{y} < 1; \quad (4)$$

$x, y$  - текущие координаты,  $j = 0$  - для плоского течения,  $j = 1$  - для осесимметричного течения

Приближенные асимптотические решения этого уравнения при однородных краевых условиях, вытекающих из условия симметрии на оси и отсутствия потока примеси через стенки для источника шириной  $2\delta_0$  с учетом (1) и (2) имеют вид при  $x \gg x_*$ :

$C = \bar{C} + \Delta C(\bar{x}) \varphi(\bar{y})$ ,  $\Delta \bar{C} = \Delta C / \bar{C}$ ,  $\Delta C = C_{\max} - C_{\min}$ ,  $\bar{C}$  - среднемассовая концентрация, или с учетом (1) и (4):

$$C = \bar{C} + \Delta C(\zeta) \varphi(\bar{y}), \quad (5)$$

$\varphi = \cos(\pi \bar{y})$ , ( $j = 0$ );  $\varphi = J_0(3.85 \bar{y})$ , ( $j = 1$ ), тогда

$$\Delta \bar{C} \approx K_0 / e^{k \zeta^m} \quad (6)$$

здесь  $K_0$  - постоянная,  $J_0$  - функция Бесселя.

Поскольку в промышленных смесительных устройствах длина пути перемешивания  $x$ , много меньше характерного размера смесителя  $H$ , т.е.  $x \ll H$ , то решение при  $x < x_*$  не учитывается и за основу

можно принять закономерность затухания неоднородностей по экспоненциальному закону (6) при  $x \gg x_0$ .

В этом случае  $K_0 = \Delta \bar{C}_0$  при условии, что на входе потока в смеситель:  $\Delta \bar{C}|_{\zeta=0} = \Delta \bar{C}_0$ . Тогда формулу (6) можно записать в виде:

$$\Delta \bar{C} = \Delta \bar{C}_0 / e^{k\zeta^m} \text{ или, введя обозначение } \Delta \bar{C} = \Delta \bar{C} / \Delta \bar{C}_0:$$

$$\Delta \bar{C} = 1 / e^{k\zeta^m} \tag{7}$$

Если на входе потока в смеситель задано распределение концентрации:  $C(\zeta, \tilde{y})|_{\zeta=0} = C(0, \tilde{y})$ , то с учетом зависимостей (5) и (7) для распределения концентраций на выходе из смесителя можно получить формулу:

$$\bar{C}(\zeta, \tilde{y}) = 1 + \frac{1}{e^{k\zeta^m}} \left[ \bar{C}(0, \tilde{y}) - 1 \right], \quad c = C/\bar{C}. \tag{8}$$

Экспериментальные исследования выполнены на стенде с вертикальной цилиндрической рабочей частью диаметром 0.4 м (рис.1). Стенд продувается воздухом сверху вниз при нормальных условиях. Высота слоя катализатора варьировалась в различных экспериментах от 0.2 м до 0.52 м. Исследовалось два варианта размещения смесителя в слое (рис.2): а) - в свободном пространстве между двумя слоями частиц (расстояние между слоем и смесителем составляло 0.12 м), б) - непосредственно в слое частиц без воздушного зазора сверху и снизу смесителя.

Воздушный поток перед слоем и смесителем распределялся равномерно по сечению рабочей части с помощью распределительного устройства, степень неоднородности скорости потока была замерена с помощью термоанемометра Thermo-systems-1050 и не превышала  $\pm 5\%$ .

Температурные и концентрационные неоднородности, существующие в реальном реакторе, моделировались при изотермических условиях с помощью газа-трассера (гелия). Распределение трассера по сечению стенда до и после смесителя измерялось на расстоянии от смесителя, равном 0.03 м. Направление подачи трассера совпадало с направлением основного потока - воздуха (спутный поток). Измерение концентраций осуществлялось с помощью датчиков хроматографа - датчиков по теплопроводности, предварительно калиброванных воздушно-гелиевой смесью. Кроме того были замерены потери давления

**ОР-В38**

на смесителе. Условия проведения экспериментов приведены в таблице

| Номер режима | Расход воздуха, кг/с | Скорость потока в модели, м/с | Плотность потока, кг/м <sup>3</sup> | Значение числа Рейнольдса, определенного по диаметру аппарата |
|--------------|----------------------|-------------------------------|-------------------------------------|---|
| 1            | 0.08                 | 0.5                           | 1.26                                | $1.5 \cdot 10^4$  |
| 2            | 0.08                 | 0.5                           | 1.27                                | $1.5 \cdot 10^4$  |
| 3            | 0.134                | 0.8                           | 1.33                                | $2.5 \cdot 10^4$  |
| 4            | 0.17                 | 0.97                          | 1.39                                | $3.2 \cdot 10^4$  |
| 5            | 0.196                | 1.08                          | 1.44                                | $3.6 \cdot 10^4$  |

Характерное распределение концентрации газа-трассера до и после смесителя показано на рис.3. На рис.3 приведены также результаты расчетов по формуле (8) при значениях  $k = 2.358$  и  $m = 0.0604$  для смесителя в свободном пространстве и при  $k = 0.057$  и  $m = 0.317$  для смесителя в слое катализатора. Из результатов сравнения экспериментальных и расчетных данных следует, что максимальное относительное расхождение между ними не превышает  $\Delta = 10-15\%$ , что находится в пределах ошибки эксперимента. Анализ экспериментальных и теоретических результатов приводит к экспоненциальному закону затухания неоднородностей  $\Delta \bar{C}$ . Сравнение зависимости степени неравномерности  $\Delta \bar{C}$  смесителей от коэффициента гидравлического сопротивления  $\zeta$  для двух типов смесителей показало, что смеситель в свободном пространстве эффективнее, чем смеситель в слое катализатора.

Для оценки эффективности работы смесителей разных типов проведено математическое моделирование адиабатического реактора, работающего в режиме периодического изменения направления подачи газовой смеси с низким содержанием реагирующего компонента в неподвижный слой катализатора. Математическая модель основана на двумерной гетерогенной модели трубчатого реактора, предполагающей радиальную симметрию процессов в объеме (Сапунджиев и др., 1988). Наличие смесительного устройства в среднем сечении реактора задается формулой (8). Показано, что размещение смесительного устройства как непосредственно в слое катализатора, так и в свободном пространстве между слоями катализатора позволяет существенно повысить среднюю степень превращения (до 94.8% и 95.2% соответственно, при одинаковом гидравлическом сопротивлении смесителей). При отсутствии смесительного устройства средняя степень превращения равна 85.6%.

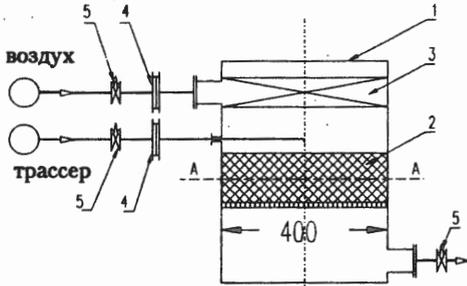


Рис.1. Схема экспериментального стенда: 1 - колонна на 400 мм; 2 - зернистый слой стеклянных частиц 3 мм с исследуемым смесителем, расположенным в сечении А - А; 3 - распределительное устройство; 4 - устройство измерения расхода газа; 5 - регулирующая арматура.

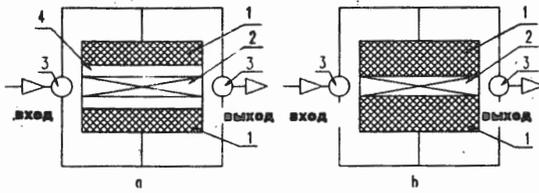


Рис.2. Смесители: а - в свободном пространстве; б - в слое катализатора; 1 - слой катализатора; 2 - зона смешения; 3 - переключатель газа; 4 - свободное пространство между слоями катализатора.

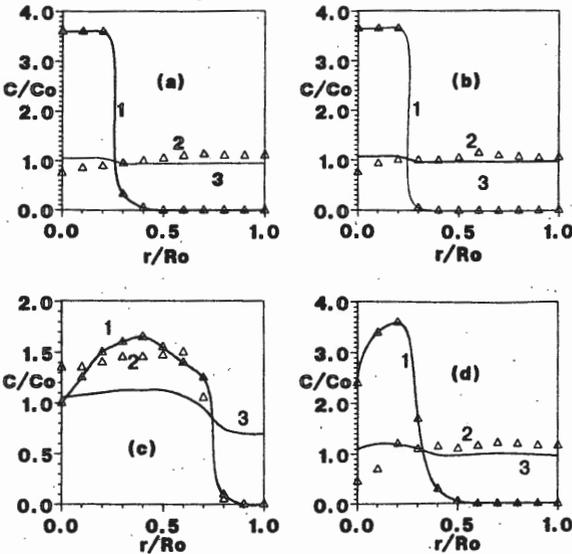


Рис.3. Распределение концентраций: 1 - на входе в смеситель; 2,3 - на выходе смесителя; — расчет по формуле (8);  $\Delta$  - эксперимент; а, б - смеситель в свободном пространстве (а -  $\zeta=21609$ ; б -  $\zeta=39714$ ); с, д - смеситель в слое катализатора (с -  $\zeta=20000$ ; д -  $\zeta=212000$ ).

Литература: Абрамович, Г.Н., "Теория турбулентных струй", Москва, (1984).  
 Крашенинников, С.Ю., Изв. АН СССР МЖГ, 1, с.74-82, (1970).  
 Сапунджиев Хр., Бунимович Г.А., Дробышев В.И., Грозев Г., Яшуева Л.В., Матрос Ю.Ш., Еленков Д., ТОХТ, т.22, №3, с. 349-355, (1988).

Создание однородных условий для фильтрации реакционного потока  
в неподвижных слоях катализатора

О. П. Кленов, Институт катализа им. Г. К. Борескова, г. Новосибирск

Разработка и промышленная реализация гетерогенных каталитических процессов с интенсивным тепловыделением, например, окисление метанола в формальдегид на оксидных катализаторах в адиабатических слоях, поставила перед разработчиками процессов проблему обеспечения в слое минимальных неоднородностей потока (скорости, температуры, концентрации). Появление "горячих" пятен в слоях при реализации экзотермических процессов приводило к локальной дезактивации и спеканию частиц, вызывало аварийные остановки оборудования.

Было проведено экспериментальное исследование локальных неоднородностей в слоях катализатора, которое показало, что основными причинами возникновения в неподвижных слоях "горячих" пятен являются локальные неоднородности упаковки частиц катализатора, появившиеся при загрузке слоя. Изучено влияние различных факторов на структуру насыпного слоя, получена зависимость порозности слоя от условий загрузки.

Исследованы различные методы загрузки, что позволило определить способы, позволяющие полностью устранить "горячие" пятна и получить распределение потока в слое, близкое к равномерному. На основе этих методов разработаны, проверены на экспериментальных стендах и используются при загрузке промышленных реакторов специальные загрузочные устройства.

Использование загрузочных устройств в промышленных контактных аппаратах в различных процессах (синтез метанола, селективное окисление метанола в формальдегид) привело к следующим основным результатам:

- снижение к минимальным значениям неоднородности фильтрующегося потока;
- полное и гарантированное устранение "горячих" пятен;
- возможность регулировки насыпной плотности слоя, получение при необходимости плотной упаковки слоя, (насыпная плотность до 10-12 % выше, чем при традиционных методах загрузки).

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕПОТЕНЦИАЛЬНЫХ  
ТЕЧЕНИЙ В СВОБОДНЫХ ОБЪЕМАХ И В ЗЕРНИСТЫХ ЗАСЫПКАХ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ**

Снытников В.Н.\*, Захаров В.П., Шурина Э.П., Баландин М.Ю.

*Новосибирский государственный технический университет,  
\*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия*

Имеющиеся экспериментальные и теоретические данные указывают на взаимное влияние течений среды в зернистом слое и в свободных объемах химических реакторов. Поэтому при проектировании новых и при анализе работающих аппаратов требуются сведения о распределении потоков подаваемых газов до, внутри и после зернистого слоя.

В подавляющем большинстве случаев подача и перенос вещества в реакторах происходит с существенно дозвуковыми скоростями, что позволяет считать подаваемый газ или жидкость несжимаемыми. Течение среды внутри аппаратов происходит в широком диапазоне гидродинамических условий, в том числе и в закритических режимах перехода от ламинарных к турбулентным течениям и в режимах с предельно развитой турбулентностью.

В настоящее время существуют три основных подхода к математическому моделированию турбулентных и других непотенциальных течений вязкого несжимаемого теплопроводного газа - использование традиционных моделей, полученных осреднением уравнений Навье-Стокса, статистическое моделирование стохастических составляющих турбулентных течений и так называемое прямое численное моделирование крупномасштабных вихревых движений. Характеристики течения, найденные в результате численного решения нестационарных уравнений позволяют определить наблюдаемые в экспериментах средние величины и выделить когерентные вихревые структуры. При этом уравнения Навье-Стокса рассматриваются как одно из "простых" описаний турбулентности.

Ранее [1,2] была высказана идея о возможности моделирования аэрогидродинамики химических аппаратов в расчетах реактора в целом с учетом взаимного влияния течений в зернистом слое и в пространствах до и после засыпки. В данной работе выполнено прямое моделирование на основе решения

## ОР-В40

модифицированных уравнений Навье- Стокса при малых, средних и высоких числах Рейнольдса.

При рассмотрении стационарной задачи с усреднением основных функций по элементарному объему и при введении, в частности, порозности  $\epsilon$  и других параметров, которые зависят от пространственных координат [3], математическая постановка задачи для всего течения газов внутри реактора с зернистым слоем оказывается единой как для зернистого слоя, так и для свободного объема. Это находит свое выражение в виде описания внутренних течений в реакторах на основе модифицированных уравнений Навье -Стокса:

$$\operatorname{div}(\epsilon \bar{\mathbf{u}}) = 0$$

$$\rho(\epsilon \bar{\mathbf{u}} \cdot \nabla) \bar{\mathbf{u}} = -\nabla p + \mu \Delta(\epsilon \bar{\mathbf{u}}) - (1-\epsilon) \bar{\mathbf{u}} (c_1 + c_2 |\bar{\mathbf{u}}|),$$

Последние слагаемые в виде источниковых членов в уравнении переноса импульса позволяют также рассчитывать вязкостное и инерционное взаимодействие потока с проницаемыми препятствиями, причем коэффициенты  $C_1$  и  $C_2$  - матрицы с элементами, которые зависят известным образом от порозности  $\epsilon$  или, в более общем случае, от компонент ее тензора.

К этим уравнениям добавляются аналогичным способом измененное уравнение для температуры и другие требуемые соотношения, в том числе и граничные условия непротекания и прилипания на стенках реактора. При переходе от свободного объема к зернистому слою дополнительными условиями являются сохранение массы газа и, как правило, непрерывность его температуры и полного давления. В предельном случае  $\epsilon = 1$  система модифицированных уравнений сведется к традиционным уравнениям Навье- Стокса для свободного объема. При значении  $0 < \epsilon < 1$  из второго уравнения следуют законы фильтрации газа в форме [4] через неподвижную засыпку (зернистый слой). При низких значениях числа Рейнольдса  $Re \sim 1$ , рассчитанного по диаметру зерна, инерционный член уравнения мал по сравнению с другими слагаемыми. В этом случае мы имеем аналог ползущего течения, а система уравнений сводится к закону фильтрации Эргана или Дарси. При  $Re \geq 100$  вклад инерционного члена сравним с фильтрационным. С дальнейшим возрастанием числа Рейнольдса уравнения переходят в уравнения Эйлера. Так как на практике наиболее интересен диапазон  $1 < Re < 10000$ , то по видимому необходимо решать полную систему

уравнений с уточнением из аэродинамических экспериментов недостаточно хорошо известных значений коэффициентов  $C_1$  и  $C_2$ .

Данная система уравнений решалась в естественных переменных скорость - давление - температура. Дискретная модель строилась на основе комбинированного подхода, сочетающего метод конечных элементов в форме Галеркина для аппроксимации уравнений движения и температуры и метод баланса для аппроксимации уравнения неразрывности. Разложения компонент скорости и температуры выполнялись в едином кусочно-линейном базисе. В качестве неизвестной величины рассматривалось не давление, а определенным образом выбранные подвектора компонент его градиента. Контрольные объемы получались попарным объединением треугольных элементов. Вычислительная схема строилась для регулярных разбиений расчетной области с послыпным расположением узлов.

На основе проведенных исследований был разработан вычислительный алгоритм и создан численный код, позволяющий рассчитывать осесимметричные внутренние течения в аппаратах химической технологии, которые характеризуются числами Рейнольдса свыше 1000, определяемыми по входному диаметру трубы. Химический реактор может включать элементы типа труба, диффузор, конфузор, пористый слой, диск, кольцо, решетка. У последних четырех элементов помимо геометрических координат положения может быть задана проницаемость. В настоящее время данная программа реализована на персональном компьютере типа IBM PC 486. Для расширения возможностей программы на обучение или на эксплуатацию неквалифицированными в области вычислительной математики пользователями создана оболочка. Оболочка выполняет функции пре- и постпроцессора, обеспечивает удобный ввод исходных данных, графическое представление векторных и скалярных полей, в том числе скорости, давления, плотности, температуры. С ее помощью пользователь задает геометрические характеристики реактора, физические параметры, просматривает полученные результаты. В оболочке предусмотрена возможность подключения к комплексу новых программ - решателей.

Примеры линий тока для двух вариантов расчета с различными начальными данными приведены на рисунках 1-3. Числа Рейнольдса у обоих вариантов равны 100. Газ подается в аппарат с конфигурацией труба - диффузор - труба - конфузор - труба. Трубы имеют разные диаметры. Граница реактора выделена жирной черной линией. Так как реактор осесимметричен, то приведена только

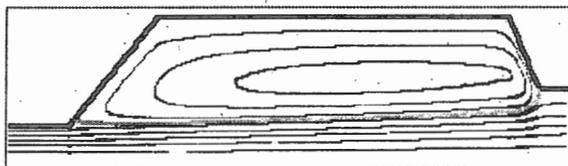


Рис. 1

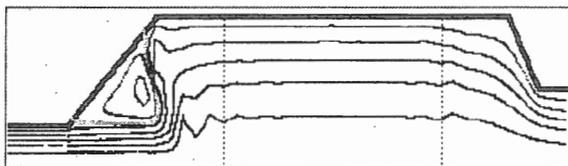


Рис. 2 .

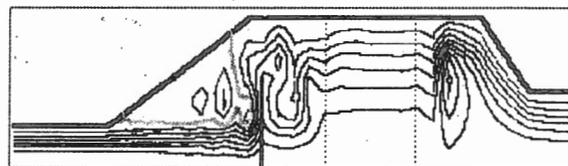


Рис. 3 .

половина объема в его проекции. Газ движется слева направо. Из первого рисунка видно, как в пустом объеме газ формирует один пристеночный вихрь, который занимает основную долю объема. На втором рисунке с появлением зернистой засыпки с высокой проницаемостью (границы засыпки обозначены пунктирными линиями) вихрь вытеснен в область диффузора. Поток газа распределен практически равномерно по объему зернистого слоя в отсутствии пристеночного эффекта. На рис.3 приведены линии тока газа при наличии решетки, поставленной на границе диффузора с трубой. Решетка имеет низкую проницаемость менее 5%. В данном случае наличие такой решетки привело к появлению системы вихрей в области диффузора и вихрь с другим направлением вращения за решеткой. За зернистым слоем возникает искажение линий тока в конфузурной области течения газа.

Таким образом, создана численная модель сквозного счета для изучения осесимметричных течений вязкого несжимаемого газа в аппаратах с зернистым слоем в режимах ламинарной и ламинарно-вихревой динамики, наиболее часто реализующейся в химических реакторах.

1. Мясников В.П., Котелкин В.Д. Гидродинамическая модель химического реактора с неподвижным слоем катализатора// *Аэромеханика*. М.: Наука, 1976. С.307.
2. Ширко И.В. Численное исследование течений в гранулированных средах// *Численное моделирование в аэродинамике*. М.:Наука, 1986. С.236.
3. Лыков А.В. Теплообмен. Справочник. М.: Энергия. 1978.
4. Shijie Liu, Artin Afacan, Jacob Masliyah. Steady incompressible laminar flow in porous media/ *Chemical Engineering Science*, V.49, No.21 p.3565, 1994.

## AXIAL DISPERSION IN GASES FLOWING THROUGH A PACKED BED AT ELEVATED PRESSURES

A.H. Benneker (PhD-student/project leader), A.E. Kronberg (Senior Research Associate)  
and K.R. Westerterp (Supervisor, head of Group Industrial Processes and Products)  
*Chemical Reaction Engineering Laboratories, Department of Chemical Engineering,  
University of Twente, PO Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands*

### ABSTRACT

#### Introduction

The non-ideal flow behaviour of gases flowing through a packed bed may affect the conversion and the selectivity in reactors and the effectiveness in many chemical apparatus significantly. Therefore, for modelling, design and optimization of different types of equipment, e.g adsorbers and catalytic reactors, knowledge of the flow behaviour is of great importance. The deviation from plug-flow is usually expressed in an axial dispersion coefficient  $D_{ax}$ . In spite of the large amount of experimental data now available on axial dispersion in packed beds, there is presently no general correlation to predict the extent of axial dispersion in packed beds with confidence.

Packed bed reactors operate at conditions with variable compositions and temperatures and often at elevated pressures. Available experimental data on axial dispersion are obtained at ambient pressure under isothermal conditions and with a *perfect* tracer not affecting the hydrodynamics. The question addressed is whether these experimental data are reliable for reactor modelling. The scope of the present work is to investigate axial dispersion in packed beds at conditions more resembling practically interesting conditions.

Axial dispersion in upward gas flow is investigated by pulse and displacement experiments in a packed column with different tracers and their concentrations and at pressures up to 1.5 MPa. The main attention is paid to measurements at elevated pressures. Such experiments are of interest because they help us to elucidate the role of different factors influencing the gas flow through a packed bed and because of practical reasons: many processes proceed at elevated pressures or at variable pressures like Pressure Swing Adsorption. The performed experiments demonstrate that the residence time distribution is considerably affected by density differences between the tracer and carrier gas, particularly at elevated pressures. The observations are ascribed to the occurrence of gravitation-induced instabilities as due to vertical density gradients in the case of a heavy gas displaced by a light gas; density gradients in the step changes from a light to heavy gas inhibit axial dispersion. The presented observations are of major importance for the description of flow behaviour of gases in

packed bed reactors where density gradients exist due to temperature and concentration gradients, particularly because many processes operate at elevated pressures.

### Experimental set-up and Procedure

Residence Time Distribution (RTD) experiments are carried out in two vertical columns - 25 and 50 mm ID - packed with nonporous spheres with a diameter of 2.2 and 3.9 mm. Each column consists of an inlet section of 0.7 m and a test section of 3.0 m. The pressure in the column can be varied between 0.1 and 2.0 MPa and is controlled with a Back Pressure Regulator placed in the column outlet line.

Two types of experiments with nitrogen as carrier gas and with helium or carbon dioxide as tracer have been made: pulse injection of helium and step change of the inlet concentration of helium or carbon dioxide. In the pulse experiments, a small pulse of helium of about 3 mmol is injected via a six port valve in the nitrogen flow, which is introduced at the bottom of the column. Displacement experiments with constant volumetric flow rates are carried out by switching from pure nitrogen to a helium/nitrogen or carbon dioxide/nitrogen mixture and vice versa.

The nitrogen flow rate can be controlled from 0 to 5 Nm<sup>3</sup>/hr. The interstitial Reynolds number  $Re = \rho_d u / \eta$  has been varied in the range 5-250 and the Schmidt number  $Sc = \eta / \rho D_{mol} = 0.23$  is constant and independent of pressure. The helium or carbon dioxide concentration is measured at the inlet and outlet of the test section by means of thermal conductivity detection cells by taking a small, continuous sample stream of 0-1.5 NI/hr. The helium injection system and conductivity cells are connected to a HP3852A Data Acquisition and Control Unit (DACU). The monitored data are stored on the hard disk of a connected computer HP Vectra 486 and processed later.

From the data of each experiment the average residence time  $\tau$  and the extent of axial dispersion, represented by the Bodenstein number  $Bo = u d_p / \epsilon D_{ax}$  have to be determined. The raw data are smoothed by means of a mathematical filter, the base line is reduced to zero by linear regression and the data are converted to RTD curves by normalization. The parameters  $\tau$  and  $Bo$  are determined by curve fitting in the time domain using the convolution integral and a Gaussian type of transfer function, see Wakao and Kagui (1982). The difference between the experimental and theoretical output response curves is minimized using a Nelder Mead optimization method.

### Results and Discussion

Pulse experiments have been carried out with different amounts of helium between 2 and 7 mmol. The experimental results presented in Fig. 1 show an evident increase of the extent of axial dispersion with an increase in the amount of injected tracer. This may be caused by differences in the fluid properties of the tracer and carrier gas: an increase of tracer material leads to larger density and viscosity differences, resulting in a faster spreading of the helium peak in the nitrogen flow.

This phenomenon is further investigated by performing step change experiments from pure nitrogen

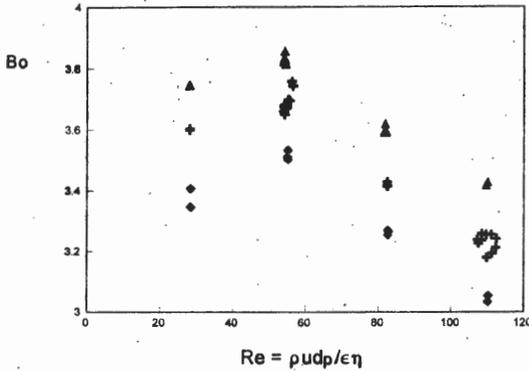


Fig. 1. Influence of the amount of injected helium on the experimental Bodenstein number in pulse experiments obtained at 0.5 MPa;  $d_i = 25$  mm,  $d_p = 3.9$  mm,  $L = 3.0$  m.  
 ▲ 2 mmol; + 5 mmol; ◆ 7mmol

to a helium/nitrogen mixture and vice versa. The results presented in Fig. 2 show at two different column pressures a significant difference in Bodenstein numbers for negative and positive step changes in the helium inlet concentration. The positive step changes, where pure nitrogen is displaced by a helium/nitrogen mixture, show considerable more axial mixing than negative step changes, particularly at the higher pressure 1.5 MPa.

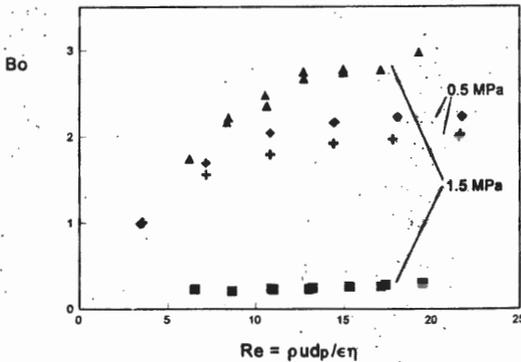


Fig. 2. Relationship between the Bodenstein number and Reynolds number for step changes from pure nitrogen to a helium/nitrogen mixture and vice versa at 0.5 and 1.5 MPa;  $d_i = 50$  mm,  $d_p = 2.2$  mm,  $L = 3.0$  m, 17 vol% helium.

■, + step change from N<sub>2</sub> to He/N<sub>2</sub> mixture; ▲, ◆ step change from He/N<sub>2</sub> mixture to N<sub>2</sub>

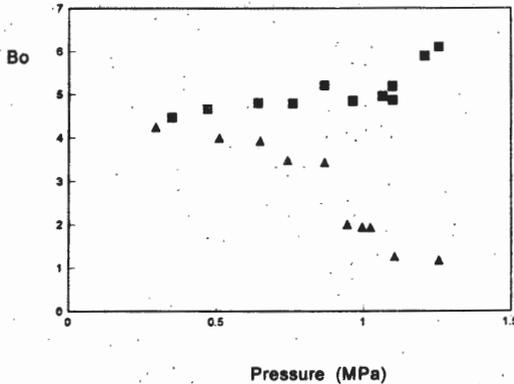


Fig. 3. Experimental Bodenstein numbers for positive and negative step changes of the carbon dioxide inlet concentration as a function of the pressure at a fixed Reynolds number  $Re = 30$ .  $d_p = 25$  mm,  $d_s = 3.9$  mm, 25 vol%  $CO_2$ .  
 ■ step change from  $N_2$  to  $CO_2/N_2$  mixture; ▲ step change from  $CO_2/N_2$  mixture to  $N_2$

Bodenstein numbers for step change experiments with carbon dioxide as tracer are presented in Fig. 3 as a function of the pressure at a fixed Reynolds number. The difference in the positive and negative step changes is opposite to the experiments with helium as tracer: here, the positive step changes, where pure nitrogen is displaced by the carbon dioxide/nitrogen mixture, show a lower extent of axial dispersion than the negative step changes. Moreover, this phenomenon is more pronounced when the pressure is increased from 0.3 to 1.3 MPa as can be seen in Fig. 3.

Our experiments exhibit an essential influence of the extent of axial dispersion of the tracer, of its concentration, of the total pressure and of the direction of change in fluid properties in the displacement experiments. The influence of these factors may all be attributed to the occurrence of free convection and the change of the ratio of the buoyancy force and hydrodynamic resistance. The strong dependence of mixing on total pressure is a strong confirmation of this, because at equal initial conditions and for the same Reynolds and Schmidt numbers, the ratio of buoyancy force to viscous and inertial forces is proportional to the square of the pressure. Similar observations are done by Katto and Masuoko (1967) in the case of an initially stagnant fluid; they found experimentally that convective flow in a porous medium under a reasonable temperature gradient can be generated by increasing the pressure.

Both variations in density and viscosity may be responsible for the onset and intensity of free convection, although an estimate of the instability conditions using Hill's approach (1952) shows - when inertial forces are taken into account - that the viscosity difference between the two fluids is hardly important in our case.

## OP-B41

In the displacement experiments with helium as tracer, the extent of axial dispersion is larger when a heavy gas - nitrogen - is displaced by a lighter gas - helium/nitrogen mixture. The observations are ascribed to gravitation-driven instabilities as due to vertical density gradients in the case of a heavy gas displaced by a light gas; density gradients in the step changes from a light to a heavy gas inhibit axial dispersion. The experimental results with carbon dioxide as tracer confirm the observations with helium as tracer: the extent of axial dispersion is larger for the step changes where the carbon dioxide/nitrogen mixture - heavy gas - is displaced by pure nitrogen - light gas - compared to the reverse step changes.

In the case of packed beds, the axial dispersion coefficient is an experimentally determined model parameter and covers many different mechanisms. Its influence on the performance of packed bed reactors is most significant when compositions and/or temperatures are rapidly changing with respect to the time or axial coordinate, e.g. due to chemical reaction, interphase heat and/or mass transfer or transient operation. These changes create density and viscosity differences within the fluid and may induce free convection. In turn, the occurrence of secondary flows may influence the reactor performance considerable. Therefore, axial dispersion coefficients determined by RTD experiments at conditions not corresponding the practical situation may be of minor value for the description of the flow behaviour in packed bed reactors. Moreover, the complex interaction between free convection and reaction is believed to be a major factor in many of the instabilities observed in reacting flows and might lead to the formation of hot spots in packed bed reactors, see Nguyen and Balakotaiah (1995).

## Conclusions

In this study, it is experimentally proven that buoyancy forces may influence the flow of gases through a packed bed significantly. Step changes from a heavy to light gas in an upward gas flow through a packed bed show an increased extent of axial dispersion compared to the reverse step changes. The observed phenomenon is especially pronounced at elevated pressures and might be very important for the description of flow behaviour of gases in packed bed reactors, where density gradients exist due to temperature and concentration gradients.

## References

- Katto, Y. and Masuoko, T., 1967, Criterion for the onset of convective flow in a fluid in a porous medium. *Int. J. Heat Mass Transfer* **10**, 297-309.
- Hill, S., 1952, Channelling in packed columns. *Chem. Engng. Sci.* **1**, 247-253.
- Nguyen, D. and Balakotaiah, V., 1995, Reaction-driven instabilities in downflow packed beds. *Proc. Roy. Soc. London A* **450**, 1-21.
- Wakao, N. and Kaguei, S., 1982, *Heat and mass transfer in packed beds* (Topics in Chemical Engineering; v. 1), Gordon and Breach Science Publishers, New York.

## THE WAVE CONCEPT IN THE THEORY OF HYDRODYNAMICAL DISPERSION

A. E. Kronberg (senior Research Associate), A. H. Benneker (PhD-student/project leader)  
and K. R. Westerterp (Head of the Group Industrial Processes and Products)

*Chemical Reaction Engineering Laboratories, Department of Chemical Engineering, University of Twente  
P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands*

**Introduction.** The commonly encountered continuous model of chemical reactors is the diffusion model or standard dispersion model (SDM). This model is based on the assumption that in addition to the flux due to averaged convective flow  $uc$  the mass flux  $j$  - the dispersion flux - arises from a diffusion-like phenomenon. So it can be expressed in the form of Fick's law of diffusion:

$$j = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

only the proportionality factor between the flux and the concentration gradient is different from the molecular diffusivity  $D$ . The coefficient is called the effective diffusivity or the dispersion coefficient. Its value usually is much larger than the molecular diffusivity. However, the fine structure of this diffusion model is substantially deficient in details, see e.g. Stewart (1965) and Sundaresan et al. (1980). The model is often not capable to describe simple phenomena even qualitatively. Refinements of the SDM do not appear promising since, as shown by many authors, the dispersion coefficient becomes a complicated function of the chemical kinetics, time or position in the reactor. The proper method of including the effects of mixing is still open to question.

**Ideas of wave concept.** Many authors from Maxwell (1867), Fock (1926), Davidov (1935) to Goldstein (1951) proved that a fundamentally more correct equation relating the dispersion flux to the concentration in a coordinate system with no convective flow has the form:

$$j + \tau \frac{\partial j}{\partial t} = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

In comparison to Fick's law Eq.2 contains an additional parameter  $\tau$  with a dimension of time: it is called the time of relaxation of the dispersion flux. It is equivalent to the mean time of the free path in the kinetic gas theory. The dispersion coefficient in Eq.2 has the same

## OP-B42

meaning as in Fick's law and can be expressed through the relaxation time and the average absolute deviation of the point fluid velocities from their average value or the fluctuating velocity  $v$  or in the case of molecular transport the mean molecular speed:  $D_e = \tau v^2$ .

The advantages of the Eq. 2 over Fick's law of Eq.1 are the following:

1. Eq.1 assumes a finite velocity of material propagation whereas according to Fick's law it is infinite.
2. Eq. 2 assumes the value of the dispersion flux can not exceed  $vc$ , whereas according to Fick's law it is proportional to concentration gradient and can be arbitrary including  $\pm \infty$ .
3. In Eq.2 the dispersion flux is a second, additional independent state variable to the concentration which characterises the point concentration distribution in space or over fluctuating velocities, whereas in Fick's law the dispersion flux is completely determined by the concentration. Therefore, two situations with the same average concentration but different point concentration distributions are distinguishable using Eq.2.
4. Fick's law of diffusion contains only one parameter - the dispersion coefficient. This means that two dispersion phenomena with essentially different values of  $\tau$  and  $v$  and the same dispersion coefficient - say, with  $\tau_1 = 10^{-3}$  s,  $v_1 = 1$  m/s and  $\tau_2 = 10^3$  s,  $v_2 = 10^{-3}$  m/s - are identical using Fick's law, whereas Eq.2 discriminates between such phenomena.
5. Eq.2 describes mixing due to stochastic as well as deterministic fluid displacements, whereas Fick's law covers the properties of a stochastic process only.

Comparing the Eqs 1 and 2 shows that in the application of Fick's law it is assumed  $\tau = 0$ . Such a "choice" of the value of the relaxation time can not be universally successful. It is also in a conflict with the physical reality because  $D_e = \tau v^2$  and a zero value of  $\tau$  lead to a zero dispersion coefficient. To obtain Fick's law from Eq.2 we should keep the dispersion coefficient finite when  $\tau = 0$ . Therefore, we should also assume the average value of the fluctuating velocities is infinite or accept a physical contradiction. This is in fact the physical reason, why the SDM predicts backmixing and why artificial boundary conditions at the reactor outlet are necessary.

Analysis of Eqs.1 and 2 shows that Fick's law can be used as an approximation of the more general equation if two conditions are satisfied:

1. The relaxation time must be much smaller than other characteristic times of the process, like mean residence time, times of chemical reaction etc.

2. The difference between point velocities and average velocity, that is the fluctuating velocities, must be much higher than the average velocity.

The assumptions leading to Fick's law are acceptable for most practical situations in the case of molecular diffusion. However, an absolutely different situation is found for convective hydrodynamical dispersion in chemical reactors. Here both assumptions leading to Fick's law are questionable and the constitutive equation for the dispersion flux must have the form of Eq.2 instead of Fick's law. The new constitutive equation contains an additional parameter: the relaxation time. Its value can be estimated through the known values of the dispersion coefficient and the approximate value of the deviations of the point velocities from their average value, because  $\tau \approx D_d/v^2$ . In any case such an approximation of the value of  $\tau$  is preferable over putting  $\tau = 0$  in Eq.2. It should be noted that Eq.2 changes if the average fluid velocity  $u$  is not zero and chemical reaction takes place. This equation can not be postulated as so often is done.

**Results of the application of the wave concept to reactor modelling.** The application of the wave concept for one dimensional reactor modelling has been demonstrated in a recently published paper of Westerterp et al. (1995a). It was shown that only minor extensions of both Taylors' (1953) and Danckwerts' (1953) approaches are sufficient to obtain the new model which is absolutely different and more simple than the conventionally used SDM. A hyperbolic system of two first order equations for the concentration averaged over the cross section to the flow  $c$  and for the dispersion flux  $j$  was obtained:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial j}{\partial x} + q(c, x, t) = 0 \quad (3)$$

$$\left(1 + \tau \frac{\partial q}{\partial c}\right) j + \tau \frac{\partial j}{\partial t} + \tau (u + u_s) \frac{\partial j}{\partial x} = -D_d \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4)$$

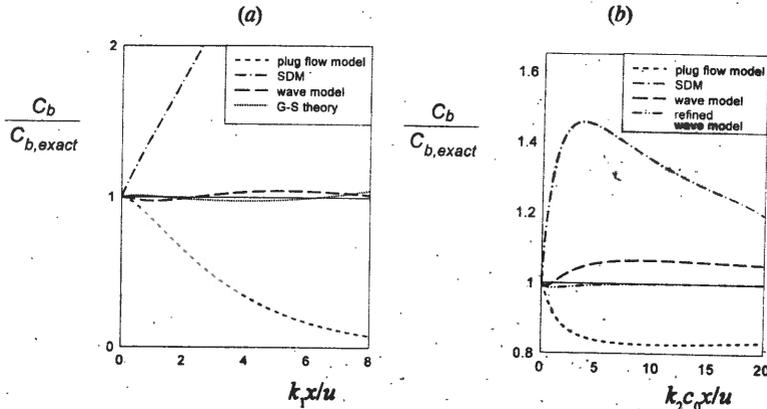
We called this model the wave model. Eq.(3) is the general mass conservation equation; Eq.4 is new and has the same form as Eq.2. In comparison to the SDM the wave model contains two additional parameters: the relaxation time  $\tau$  and the velocity asymmetry  $u_s$ , which takes into account a possible anisotropy of the dispersion process. All parameters can be easily calculated for the broad class of processes, where Taylor or shear dispersion is the predominant mechanism of axial mixing. For example, for laminar flow in a tube:

$$D_e = \frac{a^2 u^2}{48 D}, \quad \tau = \frac{a^2}{15 D}, \quad u_a = \frac{u}{4} \quad (5)$$

In other cases they can be found in standard experiments. For many practical purposes rough estimations of the values of  $\tau$  and  $u_a$  are sufficient. Note that two parameters of the wave model -  $D_e$  and  $\tau$  - are already known from a classical analysis. In the conventional approach the relaxation time is used only as a measure of the model applicability.

The salient aspect of the proposed wave model rests in the governing equation for the dispersion flux Eq.3 instead of the commonly used Fickian form of Eq.1. The new model avoids conceptual shortcomings inherent to the Fickian dispersed plug-flow model: it predicts a finite velocity of signal propagation and does not involve backmixing in the case of unidirectional flow. It also effectively resolves the well known problem of boundary conditions which now are set at the reactor inlet only as  $x = 0$   $c = c_0$ ,  $j = j_0$ , where  $c_0$  and  $j_0$  are known values of the concentration and dispersion flux at the inlet. The significant advantages of the new model over the SDM have been demonstrated in the second paper of Westerterp et al. (1995b). For instance, old experiments, which could not be explained with the SDM, were reconsidered and explained: the change with time of the variance of a concentration pulse when the flow direction is reversed and the difference in the values of the apparent axial dispersion coefficient and the backmixing coefficient in a rotating disk contactor.

**Examples of the application of the wave model to reactor modelling.** The significance of the wave concept have been demonstrated by comparing the prediction of the wave model of Eqs 3 and 4 to available experimental data, to numerical calculations with the two-dimensional reactor models and to other available methods in a wide range of situations. In many practical cases the solutions of the wave model are in close agreement to experimental and exact data. As an example, the ratios of the bulk concentration calculated by different approximate methods to the steady state numerical solution of the two dimensional equation for the laminar flow tubular reactor with a first and second order reactions with  $q = k_1 c$  and  $q = k_2 c^2$  are given in the attached Figure. For the refined wave model mentioned in the Figure b, see Westerterp et al. (1995a). The wave model gives very accurate results for arbitrary reaction rates: the maximum absolute error in  $c_b$  for the wave model does not exceed 16.7%, over a hundred fold concentration change and for arbitrary reaction rates.



Values of  $c/c_{b,exact}$  for a first order reaction (a) and second order reaction (b) as functions of dimensionless axial distances for  $k_1 a^2/D = 100$  and  $k_2 c_0 a^2/D = 100$  respectively. G-S theory - theory of Gill and Sankarasubramanian, see Subramanian et al. (1974).

This as well as numerous other examples show that the wave model has a much wider validity range than the dispersed plug-flow model, has a distinct physical background and is simpler for reactor calculations. The main results also hold true for multidimensional situations and equally well apply to hydrodynamical heat dispersion.

#### NOTATION

$a$  - tube radius;  $c$  - average concentration;  $c_b$  - bulk concentration ( $c + j/u$ );  $D$  - diffusion coefficient;  $D_e$  - effective dispersion coefficient;  $j$  - dispersion flux in  $x$  - direction;  $k_1, k_2$  - constants of first and second order chemical reaction;  $q$  - consumption rate of component per unit of reactor volume  $t$  - time;  $u$  - average velocity;  $u_a$  - parameter of velocity asymmetry;  $v$  - fluctuating velocity;  $x$  - coordinate;  $\tau$  - relaxation time.

#### LITERATURE CITED

- Danckwerts, P. V., Chem. Eng. Sci., **2**, 1 (1953).  
 Davidov, B. I., Dokl. Acad. Nauk SSSR, **2**, 474 (1935).  
 Fock V. A., Proceedings of State Optical Institute, Leningrad, **4**, No. 34 (1926).  
 Goldstein, S., Quart. J. Mech. and Applied Math., **4**, pt.2, 129 (1951).  
 Subramanian, R. S., W. N. Gill, and R. A. Marra, Canad. J. Chem. Eng., **52**, 563 (1974).  
 Sundaresan, S., N. R. Amundson and R. Aris., AIChE J., **26**, 529 (1980).  
 Stewart, W. E., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. **61**, No.58, 61 (1965).  
 Taylor, G., Proc. Roy. Soc. London, **A219**, 186 (1953).  
 Westerterp, K. R., V. V. Dil'man, and A. E. Kronberg, AIChE J., **41**, 2013 (1995a).  
 Westerterp, K. R., A. E. Kronberg, A. H. Benneker, and V. V. Dil'man, AIChE J., **41**, 2029 (1995b).

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ВОСХОДЯЩЕМ ПОТОКЕ КАТАЛИЗАТОРА

В.А.Кернерман, М.Г.Слинько

*Государственный научный центр Российской Федерации НИФХИ им. Карпова, Москва*

Реакторы с восходящим потоком катализатора в настоящее время используются в нефтеперерабатывающей промышленности для каталитического крекинга вакуумного газойля с получением бензина. Известен промышленный процесс Synthol, позволяющий получать бензин по методу Фишера-Тропша при температуре 340 °С и давлении 25 атм [1]. Рассмотрена также возможность использования реакторов с восходящим потоком для процессов селективного окисления углеводородов, в частности, бутана в малеиновый ангидрид [2].

Преимущества восходящего потока катализатора очевидны в случае осуществления процессов с быстро теряющим свою активность катализатором, как это наблюдается при каталитическом крекинге: на цеолит-содержащем катализаторе за 3 секунды активность падает в несколько раз [3]. Дезактивирующийся катализатор улавливается в циклонах, а кокс с частиц катализатора выжигается кислородом воздуха в регенераторах с псевдооживленным слоем.

В случае селективного окисления предлагается катализатор переводить в окисленное состояние в регенераторе, а затем в реакторе в отсутствие кислорода проводить окисление углеводорода кислородом, содержащимся в катализаторе. При этом концентрация углеводорода в потоке может быть очень высокой, но степень превращения в большинстве случаев будет относительно низкой, что потребует рециркуляции не только катализатора, но и углеводорода [4].

Особенности реакторов с восходящим потоком требуют тщательного анализа его преимуществ и недостатков в случае их применения для каталитических процессов: 1. Высокая линейная скорость парогазового потока, значительно превышающая скорость свободного падения отдельной частицы катализатора, приводит к росту высоты реактора. 2. Низкая концентрация частиц катализатора в потоке (5-10%об) ведет к увеличению объема реактора. 3. Требования к механической прочности частиц катализатора очень высокие. 4. Трудность размещения необходимых поверхностей теплообмена (низкие по сравнению с псевдооживленным слоем коэффици-

енты теплоотдачи; эрозия внутренних поверхностей теплообмена и т. п.) затрудняет съём или отвод тепла.

Развитие промышленного процесса каталитического крекинга очень наглядно демонстрирует особенности восходящего потока катализатора, позволившие создать промышленные реакторы единичной мощностью 2,5 млн тонн сырья и более. Переход от микросферического алюмосиликатного катализатора к значительно более активным (в десятки и сотни раз) цеолитсодержащим катализаторам приводил в псевдооживленном слое к переключению сырья из-за ограниченности скорости межфазного массообмена. Интенсификация массообмена в восходящем потоке из-за резкого увеличения линейной скорости газового потока позволила повысить и степень превращения газойля, и выход бензина при значительном уменьшении времени пребывания в реакторе [5]. В настоящее время в промышленности эксплуатируются реакторы диаметром до 1,5 м (в зависимости от производительности и давления) с высотой рабочей зоны до 35-45 м. Второй особенностью процесса является падение активности катализатора из-за покрытия частиц коксоподобными веществами и необходимость вывода дезактивированных частиц катализатора для регенерации.

Высокая линейная скорость парового потока обеспечивает высокие коэффициенты тепломассообмена между частицами и потоком. Однако исследования показали, что относительная скорость движения потока и частиц, теоретически равная для одиночной частицы скорости её свободного падения, может значительно превысить это значение. Отмечают [3,6] две основные причины этого: движение происходит в стеснённых условиях и частицы объединяются в ансамбли различного размера. На рис.1 показаны радиальные профили скорости скольжения частиц относительно газа (разность скоростей газа и частиц), снятые в реакторе диаметром 140 мм, а в таблице 1 приведены рассчитанные значения скоростей свободного падения для отдельной частицы и для ансамблей (кластеров) частиц различного диаметра. Рисунок и таблицы взяты из работы [6]. Из этих данных следует: 1. Времена пребывания отдельных частиц в лифт-реакторе могут значительно отличаться (более чем на порядок). Следовательно, степень дезактивации отдельных частиц также может сильно различаться. 2. Для строгого описания каталитического процесса необходимо использовать модель нестационарной кинетики.

Образование кластеров (ансамблей частиц) вытекает из общих соображений о неустойчивости однородного распределения фаз в двух-

фазных системах, однако в научной литературе применительно к восходящему потоку вопросы устойчивости однородного распределения в разбавленном потоке (5-10% об.) исследованы слабо.

Что же касается нестационарной кинетики, то в восходящем потоке частицы движутся вверх с линейной скоростью, которая может быть значительно ниже линейной скорости обтекающего их газа. Поэтому состав реагирующей смеси и её температура вокруг каждой данной частицы постоянно изменяются и меняются условия взаимодействия частицы с реагирующей смесью. Следовательно, постоянно изменяются состав и температура поверхности частицы катализатора, что обуславливает необходимость исследования кинетики химического превращения в особых условиях, позволяющих следить за изменением как состава реагирующего газа, так и состояния поверхности катализатора.

Последнее очень трудно реализовать в процессе каталитического крекинга, так как для этого процесса отсутствуют даже стационарные модели кинетики. Сырьё процесса - вакуумный газойль - представляет собой смесь (по некоторым утверждениям) тысяч индивидуальных соединений, между которыми наряду с реакциями крекинга происходят многие тысячи реакций взаимодействия типа реакций конденсации, алкилирования, изомеризации и т.п. Структура реакций для системы "вакуумный газойль - продукты крекинга" представлена в работе [7]. Авторы выделяют четыре типа соединений - парафины, нафтены, содержащие до 3 циклов, нафтены, содержащие более 3 циклов, и ароматические, - что приводит к рассмотрению по меньшей мере 25 химических реакций. Из-за различия составов вакуумного газойля каждая система "сырьё - катализатор" должна исследоваться отдельно для определения "наблюдаемых" констант скорости реакций, выделенных в кинетической модели. Несмотря на огромное число действующих в нефтеперерабатывающей промышленности реакторов, до сих пор удовлетворительные кинетические данные для этого процесса отсутствуют.

Однако практический опыт разработки и эксплуатации этого процесса может быть полезен при создании новых промышленных каталитических процессов, которые отличаются меньшим числом участвующих химических веществ и протекающих между ними химических реакций. Укажем здесь два таких процесса: процесс окисления бутана в малеиновый ангидрид и процесс окислительной димеризации метана с получением  $C_2$ . В обоих случаях желательна высокая избирательность процесса. Это обеспечивает улучшение технологических и техникоэкономических показателей и упрощает проблему отвода значительных количеств тепла, выделяющегося при полном

окислении бутана и метана (соответственно). Отсутствие кислорода в потоке реакционного газа способствует решению этой задачи. Парциальное окисление исходного компонента происходит в результате его контакта с окисленной поверхностью катализатора и перехода её в восстановленное состояние.

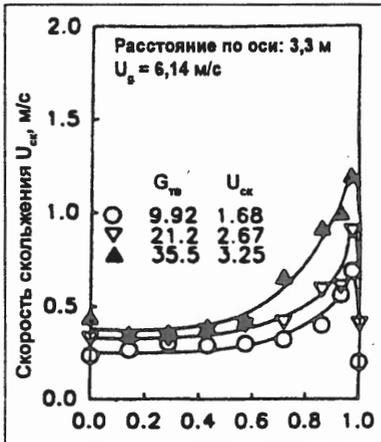
В этом случае производительность реактора определяется скоростью циркуляции катализатора и содержащимся в нём "подвижным" кислородом. Возможность изменения нагрузки по твёрдой фазе в очень широких пределах от 10-100 в топках для сжигания пылевидного топлива до 400-1400 кг/м<sup>2</sup> с. в лифт-реакторах каталитического крекинга [3] облегчает подбор нужного режима. Однако с увеличением нагрузки возрастают концентрация твёрдых частиц в реакторе и их склонность к созданию агломератов различного размера, что приводит к ухудшению характеристик кривой распределения времени пребывания твёрдых частиц. В результате частицы, находящиеся значительно больше среднего времени пребывания, могут необратимо дезактивироваться, в то время как частицы, находящиеся в реакторе значительно меньше среднего времени пребывания, не отдадут весь "подвижный" кислород.

Математическая модель процесса для промышленного реактора должна учитывать: 1) нестационарность каталитического превращения на частице, движущейся вдоль реактора, в котором при стационарных условиях на входе устанавливается стационарное поле концентраций и температуры; 2) указанное поле концентраций и температуры может считаться симметричным относительно оси реактора, но оно явно неоднородно не только по длине, но и по радиусу, что следует из приведённого рисунка; 3) движение катализатора не только в форме индивидуальных частиц, но и в агломератах (кластерах) различного размера; 4) изменение объёма реакционной смеси в соответствии со стехиометрическими уравнениями, так как отсутствие или присутствие инертных компонентов в незначительном количестве в реагирующем потоке не позволяют пренебрегать этим изменением.

В отличие от каталитического крекинга, который в целом эндотермичен, в данных примерах реакции экзотермичны и поэтому по мере протекания реакций (и перемещения частиц катализатора и газового потока к выходу из реактора) температура катализатора растёт, что выгодно с точки зрения повышения скорости химической реакции (а иногда и избирательности). Однако это повышение не должно быть чрезмерным из-за возможности термического разрушения катализатора. В случае адиабатического проведе-

Таблица 1. Рассчитанные значения параметров кластеров (по экспериментальным значениям скоростей скольжения). Диаметр частиц 54 микрона, плотность частиц 1545 кг/м<sup>3</sup> и пористость кластера 0,402.

| Число частиц в кластере | Диаметр кластера, мм | Скорость свободного падения, м/с | Отношение скоростей для кластера и частицы |
|-------------------------|----------------------|----------------------------------|--|
| 1                       | 54                   | 0,1195                           | 1  |
| 150                     | 236                  | 0,8081                           | 6,8  |
| 250                     | 403                  | 1,5173                           | 12,7                                       |
| 500                     | 508                  | 1,9297                           | 16,1                                       |
| 750                     | 582                  | 2,2066                           | 18,5                                       |
| 1000                    | 640                  | 2,4206                           | 20,3                                       |



$U_g$  - средняя скорость газа;

$U_{ск}$  - средняя скорость скольжения;

$G_{тв}$  - скорость твердой фазы, кг/м<sup>2</sup>/с;

Безразмерная координата по радиусу Рис. 1

ния процесса это накладывает дополнительные ограничения на степень превращения.

Заметим, что после окислителя (регенератора), в котором катализатор восстановит свою каталитическую активность, он может быть дополнительно обработан в отдельном аппарате для придания ему дополнительных полезных свойств (например, насыщение добавками, повышающими избирательность процесса).

Осуществление указанных процессов в режиме попеременного окисления и восстановления катализатора в отдельных реакторах выглядит очень привлекательно с практической точки зрения, но требует дополнительных исследований, прежде чем какой-либо конкретный технологический процесс может быть рекомендован для промышленной реализации.

#### Литература

1. B.Jager, M.E. Dry, T.Shingles, A.P.Steynberg. *Catalysis Letters*, 7, 293-302, 1990.
2. R.M.Contractor, A.W.Sleight. *Catalysis Today*, 3, 175-184, 1988.
3. J.R.Grace. *Chem.Eng.Sci.*, v.45, N8, 1953-1966, 1990.
4. T.S.Pugsley, G.S..Patience, F.Berruti, J.Chaouki, *Ind..Eng.,Chem.Res.*,31, 2652-2660, 1992.
5. A.D.Reichle. *Chem. Eng. Progr.*, N9, 70-74, 1990.
6. Nieuwland a. a . *Chem. Eng. Sci.*, v.49, N24B, 5803-5811, 1994.
7. I.Pitault a.a. *Chem. Eng. Sci.*, v.49, N24A, 4249-4262, 1994.

САМООРГАНИЗАЦИЯ БЫСТРЫХ И МЕДЛЕННЫХ ТЕПЛОВЫХ ВОЛН  
В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

А. П. Герасев, Н. А. Чумакова

Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск 630090, Россия

В реакторах с неподвижным зернистым слоем катализатора возможны наряду со стационарными процессами устойчивые динамические режимы — например, распространение тепловой волны, которая возникает при подаче холодной реакционной смеси в разогретый слой катализатора [1]. При протекании обратимых реакций кроме хорошо известных тепловых волн, которые были названы медленными (МТВ), могут формироваться быстрые тепловые волны (БТВ) [1–3]. Профили температуры и концентраций реагентов в тепловой волне перемещаются вдоль слоя катализатора с постоянной скоростью не искажаясь. С позиций синергетики тепловые волны можно рассматривать, как пример самоорганизации пространственно-временной структуры. На основе этого явления осуществлены крупные промышленные технологические процессы [4]. Этим обусловлено гармоничное сочетание интересов теории и практики при изучении тепловых волн.

Основу теоретического изучения процессов распространения МТВ и БТВ в неподвижном слое катализатора составляет квазигомогенная модель учитывающая: химическое превращение веществ и реакционное тепловыделение; конвективный поток реакционной газовой смеси через слой катализатора; эффективную теплопроводность продуваемого зернистого слоя. Рассматривается течение газа с пренебрежимо малым градиентом давления. Как известно, стационарное распространение фронта реакции является асимптотической характеристикой динамического процесса, поэтому при его изучении необходимо исходить из идеализированных представлений. К счастью, мы располагаем теоретическим подходом, позволяющим исследовать закономерности распространения МТВ не рассматривая сам процесс их формирования. Если автоволновое решение существует, то в подвижной системе координат, связанной с движущимся фронтом ( $t' = t$ ,  $\xi = 1 - V_F t$ ), удовлетворяет следующей стационарной задаче:

$$\lambda T_{\xi\xi} - \rho_g v c_p \left( 1 - \gamma \frac{V_F}{v} \right) T_{\xi} + q C_O W(T, C) = 0; \quad (1)$$

$$-v \left( 1 - \epsilon_g \frac{V_F}{v} \right) C_\xi - W(T, C) = 0; \quad (2)$$

$$\xi \rightarrow -\infty : \lambda T_\xi - \rho_g v c_p (T - T_0) \rightarrow 0, \quad C \rightarrow C_{A0}/C_0; \quad (3)$$

$$\xi \rightarrow +\infty : \lambda T_\xi \rightarrow 0. \quad (4)$$

Здесь  $C = C_A/C_0$ ,  $C_0 = C_{A0} + C_{B0}$ ,  $\epsilon_g = \epsilon + (1-\epsilon)\epsilon_p$ ,  $\epsilon_c = 1 - \epsilon_g$ ,  $\gamma = \epsilon_g + \epsilon_c \rho_c c_c / (\rho_g c_p)$  и  $V_F$  - неизвестный параметр, определяющий скорость движения фронта.

Будем рассматривать обратимую реакцию  $A \rightleftharpoons B$ :

$$W(T, C) = k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C \left(1 - \frac{1-C}{C K_e(T)}\right), \quad K_e(T) = k_e \exp\left(\frac{q}{RT}\right).$$

Исследование вопроса о стационарном распространении МТВ в слое катализатора в рассматриваемом случае сводится к изучению стационарных решений системы (1)-(4). Заметим, что ограниченное решение задачи, если оно существует, сходится при  $\xi \rightarrow -\infty$  и  $\xi \rightarrow +\infty$  к особым точкам системы (1)-(2) - стационарным точкам [6], где в силу условий (3)-(4) должно быть выполнено равенство  $W(T, C) = 0$ . Это означает, что либо предельные значения температуры и концентрации удовлетворяют условию термодинамического равновесия, либо температура стремится к 0 К. В последнем случае скорость химической реакции в точности равняется нулю при входных условиях в силу аррениусовской зависимости от температуры.

Перейдя к безразмерным переменным, определив первый интеграл системы и понизив порядок уравнения (1) сведем задачу к системе двух нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений [2, 3]:

$$T_r - (1-\omega)T + Q(1-\sigma\omega)z = 0; \quad (5)$$

$$z_r = K(T)[z_{A0} - z - (1 - z_{A0} + z)/K_e(T)] / (1 - \sigma\omega); \quad (6)$$

$$r \rightarrow -\infty : T \rightarrow 0; \quad z \rightarrow 0; \quad (7)$$

$$r \rightarrow +\infty : T \rightarrow T_i; \quad z \rightarrow z_e(T_i). \quad (8)$$

Здесь  $Q = qC_0 / (\rho_g c_p)$ ,  $\sigma = \epsilon_g / \gamma$ ,  $K(T) = \lambda / (\rho_g c_p v^2) k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ ,

$r = \epsilon \rho_g v c_p / \lambda$ ,  $z = (C_{A0} - C_A) / C_0$ ,  $z_{A0} = C_{A0} / C_0$ ,  $\omega = \gamma V_F / v$  - безразмерная скорость распространения тепловой волны,  $z_e(T_i)$  - равновесная степень превращения при температуре  $T_i$ ;  $T_i$  - асимптотическое значение температуры, которое нужно определить.

Состав и температура смеси за фронтом МТВ находятся в состоянии термодинамического равновесия. Условие (8), так же как и условие (7) на входе в слой, не включает в себя время и не зависит от координаты, поэтому естественно предположить,

что существует не зависящее от начальных условий решение задачи, о чем свидетельствуют результаты исследований нестационарных задач [4,5], т.е. решение полностью "забывает" начальные условия - обладает своеобразной автономией. Решение рассматриваемой задачи соответствует на фазовой плоскости  $(T, z)$  траектории - сепаратрисе седла, соединяющей две особые точки. Первая определяется входными условиями на минус бесконечности, является узловой, а особая точка системы на плюс бесконечности - точка пересечения двух изоклин - является седловой. Одна из изоклин является кривой термодинамического равновесия реакции  $z=z_e(T)$ , другая (прямая линия) - это изоклина теплового баланса  $z=(1-\omega)T/(1-\sigma\omega)Q$ . Чтобы, согласно условию (8), траектория приходила в стационарную точку, параметры  $\omega$  и  $T_i$  должны быть связаны соотношением  $\omega=[T_i - Qz_e(T_i)]/[T_i - \sigma Qz_e(T_i)]$ .

Итак, задача (5)-(8) содержит только один параметр  $\omega$ , вообще говоря, может иметь однопараметрическое семейство решений (с параметром  $T_i$  или  $\omega$ ), удовлетворяющих граничным условиям. Из расположения изоклин на фазовой плоскости следует, что скорость распространения МТВ (если она существует) меньше асимптотического значения скорости, с которой распространяется (одновременно размываясь) инертная тепловая метка. Поэтому такие волны были названы медленными [1-3].

Для произвольно выбранного значения  $T_i$  будем выполнять численное интегрирование системы уравнений (5)-(6) в обратном времени. На рис. 1 показаны траектории решений на фазовой плоскости  $(T, z)$ . Вычислительный эксперимент показал, что при достаточно высокой температуре  $T_i$  траектории решений покидают физическую область фазового пространства и не удовлетворяют граничным условиям задачи при  $\tau \rightarrow -\infty$ . При достаточно низкой  $T_i$  траектория решения выходит на изоклину теплового баланса при ненулевых температурах и степенях превращения реагентов, а далее проходит в окрестности изоклины теплового баланса до начала координат. Последнее означает, что тепловая волна возникает, зона реакции (фронт МТВ) расширяется до бесконечности. Из полученного однопараметрического семейства решений может быть выбрано единственное физически разумное, которое представляет собой образ МТВ.

При входной температуре газа  $T_0$ , отличной от 0 К, граничные условия на минус бесконечности не являются стационарными,

поскольку скорость реакции не равна нулю. Исследования показали, что для некоторого интервала входных температур газа, отличных от  $0\text{ К}$ , характер поведения решений не изменился, концентрации реагентов достигают значений, близких к входным, при более высоких температурах, чем температура на входе в слой катализатора. Таким образом, в некотором интервале значений  $T_0$ , полученные решения можно считать достаточно строгими. Оказывается, варьируя константу скорости реакции, можно так изменить фазовый портрет, чтобы траектория – образ МТВ – приходила в точку с заранее выбранной температурой  $T_i$  из интервала допустимых значений. Когда  $T_i$  равна температуре адиабатического разогрева реакционной смеси  $T_{ad}$ , естественно ожидать, что в этом случае  $\omega=0$  и решением задачи будет стоячая тепловая волна. Для  $T_i < T_{ad}$  получим  $\omega < 0$ , и решением задачи будет тепловая волна, бегущая навстречу фильтрующемуся потоку газа. Для  $T_i > T_{ad}$  получим  $0 < \omega < 1$ , и решением задачи будет МТВ, бегущая в направлении фильтрации газа.

В том случае, когда реакционная смесь находится в термодинамически равновесном состоянии на входе в слой катализатора возможно распространение БТВ [1–3], в которой происходит необратимый переход из одного термодинамически равновесного состояния в другое. Доказано, что кривая термодинамического равновесия для одной обратимой реакции имеет единственную точку перегиба  $P$ , а особые точки задачи (расположенные на этой кривой) могут быть двух типов: седло или устойчивый узел. Из расположения изоклин на фазовой плоскости  $(T, z)$  следует, что скорость распространения БТВ больше скорости распространения инертной тепловой метки. БТВ могут распространяться только в направлении фильтрации газа, причем могут наблюдаться БТВ как прогрева, так и охлаждения, имеющие одинаковую скорость распространения (рис. 2). Если входные условия соответствуют  $P$ , то автоволновое решение (БТВ) существует при любых начальных температурах слоя катализатора  $T_i$ . В противном случае выделяется интервал температур  $T_i$ , для которых БТВ не существует. Этот интервал включает в себя точку перегиба и тем шире, чем дальше  $T_0$  удалена от температуры, соответствующей  $P$ . Скорость распространения БТВ находится непосредственно из интегральных законов сохранения массы и энергии и не зависит от характера диссипативных процессов и диссипативных коэффициентов.

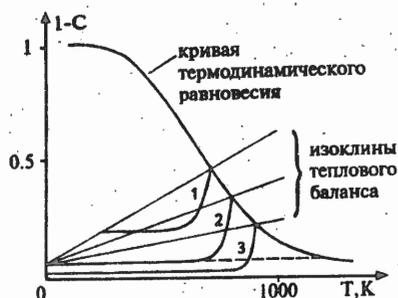


Рис.1. Траектории решений (1-3) на фазовой плоскости.  
2 - образ МТВ.

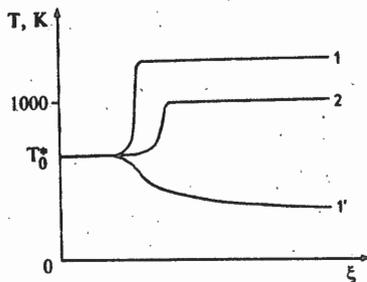


Рис.2. Профили температуры по длине слоя катализатора в БТВ.  
 $V_{F1} = V_{F1} < V_{F2}$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований ( грант 94-03-08205 ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев О.В. Теоретическое исследование явления распространения тепловых волн в слое катализатора. - Новосибирск: ТОО "Параллель", 1993. - 199 с.
2. Киселев О.В., Матрос Ю.Ш. // ДАН СССР, 1989, т. 308, No 3, с. 667-671.
3. Герасев А.П., Чумакова Н.А., Матрос Ю.Ш., Киселев О.В. // ТОХТ, 1993, т. 27, No 2, с. 165-172.
4. Киселев О.В., Матрос Ю.Ш., Бунимович Г.А. и др., Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. - Новосибирск: Наука, 1988, с. 203-232.
5. Rhee H., Lewis R.P., Amundson N.R. // Ind. Eng. Chem. Fundam., 1974, vol. 3, No 4, p. 317-323.
6. Андронов А.А., Леонтович Е.А., Гордон И.И., Майер А.Г. Качественная теория динамических систем второго порядка. - М.: Наука, 1976. - 496 с.

**ПЕРИОДИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ  
СМЕШЕНИЯ**

В.С. Шеплев, член-корр. РАН М.Г. Слинько\*

*Институт минералогии и петрографии Сибирского Отделения РАН, Новосибирск*  
*\*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова, Москва*

Математическая модель реактора идеального смешения с реакцией первого порядка - простейшего реактора с простейшей реакцией - содержит большое разнообразие фазовых портретов (см. обзоры Slin'ko *et al*, Razon *et al*).

Множество фазовых портретов (ф.п.) может быть весьма компактно описано некоторым набором индексированных символов: пусть  $s, u$  - устойчивый и неустойчивый фокус или узел,  $S, U$  - устойчивый и неустойчивый предельный цикл,  $\{A_i\} = (A_0, A_1, A_2, A_3, \dots) = (s, uS, sUS, uSUS, \dots)$ ,  $\{R_i\} = (R_0, R_1, R_2, R_3, \dots) = \{u, sU, uSU, sUSU, \dots\}$  - последовательности чередующихся символов, оканчивающиеся символом  $s$  или  $S$  (аттракторы) или символом  $u$  или  $U$  (репеллеры). Тогда все фазовые портреты реактора смешения из области множественности стационарных режимов исчерпываются списком (Шеплев):

$$\begin{aligned} & A_i A_k, & (A_i A_k)US \\ & A_i R_m, & (A_i R_m)S, & (A_i R_m)US, \\ & R_j A_k, & (R_j A_k)S, & (R_j A_k)US, \\ & (R_j R_m)S, \end{aligned} \quad (1)$$

(в области единственности все ф.п. - типа  $A_i$ ). Здесь первый символ соответствует низко-, а второй - высоко-температурному стационарам, за скобки вынесены предельные циклы, объемлющие три стационарных состояния. Средне-температурный стационар во всех ф.п. - седло.

Трудами многих исследователей (см. Razon *et al*) было обнаружено около двух десятков ф.п.; однако только в работе (Ваганов и др.) была реализована систематическая программа исследования реактора смешения. Пространство параметров было без пропусков разбито на ячейки, соответствующие различным ф.п. общим числом, включающим все обнаруженные ранее, 35, из них в области множественности - 31. Все ф.п. - из списка (1). Набор индексов в (1) оказался такой:

$$i=0, j=0,1, k=0,1, m=0,1,2 \quad (2)$$

Перебирая все возможные пары индексов  $(i,k)$ ,  $(i,m)$ ,  $(j,k)$ ,  $(j,m)$  в (2), получаем список всех возможных ф.п. из (1). Ценность этого списка состоит в том, что его легко составить, как только определился набор индексов (2) и он содержит как

**ОР-В45**

часть все действительно существующие ф.п.. Как нетрудно убедиться, для набора индексов (2) все возможные ф.п. существуют.

Казалось, что проблема описания типов ф.п. проточного реактора смешения исчерпывающе решена, однако вскоре были обнаружены (Pismen) ф.п.  $A_0A_2$  и, предположительно,  $(A_0A_2)US$ , которым не находится места в списке, определяемом (1,2). Это побуждает вернуться к старым вопросам (Razon *et al*): каков полный список фазовых портретов, и где они расположены? В настоящей работе предпринята попытка ответить на первый и частично - на второй из этих вопросов.

*Математическая модель.* Уравнения динамики процесса имеют вид:

$$\begin{aligned} x' &= -x + f \\ \frac{1}{B} \theta' &= -g \cdot \theta + f \\ f &= K \exp[\theta/(1 + \beta \theta)] \cdot (1 - x) \end{aligned} \tag{3}$$

Здесь  $x$  - степень превращения,  $\theta$  - температура,  $K$  - константа скорости реакции,  $1/\beta$  - энергия активации,  $g$  - параметр теплоотвода,  $1/B$  теплоемкость единицы объема; все - безразмерные.

Обозначим стационарные режимы индексом  $s$ . Тогда,

$$x_s = g \cdot \theta_s = K \cdot \exp \frac{\theta_s}{1 + \beta \cdot \theta_s} \cdot (1 - x_s) \tag{4}$$

*Уравнения в отклонениях.* Введем обозначения

$$\begin{aligned} \rho &= 1 + \beta \theta_s, \quad k = 1 - \frac{\rho^2}{\theta_s}, \quad m = \frac{1}{1 - x_s}, \quad t = \frac{\tau}{m \omega}, \quad \omega^2 = \frac{x_s}{k} - 1, \\ \varepsilon &= \beta \cdot \rho, \quad p = \frac{m \cdot \rho^2}{B x_s}, \quad n = \frac{1}{k} - 1, \quad q = \frac{\omega^2}{n - 1/m} \end{aligned} \tag{5}$$

Введем отклонения степени превращения ( $y$ ) и температуры ( $z$ ) от стационарных значений соотношениями:

$$x = x_s \left( 1 + \frac{y}{m} \right), \quad \theta = \theta_s + \rho^2 z. \tag{6}$$

Тогда 
$$\frac{\theta}{1 + \beta \theta} = \frac{\theta_s}{\rho} + \frac{z}{1 + \varepsilon \cdot z}, \quad \rho = \frac{1}{1 - \varepsilon / (1 - k)}$$

$$\exp \left( \frac{z}{1 + \varepsilon \cdot z} \right) = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_i \cdot z^i, \quad \varepsilon_i = \sum_{j=0}^{i-1} \frac{(i-1)! \cdot (-\varepsilon)^j}{(i-j)! \cdot (i-j-1)! \cdot j!} \tag{7}$$

$$\exp\left(\frac{\theta}{1+\beta \cdot \theta}\right)(1-x_s y) = 1+z-x_s y+F, \quad F(y, z) = \sum_{i=2} z^{i-1}(z \varepsilon_i - \varepsilon_{i-1} x_s y)$$

Уравнения динамики приобретают вид

$$\begin{aligned} \omega y' &= -y + z + F\omega \\ \omega p \cdot z' &= -x_s y + k \cdot z + F\omega \end{aligned} \quad (8)$$

Условие равенства нулю следа матрицы линеаризованной системы  $\sigma = 0$ :

$$p = k \quad (9)$$

при этом определитель матрицы равен  $d = \omega^2$ ;  $d > 0$  при  $x_s > k$ .

Подставим в (8)  $p = k$  и проведем замену:

$$y = k \cdot q \cdot \left(u + \frac{n}{\omega} v\right), \quad z = q \cdot \left(u + \frac{1}{\omega \cdot m} v\right), \quad u = \frac{-\frac{y}{km} + n \cdot z}{\omega^2}, \quad v = \frac{y - z}{\omega} \quad (10)$$

Тогда

$$\begin{aligned} u' &= -v + P \\ v' &= u \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$P(u, v) = F(y(u, v), z(u, v)) / (kq\omega) = \sum_{i=1} p_i$$

$$p_i = \sum_{j=0}^i p_{ij} u^j v^{i-j}, \quad p_{ij} = q^{i-1} \cdot \binom{i}{j} \left( \frac{\varepsilon_i}{k} - \frac{(n \cdot m - 1) \cdot j}{i} x_s \cdot \varepsilon_{i-1} \right) / (\omega^{j+1} m^j) \quad (12)$$

Ляпуновские коэффициенты  $L_k$  вычисляем по коэффициентам  $p_{ij}$  уравнения (12). Можно показать, что в окончательном выражении для  $L_k$  параметр  $q$  выносится в виде множителя, поэтому его можно сразу отбросить. Для расчета  $L_k$  воспользуемся алгоритмом (Немыцкий и др, стр. 82): решаем при  $i=3,4,\dots$  системы линейных уравнений относительно  $f_{ij}$  ( $0 \leq j \leq i$ , если  $j < 0$  или  $j > i$ ,  $f_{ij}=0$ ):

$$(j+1)f_{i,j+1} - (i+1-j)f_{i,j-1} + 2p_{i-i,j} + c_{i,j} = 0 \quad (13)$$

где

$$c_{i,j} = \sum_{k=2}^{i-2} \sum_{l=j-i+k}^{\min(j,k)} (i-j-k+l+1) \cdot p_{k,l} f_{i-k+1}$$

(очевидно,  $c_{j,0}=0$ ). Если индекс  $i$  четный ( $i=2k$ ) ляпуновский коэффициент:

$$L_k = c_{i,j} - f_{i,j-1} \quad (14)$$

Система (13) распадается на две независимые подсистемы с нечетными и четным индексами  $j$ , решаемые последовательно с шагом 2 по возрастанию и убыванию индекса  $j$ , соответственно. Если индекс  $i$  нечетный, никаких затруднений не возникает. Если индекс  $i$  четный, первая система переопределена, а вторая - недоопределена, в соответствии с алгоритмом (Немыцкий) в первой подсистеме отбрасываем последнее уравнение, а вторую дополняем уравнением  $f_{ij} = 0$ .

Выражение  $L_1 = 0$  нам потребуется в явном виде. Проведем необходимые подстановки в (14), получим:

$$\begin{aligned} A_2 x^2 + A_1 x + A_0 &= 0 \\ A_0 &= 4k^2 \varepsilon - 2k^2 + 6k\varepsilon^2 - 10k\varepsilon - 4\varepsilon^2 + 4\varepsilon - 1, \\ A_1 &= 2k^2 \varepsilon - k^2 - 2k - 2\varepsilon^2 + 1, \quad A_2 = 2k^2 \end{aligned} \quad (15)$$

Приступаем к анализу полученных выше выражений.

Диаграмма  $x_s - \theta_s$  (рис.1). Стационарные уравнения (4) содержат три параметра, в качестве которых удобно взять  $\theta_s$ ,  $x_s$  и  $\beta$ . При фиксированном значении  $\beta$  в поле  $\theta_s > 0, 0 < x_s < 1$  проведем следующие линии:  $K$  - линия кратных корней,  $M$  - линия, разделяющая область неседел на области с одним и тремя стационарами,  $H$  - линия нейтральности (при фиксированном параметре  $\beta$ ),  $L_1$  - линия, на которой исчезает первая ляпуновская величина. Для построения этих линий можно предложить формулы или алгоритм.

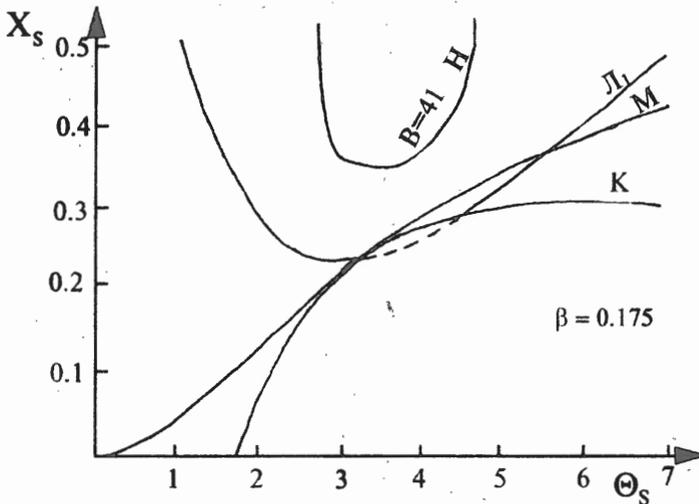


Рис.1. Диаграмма  $X_s - \theta_s$ .

К. Стационарные решения определяются уравнениями (3):

$$f_s(\theta_s) = -g\theta_s + Ke^{\theta_s/\rho} (1 - g\theta_s) = 0, \quad x_k = g\theta_s, \quad (16)$$

Из системы уравнений  $f_s = f'_s = 0$ ,  $x_k = g\theta_s$ , находим кратные корни:

$$x_k = k. \quad (17)$$

а из системы  $f_s = f'_s = f''_s = 0$ ,  $x_s = g\theta_s$ , находим положение тройного корня

$$\theta_s = \frac{2}{1-2\beta}, \quad x_s = 1 - \frac{\theta_s}{4} \quad (18)$$

М. При фиксированном значении  $\beta$  определяем параметры  $K$  и  $g$ , при которых кратный корень принимает заданное значение  $x_k$  ( $\theta_s$ ) и затем с найденными параметрами ищем решение (16), отличное от  $x_k$  ( $\theta_s$ ). Полученная зависимость  $x_k(\theta_s)$ , очевидно, проходит в области неседел, касаясь линии кратных корней в точке тройного корня.

Н. Линия определена уравнением (9). Она симметрична относительно оси  $x_s = 1/2$ .

Л<sub>1</sub>. Линия, определяемая уравнением (15). На низкотемпературной ветви линии Л<sub>1</sub>  $L_2 < 0$ . На высокотемпературной ветви в работе (Ваганов) ошибочно принимается, что  $L_2 > 0$ . Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Области знакопостоянства  $L_2$  (рис.2). Условие  $L_1 = 0$  предполагает выполнение условия  $\sigma = 0$ , таким образом из четырех параметров независимыми остаются два, допустим  $\beta$  и  $\theta_s$ . В координатах  $\beta, \theta_s$  построим несколько линий.

К. Подставив в уравнение (15)  $x_s$  из (9), получим уравнения двух ветвей границы области седел:

$$\varepsilon_1 = 1 - 2 \cdot k, \quad \varepsilon_2 = 1 - k - k^2 \quad (19)$$

В координатах  $\beta$  и  $\theta_s$ , левая ветвь задается явно:  $\beta = 1/2 - 1/\theta_s$ , а правая - параметрически:  $\theta_s = \rho^2/2 + \rho + \rho^2 \sqrt{(2+3\rho)(2-\rho)}/2$ ,  $\beta = (\rho-1)/\theta_s$ .

М. Линия выделяет область трех стационаров (примыкает к области седел); строится как в предыдущем пункте, при дополнительном условии  $L_1 = 0$ .

Л<sub>2</sub>. Уравнение  $L_2 = 0$  имеет три корня, два из них определяются уравнением (19), третий при  $\beta = 0$  располагается в области седел (здесь отброшенный множитель - мнимая величина), но при увеличении  $\beta$  покидает ее.

Три стационара на рис. 2 существуют в области I и в области II (ниже и выше линии Л<sub>2</sub>, соответственно).

Область I. Рассмотрим вначале случай  $\beta = 0$ . Выражения для  $L_1 = 0$  и  $L_2 = 0$  приведены в (Шеплев):



*Окрестность линии  $L_2$ .* Поведение системы вдоль линии  $L_2$  зависит от знака  $L_3$ . Из (14) следует, что на всем протяжении этой линии  $L_3 < 0$ . Список индексов:

$$i=0, j=0,1, k=0,1,2,3 \quad m=0,1,2. \quad (22)$$

К возможным типам ф.п. добавляются портреты с тремя предельными циклами в окрестности верхнего стационара:

$$A_0A_3, R_jA_3, (R_jA_3)S, (R_jA_3)US, A_0A_3(US). \quad (23)$$

*Обсуждение.* При возрастании параметра  $\beta$  снижается энергия активации, и чувствительность константы скорости реакции к изменению температуры. Уравнения динамики становятся независимыми, из всех фазовых портретов остается один -  $A_0$ . Это резко контрастирует с выявленным в настоящей работе появлением при уменьшения энергии активации сложных фазовых портретов с тремя локальными предельными циклами. Объяснение состоит в следующем. При возрастании параметра  $\beta$  от 0 до  $1/4$  вся область множественности стягивается в точку  $x_s=0, \theta_s=4$ , т.е. в сторону возрастания энергетических ресурсов, что, как оказалось, с избытком компенсирует в некотором интервале  $\beta$  снижение энергии активации.

*Выводы.* Проведен анализ локального поведения фазовых траекторий в окрестности стационарных состояний реактора полного смешения с реакцией первого порядка. Выявлены области параметров, в которых в окрестности высокотемпературного стационарного режима существуют до трех предельных циклов и составлен полный список возможных фазовых портретов. Все действительные портреты содержатся в этом списке.

*Работа выполнена при частичной поддержке фонда JAK-100.*

*Литература* Немыцкий В.В. Степанов В.В. Качественная теория дифференциальных уравнений. -М.: ОГИЗ 1947. 448 с. Ваганов Д.А., Абрамов В.Г., Самойленко Н.Г. // Докл. АН СССР. 1977. т. 234, N 3. - с.640. Слн'ко М.Г. Моделирование каталитических процессов. -Н-ск, НГУ. 1968. 94с. Шеплев В.С. Моделирование каталитических реакторов. - Н-ск. НГУ. 1987. 80 с. Razon L.F. Schmitz R.A. // Chem. Engng. Sci. 42. No 5. pp. 1005-1047. 1987. Pismen L.M. // Chem. Eng. Sci. 39, 1063-1077, 1984. Slin'ko M.G., Slin'ko M.M. // Cat. Rev. -Sci. Eng. 15, 107-172. 1977.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ГАЗА НА ПРОНИЦАЕМОЙ ПЛАСТИНКЕ

В.А. Кириллов, С.И. Фадеев

*Институт катализа СО РАН, <sup>\*</sup>Институт математики СО РАН,  
630090, Новосибирск, Россия*

Каталитическое окисление углеводородных газов в настоящее время широко обсуждается в литературе [1-4]. Эти процессы реализуются в реакторах мембранного типа [2-4], либо в каталитических нагревательных элементах [1]. Основной частью реактора, где происходит окисление, является проницаемая для реагентов пористая каталитическая пластинка. Математические модели, которые обычно используются для описания такого рода процессов, базируются на допущении изотермичности слоя катализатора и фиксированных либо давления, либо перепада на пластинке [2,3].

Целью настоящей работы является разработка более общей модели процессов на каталитически активной пластинке, учитывающей ее неизотермичность, фильтрацию и диффузию реагентов. Все примеры будут продемонстрированы на реакции полного окисления пропана кислородом воздуха, которая протекает по следующей схеме:



Уравнения математической модели имеют вид:

$$\frac{d}{dz} \left( D \epsilon \rho_1 \frac{dy_i}{dz} \right) - \frac{d}{dz} (\epsilon U \rho_1 y_i) - v_i W = 0;$$

$$-\frac{d}{dz} (\epsilon U \rho_1) = 0;$$

$$-\frac{dP}{dz} = \alpha_1 \mu U + \beta_1 \rho_1 U^2;$$

$$\begin{aligned}
 P &= \rho_1 RT \sum_{i=1}^5 y_i M_i; \\
 \lambda \varepsilon \frac{d^2 T}{dz^2} - U \varepsilon \rho_1 \sum_{i=1}^5 C_{p_i} y_i \frac{dT}{dz} + \alpha S_{\text{ж}} (\theta - T) &= 0; \\
 \lambda_k (1 - \varepsilon) \frac{d^2 \theta}{dz^2} - \alpha S_{\text{ж}} (\theta - T) + WQ &= 0.
 \end{aligned}$$

Граничные условия:

$$\text{при } z=0: y_i = y_i^0; \quad \alpha_0 (T - T_0) = \lambda \varepsilon \frac{dT}{dz}; \quad \alpha_0 (\theta - T_0) = \lambda_k (1 - \varepsilon) \frac{d\theta}{dz};$$

$$\text{при } z=\delta: \frac{dy_i}{dz} = 0; \quad \alpha_L (T - T^*) = \lambda \varepsilon \frac{dT}{dz}; \quad \alpha_{Lk} (\theta - T^*) = \lambda_k (1 - \varepsilon) \frac{d\theta}{dz}; \quad P = P_0.$$

Здесь:  $y_i$  - концентрация реагентов;  $i=1$  -  $C_3H_8$ ,  $i=2$  -  $CO_2$ ,  $i=3$  -  $H_2O$ ,  $i=4$  -  $O_2$ ,  $i=5$  -  $N_2$ ;  $T, \theta$  - температуры потока и катализатора, соответственно;  $T_0, T^*$  - температуры внешней среды;  $P$  - давление;  $\rho_1$  - плотность;  $M_i$  - молекулярный вес;  $U$  - скорость потока фильтрации;  $\alpha, \alpha_0, \alpha_L, \alpha_{Lk}$  - коэффициенты теплообмена;  $\lambda$  - теплопроводность потока;  $\lambda_k$  - теплопроводность катализатора;  $\varepsilon$  - пористость каталитического слоя;  $W$  - скорость реакции;  $v_i$  - стехиометрический коэффициент;  $S_{\text{ж}}$  - удельная поверхность;  $\delta$  - толщина пластинки;  $\alpha_1, \beta_1$  - инерционный и вязкостной коэффициенты закона Дарси, соответственно;  $z$  - продольная координата;  $C_{p_i}$  - теплоемкость компонента;  $R$  - газовая постоянная;  $Q$  - тепловой эффект реакции.

Для оценки параметров математической модели приведем следующие соотношения. Обычно [5], для характеристики процессов переноса в пористых спеченных материалах используется число Рейнольдса, определенное через вязкостной и инерционный коэффициенты закона

$$\text{Дарси, т.е., } Re = \frac{U \rho_1 \beta_1}{\mu_1 \alpha_1} \quad \text{и} \quad Nu = 9,2 \times 10^{-3} Re^{1,34}, \quad \text{где} \quad Nu = \frac{\alpha (\beta_1 / \alpha_1)^2}{\lambda}.$$

Коэффициенты  $\beta_1$  и  $\alpha_1$  в свою очередь могут быть рассчитаны по формулам для порометаллических материалов в зависимости от пористости и размера

$$\text{спеченных частиц } \alpha_1 = \frac{171(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d^2}, \quad \beta_1 = \frac{0,635(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^{4,72} d}.$$

Теплопроводность спеченного материала  $\lambda_k$  зависит от пористости образцов и теплопроводности теплоносителя ( $\lambda_m$ ) [5], так что

$$\lambda_k/\lambda_m = (1 - \varepsilon)/(1 + 11\varepsilon)^2.$$

Коэффициент теплообмена при входе газового потока в структуру пористого материала в [5] оценивается по формуле:

$$\frac{\alpha_0 d}{\lambda_m} = \left( \frac{U \rho_1 C_{p1} d}{\lambda_m} \right)^{0,233}$$

Кинетика реакции полного окисления пропана исследована в ряде работ. В большинстве случаев установлен порядок реакции по пропану близкий к первому и незначительное торможение по кислороду [6]:

$$W = k_0 y_1^{0,83} y_2^{0,09} \exp\left(-\frac{17000}{R\theta}\right).$$

Численное исследование математической модели проводилось с помощью пакета программ "BPR-Q", в котором реализуется метод продолжения решения по параметру [7,8]. Пакет программ ориентирован на численный анализ нелинейных краевых задач на конечном отрезке для систем обыкновенных дифференциальных уравнений общего вида. Продолжение по параметру позволяет совмещать способ получения решения при заданной совокупности параметров модели с изучением зависимости решения от какого-либо из параметров модели. Формально проблема сводится к заданию начального приближения при стартовом значении параметра с последующим изменением параметра в заданном направлении в сочетании с методом квазилинеаризации.

Для рассматриваемой модели проблема построения стартового решения формулируется, например, при нулевых значениях параметров  $S_{уд}$  или предэкспоненты. После продолжения до заданного значения параметра полученное решение может быть использовано как стартовое для продолжения по другим представляющим интерес параметрам модели.

Используя разработанный алгоритм, было проведено исследование влияния параметров математической модели на число стационарных режимов, их устойчивость, области полного окисления углеводородных

Авторы выражают признательность фонду Д. и К.Маккартуров за поддержку данной работы.

#### Литература

1. Кириллов В.А., Кузин Н.А., Кузьмин В.А., Куликов А.В., Шигаров А.Б. Глубокое окисление водорода и углеводородных газов на каталитических тепловыделяющих элементах //Химическая промышленность.-1994.-N 5.- С.332-336
2. Saracco G., Veldsink J.W., Versteeg G.F., Van Swaaij W.P.M. Catalytic combustion of propane in a membrane reactor with separate feed of reactants-I. Operation in absence of trans- membrane pressure gradients. //Chem.Eng.Sci.-1995-V.50, N 12.-P.2005-2015.
3. Saracco G., Veldsink J.W., Versteeg G.F., Van Swaaij W.P.M. Catalytic combustion of propane in a membrane reactor with separate feed of reactants-II. Operation in presence of trans- membrane pressure gradients. //Chem.Eng.Sci.-1995-V.50, N 17.-P.2833-2841.
4. Chung-Yi Tsai, Yi Hua Ma, Moser W.R., Dixon A.G. Modelling and simulation of a nonisothermal catalytic membrane reactor. //Chem.Eng. Commun.-1995.-V.134.-P.107-132.
5. Поляев В.М., Майоров В.А., Васильев Л.Л. Гидродинамика и теплообмен в пористых элементах конструкций летательных аппаратов. - М.:Машиностроение, 1988.-167 С.
6. Moro-Oku Y., Morikawa Y., Ozaki A. Regularity in the catalytic properties of metal oxides in hydrocarbon oxidation. //J. of Catalysis.-1967.-V.7.-P.23-32.
7. С.И.Фадеев. Программа численного решения нелинейных краевых задач для систем обыкновенных дифференциальных уравнений с параметром. - "Вычислительные методы линейной алгебры". СО: Наука, 1990.-Т.17.- С.104-198.
8. Дятлов В.Л., Коняшкин В.В., Потапов Б.С., Фадеев С.И. Пленочная электромеханика. - Новосибирск: Наука, СО, 1991.-248 С.

Математические модели и алгоритмы расчета при моделировании  
 многокомпонентных многофазных процессов в slurry реакторах.

Ханаев В.М., \*Фадеев С.И., \*Лукьянова Р.Г., Кириллов В.А.

*Институт катализа СО РАН, \*Институт математики СО РАН*

*г. Новосибирск*

Проведение синтеза Фишера-Тропша в трехфазном реакторе с суспендированным катализатором имеет ряд достоинств. Это хороший температурный контроль в условиях экзотермической реакции и реализация изотермического режима, благодаря большому теплоотводу и теплопереносу в суспензионных реакторах. Большая доля жидкости в суспензионном реакторе также облегчает температурный контроль из-за большой теплоемкости жидкой фазы. Использование мелких частиц катализатора приводит к более эффективному его использованию. Селективность процесса может регулироваться выбором жидкой фазы. При этом сводится к минимуму агломерация катализатора вследствие осаждения тяжелых воскообразных веществ.

Обобщенное уравнение химической реакции для процесса Фишера Тропша имеет вид



где состав суммарного конечного продукта и стехиометрические множители будут зависеть от функции распределения продуктов. Кроме того необходимо учесть реакцию между образующейся водой и CO:  $v_2 \text{CO} + v_4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons v_3 \text{CO}_2 + v_1 \text{H}_2$

которая, при условиях синтеза, обычно доходит до равновесия.

Химическая реакция происходит на катализаторе в изобарно-изотермических условиях. Поэтому уравнения на концентрации  $C_{гi}$  и  $C_{лi}$  i-го компонента в газовой и жидкой фазах для стационарного режима работы реактора включает только перенос концентрации с потоком, диффузионное перемешивание, растворение газа в жидкости и реакцию в жидкой фазе. Гетерогенный катализатор можно рассматривать как некоторый концентрационный компонент  $C_d$  жидкой фазы и использовать для его описания уравнение диффузии с дополнительным членом, учитывающим скорость оседания частиц катализатора в жидкости. При больших степенях конверсии объемная скорость газа  $V_g$  уменьшается по длине реактора, что приводит к изменению

коэффициентов эффективной диффузии  $D_g$ ,  $D_l$  и газосодержания  $\phi$  по длине реактора.

С учетом вышесказанного математическая модель рассматриваемого процесса имеет вид нелинейной краевой задачи для системы обыкновенных дифференциальных уравнений на отрезке  $[0, L]$  по скалярному аргументу  $z$ , где  $L$  - длина реактора. Приведем ее формулировку:

$$\frac{P}{RT} \frac{d}{dz}(V_g) = -q \sum_1^N J_i$$

$$\frac{d}{dz}(V_g C_{g_i}) = \frac{d}{dz} \left( \phi D_g \frac{d}{dz}(C_{g_i}) \right) - q J_i$$

$$\frac{d}{dz}(V_l C_{l_i}) = \frac{d}{dz} \left( (1 - \phi) D_l \frac{d}{dz}(C_{l_i}) \right) + q (J_i + R_i)$$

$$\frac{d}{dz} \left( (V_l - (1 - \phi) V_g) C_s \right) = \frac{d}{dz} \left( (1 - \phi) D_s \frac{d}{dz}(C_s) \right)$$

где  $J_i$  - скорость перехода  $i$ -го компонента из газа в жидкость,  $R_i$  - скорость реакции для  $i$ -го компонента,  $P$  - давление,  $T$  - температура в реакторе,  $R$  - газовая постоянная. Введение множителя  $q$ ,  $0 \leq q \leq 1$ , связано с методом решения краевой задачи, причем искомое решение определяется при  $q=1$ . При  $q=0$  краевая задача имеет единственное решение, которое можно выписать в виде формул.

Краевые условия имеют вид:

$$z=0: V_g = V_g^0, V_g(C_{g_i} - C_{g_i}^0) = \phi D_g \frac{d}{dz}(C_{g_i}), V_l(C_{l_i} - C_{l_i}^0) = (1 - \phi) D_l \frac{d}{dz}(C_{l_i}),$$

$$(V_l - (1 - \phi) V_g)(C_s - C_s^0) = (1 - \phi) D_s \frac{d}{dz}(C_s)$$

$$z=L: \frac{d}{dz}(C_{g_i}) = 0, \frac{d}{dz}(C_{l_i}) = 0$$

Замыкает формулировку математической модели условие, согласно которому

задается среднее значение массы катализатора  $\sigma$  в реакторе:  $\int_0^L C_m dz = \sigma L$ . Этому

условию можно придать вид дифференциального уравнения относительно  $C_m$  - распределенной массы катализатора по длине реактора:

ОР-В47

$$\frac{dC_m}{dz} = C_i / L$$

с граничными условиями  $C_m=0$  при  $z=0$ ,  $C_m=\delta$  при  $z=L$ .

Рассматриваемая формулировка математической модели в достаточно общем виде описывает процессы в суспензионных реакторах для произвольного числа компонентов и не связана с конкретной кинетикой и видом функций растворения газа в жидкой фазе и коэффициентов диффузии. Обычно основное торможение при растворении проявляется в жидкой фазе и, вводя межфазные коэффициенты обмена  $k_{ii}a_i$  и коэффициенты растворимости  $m_i$ , имеем

$$J_i = k_{ii}a_i(C_{gi} / m_i - C_{ii})$$

Так как реакции на катализаторе идут со скоростью пропорциональной его концентрации, имеем уравнение для них, учитывающее две реакции:

$$R_i = (1 - \phi)C_s \left( k_{FTS} C_{ii} v_i + k_{WGS} \left( C_{I2} C_{I4} - \frac{1}{k} C_{II} C_{I3} \right) v_i' \right)$$

где газосодержание и коэффициенты диффузии являются функциями локальной скорости газа  $V_g$ .

Как известно, эффективным методом решения нелинейных краевых задач является метод квазилинеаризации (метод Ньютона). Однако, если формулировка краевой задачи имеет достаточно общий вид, как в рассматриваемом случае, то могут возникнуть затруднения вычислительного характера при задании начального приближения искомого решения, позволяющего организовать итерационный процесс по Ньютону, сходящийся к искомому решению. Попытка преодоления отмеченного затруднения может быть связана с обращением к методу гомотопии. Идея метода гомотопии состоит в "погружении" искомого решения в однопараметрическое семейство решений краевой задачи с искусственно введенном в ее формулировку параметром  $q$ . После построения решения краевой задачи при  $q=0$  (стартовое решение) организуется продолжение решения по параметру  $q$  до значения  $q=1$ , реализуемое в виде серии нелинейных краевых задач, отвечающих возрастающим значениям параметра  $q$ . При этом всякий раз эффективное задание начального приближения основано на использовании производных решений по параметру  $q$ . Получив решение краевой задачи при заданной совокупности параметров модели, то есть при  $q=1$ , важно

выяснить в какой мере изменение параметров влияет на процесс. Эта часть численного исследования может быть проведена также по методу гомотопии, в котором для продолжения решения выбирается один из интересующих нас "физических" параметров модели, а в качестве стартового берется решение, полученное при  $q=1$ . Продолжение решения по параметру может сопровождаться вычислением производных самого решения, или связанных с ним величин, по совокупности параметров, представляющих интерес по параметрической чувствительности.

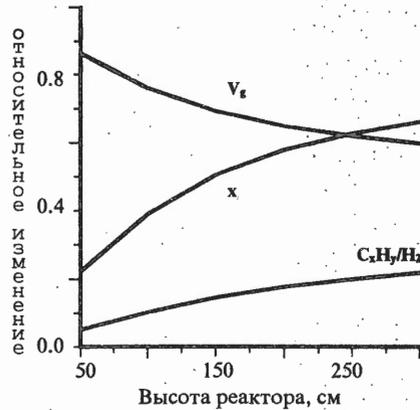
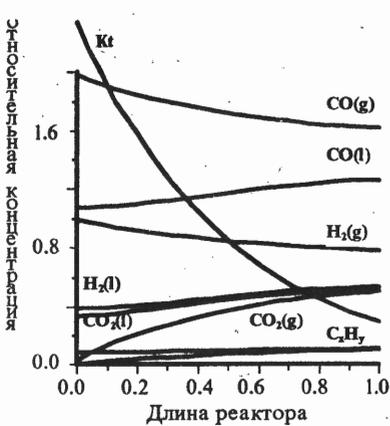


Рис.1 Распределение концентраций по длине

Рис.2 Влияние высоты реактора

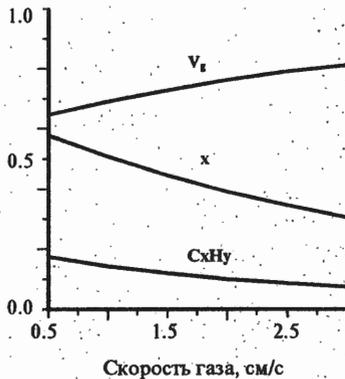
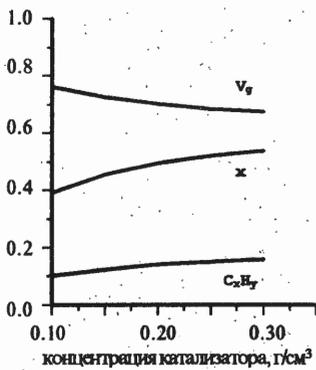


Рис.3 Влияние скорости газа

Рис.4 Влияние концентрации катализатора

## ОР-В47

Результаты расчетов, полученных с использованием программы NEWST, демонстрируются на вышеприведенных рисунках.

По расчетам было отмечено слабое влияние скорости жидкости, что позволяет упростить постановку задачи, предполагая идеальное смешение для жидкой фазы, идеальное вытеснение для газовой фазы, равномерное распределение для катализатора. Вводя обозначение  $y_i = V_g C_{gi}$  имеем следующую систему уравнений:

$$\frac{P}{RT} V_z = \sum_1^N y_i$$

$$\frac{dy_i}{dz} = -J_i \quad \text{для } 0 \leq z \leq L \quad \text{и } y_i = V_i^0 C_{gi}^0 \quad \text{при } z = 0$$

$$V(C_{gi} - C_{gi}^0) = \int_0^L (J_i + R_i) dz$$

Для данной системы уравнений алгоритм решения на основе метода гомотопии также оказался эффективным для численного исследования влияния параметров на решение. Результаты расчетов практически совпали с результатами для более полной модели.

### *Литература*

1. Stern D., Bell A.T., Heiner mann H. A theoretical model for the performance of bubble-column reactors used for Fischer-Tropsch synthesis.// Chemical Engineering Science. Vol.40. No.9. pp1665-1677, 1985.
2. Фадеев С.И. Программа численного решения нелинейных краевых задач для системы обыкновенных дифференциальных уравнений с параметром. //Вычислительные методы линейной алгебры. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1990. Т.17, С.104-198.
3. Лукьянова Р.Г. Пакет прикладных программ NEWST1. Решение нелинейных краевых задач для систем обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, зависящих от параметра. /Интерполяция и аппроксимация сплайнами (Вычислительные системы, 147). Сб. научных трудов. Новосибирск: Институт математики СО РАН, 1992 г., С.91-102.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА И МОНИТОРИНГ РАБОТЫ ОТДЕЛЕНИЯ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА АО "МЕТАФРАКС"

И.А.Золотарский\*, В.С.Хворостяный\*, Д.В.Коцуба\*, М.Я.Цукерман\*.

О.А.Малиновская, В.В.Майер\*, В.А.Даут\*

Институт катализа им. Г.К.Борескова, г.Новосибирск

\*АО "Метафракс", г.Губаха

В 1990 году началось сотрудничество АО "Метафракс" и Института катализа им. Г.К.Борескова. по моделированию цикла синтеза метанола с использованием компьютерной программы, разработанной в Институте. Программа рассчитывает материальные, тепловые и энергетические балансы в цикле синтеза с адаптацией коэффициентов тепло- и массопереноса, кинетических параметров и гидравлических сопротивлений к экспериментальным данным. Учитывается неидеальность газовой и жидкой фаз.

Скорости реакций рассчитываются по модели изотермической диффузии газов в зерне катализатора, полученной из уравнений Стефана-Максвелла, с использованием кинетической модели, опубликованной в [1]. Кинетические параметры и коэффициенты проницаемости для свежего катализатора мелкого и промышленного зёрнения были определены методами статистического анализа многофакторного эксперимента.

Коэффициенты активности катализатора в процессе эксплуатации определялись по отдельности для каждого из восьми слоев реакторов синтеза. Чтобы уменьшить погрешность, обусловленную температурными неоднородностями, показания шести термопар в каждом сечении реакторов усреднялись без учета минимальных и максимальных показаний. В программе учитывались потери производительности, вызванные неоднородностями газовых потоков в слоях катализатора.

Программа широко использовалась для оптимизации температурных режимов реакторов в зависимости от различных параметров работы цикла синтеза и состояния катализатора.

Агрегат производства метанола М-750 АО "МЕТАФРАКС" в г.Губахе имеет проектную мощность 2500 тонн в сутки. В качестве сырья используется природный газ, подвергаемый каталитической паровой кокверсии с водяным

паром. Технологический процесс производства метанола разработан английской фирмой "ICI". Схема отделения синтеза метанола, представлена на Рис.1.

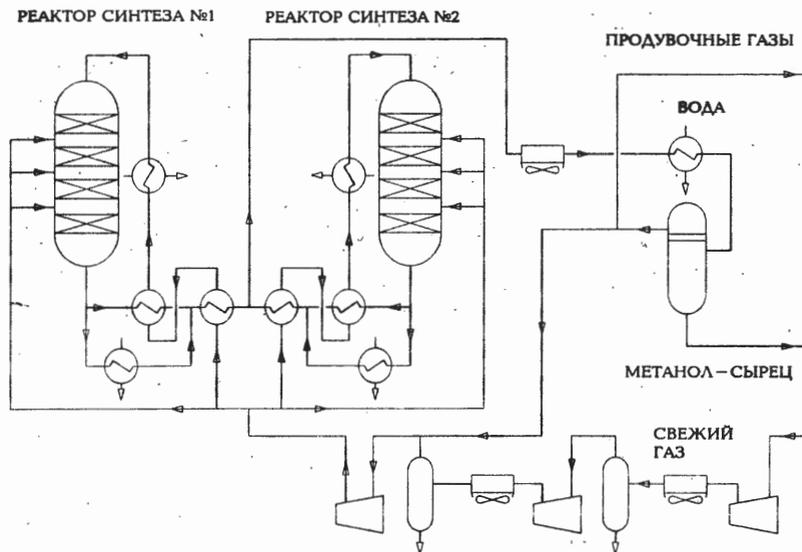


Рис. 1. Цикл синтеза метанола

Изначально реакторы синтеза имели стандартную конструкцию ICI с единым слоем катализатора, разделенным тремя рядами ромбовидных распределителей холодных байпасов.

Первоначально в каждый реактор было загружено по 138 м<sup>3</sup> катализатора ICI-51-2. Эта загрузка катализатора за исключением первых слоев проработала с октября 1984 по июнь 1994 года.

Для анализа работы первой загрузки следует разделить время ее работы на два периода, границей которых является время изменения режима работы сепаратора метанола-сырца весной 1987 года. С целью уменьшения уноса метанола уровень жидкости в сепараторе был понижен до минимума. Это мероприятие существенно повысило эффективность работы цикла синтеза и изменило температурный режим работы реакторов и состав циркулирующего газа.

На Рис.2 представлена зависимость от времени средней входной температуры реакторов, начиная с мая 1987 года, после изменения режима

работы сепаратора. Этот график отражает технологические мероприятия, произведенные с реакторами:

- 1990г. - отключение холодных байпасов после первых слоев;
- 1991г. - перегрузка первых слоев катализатора;
- 1993г. - досыпка катализатора на первые слои;
- 1994г. - полная перегрузка катализатора и реконструкция реакторов фирмой Methanol Casale.

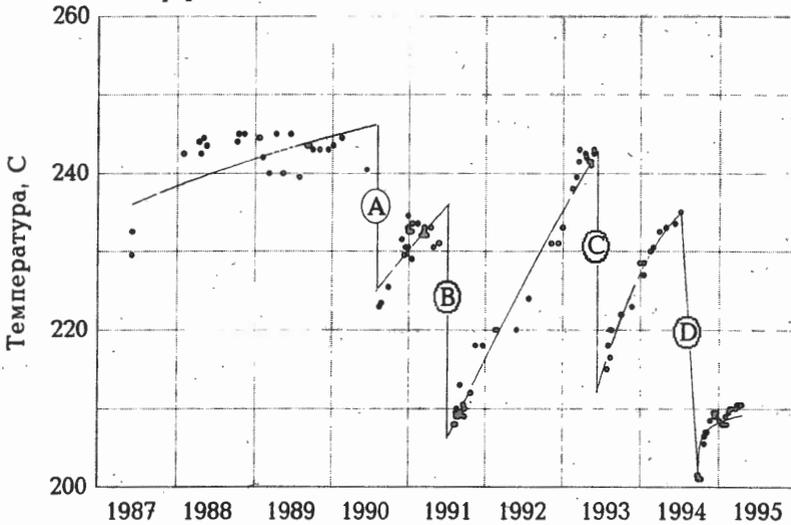


Рис. 2. Динамика изменения входной температуры в реакторах

- А) Закрытие байпасов после первого слоя
- В) Перегрузка первых слоёв
- С) Досыпка катализатора в первые слои
- Д) Полная смена катализатора и реконструкция реакторов

На Рис. 3 представлена динамика изменения наблюдаемой активности катализатора первого слоя в обоих реакторах. В 1990 году она уже составляла 5-10% от начальной. Как будет сказано ниже, такое значительное падение наблюдаемой активности во многом обусловлено усадкой слоя катализатора.

Как видно из Рис. 2, к 1990 году входная температура достигала 245°C. При этом прирост температуры в первых слоях составлял всего 8-15°C из-за низкой активности катализатора. Компьютерные вычисления, проведенные в 1990 году с использованием полученных данных, показали целесообразность от-

## ОР-В48

ключения холодных байпасов после первых слоев катализатора. Расчеты показали, что, кроме увеличения степени утилизации тепла, это приводит даже к незначительному увеличению степени использования углеродного сырья с 95.02 до 95.08% за счет уменьшения степени байпасирования реакторов. Холодные байпасы были закрыты в течение одного года, за это время входная температура выросла с 223 до 233°C.

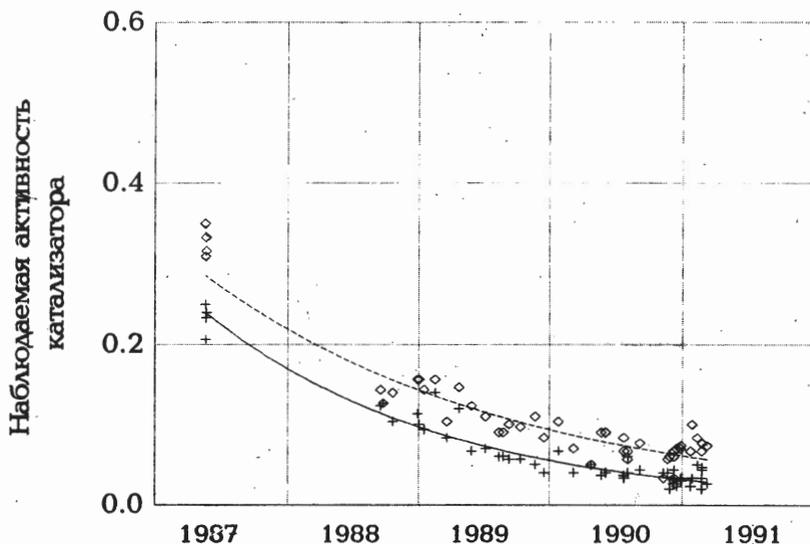


Рис. 3. Наблюдаемая активность катализатора  
в 1-ых слоях: + 1-го реактора  
◇ ..... 2-го реактора

В 1991 году были рассчитаны варианты полной и частичной замены катализатора. Было показано, что полная замена катализатора позволит получить на свежем катализаторе степень использования углеродного сырья 97.34%, в то время как замена катализатора только в первых слоях приводит к степени использования углеродного сырья 96.15%. Летом 1991 года была произведена вакуумная выгрузка катализатора из первых слоёв в атмосфере азота. При вскрытии реакторов оказалось, что уровень катализатора ниже проектного на 1м в первом реакторе и на 1.5м во втором. С помощью разработанного и изготовленного в Институте катализа им. Г.К.Борескова

специального загрузочного устройства, обеспечивающего однородную загрузку катализатора с повышенной плотностью [2], реакторы были заполнены до проектного уровня свежим катализатором ICI-51-2.

После восстановления свежего катализатора входная температура в реакторах составляла 208-210°C. Усредненные температурные профили в реакторах до и после перегрузки первых слоёв при сопоставимых расходах свежего и циркуляционного газов приведены на Рис. 4. Произошло перераспределение нагрузки с нижних на верхние слои. Параметры работы цикла синтеза оказались в хорошем соответствии с предсказаниями по модели.

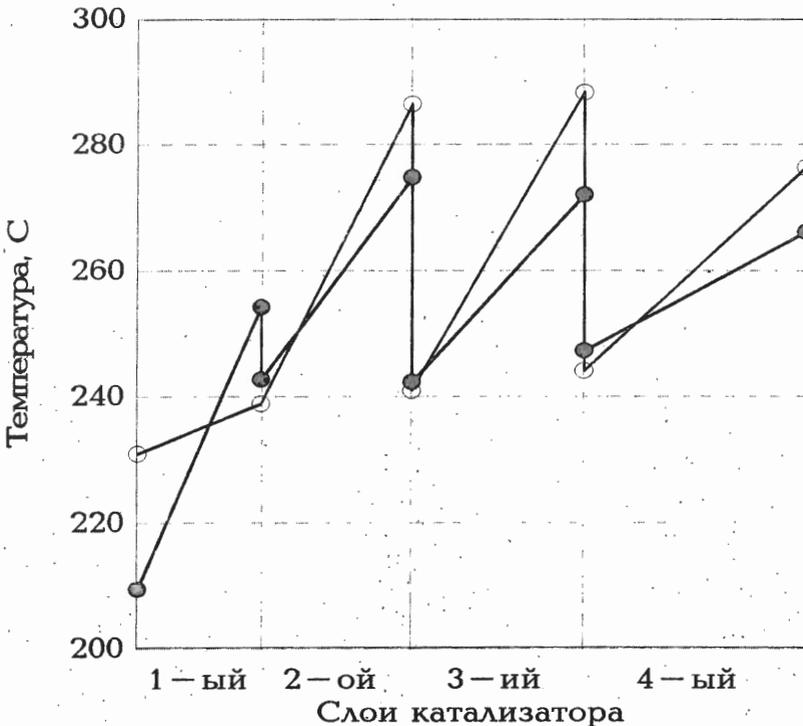


Рис. 4. Усредненные профили температуры до ( —○— ) и после ( —●— ) перегрузки 1-ых слоёв катализатора в 1991 году

Перегрузка первых слоёв позволила продлить срок службы первой загрузки на 2 года. В 1993 году необходимо было сделать выбор: либо

## ОР-В48

осуществлять полную перегрузку катализатора в реакторах существующей конструкции, либо работать ещё год и проводить смену катализатора одновременно с реконструкцией реакторов. (В климатических условиях Губахи перегрузка возможна только в летние месяцы.)

На основании анализа данных по работе агрегата было принято решение досыпать катализатор в первые слои и работать еще год. В июне 1993 года в каждый из реакторов было загружено с помощью специального загрузочного устройства по 15 тонн катализатора ICI-51-2. Это позволило кратковременно понизить входную температуру в реакторах с 240 до 215°C и обеспечить степень использования углеродного сырья в пределах 94.0-94.5% вплоть до полной перегрузки катализатора летом 1994 года.

В целом на первой загрузке катализатора было произведено 6262 тысячи тонн метанола-ректификата. По нашему мнению столь долгий срок службы катализатора объясняется тремя факторами:

- мероприятиями с первыми слоями,
- большим запасом катализатора в реакторах,
- сравнительно низкой ценой природного газа.

В течение всей работы первой загрузки катализатора в реакторах наблюдались значительные температурные неоднородности (25-55°C по сечению слоя катализатора). По нашему мнению наблюдавшиеся в реакторах неоднородности вызваны, в основном, двумя причинами: неоднородной структурой слоя катализатора и плохим перемешиванием горячего реакционного газа с холодными байпасами. Такие неоднородности понижают выход метанола, способствуют образованию побочных продуктов и затрудняют управление процессом.

В 1994 году во время обычной ежегодной остановки агрегата фирмой Methanol Casale была осуществлена реконструкция реакторов с целью улучшения смешения газов. Были удалены ромбовидные распределители холодных байпасов, и внутри существующих обечаек смонтированы новые внутренние устройства, обеспечивающие размещение катализатора в четырех раздельных слоях на опорных решетках и смешение газа между слоями. Между вторым и третьим, третьим и четвертым слоями были установлены смесители

конструкции Methanol Casale, а между первым и вторым слоями - смесители, разработанные в Институте катализа им. Г.К. Борескова.

С целью получения однородной структуры слоя катализатора реконструированные реакторы загружались с помощью специального устройства Института катализа, обеспечивающего плотную загрузку. В каждый реактор было загружено по  $131 \text{ м}^3$  катализатора ICI-51-2 со средней плотностью слоя  $1.36 \text{ кг/л}$ .

Новые внутренние устройства обеспечивают отличное перемешивание газа. Неоднородности температуры по сечению реактора составляют  $5-10^\circ\text{C}$ . Перепады давления на реакторах не превосходят значений, наблюдавшихся при старой конструкции.

Однородные входные температуры позволяют поддерживать их низкие значения, тем самым продлевая срок службы катализатора. Низкие температуры и отсутствие локальных перегревов способствуют также очень низкому содержанию побочных продуктов в метаноле-сырце. Более эффективная работа реакторов синтеза позволяет более полно использовать потенциальные возможности загруженных с запасом слоёв катализатора. В планы Метафракса входит увеличение мощности агрегата на 10%. Для этого необходима ликвидация узких мест, в том числе в печах реформинга и компрессорах.

#### Литература

1. О.А.Малиновская, А.Я.Розовский, И.А.Золотарский и др. "Кинетическая модель синтеза метанола на медьсодержащем катализаторе", Кинетика и Катализ, 1987, 28, 970-976.
2. О.П.Кленов, А.П.Филимонов, В.В.Майер "Опыт использования загрузочных устройств в реакторах синтеза метанола", IMTOF-95, Сан-Франциско, 1995

## НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Ласкин Б.М., Щеголев В.В., Рутберг Ф.Г.,

*РНИЦ "Прикладная химия", Институт проблем электрофизики РАН, С.Петербург*

Применение плазмохимических процессов для переработки промышленных отходов органических веществ обсуждается и исследуется более 30 лет. В последние годы в России и за рубежом значительно возросло количество предложений по применению плазмотронов и электродуговых реакторов различной конструкции для переработки промышленных токсичных отходов (ПТО).

Нами проведены инженерно-технический и экологический анализ, который показывает, что большинство ПТО, содержащих горючих органических веществ не менее 50-60%, целесообразно сжигать в печах и установках сжигания различной конструкции за счет тепловодной способности ПТО и дутьевого воздуха. В то же время для ПТО, имеющих высокую концентрацию высокотоксичных веществ, целесообразно применение плазмохимических установок (ПХУ) по следующим параметрам, выгодно отличающих их от печей сжигания:

- малая инерционность при запуске и остановках процесса;
- малые весогабаритные характеристики ПХУ;
- возможность боксирования и полной автоматизации процесса, что, в свою очередь, обеспечивает необходимую локализацию выбросов токсичных веществ при аварийных ситуациях.

Таким образом применение ПХУ наиболее целесообразно при уничтожении (обезвреживании) таких опасных веществ, как боевые отравляющие вещества, полихлордibenздиоксины, полихлордibenзфураны, полихлорбифенилы, перфтор-хлорорганические соединения или их высококонцентрированные смеси.

ПХУ для полной переработки галогенсодержащих отходов состоит из трех блоков плазмотрона, плазмохимического реактора и системы очистки и переработки газов.

Несмотря на то, что достаточно долгое время как в России и СНГ, так и за рубежом велись работы по использованию электродуговых генераторов плазмы (плазмотронов) для переработки отходов химических и биологических производств, а также деструкции отравляющих веществ, до последнего времени широко промышленного внедрения это направление не получило. Однако, начиная с 1993 г. в развитых странах мира: США, Японии, Франции, Германии, Великобритании, Израиле наблюдается бурное развитие этого направления.

Одна из причин, которая сдерживала развитие данного направления заключалась в отсутствии надежных, с длительным ресурсом работы и высоким КПД генераторов плазмы, а также сравнительно недорогого вспомогательного оборудования. В этой связи разработанный плазменный генератор переменного тока мощностью 1МВт является новым существенным шагом в направлении создания необходимого оборудования для технологического процесса по переработке токсичных отходов.

В основу работы плазмотрона положен принцип электродинамического движения дуг и поле собственного тока (рельсотронный эффект), что позволило принципиально изменить конструкцию плазмотрона переменного тока. Быстрое перемещение точки привязки дуги по электроду распределяет тепловую нагрузку от привязки по длине электрода, что дает возможность использовать электроды, выполненные из относительно легкоплавкого материала с теплопроводностью и водяным охлаждением (медные тонкостенные трубки). В рассматриваемом плазмотроне инжектор создает поток плазмы, обеспечивающей концентрацию электронов  $nc(10^{14} - 10^{16})\text{см}^{-3}$  в зоне минимального расстояния между основными электродами 0,5см, что является достаточным для зажигания основных дуг при сравнительно низком напряжении силового питания (300-500)В. Возникающие дуги перемещаются по расходящимся электродам со скоростью (10-30)м/сек в зависимости от величины тока и угла наклона электродов. В пристеночной зоне концентрация заряженных частиц резко падает и, таким образом, создается изолирующий слой, в котором происходит погасание дуги и процесс повторяется.

В данной конструкции удалось реализовать диффузный режим горения дуг. При диффузном разряде дуга занимает значительную часть объема разрядной камеры, разряд носит ярко выраженный турбулентный характер. Для целей деструкции токсичных веществ в соответствии с требованиями к плазменному потоку этот режим является наиболее предпочтительным, поскольку обеспечивает более высокий КПД плазмотрона за счет лучшего теплообмена при сравнительно невысокой среднemasсовой температуре газа (2500-3000 К), которая и требуется для реализации технологического процесса. Использование переменного тока позволило создать недорогую, компактную систему питания, которая по своей стоимости на порядок ниже аналогичных систем такой мощности на постоянном токе, существующих за рубежом.

Вторым блоком ПХУ является прямоточный реактор, в котором смешивается воздушная плазма и уничтожаемые галогенсодержащие вещества в виде газов, паров или распыленных в воздухе жидкостей. Основой для проектирования таких реакторов и

## ОР-В49

определения параметров процесса являются данные термодинамических и кинетических расчетов.

При переработке галоген-, фосфор-, серу- и азотсодержащих отходов в окислительной плазме отработавшие газы плазмохимического реактора содержат галогенводороды, оксиды фосфора, серы, а также значительное количество как "тепловых", так и "химических" оксидов азота. Указанные продукты являются вторичными токсичными веществами II и III классов опасности и подлежат дополнительному обезвреживанию в системах газоочистки. Вследствие относительно невысокой мощности установок плазмохимического уничтожения отходов, объемы отработавших газов невелики. Поэтому их очистка не представляет в настоящее время сложной технической проблемы. Особенностью плазмохимического способа является то, что указанные токсичные газы могут присутствовать в отработавших газах в более концентрированном виде, чем при печном способе обезвреживания. Это упрощает как проблему обезвреживания этих газов, так и утилизацию наиболее ценных из них.

Для очистки кислых газов могут использоваться широко известные и уже отработанные на установках огневого обезвреживания методы. Наиболее универсальным и эффективным является "мокрый" способ газоочистки, заключающийся в скрубберной промывке газов водой или водными растворами или суспензиями щелочных хемосорбентов. Конкретные технологические приемы и количество ступеней очистки выбирается с учетом состава отходов, заданной степени детоксикации, наличия требований по утилизации и т.д. Небольшая производительность и компактность плазмохимических установок не предъявляет к выбору хемосорбентов иных требований, кроме достижения наибольшей эффективности очистки в возможно меньшем объеме аппарата. В этом смысле наиболее подходящими следует считать водные растворы гидроксидов и карбонатов калия и натрия. При использовании этих хемосорбентов в подавляющем числе случаев в жидкой фазе протекает мгновенная химическая реакция с растворенным газом. При этом для хорошо растворимых газов скорость массопередачи определяется исключительно скоростью массообмена в газовой фазе. Поэтому проектирование аппаратов газоочистки может быть осуществлено с использованием достаточно простых и хорошо известных соотношений.

В отдельных случаях, по видимому, может быть применен и "полусухой" способ очистки - ввод щелочных растворов или суспензий в горячий поток отработавших газов с последующим их высушиванием и улавливанием на фильтрах. Для очистки газов на передвижных установках плазмохимического уничтожения отходов может оказаться целесообразным использование твердых химических поглотителей.

**MODELLING OF THE HEAT AND MASS TRANSFER IN A SINGLE PARTICLE  
DURING THE POLYMERIZATION OF PROPYLENE WITH HIGHLY ACTIVE  
CATALYSTS**

**J.J.C. Samson, A.P.H. Westenbroek, J.A.M. Kuipers, G. Weickert, K.R. Westerterp**  
Chemical Reaction Engineering Laboratories, Dep. of Chemical Engineering,  
Twente University of Technology, P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands

**ABSTRACT**

**INTRODUCTION**

The polymerization of propylene is very fast and exothermic which can lead to serious thermal runaways in growing particles. A thermal runaway results in deactivation of the catalyst, an inferior polymer quality and even in softening or melting of the polymer particles and subsequent plugging of the reactor. This paper presents a study of the mass and heat transfer in a single particle during the polymerization of propylene using a heterogeneous highly active catalyst.

*Heat and mass transfer models for a growing single particle*

We have modelled the mass and heat transfer phenomena with the Polymeric Flow Model (PFM) and the Multi Grain Model (MGM). In the PFM, the catalyst is assumed to be distributed homogeneously throughout the polymer. In the MGM, a catalyst particle breaks up into millions of catalyst fragments around which the polymer grows. Together these micro-particles form a macro-particle (see figure 1). Mass and heat transfer take place on two levels: Through the micro-particles and through the pores of the macro-particle.

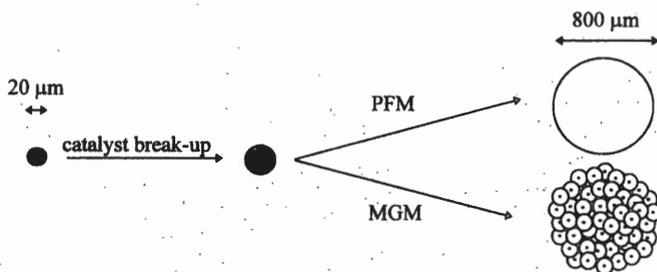


Figure 1. Schematic of the Polymeric Flow Model (PFM) and the Multi Grain Model (MGM)

## OP-B50

### MODELLING

#### *Model equations of the MGM*

To calculate temperature and concentration profiles in the growing particle, the mass and heat balances, described by a set of coupled differential equations, were numerically solved. The basic equations for the mass balance are given below:

#### Micro-particle mass balance

$$\frac{\partial C_{\mu,i}(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \left( D_{\mu,i} \frac{\partial C_{\mu,i}(r,t)}{\partial r} - C_{\mu,i}(r,t) u_r(r,t) \right) \right)$$

Boundary conditions:

$$r_{\mu} = r_c \Rightarrow D_{\mu,i} \frac{\partial C_{\mu,i}(r_c, t)}{\partial r_{\mu}} - C_{\mu,i}(r_c, t) u_r(r_c, t) = R_{c,i} = R_i \frac{r_c}{3}$$

$$r_{\mu} = R_{\mu} \Rightarrow C_{\mu,i}(R_{\mu}, t) = \eta C_{p,i}(r, t)$$

Initial condition:

$$t = 0 \Rightarrow C_{\mu,i}(r_{\mu}, 0) = C_{\mu,i,0} = \eta C_{p,i,0}$$

#### Macro-particle mass balance

$$\varepsilon \frac{\partial C_i(r,t)}{\partial t} = -(\bar{\nabla} \cdot \bar{N}_i(r,t)) - R_i(r,t)$$

Boundary conditions:

$$r = 0 \Rightarrow \frac{\partial C_i(0,t)}{\partial r} = 0$$

$$r = R_p \Rightarrow -N_i(R_p, t) = k_s (C_b - C_i(R_p, t))$$

Initial condition

$$t = 0 \Rightarrow C_i(r,0) = C_{i,0}$$

A corresponding set of equations for the heat balance can be formed but is not given here. The external heat transfer coefficient was estimated by the Ranz-Marshall equation:

$$Nu = 2 + 0.6 Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}}$$

### *Standard simulation*

In our study, a standard simulation was defined at a temperature of 70 °C and a partial propylene pressure of 20 bar using a 20 µm catalyst particle. Under these conditions, simulations could be run for catalyst activities up to 15 kg polypropylene/gcat.hr. Higher activities at standard conditions introduced numerical instabilities as a result of unrealistic high particle temperatures.

### *Liquid monomer versus gas phase polymerization*

A similar approach was used in describing the mass and heat transport processes in liquid pool and gas phase reactions. In liquid monomer polymerizations, the growing particles are suspended in a boiling liquid. As the heat production takes place in the particles, it is assumed that the particles are filled with gaseous monomer. In comparison to gas phase polymerizations, the external heat transfer in liquid monomer polymerizations will be definitely better, but we used a worse case estimation in our simulations and calculated the heat transfer coefficient using the Ranz-Marshall equation.

### *Model simulations*

In the first place, the contribution of convection in the pores of the macro-particle was evaluated. Comparison of simulations with and without a convection term showed that the contribution of convection is negligible. Secondly, the sensitivity of the model for values of physical constants was studied. In the simulations, only the values of the conductivity coefficients of the polymer and of the surrounding fluid slightly influenced the temperature profile. Thirdly, a comprehensive study was carried out to examine the influence of the physical and kinetic properties of the catalyst, catalyst break-up, diffusivities of components and the value of the external heat transfer coefficient, on the temperature and concentration profiles in a growing particle. The simulations showed that catalyst break-up is almost instantaneous and that the maximum particle temperature is reached within 0.1 seconds after initiation of the reaction. Moreover, it was shown that the temperature and concentration profiles in both the micro- and macro-particle are virtually flat. Thermal runaway is predominantly caused by external heat transfer limitations, i.e. heat transfer from the particle to the bulk, in the very beginning of the reaction when the activity of the catalyst is maximal while the external heat exchange surface of the particle is still small.

## OP-B50

### *Pre-polymerization*

The critical first seconds of the reaction, when a thermal runaway is most probable, can be carried out in a controlled way by introducing a pre-polymerization step. In this step, the reaction rate is kept low in the first minute of the reaction to create enough external heat exchange surface to withdraw the total reaction heat produced at maximum reaction rate. Pre-polymerization can be carried out either by starting the reaction at a low temperature or monomer concentration or by gradual activation of the catalyst. The simulations show that pre-polymerization at a low temperature is more effective than at a low monomer concentration as it only requires a relatively small temperature decrease.

## EXPERIMENTS

At our laboratories, both liquid pool and gas phase polymerizations were carried out using a super active  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{EB}$  catalyst. Below, a brief description of the observed thermal runaway phenomena is given.

### *Liquid pool reactions*

In liquid pool reactions, no indications for serious thermal runaways were obtained at temperatures up to 40 - 50 °C. At higher temperatures, extremely high polymerization rates were obtained in the initial stage of the reaction, up to 100 kg polymer / g cat.hr. followed by a very rapid decay of the reaction rate. Figure 2 shows the reaction rates versus time of three experiments executed at 67 °C. One experiment was carried out without a pre-polymerization step, the other two with a pre-polymerization step at 27 °C and 47 °C respectively. In the experiment without pre-polymerization, deactivation is much more rapid compared to the experiments with pre-polymerization and the yield obtained is significantly lower. The differences in reaction rates are attributed to irreversible thermal deactivation of catalyst when a pre-polymerization step is neglected. The reaction rates of the experiments with pre-polymerization at different temperatures became identical after the reactor temperature had reached its set-point at about 18 minutes reaction time. In these experiments, a thermal runaway was avoided and the reaction followed its normal decay behaviour.

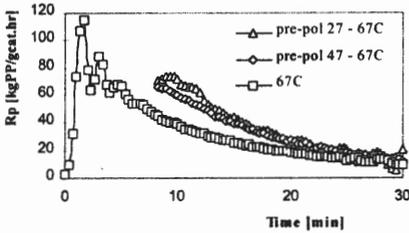


Figure 2. Reaction rate versus temperature for experiments with and without pre-polymerization.

### *Gas phase reactions*

In our gas phase experiments, the catalyst components were suspended in a small amount of pentane before injection into the reactor. Thus, the gas phase experiments could be characterised more precisely as concentrated slurry reactions at the initial stage. In the experiments without a pre-polymerization step, a maximum yield was obtained at a temperature of 37 °C. For reactions at temperatures above 37 °C, introduction of a pre-polymerization step results in significantly higher yields compared to reactions at lower temperature. This type of kinetic behaviour is again interpreted as deactivation caused by thermal runaway of the particle in the initial stage of the reaction resulting in a very rapid deactivation of the catalyst.

### *Liquid pool versus gas phase reactions*

Although the same catalyst was used, the liquid pool and gas phase experiments showed a different kinetic behaviour. This can be explained by several reasons. Firstly, the heat transfer around the particles is much better in liquid pool than in gas phase polymerizations. Therefore, thermal runaways are initiated at higher temperatures and are damped more strongly. A second and more likely explanation for the thermal runaway in this case is the method of activation. In the liquid pool polymerizations, catalyst concentrations are relatively low compared to those in a concentrated pentane slurry. Therefore, the catalyst is activated in a gradual way in liquid pool reaction. In our gas phase experiments, the catalyst components are intensively contacted in a small amount of pentane making activation much faster. Here,

## OP-B51

the maximum activity is reached when the particles are relatively small and not able to remove the total reaction heat.

## CONCLUSION

During the polymerization of propylene with highly active catalysts, thermal runaway at particle level is likely to occur at the initial stage of the reaction as a result of external heat transfer limitation. Simulations show that thermal runaway in particles can be avoided by suppressing the reaction rate in a prepolymerization step. This was also confirmed with gas phase and liquid pool experiments. At higher reaction temperatures, pre-polymerization avoided an extremely rapid deactivation and significantly increased the overall yield.

## LIST OF SYMBOLS

|             |  |                                   |
|-------------|--|-----------------------------------|
| C           | Concentration                                      | $\text{mol.m}^{-3}$               |
| $C_b$       | Bulk concentration                                 | $\text{mol.m}^{-3}$               |
| $C_{\mu,i}$ | Concentration of component i in the micro-particle | $\text{mol.m}^{-3}$               |
| D           | Diffusion coefficient                              | $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$        |
| $k_s$       | Mass transfer coefficient                          | $\text{m.s}^{-1}$                 |
| $\bar{N}$   | Molar flux   | $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ |
| Nu          | Nusselt number                                     | -                                 |
| Pr          | Prandtl number                                     | -                                 |
| $R_{c,i}$   | Reaction rate of component i the catalyst surface  | $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ |
| $R_\mu$     | Radius of micro-particle                           | m                                 |
| $R_p$       | Radius of macro-particle                           | m                                 |
| t           | Time   | s                                 |
| u           | Velocity   | $\text{m.s}^{-1}$                 |

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ И РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ  
ПРОЦЕССА ГАЗОФАЗНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Колесник В. В., Орлик В. Н., Колесник Ю. В. (И-нт газа НАНУ, г. Киев),  
Зеленцов В. В. (АО "Ставропольполимер", г. Буденновск)

Процесс газофазной каталитической полимеризации (ГКП) олефинов в псевдооживленном слое (ПС) полимер-катализаторных частиц, является одним из наиболее перспективных способов промышленной полимеризации. Однако, в силу особенностей протекания, для обеспечения надежности автоматического управления необходимо детальное исследование динамических свойств процесса.

Для этого на основе двухфазной теории ПС с допущением трехстадийного механизма протекания процесса полимеризации



включающего стадии: иницирования этиленом ( $C_3$ ) неактивных центров полимеризации ( $A_H$ ) в исходном катализаторе с переводом их в активные ( $A_A$ ), полимеризации этилена на активных центрах с образованием полимера ( $П$ ) и отравления активных центров "ядом" ( $C_Я$ ) с переводом их в уничтоженные ( $A_Y$ ) и нейтрализацией яда ( $И$ ), где  $k_1 = k_{01} \cdot \exp\{-E_{01}/[R \cdot T_0]\}$ ,  $i = 1, 2, 3$  - константы скоростей элементарных стадий иницирования, отравления и полимеризации, а сами скорости соответствующих стадий процесса выражены в виде:  $W_1 = k_1 \cdot C_3 \cdot C_{Hac}$ ;  $W_2 = k_2 \cdot C_Я \cdot C_{Ac}$ ;  $W_3 = k_3 \cdot C_3 \cdot C_{Ac}$ , построена математическая модель нестационарного процесса ГКП этилена в полидисперсном ПС. В состав этой модели вошли:

- материальные балансы по мономеру и яду в фазе пузырей:

$$dC_{kb}/dl = K_{be}/U_b \cdot (C_{ke} - C_{kb}), \quad (4)$$

где  $k = M$  (мономер, этилен) или  $Я$  (яд)

- тепловой баланс для фазы пузырей:

$$dT_b/dl = 1/(U_b \cdot C_{pg}^b \cdot \rho_g) \cdot [H_{be} \cdot (T_e - T_b) + K_{be} \cdot MV_g \cdot (C_e - C_b) \cdot (C_{pg} T_g - C_{pg}^b T_b)], \quad (5)$$

где

$$C_e = P/[R \cdot T_e]; \quad C_{pg} T_g = \begin{cases} C_{pg}^b T_b & \text{при } T_e > T_b \\ C_{pg}^e T_e & \text{при } T_e < T_b \end{cases}$$

$$C_b = P/[R \cdot T_b];$$

- материальный баланс по твердой фазе (порошку полимера):

$$d[W_t \cdot P_b(r_1, t)]/dt = F_0 \cdot P_0(r_1, t) - F_1 \cdot P_b(r_1, t) - K(r_1) \cdot W_t \cdot P_b(r_1, t) \cdot (1-\alpha) + d[W_t \cdot P_b(r_1, t) \cdot R(T, r_1, \dots)]/dr + 3 \cdot W_t \cdot P_b(r_1, t) \cdot R(T, r_1, \dots)/r_1 \quad (6)$$

- материальные балансы по мономеру и яду в эмульсионной фазе:

$$dC_{je}/dt = (C_{Me} + C_{Ye} + C_{N2e})^{-1} \cdot (A \cdot H \cdot (1-\delta) \cdot (\epsilon_{mf} + (1-\epsilon_{mf}) \cdot \xi))^{-1} \cdot \\ * ((C_{1e} + C_{N2e})/M_j \cdot (M_g \cdot (1-\delta) \cdot x_j^{Bx} - M_j \cdot (F_1 \cdot \epsilon_{mf} \cdot C_{je}/\rho_b + \\ + \Delta r/\rho_k \cdot \sum_{i=1}^N y_i^f \cdot z_i \cdot W_{m,i}^f - K_{be} \cdot A \cdot H \cdot \delta \cdot (C_{jb} - C_{je}))) - \\ - C_{je} \cdot (1/M_1 \cdot (M_g \cdot (1-\delta) \cdot x_1^{Bx} - M_1 \cdot (F_1 \cdot \epsilon_{mf} \cdot C_{1e}/\rho_b + \\ + \Delta r/\rho_k \cdot \sum_{i=1}^N y_i^f \cdot z_i \cdot W_{n,i}^f - K_{be} \cdot A \cdot H \cdot \delta \cdot (C_{1b} - C_{1e}))) + \\ + 1/M_{N2} \cdot (M_g \cdot (1-\delta) \cdot x_{N2}^{Bx} - M_{N2} \cdot (F_1 \cdot \epsilon_{mf} \cdot C_{N2e}/\rho_b - \\ - K_{be} \cdot A \cdot H \cdot \delta \cdot (C_{N2b} - C_{N2e}))) + P \cdot (A \cdot H \cdot (1-\delta) \cdot \\ * (\epsilon_{mf} + (1-\epsilon_{mf}) \cdot \xi))/(R \cdot T_e^2) \cdot dT_e/dt), \quad (7)$$

где, в зависимости от рассматриваемого компонента:

- для мономера  $j - M; 1 - Y; m - 3; n - 2;$
- для яда  $j - Y; 1 - M; m - 2; n - 3.$

Здесь

$$C_{N21} = P/RT_1 - C_{M1} - C_{Y1}, \quad 1 = b, e;$$

$$\bar{C}_{jb} = 1/H \cdot \int_0^H C_{jb} \cdot dl, \quad j = M, Y, N2$$

- изменение концентрации активных центров катализатора (а.ц.) в эмульсионной (плотной) фазе:

$$dC_{aц}/dt = F_0 \cdot C_{aц}^0 / [\rho_K \cdot A \cdot H \cdot (1-\delta) \cdot (1-\varepsilon_{mf}) \cdot (1-\xi)] + (W_1 - W_2) - F_1 \cdot \zeta_c \cdot C_{aц} / [\rho_B \cdot A \cdot H \cdot (1-\delta) \cdot (1-\varepsilon_{mf}) \cdot (1-\xi)] \quad (8)$$

- изменение концентрации неактивных центров катализатора (н. а. ц.) в эмульсионной (плотной) фазе:

$$dC_{нац}/dt = F_0 \cdot C_{нац}^0 / [\rho_K \cdot A \cdot H \cdot (1-\delta) \cdot (1-\varepsilon_{mf}) \cdot (1-\xi)] - W_1 - F_1 \cdot \zeta_c \cdot C_{нац} / [\rho_B \cdot A \cdot H \cdot (1-\delta) \cdot (1-\varepsilon_{mf}) \cdot (1-\xi)] \quad (9)$$

- тепловой баланс для частицы i-ой фракции в эмульсионной фазе:

$$d\theta_i/dt = r_{к0}^3 \cdot W_{3,i}^f \cdot (-\Delta H + C_{pg}^e \cdot T_g - C_{pl} \cdot \theta_i) + 3 \cdot r_{e,i}^2 \cdot \alpha_i^f \cdot (T_e - \theta_i) / [(\rho_K \cdot C_{pk} - \rho_{pl} \cdot C_{pl}) \cdot r_{к0}^3 + \rho_{pl} \cdot C_{pl} \cdot r_{e,i}^3] \quad (10)$$

- тепловой баланс по газу в эмульсионной фазе:

$$A \cdot H \cdot (1-\delta) \cdot [\varepsilon_{mf} + (1-\varepsilon_{mf}) \cdot \xi] \cdot \rho_g \cdot C_{pg}^e \cdot dT_e/dt = M_g \cdot (1-\delta) \cdot C_{pg}^e \cdot (T_{вх} - T_e) + A \cdot H \cdot \delta \cdot [H_{bе} \cdot (T_b - T_e) + K_{bе} \cdot MV_g \cdot P/R \cdot (1/T_b) - 1/T_e \cdot (C_{pg} T_g - C_{pg}^e T_e)] + \sum_{i=1}^N [3 \cdot y_i \cdot \Delta r \cdot \alpha_i^f \cdot (\theta_i - T_e) / (\rho_{пк}^i \cdot r_{e,i}^3)] + \pi \cdot D \cdot H \cdot (1-\delta) \cdot \varepsilon_{mf} \cdot h_w \cdot (T_w - T_e) \quad (11)$$

При этом

$$\bar{T}_b = 1/H \cdot \int_0^H T_b \cdot dl; \quad C_{pg} T_g = \begin{cases} C_{pg}^b \bar{T}_b & \text{при } T_e > \bar{T}_b \\ C_{pg}^e T_e & \text{при } T_e < \bar{T}_b \end{cases}$$

- выражение для расчета количества порошка полимера, нарабатываемого во всех фракциях частиц слоя:

$$F_1 = M_3 / \rho_K \cdot \sum_{i=1}^N y_i \cdot \Delta r \cdot \zeta_i^f \cdot W_{3,i}^f \quad (12)$$

Начальные и граничные условия:

$$t = 0: \quad W_t = W_0; \quad P_b(r_1, t) = P_0(r_1, 0) \\ C_{Me} = C_{Me}^0; \quad C_{Яe} = C_{Яe}^0; \quad C_{N2e} = C_{N2e}^0; \\ C_{aц} = C_{aц}^0; \quad C_{нац} = C_{нац}^0; \\ \theta_i = \theta_i^0 = T_e^0, \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad T_e = T_e^0; \\ l = 0: \quad C_{Mb} = C_{Mb}^0; \quad C_{Яb} = C_{Яb}^0; \quad T_b = T_{вх} = T_b^0.$$

На основе полученного математического описания процесса

## ОР-В51

проведено детальное исследование динамических характеристик реактора полимеризации. При этом учитывалось распределение полимер-катализаторных частиц по фракциям в ПС и унос мелких фракций частиц из слоя, что существенно увеличивало необходимое для расчетов время.

Для разработки системы управления процессом оказалось возможным упростить математическое описание процесса ГКП. Поэтому приведенная выше система уравнений была преобразована с учетом ряда допущений, важнейшими из которых были монодисперсность ПС, наличие в газовом потоке только мономера (этилена) и равенство температур частиц и газа в эмульсионной фазе.

По результатам расчета получены динамические и статические характеристики процесса ГКП. В зависимости от выбора технологических и конструктивных параметров, в данной системе были возможны: отсутствие стационарных состояний; одно устойчивое (грубое) состояние равновесия; три стационарных состояния, из которых верхнее нефизично из-за плавления полимера; одно неустойчивое, соответствующее точке бифуркации на Q-T - диаграмме.

Из рассмотрения динамических характеристик системы при варьировании входной температуры газа  $T_{вх}$ , массового расхода газа  $M_g$  и давления в реакторе P в области нижнего устойчивого и верхнего неустойчивого состояний равновесия можно было заключить, что процесс ГКП этилена в ПС в интересующей нас области параметров, где возможно получение отвечающих стандартам марок полимера, протекает в довольно узкой области с весьма небольшим запасом устойчивости по температуре слоя. При выходе за пределы этой области возможно либо превышение данной температуры над точкой плавления полимера, что ведет к срыву процесса получения полимера, либо снижение температуры слоя и получение некондиционного продукта.

Анализ возможных каналов управления данным процессом (в частности, по полученным статическим характеристикам, позволяющим оценивать и сравнивать каналы управления процессом полимеризации) показал, что наиболее приемлемым среди них является канал "температура газовой смеси на входе в реактор - температура ПС в реакторе".

В ходе вычислительного эксперимента показано, что система

управления процессом ГКП этилена в ПС, использующая ПИ-регулятор, способна справиться с любыми, возможными на данном объекте, возмущениями.

Кроме того, полученные в ходе проведенных более широких исследований сведения о поведении процесса ГКП этилена в ПС и характеристики получаемого продукта при различных режимах работы реактора полимеризации и характеристиках используемого типа катализатора (или различных партий одного и того же типа его) позволили разработать систему прогнозирования поведения указанного процесса при смене партий катализатора для оперативного реагирования на возникающие отклонения в ходе процесса.

Все это, в конечном итоге, явилось надежной основой для перевода технологических операций производства ГКП этилена в реакторе с ПС, осуществляемого в АО "Ставропольполимер", на бесшито-вое управление с помощью ЭВМ.

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД НА ОКСИДНОМ  
КАТАЛИЗАТОРЕ В РЕАКТОРЕ С АДИАБАТИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ.  
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ. ПРОМЫШЛЕННОЕ ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ.

Макаренко М.Г., Кленов О.П.\*, Луговской В.И.\*\*,  
Иванов С.Ю.\*, Матрос Ю.Ш.\*\*\*

*АО "Катализатор", г. Новосибирск,  
\*Институт Катализа им. Г.К.Борескова СО РАН,  
\*\*Одесский Политехнический Университет, г. Одесса, Украина,  
\*\*\*Matros Technology, St- Louis, USA.*

Окисление метанола в формальдегид на оксидных катализаторах - важный процесс химической технологии, который в последние десятилетия находит широкое применение в мировом производстве формалина. Как правило, он осуществляется на основе многотрубчатого реактора с внешним охлаждением. Однако, по объективным характеристикам единичная мощность таких реакторов не превышает 40 - 45 тыс. тонн 37%- го формалина в год. В связи с этим, разработка технологических основ осуществления процессов парциального окисления (в частности, окисление метанола в формальдегид) в реакторах с адиабатическими слоями катализатора, позволяющих создавать производство практически любой требуемой мощности на базе единичного агрегата, является актуальной проблемой. Значительное выделение тепла в экзотермических процессах парциального окисления (например, при окислении метанола в формальдегид,  $\Delta Q = 230$  кДж/моль) требует разделения слоя катализатора на отдельные слои и проведения процесса с промежуточным отводом тепла.

При разработке реактора с адиабатическими слоями для процессов парциального окисления необходимо решить три основные технологические задачи:

- Уменьшение параметрической чувствительности технологического режима к флуктуациям входных параметров слоев;
- Устранение, либо уменьшение влияния пространственных неоднородностей (в том числе внутренних структурных неоднородностей слоев) на процесс до предельно допустимых из анализа параметрической чувствительности;
- Изучение динамических свойств слоев с целью разработки эффективной системы управления.

1. Для процесса окисления метанола в формальдегид на окисном катализаторе в адиабатических слоях при решении проблемы уменьшения параметрической чувствительности руководствуются следующими общими требованиями: параметрические чувствительности выходных параметров к входным в адиабатических слоях, а также динамические характеристики этих слоев должны быть такими, чтобы при возможных флуктуациях входных параметров температура в слое не превышала  $360-400^{\circ}\text{C}$  ( $400^{\circ}$ -предел термостойкости катализатора) в течении всего переходного режима, а в стационарном режиме температура на выходе из слоя не превышала  $340^{\circ}\text{C}$ .

Уменьшить величину параметрической чувствительности, при степени превращения в каждом слое равной 0,25, можно только за счет увеличения размеров зерен катализатора. Это ведет также к снижению гидравлического сопротивления в слое. Однако, мероприятия, направленные на снижение параметрической чувствительности и уменьшение гидравлического сопротивления, уменьшают выход формальдегида вследствие увеличения внутридиффузного торможения. Поэтому увеличение размера зерен катализатора должно быть таким, чтобы избирательность процесса была не меньше заданной. Этого можно добиться загрузкой зерен катализатора с уменьшающимся размером в направлении движения газового потока [1].

Таким образом, требовалось определить такое распределение размеров частиц катализатора по длине реактора, при котором бы обеспечивалась необходимая стабильность и максимально возможная для этой стабильности избирательность. Для этого рассчитывались температурные и концентрационные поля в адиабатических слоях при различных размерах зерен катализатора.

В результате были определены размеры зерен катализатора по слоям в соответствии с этими требованиями. В зависимости от условий конкретного производства, число слоев в реакторе составляет 3 - 5. Наиболее оптимальным является вариант 4-х слойного реактора, позволяющий выпускать формалин в широком диапазоне концентраций, с различным содержанием метанола.

2. В общем случае пространственные неоднородности ухудшают технико-экономические показатели процессов из-за существенно нелинейной зависимости конверсии и селективности от температуры и времени контакта реагентов в зоне реакции. Для процесса окисления метанола в формальдегид, имеющего высокую

параметрическую чувствительность, влияние пространственных неоднородностей оказывается решающим для безопасной эксплуатации контактного аппарата.

Неоднородности, встречающиеся в химических реакторах, можно разделить на две группы: внешние и внутренние. К первым относятся отклонения температуры и состава исходной смеси, возникающие из-за неполного смешения подводимых к слою газов, а также неоднородность распределения потока на входе в реакционный объем. К внутренним неоднородностям относятся отклонения от средних значений активности катализатора в отдельных частях реактора, неоднородности засыпки и проницаемости катализатора в масштабе всего реактора, флуктуации пористости и проницаемости, обусловленные свойствами частиц формировать при загрузке ансамбли с более или менее упорядоченной структурой с характерным размером, определяемым несколькими диаметрами (десятками диаметров) зерен катализатора.

Внешние неоднородности. Проблема влияния входных неоднородностей по температуре и составу была решена путем установки между слоями смесительного устройства оригинальной конструкции, обеспечивающего практически однородное распределение потока по этим параметрам.

Распределение входной скорости потока в основном определяется конкретной конструкцией реактора. Поэтому для определения возможных флуктуаций скорости потока было проведено аэродинамическое моделирование реактора на экспериментальном стенде, где были проверены поля скорости на входе и выходе из слоев катализатора при различных режимах работы.

Результаты экспериментов показали, что разработанная для процесса конструкция реактора обеспечивает максимально возможные флуктуации скорости потока в пределах допустимых значений, определенных из анализа параметрической чувствительности слоев катализатора.

Внутренние неоднородности. Как показали проведенные теоретические и экспериментальные исследования, влияние внутренних неоднородностей может оказаться решающим фактором, определяющим стабильную и безопасную работу реактора. Было выполнено математическое моделирование влияния пространственных неоднородностей на работу адиабатического слоя.

Для описания процесса в слое катализатора с учетом неоднородного распределения параметров предложена двумерная математическая модель, позволяющая учитывать совместное воздействие на процесс гидродинамических, тепло - массообменных и кинетических факторов. Отмечено удовлетворительное

совпадение расчетных данных с экспериментальными. На основе анализа математического описания проведено исследование влияния пространственных неоднородностей на характеристики процесса окисления метанола в формальдегид в реакторе с адиабатическими слоями катализатора. Для оценки степени воздействия структурных неоднородностей на качество работы реактора в каждом из 4-х слоев моделировались области с повышенным или пониженным относительно среднего значением пористости  $\epsilon$  на разном расстоянии от входа в слой. При этом оказалось, что структурные неоднородности с пониженной проницаемостью в условиях протекания в слое экзотермической реакции при степенях превращения значительно меньших единицы приводят к образованию локальных областей с повышенной температурой в слое - "горячих пятен". Показано, что чем дальше структурная неоднородность от входа в слой, тем большее влияние она оказывает на значение температуры в "пятне" на выходе. Установлено, что локальные уплотнения структуры слоев ухудшают стабильность процесса из-за повышения параметрической чувствительности в этих зонах, что накладывает жесткие ограничения на флуктуации входных параметров. Для обоснования возможности промышленного осуществления данного процесса в реакторе с адиабатическими слоями катализатора рассмотрена вероятность появления "горячих" и "холодных пятен", когда упаковка слоев носит случайный, статистический характер. Случайная упаковка моделировалась с помощью датчика случайных чисел, с учетом реального диапазона изменения пористости. Показано, что при однородных условиях на входе случайный, статистический характер упаковки слоев катализатора для проведения процесса окисления метанола в формальдегид в адиабатических условиях не может служить источником возникновения существующих температурных неоднородностей и, следовательно, они возникают из-за неправильной загрузки катализатора в аппарат. Этот вывод подтвержден результатами обследования промышленного агрегата. Определены допустимые значения входных неоднородностей по температуре в масштабе реактора для каждого из слоев.

Для разработки методов создания однородных слоев были проведены эксперименты по исследованию структуры насыпных зернистых слоев и влиянию на них условий загрузки и других способов воздействия.

Исследована детальная внутренняя структура насыпного слоя для разных методов загрузки при помощи рентгеновской томографии. Результаты томографирования показали, что в слое катализатора могут существовать

## ОР-В52

локальные участки с различной порозностью. Их возникновение связано с процессом загрузки частиц, форма и размеры участков совпадают с локальными образованиями, имевшими место при загрузке, например, холмами из частиц при засыпке "навалом" из емкостей.

Необходимой предпосылкой создания однородной структуры слоя и фильтрующегося потока является одинаковая процедура загрузки всех участков слоя, выдерживая постоянным значение параметра загрузки. Например, при способе загрузки, в котором частицы предварительно равномерно распределялись по сечению реактора и затем падали в формируемый слой, пролетая одно и тоже расстояние, всегда получается однородное распределение частиц в любых сечениях и практически с плоским профилем температуры на выходе. Этот способ напоминает "дождь" из частиц.

Прослеженная прямыми экспериментальными методами связь между способами упаковки частиц, получающейся структурой насыпного слоя и распределением параметров фильтрующегося потока показала, что появление неоднородностей типа "горячих пятен" в слое катализатора обусловлено неоднородностями структуры слоя, возникшими при упаковке частиц. Проведена отработка способов загрузки, обеспечивающих однородную загрузку на стенде с экзотермической реакцией.

Теоретические и экспериментальные исследования влияния внутренней структуры слоев на процесс позволили найти подход к формированию однородной структуры слоев и разработать оригинальное загрузочное устройство, которое применяется при загрузке катализатора в промышленный реактор.

3. Для изучения динамических свойств слоев использовалась математическая модель нестационарных процессов протекающих в 1 - 4 слоях реактора, которая учитывает внешний обмен между поверхностью зерна и газовым потоком, а также продольный перенос тепла по скелету катализатора.

Из расчета динамических характеристик слоев применительно к условиям промышленного реактора сделаны основные выводы:

Длительность переходных режимов по слоям (в одном из номинальных режимов): 1 слой - 150 сек., 2 слой - 180 сек., 3 слой - 200 сек., 4 - 800сек., то есть наиболее инерционен четвертый слой.

Если весь слой ведет себя как нелинейная система, то из сравнения переходных режимов в сечении, соответствующем половине глубины слоя, следует, что первая половина слоя практически линейный объект.

При возмущениях по температуре входа в 3 и 4 слоях катализатора наблюдается динамический заброс (для 4 - го слоя и при возмущениях по нагрузке).

На основании исследований динамических свойств слоев разработаны и практически реализованы рекомендации по системе стабилизации температур в промышленном реакторе.

Таким образом комплексное решение проблем реализации процессов парциального окисления в адиабатических слоях катализатора позволило создать первое в мировой практике производство формалина на базе реактора с адиабатическими слоями катализатора, которое введено в строй и эксплуатируется с 1988 года на Кемеровском ПО "Карболит" (ныне АФ "Токем"). Основные характеристики реактора приведены в таблице:

| Наименование характеристики                               | Значение       |
|---|----------------|
| Мощность производства, тыс. т 37%-го формалина в год      | 60 - 70        |
| Расход метанола на 1 т 37%-го формалина, кг               | 420 - 425      |
| Гидравлическое сопротивление реактора, кг/см <sup>2</sup> | 0,15 - 0,2     |
| Срок службы катализатора,                                 | 3 года и более |
| Количество производимого пара на 1 т 37%-го формалина, кг | 600 - 700      |

При этом качество конечного продукта характеризуется следующим составом %, вес.:

|                    |                                    |
|--------------------|------------------------------------|
| формальдегид       | 37 - 57;                           |
| метанол            | 0,01 - 0,5;                        |
| муравьиная кислота | 0,015 - 0,02 (в 37%-ом формалине); |
| вода               | остальное.                         |

**Литература:**

[1]. Матрос Ю. Ш., Нестационарные процессы в каталитических реакторах, Новосибирск, 1982.

## ЭЛЕКТРО-ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ

Томишко М.М., Невский И.А., Весков В.С., Путилов А.В. Слинъко М.Г.  
НИФХИ им. Л.Я. Карпова, РХТУ им. Д.И. Менделеева

Проведенное нами изучение электрофизических явлений, сопровождающих каталитическое окисление: диоксида серы на ванадиевом, платиновом, палладиевом, окисно-железном, окисно-хромовом катализаторах; этилового спирта на ванадиевом и платиновом катализаторах; этилена в окись этилена на серебряном катализаторе; аммиака на платиновом катализаторе; орто-ксилола во фталевый ангидрид на ванадиевом катализаторе указывает на существование сведений, которые могут внести изменения в наши представления о характере протекания окислительного каталитического процесса. Описанию этих явлений посвящена настоящая работа.

Одним из первых в ряду изученных нами явлений следует назвать разность потенциалов, возникающую между входным и выходным сечениями каталитического слоя при окислении диоксида серы на ванадиевых катализаторах. Само явление впервые наблюдалось в работе [1]. Нами была сделана попытка [2] выявить причину возникновения разности потенциалов и найти корреляцию между ее величиной и каталитической активностью. Экспериментально показано, что указанная разность потенциалов возрастает с активностью катализатора, причем выходное сечение слоя несет более положительный потенциал, чем входное.

Известно, что в реакции происходят изменения в активном компоненте катализатора, что, по-видимому, и приводит к изменению разности потенциалов. Замена смеси  $\text{SO}_2$  с воздухом на гелий приводит к исчезновению разности потенциалов, замена реакционной смеси на воздух снижает разность потенциалов в такой степени, что знак на входе меняется на противоположный.

Измерение тока через гранулу позволило оценить поверхностную плотность заряда на грануле, которая составила  $7,5 \cdot 10^{-11}$  Кл/см<sup>2</sup>.

Одновременно измеряли ток через электроды, которые находились рядом с концами гранулы катализатора (на расстоянии 1 мм), но не касались их. При окислении 10%-ной смеси  $\text{SO}_2$  с воздухом при 485°C было получено увеличение проводимости газовой фазы [3]. Это может быть связано с появлением отрицательно заряженных частиц в газовой фазе вблизи поверхности катализатора, соответствующих их содержанию  $4,7 \cdot 10^{10}$  см<sup>-1</sup>.

Можно ожидать, что поверхность работающего катализатора будет

также заряжена, что и было подтверждено специальными экспериментами [4] с использованием электродинамического вибрирующего конденсатора. При этом было показано, что величины заряда поверхности в нераагирующей системе: катализатора на воздухе и носителя в реакционной смеси, - близки и монотонно зависят от температуры. Иная картина - на работающем катализаторе СВД в условиях реакции наблюдается два экстремума при 420-430°C и при 500°C. В областях этих температур происходит также резкое изменение температурной зависимости каталитической активности, отражаемое изломами в аррениусовской зависимости для нее. Это указывает на связь между электрофизическими и каталитическими свойствами изучаемого объекта.

Исследование зависимости заряда поверхности от температуры для Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора показало, что заряд его поверхности заметно превышает величину, найденную для катализатора СВД. Отметим, что платиновый катализатор активнее ванадиевого. Кроме того, поверхностный заряд платинового катализатора, в отличие от ванадиевого, с увеличением температуры меняет свой знак с положительного на отрицательный при 420°C. Можно предположить, что это связано с различием в механизме окисления SO<sub>2</sub> на платиновом катализаторе в различных температурных областях.

Увеличение с температурой заряда поверхности работающего катализатора (и активности, соответственно) наблюдали также на Pd-ом и оксидно-железном катализаторах.

Была проведена серия специальных экспериментов с помощью камеры Фарадея по измерению потока заряженных частиц с поверхности катализатора и возникающего нескомпенсированного приповерхностного заряда. Был зафиксирован поток отрицательно заряженных частиц с поверхности работающего ванадиевого катализатора. Их концентрация в условиях эксперимента при 485°C составила  $2,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ , а величина нескомпенсированного заряда одной таблетки -  $4,7 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}$ .

Изменение заряда в камере Фарадея с температурой сходна с изменением разности потенциалов в слое катализатора. Максимум сигнала в области 500°C наблюдали в обоих случаях. Это может свидетельствовать о единой природе наблюдаемых явлений и о связи разности потенциалов с поверхностным зарядом. Так же при окислении SO<sub>2</sub> на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе симбатно меняются заряды его поверхности и эмитируемых с нее частиц - они меняются с положительного на отрицательный при 420°C.

Замена реакционной смеси на воздух с сохранением температуры реакции  $485^{\circ}\text{C}$  приводит к появлению положительного заряда. При последующей подаче  $\text{SO}_2$  знак заряда опять меняется на отрицательный.

Фиксируемый поток заряженных частиц с поверхности каталитических инертных материалов:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , силикагель, диатомит, кварц, - при пропускании через них смеси диоксида серы с воздухом сигналов, превышающих фоновые значения токов, не обнаружено.

Это свидетельствует о том, что именно реакция окисления  $\text{SO}_2$  способствует появлению отрицательного заряда внутри камеры Фарадея.

Наличие потока заряженных частиц от поверхности в газовый объем наблюдали при окислении паров этилового спирта на металлической платине, однако нами не зафиксирована эмиссия заряженных частиц от поверхности ванадиевого катализатора СВД в реакции окисления паров этилового спирта. Последнее позволяет сделать заключение, что при окислении этилового спирта на металлической платине процесс идет через образование заряженных частиц, а на ванадиевом катализаторе - без образования таковых.

Наличие заряженных частиц в зоне катализа было подтверждено нами с помощью специально разработанного метода [5,6], суть которого заключается в следующем: в зону работающего ванадиевого катализатора подавали поток аэрозольных частиц с определенным соотношением положительно и отрицательно заряженных частиц. Если в зоне катализа имеются униполярно заряженные частицы, то соотношение положительно и отрицательно заряженных частиц в аэрозольном потоке должно измениться. В наших экспериментах было установлено, что после прохождения пыле-газовым потоком зоны ванадиевого катализа в условиях окисления  $\text{SO}_2$  в нем меняется первоначальное соотношение заряженных частиц - возрастает доля отрицательных и, соответственно, уменьшается доля положительных. Это может происходить только в том случае, если в реакционных условиях с поверхности катализатора выделяются отрицательно заряженные частицы. Применение этого метода для исследования платинового катализатора в той же реакции подтвердило факт изменения знака заряда частиц, выделяемых поверхностью катализатора при  $420^{\circ}\text{C}$ .

Помимо реакции окисления  $\text{SO}_2$ , подобные электрофизические явления наблюдали также при окислении аммиака на платиновом катализаторе, этилена на серебре, о-ксилола на ванадиевом катализаторе; эмиссию отрицательных зарядов с поверхности платины - в реакции окисле-

ния оксида углерода, водорода и аммиака [7,8]; эмиссию положительных зарядов с поверхности металлической платины - при каталитическом окислении *n*-гексана, 2,3-диметилбутана, 2,2-диметилбутана, бензола [9]. Наблюдали также выделение заряженных частиц с поверхности оксидно-медного катализатора при окислении оксида углерода [10] и ионный ток от поверхности серебряного катализатора в реакции окисления этилена. Все эти результаты позволяют сделать заключение, что, как и при нормальном горении, каталитическое окисление сопровождается возникновением плазмы, хотя и более низкоэнергетической, которая может влиять на протекание каталитического процесса.

В качестве примеров, подтверждающих такое влияние, можно привести факт аномального захвата пыли каталитическим слоем по сравнению с равноценной во всех отношениях каталитически инертной насадкой [11], аномальное расширение псевдооживленного слоя [12], срывы стационарного протекания процесса окисления этилена в трубчатых реакторах [13]. Эти эффекты могут возникать вследствие униполярной зарядки поверхности катализатора в процессе работы. Наличие разности потенциалов между верхним и нижним сечением слоя способствует перемещению ионов калия и ванадия в системе, чем объясняется перемещение активных веществ по вертикальному сечению слоя в направлении, обратном газовому потоку [14].

### Литература.

1. Таранушич В.А., Ильин К.Г. Синтез и исследование неорганических соединений: Сб. науч. тр. / НИИ, Новочеркасск, 1972.
2. Томишко М.М., Невский И.А., Бесков В.С., Тимошенко В.И., Масленников Б.М. Хим.пром-сть, 1987, N 10, с.605.
3. Томишко М.М., Носов В.Н., Тимошенко В.И., Бесков В.С., Слинью М.Г. Кинетика и катализ, 1987, т.28, N1, с.255.
4. Томишко М.М., Невский И.А., Бесков В.С., Фридман А.А., Слинью М.Г. ДАН СССР, 1988 г., т.302, N 5, с.1154.
5. Томишко М.М., Невский И.А., Бесков В.С., Путилов А.В. ДАН СССР, 1995. т.341. N 1. с.75.
6. Томишко М.М., Невский И.А., Бесков В.С., Путилов А.В. ДАН СССР, 1995. т.341. N 4. с.507.
7. Hoenig S.A., Tamjidi P.G. J. Catal, 1973, v.23, p.200.
8. Hoenig S.A., Utter M.G. J.Catal, 1977, v.47, p.210.
9. Umstead M., Woods F.J., Johnson J.E. J.Catal, 1966, v.5, p.293.

11. Тумарев А.С., Пушкарев В.А. ЖПХ, т. XXXIII, вып. 2, с. 267.
12. Кабанов А.Н., Янковска Э., Фатеев А.М., Весков В.С. 9-я Всесоюзная конференция по химическим реакторам. Гродно. 1986, т.1, с.42.
13. Махлин В.А., Саламов Р.Г., Серебряков Б.Р., Слинько М.Г. Кинетика и катализ, 1982, т.23, N 1, с.252-253.
14. Махлин В.А., Эвенчик А.С., Грошев Г.Л., Слинько М.Г. Хим. промышленность, 1987, т.63, N 8, с.479.
15. Малкиман В.И., Кравченко Э.А., Грибанова Л.Н., и др. Серноокислотный катализ // Материалы международной школы / Новосибирск: ИК АН СССР, 1982. Ч. 1, с. 79

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ РАБОТЫ  
ДЕЙСТВУЮЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА  
ОКИСИ ЭТИЛЕНА**

Б.Б.Чесноков, Б.Я.Стуль, А.В.Дерюгин, М.С.Габутдинов, М.Г.Слинько

*Научно-исследовательский институт "СИНТЕЗ", Москва*

Гетерогенный каталитический процесс окисления этилена в окись этилена является одним из самых теплонапряженных промышленных процессов. Для обеспечения возможности отвода тепла реакции используют реакторы с неподвижным слоем серебряного катализатора на корундовом носителе, расположенном в длинных трубках (6-8 м) малого диаметра (21-32 мм). Одним из важнейших условий безопасной работы промышленных производств окиси этилена является устойчивая, стабильная работа реакторов. При моделировании, проектировании и эксплуатации таких реакторов обычно исходили из однородности начальных свойств всей загруженной партии катализатора, равномерного распределения потоков теплоносителя и газовой смеси во всем объеме реактора и др. и их стабильности во времени. Однако в промышленных реакторах обеспечение этих условий и особенно сохранение их во времени не реально. Неизбежные отклонения этих параметров от заданных величин могут приводить к возникновению "горячих точек" в слое катализатора, местным перегревам. В этой области температура катализатора значительно выше, чем в соседних областях, резко снижается селективность, растет тепловыделение. Незначительное повышение температуры теплоносителя приводит к расширению этих зон и далее к неуправляемому тепловому срыву, аварийной остановке реактора. Предотвращение теплового срыва является залогом стабильной, безопасной эксплуатации промышленных реакторов.

Были проведены специальные исследования теплового срыва в опытном реакторе с трубкой внутренним диаметром 21 мм - элементе промышленного реактора при окислении этилена в окись этилена как воздухом, так и чистым кислородом. Замер температуры и отбор проб газа через каждый метр длины слоя катализатора позволил зафиксировать картину возникновения и развития теплового срыва. Например, в кислородном режиме повышение температуры теплоносителя с 233 до 240°C (в течение двух часов ступенчато, по 1°C) привело к срыву и местному повышению температуры до 700°C за 8-10 минут. Прекращение

## ОР-В54

циркуляции теплоносителя за 12-15 минут привело к такому же результату. При этом было показано, что характерным признаком возникновения зон перегрева является образование пропилена (до 700 ppm на выходе из трубки). Для промышленного реактора, содержащего более 10 тысяч трубок, тепловой срыв в одной трубке будет (до распространения горячей зоны на соседние трубки) ощущаться как появление пропилена в газовой смеси на выходе из реактора в концентрации до 0,3-0,5 ppm. Поэтому постоянный контроль за появлением пропилена в газовой смеси после реакторов (0,1-0,2 ppm) позволяет обнаружить возникновение "горячего пятна" и своевременно принять меры для его устранения.

Математическое моделирование реактора по модели идеального вытеснения с учетом внутренней диффузии в зерне катализатора позволило с достаточной точностью описать стационарные режимы процесса окисления этилена в окись этилена в опытном реакторе, а также изменение параметров процесса при повышении температуры теплоносителя вплоть до срыва. Результаты натурального и вычислительного экспериментов близки между собой. Запас устойчивости исходного стационарного режима к срыву по температуре теплоносителя  $\Delta T_{\text{ср}} = T_{\text{ср}}^{\text{срив}} - T_{\text{ср}}$  : экспериментальный 7,5°C, расчетный 8°C (см. также журнал "Химическая промышленность", 1990 г., №8, с.457).

Проведены исследования параметрической чувствительности реактора при изменении практически всех возможных воздействий на процесс окисления:

1) Разброс активности исходного катализатора. При загрузке промышленных реакторов синтеза окиси этилена обычно используют 10-50 партий катализатора (в зависимости от мощности реактора). В самом неблагоприятном случае большинство трубок загружено катализатором с пониженной активностью, но отдельные трубки имеют повышенную активность. Показано, что для предотвращения возможности теплового срыва максимально допустимый разброс активности отдельных партий катализатора (константы скорости реакции  $K$ ) для загрузки в один промышленный реактор составляет  $\pm 5\%$ . (см. также: "Химическая промышленность" 1991 г., №8, с.491.)

2) Деактивация катализатора в ходе эксплуатации. Исследование образцов катализатора, отбираемых из различных точек как по поперечному сечению реактора, так и из трубок по длине слоя в течение 5 лет показало, что загрязняющие примеси попадают в реактор неравномерно, накапливаясь в первых

по ходу слоев катализатора, особенно в трубках в центре реактора и на периферии, и быстро снижаются по высоте. Концентрация модифицирующих добавок, содержащихся в исходном катализаторе, уменьшается в основном в периферийных трубках. Активность и селективность образцов катализатора постепенно снижается, особенно у периферии в начальных слоях, симбатно с накоплением примесей и потерей модифицирующих добавок. При этом запас температуры теплоносителя к срыву  $\Delta T_{\text{ср}}$  за этот период 5 лет снизился в 5-6 раз (см. также "Химическая промышленность" 1988 г., №5, с.270).

3) Неоднородность в системе теплоотвода. При обтекании циркулирующим теплоносителем поперечных перегородок в межтрубном пространстве реактора, особенно у периферийных трубок, возникают застойные зоны, в которых значительно понижен коэффициент теплоотдачи  $\alpha$ . Было проведено математическое моделирование различных трубок и оценена величина запаса устойчивости к срыву. Показано, что наименьший запас устойчивости к срыву  $\Delta T_{\text{ср}}^{\text{min}}$  у трубок, проходящих через застойные зоны с пониженным теплоотводом (примерно на 10-15%) (см. также "Химическая промышленность" 1991 г., №12, с.707).

4) Для устранения влияния неоднородности раздачи газового потока по трубкам реактора необходимо, чтобы специально замеряемое после загрузки катализатора сопротивление каждой трубки реактора  $\Delta P$  (около 1 ата при общем давлении 20 ата) отличалось бы не более чем на  $\pm 5\%$  от средней величины. Если это условие не соблюдается, различие времени контакта по трубкам сказывается на равномерности тепловыделения и условиях теплоотвода. Такой замер сопротивления слоя катализатора по трубкам и его выравнивание должен производиться ежегодно.

5) Исследование параметрической чувствительности реактора к колебаниям концентрации исходных компонентов. В соответствии с кинетической моделью реакции окисления этилена, в "кислородном" режиме скорость реакции пропорциональна концентрации этилена в степени 0,3 и концентрации кислорода 0,8. Для "воздушного" режима эти показатели степени равны 0,7 и 0,8 соответственно. Вычислительные эксперименты показали, что при нормальном стационарном режиме внезапное повышение концентрации кислорода на 8-10% даже во взрывобезопасной области повышает тепловыделение и может привести, особенно в трубках с пониженной теплопередачей, к тепловому срыву.

#### ОР-В54

Аналогичная, но более смягченная ситуация возникает при повышении концентрации этилена. Для повышения селективности катализатора и соответственно резкого снижения тепловыделения, в газовую смесь перед реактором добавляют небольшие количества промотирующих добавок (например, дихлорэтан)-порядка 0,2-1,0 ppm. Показано, что быстрое уменьшение концентрации дихлорэтана на 0,3-0,4 ppm также может привести к возникновению "горячей точки" и тепловому срыву процесса.

Такой анализ работы реакторов, проводимый систематически по всем параметрам конкретно для каждого из реакторов на действующих производствах окиси этилена, использование методов математического моделирования и расчет запаса температуры теплоносителя к срыву  $\Delta T_{10}$  и особенно  $\Delta T_{10}^{min}$  для трубок с пониженным коэффициентом теплопередачи позволяет своевременно предотвратить возможность возникновения теплового срыва и обеспечить стабильную, безопасную работу производств окиси этилена. Обобщенная математическая модель промышленного реактора синтеза окиси этилена (действующего или вновь проектируемого) должна быть дополнена индивидуальными математическими моделями для каждого конкретного реактора, где учитывались бы также особенности конструкции, внесенные в ходе эксплуатации конструктивные изменения или неустраняемые дефекты (например, частичное закоксование трубок и, соответственно, изменение теплопередачи), перегрузка катализатора с иной активностью, константой скорости реакции, дезактивация катализатора и т.п. Иными словами - создание систематически дополняемого своего рода "технического паспорта действующего реактора №... производства окиси этилена".

Разработанный нами подход к использованию методов математического моделирования и анализу работы промышленных реакторов может быть использован при реализации других экзотермических гетерогенно-каталитических процессов.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ "БЕДНЫХ" МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ГАЗОВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

А. И. Оружейников, И. И. Буркова, М. Н. Нафталь, Т. П. Саверская,  
Л. Г. Григорьева, В. Н. Тихоненко

*Горно-металлургический опытно-исследовательский центр  
АО "Норильский комбинат", г. Норильск, Россия*

Анализ современного состояния вопроса утилизации серы из "бедных" серосодержащих газов и оценка технологических преимуществ, получаемых при использовании диоксида серы в технологии, позволяет утверждать, что наиболее рациональным является комплексное решение экологической и технологической задач, заключающееся в десульфуризации металлургических газов за счет их использования в различных гидрометаллургических процессах переработки сульфидных и оксигидратных продуктов.

При окислении диоксидом серы водных пульп, содержащих низшие и нестехиометрические сульфиды железа, происходит концентрирование железа в растворе, обогащение остатка выщелачивания цветными и благородными металлами, образование элементарной серы. Использование сернистого ангидрида, утилизованного из "бедных" газов (содержание  $SO_2$  15% об.) пиromеталлургического производства (ПМП) Надеждинского металлургического завода (НМЗ), для обработки пульпы серосульфидного концентрата (ССК), являющегося промпродуктом гидрометаллургического передела (ГМП) НМЗ, позволяет существенно снизить общие затраты на газоочистку и, кроме того, сократить (почти вдвое) объем направляемых в ПМП материалов за счет повышения их качества в результате химического взаимодействия оксидов железа и элементарной серы с диоксидом серы.

Максимальная степень утилизации диоксида серы пульпой ССК при оптимальных условиях взаимодействия реагентов ( $705^\circ C$ ) в полупромышленном масштабе составляет 94%, средняя степень утилизации 90%, переход железа в раствор - 90%. Таким образом, пульпой ССК можно поглотить 96,3 кг  $SO_2$  из "бедных" газов НМЗ в пересчете на 1 т твердой фазы исходного пирротинового концентрата (ПК).

Однако объемов ССК, получаемых в ГМП НМЗ, недостаточно для десульфуризации всех серосодержащих газов, образующихся на НМЗ. В связи с этим возникла необходимость проверки поглотительных свойств других железосодержащих промпродуктов НМЗ пульпы пирротинового концентрата, окисленной пульпы, хвостов железочистки и нейтрализации, а также определение кинетических характеристик исследуемых взаимодействий.

Оценка относительной поглотительной емкости железосодержащих продуктов по  $SO_2$ , произведенная по методике НИИОГАЗа, показала, что сорбционные свойства пульпы ПК при 25 °С сопоставимы с емкостью суспензии известняка и значительно превосходят емкость воды. При этом железо твердой фазы ПК переходит в раствор, что подтверждает хемосорбционный характер процесса в изучаемых условиях. Средняя степень поглощения составила 91,84 %, масса поглощенного диоксида серы - 216 кг  $SO_2$  на 1 т твердого ПК. С ростом температуры в диапазоне 60+90 °С поглотительная емкость пульпы ПК снижается до 30 кг  $SO_2$ /т.

Поглотительная способность пульпы ССК при 25 °С соизмерима с емкостью воды, но с повышением температуры до 70 °С резко возрастает и достигает значения 224 кг  $SO_2$ /т.

Другие исследованные продукты в диапазоне температур 25+60 °С лишь незначительно превышают емкость воды по диоксиду серы.

Таким образом, показано, что пульпа ПК проявляет высокие сорбционные свойства по диоксиду серы "бедных" газов. Оптимальным режимом поглощения является температура 25 °С, а для пульпы ССК - 70 °С, при этом указанные сорбенты проявляют равные поглотительные свойства. Приводимые результаты позволяют заключить, что совместное использование объемов ССК и ПК при утилизации отходящих "бедных" газов может обеспечить полную их десульфуризацию.

Исследование кинетики и массопередачи при взаимодействии  $SO_2$  с пульпой ССК и ПК. Изучаемый процесс поглощения сернистого ангидрида пульпой железосодержащих промпродуктов НМЗ представляет собой сложное, многопараметрическое хемосорбционное взаимодействие газа с дисперсной системой жидкость - твердое. Поэтому при изучении его кинетики и массопередачи был принят ряд упрощающих допущений. Кинетические

кривые, отражающие ход процесса во времени, позволяют с точки зрения формальной кинетики оценить наблюдаемую скорость взаимодействия, обуславливаемую скоростью наиболее медленной стадии.

Рассчитанные по экспериментальным данным значения константы скорости  $K$  взаимодействия  $\text{SO}_2$  с ССК при  $25+90$  °С составили  $(0,421+0,632) \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ , а с ПК -  $(0,220+0,300) \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ . В том и в другом случае установлено влияние температуры на константу скорости, т. е. протекающие реакции характеризуются некоторой энергией активации  $E_a$ . В системе  $\{\text{SO}_2 - \text{ССК}\}$  значения  $K$  увеличиваются с ростом  $T$ , а в системе  $\{\text{SO}_2 - \text{ПК}\}$  температурная зависимость существенно неоднородна: при  $25+60$  °С константа скорости обратно пропорциональна температуре, а при  $60+90$ °С - прямо пропорциональна. Такая зависимость свидетельствует о сложном характере процесса, включающего реакции, различно зависящие от температуры. Значения кажущейся энергии активации составили для пульпы ССК -  $5,56 \text{ кДж/моль}$ ; для пульпы ПК при  $25+60$  °С -  $3,41 \text{ кДж/моль}$ , а при  $60+90$  °С -  $15,42 \text{ кДж/моль}$ . При повышении температуры в случае с пульпой ПК, вероятно, активизируются реакции с образованием элементарной серы, которая пассивирует поверхность зерна пирротина и препятствует внутридиффузионному переносу  $\text{SO}_2$ , чем, возможно, и объясняется снижение общей сорбционной емкости пульпы ПК с ростом  $T$ .

Температура оказывает влияние как на движущую силу процесса, так и на коэффициент массоотдачи в жидкой фазе  $b_{\text{ж}}$ , являющийся в данном случае определяющим в массопередаче, т.к. основное сопротивление массопереносу в исследуемых процессах сосредоточено в жидкой фазе.

По имеющимся данным были рассчитаны коэффициенты массоотдачи в жидкой фазе  $b_{\text{ж}}$ , значения которых составили  $0,62 \cdot 10^{-4} + 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$  для ССК и  $0,81 \cdot 10^{-4} + 0,94 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$  для ПК при  $25+90$  °С. Рост температуры приводит к повышению  $b_{\text{ж}}$  в изучаемых системах, причем в случае с пульпой ССК эта тенденция проявляется явно сильнее, чем для пульпы ПК. С повышением температуры  $b_{\text{ж}}$  возрастает, а движущая сила процесса уменьшается. В некотором интервале температур увеличение коэффициента массоотдачи может опережать уменьшение движущей силы, и хемосорбция возрастает. В случае с пульпой ПК превалирует снижение движущей силы, в

связи с чем наблюдается торможение хемосорбционного взаимодействия с ростом температуры.

Скорость хемосорбционного взаимодействия определяется не только массообменом, но и кинетикой протекающих реакций, в результате которых часть поглощаемого компонента переходит в связанное состояние, и концентрация свободного компонента в поглотителе уменьшается. Такое снижение приводит к увеличению концентрационного градиента и ускорению абсорбции в жидкой фазе в сравнении с физической абсорбцией. Это ускорение тем больше, чем выше скорость химической реакции, т.е. чем быстрее молекулы растворенного компонента переходят в связанное состояние. Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при протекании химической реакции выше, чем при физической абсорбции (при одинаковой движущей силе) за счет ускорения хемосорбции, учитываемого коэффициентом ускорения  $k$ , равным отношению коэффициента массоотдачи хемосорбции  $b_{\text{ж}}$  к коэффициенту массоотдачи при физической абсорбции  $b_{\text{ж}}'$ .

В настоящей работе значения коэффициента ускорения хемосорбции определяли расчетным путем для оптимальных режимов поглощения диоксида серы пульпой ССК (70 °С) и пульпой ПК (25 °С), используя его зависимость от кинетического параметра, представляющего собой отношение скорости реакции в пленке и скорости диффузии абсорбируемого компонента через пленку, и концентрационного параметра, определяемого отношением скоростей диффузии через пленку абсорбируемого компонента и химически связанного вещества. Полученные значения коэффициентов ускорения хемосорбции составили:  $k_{25} = 1,6$  и  $k_{70} = 2,2$ . При этом скорость хемосорбции  $j$ , суммарно учитывающая вклад физического растворения и химических взаимодействий поглощаемого реагента с компонентами поглотителя, составила для системы {SO<sub>2</sub> ПК}  $j_{25} = 9,74 \cdot 10^6$  кмоль/м<sup>2</sup>·с, а для системы {SO<sub>2</sub> - ССК} -  $j_{70} = 4,42 \cdot 10^6$  кмоль/м<sup>2</sup>·с.

Повышенная оптимальная температура взаимодействия диоксида серы с пульпой ССК (70 °С) обуславливает превалирование "химического" вклада, проявляющегося в более высоких значениях константы скорости реакции, коэффициента массоотдачи и коэффициента ускорения. Однако при этом вклад физического растворения существенно снижается, о чем свидетель-

ствует меньшая величина концентрации поглощаемого реагента на границе раздела фаз. В системе {SO<sub>2</sub> - ПК} наряду с существенным вкладом физического растворения (за счет понижения температуры) имеет место и химическое взаимодействие, хотя и менее сильное, но в конечном итоге общее поглощение протекает более интенсивно (в 2,2 раза).

Последующие пилотные и полупромышленные испытания на установке с двумя одноступенчатыми насадочными абсорберами с центробежным сепаратором жидкости (типа АНЦ), последовательно включенными в цепь аппаратов при противотоке пульпы и газа, позволили установить оптимальные параметры процесса, позволяющие достигнуть 90 %-й степени утилизации диоксида серы из отходящих газов, содержащих 2,5 % (об.) SO<sub>2</sub>. При этом масса поглощенного диоксида серы составила 108 кг на 1 т твердого ПК.

На стадии ангидридного низкотемпературного выщелачивания железа и цветные металлы переходят в раствор (Fe - 7 %, Ni - 4,8%, Cu - 0,9 %), а сера - в элементную форму (до 4,3 % по отношению к сере ПК), что свидетельствует о разложении пирротина и других железосодержащих минералов под воздействием SO<sub>2</sub>.

Оценка влияния предварительной ангидридной обработки пульпы ПК на технологические показатели полного цикла ГМП НМЗ показала следующее: - степень разложения пирротина в опытах высокотемпературного выщелачивания, а также извлечение цветных металлов в раствор находилось на уровне базового варианта, а сквозное извлечение никеля в раствор повысилось на 5%; - качество ССК в варианте с ангидридной обработкой пульпы ПК значительно превысило уровень базового варианта - массовая доля окисленного железа снизилась вдвое, при этом повысилось целевое извлечение цветных металлов: никеля на 1,5 %; кобальта на 1,3 %. Извлечение серы элементной составило 71,1 % против 65,0 % в опыте сравнения.

Оценивая полученные результаты, следует отметить, что новый режим, наряду с экологическим эффектом, создает дополнительные резервы для повышения в автоклавной окислительной технологии извлечения цветных металлов, что позволит сократить сроки окупаемости промышленной установки утилизации сернистых газов по предлагаемому варианту на НМЗ.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ  
НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПРИМЕРЕ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

А. В. Кравцов, Н. А. Сваровская, И. Ю. Зеленко

Томский политехнический университет, г. Томск

Моделирование пиролиза углеводородного сырья, сложного процесса термических превращений на детерминированном уровне затруднено многопараметричностью, обусловленной как числом компонентов (исходного сырья, первичных превращений, конечных продуктов), так и количеством элементарных реакций.

Выбор и обоснование компонентов механизма определяется: фракционным составом сырья, его вещественным составом, составом промежуточных и конечных продуктов, то есть спектром всех компонентов, участвующих в процессе. Естественно, что многопараметричность полученной системы требует выделения из неё представительной углеводородной выборки, характеризующей условия формирования и генезиса исходного сырья, а так же технологию и динамику образования продуктов процесса. В качестве критерия формирования такой выборки нами использовалось количественное содержание углеводородов в системе. Так, углеводороды, содержащиеся в количестве меньше 0.5 % вес. ранжировались в группу "побочных" и в построении механизма не участвовали. Например, для процесса пиролиза широкой бензиновой фракции к ним были отнесены: 1) по сырью - некоторые тризамещенные изо-парафины, бициклические нафтены, нафтены и ароматические углеводороды с заместителями выше этильного; 2) по продуктам - олефины  $\beta$ -строения, диены сочлененные и другие.

Углеводороды полученного вектора систематизировались в серии, чтобы при решении задач моделирования работать не с "облаками" распределений, а с монотонно изменяющимися функциями необходимых параметров.

Естественно, что все наблюдаемые закономерности изменения физико-химических свойств в гомологических рядах есть макроскопические проявления электронного строения молекулы реагирующего вещества, и отражают взаимосвязь изменения анализируемых параметров со степенью стабилизации электронного строения углеводородов (радикалов). Эта особенность и была положена в основу разработанного нами метода реакционных серий.

Под реакционной серией понимается множество углеводородов однотипного электронного строения, относящихся к одному (н-парафины) или нескольким гомологическим рядам углеводородов (2-, 3-, 4-монометилзамещенные изопарафины), имеющих одинаковый механизм в однотипных реакциях исследуемого процесса и проявляющих одинаковую реакционную способность в них.

Для процесса пиролиза весь углеводородный спектр реагентов (исходных, промежуточных и конечных веществ) был разбит на реакционные серии: н-парафины, моно- и дизамещенные изопарафины, пяти- и шестичленные нафтены, олефины, ацетиленовые, диеновые и ароматические углеводороды.

Компоненты внутри реакционных серий были представлены в виде индивидуальных веществ, макроскопические характеристики которых изменяются при увеличении числа атомов углерода в молекуле, и в виде псевдокомпонентов (агрегированных компонентов), относящихся к области практической неизменности параметров.

В основе построения механизма пиролиза лежит радикально-цепная концепция термического распада углеводородов, предложенная и развитая Ф. Райсом, Н. Н. Семеновым, А. Ф. Фростом, А. Н. Динцессом, В. В. Воеводским, А. Д. Степуховичем и другими, модифицированная для технологического "жесткого" режима процесса, и, следовательно, применяемая с учетом оценки вероятностей протекания реакций и ранжирования их по значимости в условиях пиролиза.

К настоящему времени многие исследователи (Д. Л. Аллара, Д. Л. Эдельсон, В. А. Меньшиков, Р. А. Калинин, Н. А. Сваровская и другие) внесли вклад, подтверждающий значимость одних типов элементарных реакций и перераспределения своей значимости других по сравнению с крекингом. Однако, до сих пор отсутствует концепция построения механизма процесса пиролиза, нет четких граничных условий выбора количества переменных и реакций.

Нами были проведены исследования по определению размерности детализированного механизма сложного гомогенного нефтехимического процесса пиролиза углеводородов.

Исследования проводились на программном модуле центра АВО-ГАДРО НИИ Механики МГУ по следующим факторам: 1) по целевым

функциям (этилену и пропилену), 2) по концентрационным полям стабильных компонентов при изменении условий ведения процесса (температуры, давления, интервала времени контакта).

В основу процедуры выбора минимального набора компонентов и реакций механизма исследуемого процесса положены методы локального оптимума параметров чувствительности интегральной (1) и дифференциальной (2) селективностей ( $\gamma$ ) по реакциям ( $j$ ) компонента ( $i$ )

$$\gamma_j = \int_{x_0}^{x_k} W_j \cdot dx / \sum_k \int_{x_0}^{x_k} W_k \cdot dx \quad (1)$$

$$\gamma_j' = \max_{x \in [x_0, x_k]} W_j / \sum_k W_k \quad (2)$$

и параметрической чувствительности по компонентам ( $\alpha_{ij}$ ):

$$\alpha_{ij} = \delta C_i / \delta K_j \approx \Delta C_i / \Delta K_j, \quad (3)$$

где  $W_j$ ,  $K_j$  - скорость и константа скорости  $j$ -той реакции;  $C_i$  - концентрация  $i$ -того компонента;  $x_0$  и  $x_k$  - начальная и конечная точки интегрирования;  $m$  - число рассматриваемых реакций механизма;  $m'$  - число реакций сокращенного механизма;  $\varepsilon_i$  - некоторая заранее заданная точность (допустимая погрешность), при выполнении условия:

$$| C_i^{(m)} - C_i^{(m')} | < \varepsilon_i. \quad (4)$$

В результате был получен набор наиболее значимых компонентов и реакций, около 150 реакций из 280 первоначальных (рис. 1).

Конкретные расчеты показали, что применение компьютерных исследований позволяют формировать граничные условия выбора числа переменных детализированного механизма в зависимости от целевых функций, предъявляемых заказчиком.

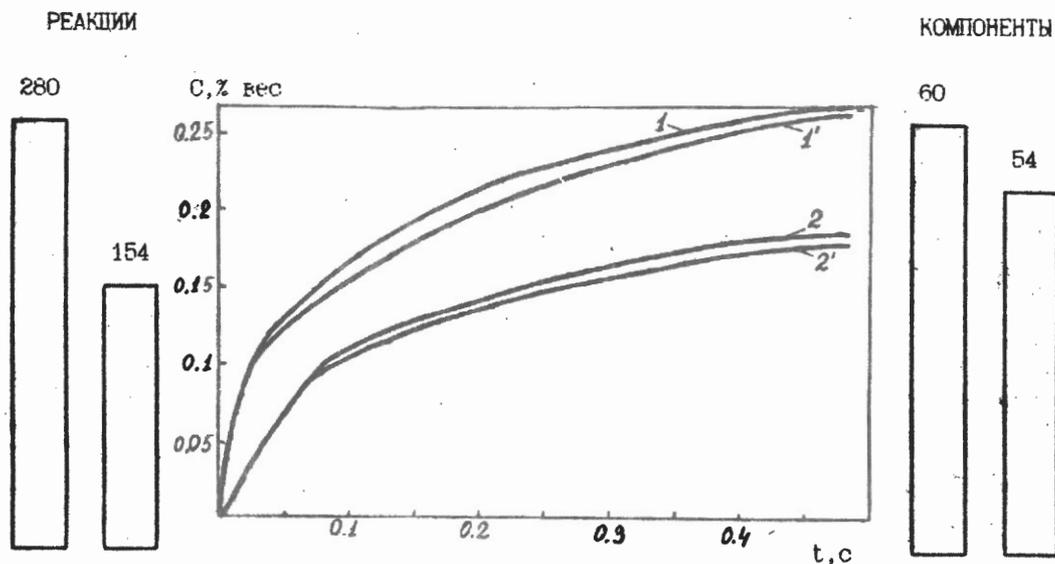


Рис. 1. Выбор механизма процесса пиролиза бензинов при условиях: целевая функция - концентрационные поля стабильных компонентов;  $T = 1023 \text{ K}$ ;  $p = 1.4 \text{ атм.}$ ;  $t = 0.45 \text{ с.}$ ;  $\varepsilon_1 = 10 \%$ . 1 и 1' - концентрация  $\text{C}_2\text{H}_4$  при 280 и 154 реакциях соответственно; 2 и 2' - концентрация  $\text{C}_3\text{H}_6$  при 280 и 154 реакциях.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА  
В ПРОИЗВОДСТВЕ МЕТАНОЛА

Новиков А.А., Коваль П.И., Кравцов А.В.  
г.Томск, Томский политехнический университет

Синтез метанола в агрегатах типа М-750 - крупнотоннажный, стабильно функционирующий двухступенчатый процесс конверсии природного газа и синтеза метанола. Общие технологические и экономические показатели производства во многом определяются эффективностью работы печей конверсии природного газа. Оперативный поиск и реализация различных вариантов оптимизации процесса конверсии - актуальная и практически важная задача.

Задача оптимизации технологического режима по результатам анализа работы печей конверсии, формулировалась следующим образом: минимизировать содержание остаточного метана в синтез-газе для заданного состава и массового потока природного газа в условиях жестких ограничений по максимальной температуре стенки трубы и ресурсам топочного природного газа.

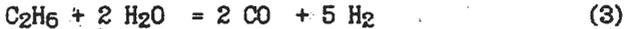
Поставленная задача была решена в три этапа:

- формирование адекватных детерминированных моделей трубчатой печи конверсии природного газа,
- разработка алгоритмов компьютерного анализа технологических схем конверсии и синтеза метанола с учетом их взаимосвязи по свежему синтез-газу и продувочным газам синтеза,
- формирование алгоритма решения оптимизационной задачи.

Использование метода математического моделирования предопределило этапы формирования алгоритмов и структуру вычислительных комплексов анализа и оптимизации процесса конверсии природного газа в трубчатых печах: термодинамический, кинетический анализ каталитического процесса конверсии природного газа и реакций горения сложной смеси углеводородов в межтрубном пространстве, учет диффузионных осложнений в зерне и в слое катализатора, формирование расчетных уравнений трубчатого реактора конверсии природного газа с учетом переноса тепла через стенку и процесса горения смеси углеводородов в межтрубном пространстве.

ТЕРМОДИНАМИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ  
ПРИРОДНОГО ГАЗА

Термодинамические расчеты проводились с целью определения констант равновесия реакций



и равновесного состава реакционной смеси.

РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ

Расчет стандартных констант равновесия проводили по стандартной методике. Для оценки влияния неидеальности системы были рассчитаны константы равновесия, выраженные через коэффициенты фугтивности. В исследуемом диапазоне температур (500-1000°C) их значения оказались близкими к 1, что согласуется с литературными данными. Константа равновесия реакции (3) указывает на ее необратимость в этих условиях. (см. табл.1).

Таблица 1  
Стандартная константа равновесия  
реакции конверсии этана

| T, C | Kp°                    |
|------|------------------------|
| 50   | 3.081 10 <sup>1</sup>  |
| 600  | 2.520 10 <sup>4</sup>  |
| 700  | 5.361 10 <sup>6</sup>  |
| 800  | 4.277 10 <sup>8</sup>  |
| 900  | 1.632 10 <sup>10</sup> |
| 1000 | 3.527 10 <sup>11</sup> |

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА

Рассчитан равновесный состав для смеси состава CH<sub>4</sub>:25%, H<sub>2</sub>O:75% при P=20 ат. Оценено влияние замены CH<sub>4</sub> на CO<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> на

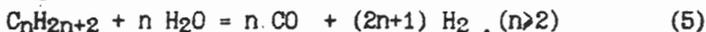
## ОР-В57

степень конверсии метана. Добавка 5%  $\text{CO}_2$  приводит к почти двукратному уменьшению равновесной концентрации метана.

По уже использованной методике был оценен равновесный состав высокотемпературной конверсии природного газа по проектным данным завода ТНХК. Расчеты показали, что состав конвертированного газа близок к равновесному.

### КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Процесс высокотемпературной конверсии природного газа описывают несколькими уравнениями



при этом реакцию (6) считают равновесной, реакции (5) - необратимыми (см. раздел "Термодинамика"), а кинетику реакции (4) описывают уравнением Шуба-Темкина.

### ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ

На скорость процесса конверсии сильное влияние оказывает диффузия в порах катализатора. Ее влияние учитывалось через степень использования внутренней поверхности.

### Кинетика горения природного газа

Для определения теплового режима в радиантной камере печи риформинга была рассчитана кинетика горения (изотермический режим). Массовый расход горючей смеси, подаваемый на одну горелку, 0.52 кг/с. Ее состав, моль %:  $\text{CH}_4$ -4,  $\text{N}_2$ -60,  $\text{H}_2$ -15,  $\text{H}_2\text{O}$ -1,  $\text{O}_2$ -20. Давление 1 атм. Предполагалось, что сечение потока постоянно на всем протяжении печи и равно сечению горелки:  $0.04335 \text{ м}^2$ . Высота радиантной камеры 12.190 м. По литературным данным была сформирована кинетическая модель горения метана и водорода при высокой температуре.

Расчеты показали, что при температуре выше  $1200^\circ\text{C}$ , фронт горения составляет менее 20 см, что позволило при дальнейших расчетах считать, что сгорание природного газа происходит мгновенно (адиа-

батический разогрев составляет ~2200°C), а нагрев реакционных труб осуществляется дымовыми газами.

МОДЕЛЬ СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРА

Процесс конверсии природного газа описывался моделью идеального вытеснения с учетом переноса тепла через стенку. Модель включала уравнения мольного баланса веществ-компонентов реакционной смеси и уравнение теплового баланса.

Поскольку газовые потоки как в трубе, так и в межтрубном пространстве движутся в турбулентном режиме, коэффициенты теплопередачи от дымовых газов к стенке трубы и от стенки трубы к конвертированному газу находили из зависимостей вида

$$Nu = C \cdot Re^{0.8}, \tag{7}$$

где  $Nu = \alpha \cdot d / \lambda$  - критерий Нуссельта,  $Re = \omega \cdot d \cdot \rho / \mu$  - критерий Рейнольдса.

Параметры модели настраивались по проектным и экспериментальным данным. В табл.2 приводятся данные реальной эксплуатации печи риформинга от 27 апреля 1995 года и результаты расчета.

Таблица 2

| Паро-газовая смесь                | Расчет | Пульт |
|-----------------------------------|--------|-------|
| Температура, °C                   |        |       |
| - на входе .....                  | 440    | 440   |
| - на выходе .....                 | 832    | 829   |
| Топливный (и дымовые) газы        |        |       |
| Температура, °C                   |        |       |
| - на входе .....                  | 268    |       |
| - адиабатический разогрев .....   | 2105   |       |
| - на выходе .....                 | 957    | 955   |
| Остаточный кислород, моль % ..... | 2.4    |       |
| Максимальная температура          |        |       |
| стенки, °C .....                  | 875    |       |

|   |        |  |
|---|--------|--|
| Состав синтез-газа, моль %                    |        |  |
| CH <sub>4</sub> .....                         | 3.17   |  |
| CO .....                                      | 15.07  |  |
| CO <sub>2</sub> .....                         | 7.47   |  |
| H <sub>2</sub> .....                          | 73.92  |  |
| N <sub>2</sub> .....                          | 0.38   |  |
| Производительность, м <sup>3</sup> /час ..... | 168271 |  |

После завершения процедур коррекции параметров расчетных уравнений печей по реальным технологическим данным решение оптимизационной задачи сводится, по существу, к перебору оптимизирующих факторов в некоторых допустимых пределах по критерию минимизации содержания остаточного метана в синтез-газе при фиксированном потоке и составе природного газа.

Таким образом, использование методов математического моделирования и основанных на использовании математических моделей методов компьютерного анализа и оптимизации позволило сформировать алгоритмы и программные продукты, которые в настоящее время активно используются для оперативной коррекции и оптимизации технологического режима работы печей конверсии производства метанола в АО "Томский нефтехимический комбинат", г. Томск.

## О ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ РЕАКТОРОВ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Н.А.Чумакова

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия

Эксплуатация реакторов с неподвижным слоем катализатора подчас осложняется высокой параметрической чувствительностью (ПЧ). Попытки оценить область множественности или практической устойчивости и определить ПЧ технологического режима (особенно в случае сильно экзотермических процессов) по традиционной методике в предположении известной линейной скорости газового потока, однородного по слою, могут приводить к существенным погрешностям. Применение неоднородного математического описания, учитывающего аэродинамику реагирующего потока внутри зернистого слоя или распределение физико-химических свойств в системе катализатор – фильтрующий химически активный газовый поток, затруднено ввиду проблемы адекватного определения математической модели и ее параметров.

В настоящей работе представлен предложенный в Институте катализа СО РАН новый метод анализа стационарных режимов в неподвижном слое катализатора и определения их параметрической чувствительности по отношению к возмущениям основных технологических параметров (входные условия, активность катализатора, структурные характеристики зернистого слоя и т.д.) [1,2]. Предлагается использовать одномерные математические модели, но при условии, что *a priori* задано гидравлическое сопротивление слоя, а не скорость фильтрации потока реагентов через слой, как это делается традиционно. Это позволяет на основе анализа одномерной модели получить информацию о влиянии распределенных по пространству неоднородностей на характеристики технологического режима.

Рассмотрим, например, трубчатый аппарат. Использование условия, что фиксировано гидравлическое сопротивление, позволяет при определении ПЧ оценивать характеристики режимов, реализующихся в отдельных трубках с различными условиями на входе либо в структуре зернистого слоя, но размещенных в одном трубчатом аппарате. Так как давление практически однородно по поперечному сечению аппарата как перед слоем катализатора, так и за слоем, то перепад давления (или, что то же самое, гидравлическое сопротивление) на каждой трубке один и тот же. А локальная скорость фильтрации (или расход газа в конкретной трубке) может различаться в зависимости от конкретных условий по структуре слоя, температуре и т.д. Поэтому традиционно используемые модели процессов в слое катализатора, основанные на тепловом и материальном балансах при известной скорости фильтрации газа, позволяют определить только некоторые усредненные характеристики технологического режима, могут давать неточные результаты или даже приводить к ошибочным выводам.

Аналогичные рассуждения справедливы для отдельных цилиндрических областей, расположенных в одном адиабатическом слое большого диаметра, но отлича-

ющихся, например, по пористости. В этом случае, конечно, выводы имеют оценочный, приближенный характер, потому что одномерная модель (даже с учетом тепло- и массопереноса через внешнюю поверхность выделенной цилиндрической области) не описывает детально аэродинамику зернистого слоя. Тем не менее представленный в данной работе подход заставляет обратить внимание на источник потенциальной опасности возникновения локальных перегревов в случае сильноэкзотермических реакций и оценить максимальную величину ПЧ стационарного режима с учетом возможной в неподвижном слое катализатора неоднородности входных либо структурных параметров.

При заданной геометрической структуре зернистого слоя потеря напора  $d(\delta P)$  на длине  $dl$  определяется скоростью потока  $u$  через слой, плотностью газа  $\rho$  и динамической вязкостью  $\mu$  и с приемлемой для практики точностью в широкой области значений параметров может быть представлена зависимостью Эргана:

$$\frac{d(\delta P)}{dl} = \alpha_0 \mu u + \beta_0 \rho u^2, \quad (1)$$

где  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$  - постоянные коэффициенты, зависящие от структуры зернистого слоя и прежде всего от его пористости  $\varepsilon$ . Если в слое протекает химическая реакция с выделением или поглощением тепла, то  $\mu$ ,  $\rho$  и  $u$  в зоне контакта изменяются в соответствии с распределением температуры  $T$ . Влиянием состава газа на его теплофизические свойства можно пренебречь, полагая, что рассматриваются слабоконцентрированные смеси (это характерно для многих промышленных каталитических процессов). Далее, пусть реакция происходит без изменения объема, а гидравлическое сопротивление  $\Delta P$  слоя и давление  $P$  таковы, что  $\Delta P \ll P$ . Тогда из уравнения состояния идеального газа и уравнения неразрывности следует, что

$$\rho = \rho_0 T_0 / T, \quad u = v T / T_0, \quad (2)$$

кроме того,  $\mu = \mu_0 \phi(T)$ , где  $\rho_0$ ,  $\mu_0$ ,  $v$  - плотность, динамическая вязкость и линейная скорость газа при температуре  $T_0$  и давлении  $P$ . В данном исследовании принято  $T_0 = 273K$  и  $P = 1$  атм.

Величина гидравлического сопротивления слоя высотой  $L$

$$\Delta P = \delta P(L) = P(0) - P(L) \quad (3)$$

определяется в результате интегрирования уравнения (1) с учетом соотношений (2).

Отметим, что если теплофизические характеристики смеси  $\mu$  и  $\rho$  не меняются по длине слоя, то эти два подхода эквивалентны: скорость  $u \equiv v$ , соответствие между  $v$  и  $\Delta P$  взаимнооднозначное.

Покажем на примере промышленного процесса окисления метанола в формальдегид на оксидном катализаторе, как можно оценить влияние локальных по сечению слоя неоднородностей структуры или входных условий на распределение температуры в стационарном режиме работы аппарата, используя одномерную математическую модель. Рассмотрим слой катализатора, процесс в отдельной трубке трубчатого аппарата и режим работы промышленного аппарата с четырьмя адиабатическими слоями катализатора и отводом тепла между ними.

Математическое описание стационарных режимов в одном из слоев высотой  $L$  реактора с несколькими адиабатическими слоями можно записать в виде

$$v \frac{d\vec{x}}{d\xi} = \vec{F}(\vec{x}), \quad \vec{x}(0) = \vec{x}^0, \quad (4)$$

где  $v$  – скорость фильтрации газа (в расчете на нормальные условия);  $\vec{x} = (x_1, x_2, x_3, x_4)$  – объемные концентрации метанола, формальдегида и воды [моль/м<sup>3</sup>] и температура [K];  $\vec{x}^0 = (x_{10}, x_{20}, x_{30}, x_{40})$  – входные условия;  $\vec{F} = (f_1, f_2, f_3, f_4)$ ,  $f_1 = -LW_1$ ,  $f_2 = L(W_1 - W_2)$ ,  $f_3 = L(W_1 + W_2)$ ,  $f_4 = L(Q_1W_1 + Q_2W_2)$ ;  $W_j = (1 - \epsilon)W_{3j}$  ( $j = 1, 2$ );  $\epsilon$  – пористость слоя;  $W_{31}, W_{32}$  – скорости стадий окисления метанола и формальдегида, отнесенные к единице объема катализатора;  $Q_1, Q_2$  – теплоты двух стадий реакции. Используя балансные соотношения  $x_3 = x_{30} + 2(x_{10} - x_1) + x_{20} - x_2$ ,  $x_4 = x_{40} + (Q_1 + Q_2)(x_{10} - x_1) + Q_2(x_{20} - x_2)$ , можно понизить порядок системы, оставив только два первых уравнения.

Гидравлическое сопротивление  $\Delta P$  слоя в данном случае может быть записано следующим образом:

$$\Delta P = \int_0^1 A\rho \left( v \frac{x_4}{T_0} \right)^2 \left( \frac{\alpha}{Re} + \beta \right) d\xi, \quad (5)$$

где  $A$  – постоянный коэффициент, определяемый размером зерен катализатора, структурой и высотой слоя;  $Re = Re(v, \epsilon, x_4)$  – число Рейнольдса;  $\alpha, \beta$  – постоянные; динамическая вязкость газа  $\mu = \mu_0(T_0 + C)/(x_4 + C)(x_4/T_0)^{1.5}$ ;  $C$  – константа Сатерленда.

При значениях параметров, близких к реальным для промышленного аппарата, задача (4)–(5) разрешима однозначно, так как зависимость  $\Delta P(v)$  монотонна.

Важнейшим показателем работы контактного аппарата является управляемость процессом, определяемая параметрической чувствительностью режима (в данном случае температуры  $T_{\text{вых}}$  на выходе из слоя) к изменению управляющих параметров. В предложенной модели любая вариация  $\vec{x}^0$  либо  $\epsilon$  при фиксированном  $\Delta P$  отражается на скорости потока газа. Поскольку  $\Delta P(v)$  – возрастающая функция, а  $T_{\text{вых}}(v)$  – убывающая, то ПЧ, определенная при заданном  $\Delta P_0$ , выше рассчитанной при постоянной скорости  $v_0$  (сравнение проводится для  $\Delta P_0 = \Delta P(v_0)$ ). Так, для  $v_0 = 1.4$  м/с и  $\vec{x}^0 = (2.93; 0; 0.7; 503)$ ,  $\epsilon = 0.45$  получаем  $\Delta P_0 = 0.0285$  атм, ПЧ к возмущениям  $x_{40}$  на 25–30 % выше, чем определенная по традиционной методике при  $v \equiv v_0$ . При  $v_0 = 1.1$  м/с ПЧ возрастает втрое. ПЧ к составу смеси меняется менее заметно.

По предложенной модели исследовано влияние неоднородности пористости на режимы в слое. Допустим, существуют цилиндрические области, упаковка зерен в которых различна. Для цилиндрических частиц, имеющих равные высоту и диаметр (такова форма зерен катализатора для данного процесса), пористость равна 0.35–0.45. В области меньшей  $\epsilon$  линейная скорость газа ниже, следовательно, больше условное время контакта, выше температура, окисление метанола происходит интенсивнее, образующийся формальдегид частично окисляется (см. рис.1). Приведенным здесь кривым соответствуют значения скорости газа 1.395, 0.873 и 0.649 м/с, при этом селективность режимов 0.965, 0.877 и 0.665. Если же зафиксировать

$v$ , то, как показали расчеты, при любой из этих скоростей вариация  $\epsilon$  приводит к значительно меньшему изменению температуры и селективности.

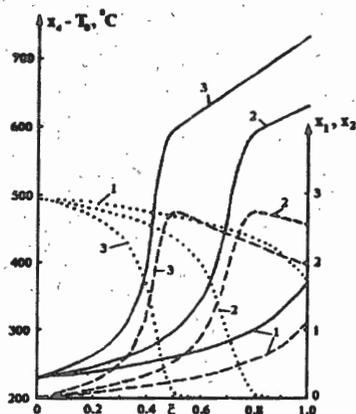


Рис.1. Профили температуры и концентраций по длине слоя катализатора при  $\Delta P_0 = 0.028$  атм для  $\bar{x}^0 = (2.93; 0; 0.7; 503)$  и  $\epsilon = 0.45$  (1), 0.4 (2), 0.35 (3). Точки -  $x_1$ , пунктирные линии -  $x_2$ , сплошные линии -  $x_4 - T_0$ .

Здесь предполагалось, что области с различной пористостью  $\epsilon$  не взаимодействуют между собой. Это значит, что полученные режимы могут реализоваться только в центральной части достаточно больших областей, однородных по структуре. Однако результаты математического моделирования подтверждают, что при учете радиального тепло- и массопереноса разница температур, хотя и уменьшается, но

остается значительной [2]. Этот вывод справедлив и для моделей, содержащих описание процессов переноса при фиксированной скорости фильтрации [3].

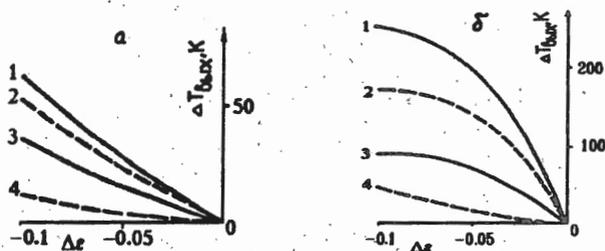


Рис.2. Изменение  $\Delta T_{\text{вых}}$  температуры на выходе из адиабатических слоев 1-4 в зависимости от отклонения  $\Delta \epsilon$  пористости от  $\epsilon_0 = 0.45$ , рассчитанные при заданной скорости  $v_0$  (а) и при фиксированной величине гидравлического сопротивления  $\Delta P(v_0)$  (б).

Для процесса окисления метанола в формальдегид в реакторе с четырьмя адиабатическими слоями катализатора и промежуточным отводом тепла ПЧ к возмущениям входной концентрации метанола возрастает от первого слоя к четвертому, в то время как ПЧ к отклонениям входной температуры и пористости максимальна для первого слоя. На рис.2 показано, как меняется температура на выходе из каждого

слоя при изменении его пористости, если фиксирована скорость потока газа  $v_0 = 1.112$  м/с (рис.2-а), и когда задано гидравлическое сопротивление  $\Delta P_0 = \Delta P(v_0)$  для каждого из слоев (рис. 2-б). В последнем случае отклонение в 2-3 раза больше, а при малых возмущениях  $\varepsilon$  – на порядок выше, чем при постоянной  $v_0$ . Изменение ПЧ по  $T_{\max}$  и  $\xi^0$  для этих режимов при переходе к модели (4)-(5) – 10-15 %.

Так как практика эксплуатации реакторов с неподвижным слоем катализатора показывает, что в адиабатических слоях возможно появление горячих пятен, обусловленное неоднородностью структуры слоя, то при определении ПЧ технологического режима целесообразно учесть, что отдельные участки слоя работают при одном и том же перепаде давления, но, возможно, разных скоростях газа.

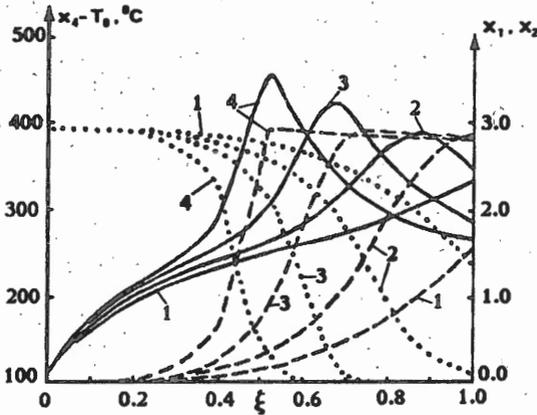


Рис.3. Влияние пористости на профили температуры (сплошные линии) и концентраций метанола  $x_1$  (точки) и формальдегида  $x_2$  (штриховые линии) в трубчатом аппарате при  $\Delta P=0.25$  атм и  $\varepsilon=0.5$  (1), 0.45 (2), 0.4 (3), 0.35 (4).

Перейдем к рассмотрению процесса окисления метанола в формальдегид в трубчатом реакторе. Расчеты по одномерной квазигомогенной модели показали, что в области реальных для практики значений параметров задача имеет единственное решение даже при наложении условия (3). ПЧ режима в данном случае определяется откликом максимальной по длине слоя температуры (температуры  $T_{\max}$  горячей точки) на изменения внешних условий, структуры слоя, других параметров системы. Для повышения точности описания в модели учтено, что эффективный коэффициент теплообмена зависит от температуры и скорости потока газа. Показано, что изменение  $\Delta P$  в пределах, соответствующих значениям  $v$  от 0.5 до 2 м/с, практически не влияет на величину ПЧ горячей точки к флуктуациям входных условий и температуры стенки, как и для традиционного описания с заданной скоростью  $v$ ; при этом

увеличение ПЧ вследствие условия  $\Delta P = const$  невелико. Иначе обстоит дело с ПЧ к структурным неоднородностям. При фиксированной скорости уменьшение  $\epsilon$  от 0.5 до 0.35 приводит к повышению температуры горячей точки на 10–12°C при  $v \leq 1.9$  м/с, а при больших скоростях - не более, чем на 33°C. Если же задавать условие (3), то при таком изменении  $\epsilon$  повышение  $T_{max}$  в несколько раз больше. Например, для  $\Delta P = 0.25$  атм (это  $\Delta P(v_0)$  при  $v_0 = 1.774$  м/с и  $\epsilon = 0.45$ )  $T_{max}$  изменяется с 333 до 457°C (см. рис.3). С понижением пористости скорость газа снижается с 2.275 до 1.045 м/с, степень превращения метанола возрастает с 0.53 до практически полной, горячая точка смещается внутрь слоя, на оставшейся длине, хотя и медленно вследствие низких температур, окисляется формальдегид, избирательность понижается с 0.982 до 0.959. Если такие режимы реализуются в разных трубках одного трубчатого аппарата, то его ПЧ может существенно отличаться от определенной по традиционной методике.

Итак, в работе исследован новый подход к теоретическому анализу каталитических реакторов с неподвижным слоем катализатора, состоящий в рассмотрении физико-химических процессов в слое при фиксированной величине гидравлического сопротивления слоя. Предложенная математическая модель позволяет на основе анализа одномерного описания объяснить и более точно оценить возникающие в реальном слое катализатора неоднородности поля температуры вследствие локальных флуктуаций входных условий или структурных характеристик зернистого слоя, а также определить области параметров гарантированно эффективной работы аппарата.

Предложенная методика особенно важна при рассмотрении проблемы управляемости технологического процесса. Она предоставляет возможность более точного определения допустимых отклонений параметров (так называемых областей практической устойчивости стационарных режимов) на основе анализа относительно простого математического описания.

Полученные выводы являются достаточно общими и справедливы для различных экзотермических реакций, осуществляемых в аппаратах с неподвижным слоем катализатора, который может иметь различные структурные характеристики.

#### Литература

1. Н.А.Чумакова, Ю.Ш.Матрос, В.И.Луговской. О влиянии проницаемости на множественность стационарных режимов в адиабатическом слое катализатора // Нестационарные процессы в катализе. Материалы Всес.конф. Часть 2. - Новосибирск: Изд-е ИК СО АН СССР, 1979, с.118-123.
2. Н.А.Чумакова. Математическое моделирование реакторов с неподвижным слоем катализатора при заданном гидравлическом сопротивлении. - Дисс. ... канд. техн. наук. - Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. - 132 с.
3. А.В.Балаев, И.М.Губайдуллин, А.С.Шмелев. О "горячих" пятнах в неподвижном слое катализатора // Химические реакторы (теория, моделирование, расчет). VIII Всесоюзная конференция по химическим реакторам. - Чимкент, 1983, с.18-21.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВОЙ ДИНАМИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА

Анциферов В.Н., Макаров А.М., Нечаев В.Г.

*Республиканский инженерно-технический центр порошковой металлургии, Пермь,  
Россия*

Нанесенные платиновые катализаторы на основе высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ), обеспечивающие высокие скорости газового потока при относительно низком перепаде давления, уже получили достаточно широкое распространение для каталитического сжигания кислородно-водородной смеси с образованием воды.

Для повышения эффективности использования ячеистого носителя в качестве составной части каталитической системы необходимо иметь возможность прогнозировать его поведение в условиях эксплуатации. Подвергаемый механическим и термическим нагрузкам различного характера, эксплуатируемый в агрессивных средах, носитель должен обладать достаточно высокими механическими и теплофизическими характеристиками, чтобы обеспечить работоспособность системы в течение достаточно длительного срока службы. Одной из основных причин этого является то, что данный вид катализаторов находит применение на таких ответственных объектах, как атомные электростанции, системы водородного охлаждения компрессионных установок электрогенераторов, объекты энергетики, металлургические, химические и полупроводниковые производства, транспортные системы, работающие на жидком водороде, нарушения в работе которых ведут, как правило, к огромному социальному и экономическому ущербу. Этот ущерб может быть существенно снижен за счет правильного понимания основных механизмов разрушения ячеистой структуры носителя, внедрения контроля поврежденности в методологию технического проектирования блочных носителей катализаторов.

Целью настоящей работы является исследование механизмов формирования физико-механических свойств ВПЯМ-носителя катализатора окисления водорода при эксплуатации в условиях повышенных температурных и механических нагрузок.

Несмотря на интенсивное развитие технологии получения блочных носителей катализаторов на основе ВПЯМ и широкие перспективы их применения, механические и теплофизические свойства данных материалов до настоящего времени изучены недостаточно. Основной акцент в проводимых до настоящего времени исследованиях делается на различные технологические приемы и способы получения катализаторов на основе ВПЯМ, а о свойствах говорится в общих чертах в связи с каким-либо конкретным применением.

В Пермском Республиканском инженерно-техническом центре порошковой металлургии разработана методика прогнозирования механических характеристик ВПЯМ на основе различных металлов и сплавов, использование которой позволяет оценить упругие свойства ячеистого носителя катализатора, представляющего собой ВПЯМ с нанесенным слоем оксида алюминия.

Уровень свойств материалов с ячеистой структурой определяется в основном физико-механическими характеристиками материала матрицы и геометрией ячеистой структуры. Путем варьирования данных факторов на этапе проектирования и изготовления носителя можно получать материалы с различными эксплуатационными характеристиками. В связи с этим, основной задачей данных исследований является установление функциональной зависимости свойств материала от данных факторов.

Для исследования механизма формирования упругих свойств ячеистых материалов применяли метод структурного моделирования, согласно которому вместо реального материала рассматривается идеализированная модель, обладающая свойствами реального материала. По своим характеристикам к реальному материалу наиболее близка модель ячеистой структуры, в которой элементарная ячейка представляется в форме пентагондодекаэдра, имеющего 30 призматических стержней (тяжей) треугольного поперечного сечения и 20 узлов тетраэдрической формы. Размеры и форма ячейки и тяжа являются основными геометрическими параметрами, характеризующими ячеистую структуру ВПЯМ.

Особенностью структуры носителя катализатора является то, что тяж - силовой элемент структуры, воспринимающий внешнюю нагрузку, не является однородным по сечению, а представляет собой конструкцию, состоящую из металлической основы (инвар, нихром, нержавеющая сталь, никель) и нанесенного на нее слоя пористого металла (гамма - оксид алюминия) с высокой удельной поверхностью. В связи с этим, при расчете деформированного состояния тяжа, испытывающего внешнее силовое воздействие, в качестве упругих характеристик материала основы необходимо использовать эффективные модули описанной конструкции, работающей на растяжение - сжатие и на изгиб.

Основными характеристиками, определяющими упругие и прочностные свойства ВПЯМ, являются: объемная доля материала матрицы в образце (относительная плотность)  $S_p$ , представляющая собой сумму объемной доли металлической основы в носителе  $S_m$  и объемной доли оксидного покрытия в носителе  $S_r$ ; геометрические размеры ячейки и тяжа - свободная длина тяжа  $L$ , связанная с диаметром элементарной ячейки  $D_{ep}$  соотношением  $L = 0.41 D_{ep}$ ; длина стороны  $T_p$  поперечного сечения тяжа носителя с покрытием; длина стороны  $T_m$  сечения тяжа носителя без покрытия.

Принимая, что в рамках выбранной модели структуры ВПЯМ соотношение материала матрицы в тяжах и узлах ячеек принимает значение близкое к 0.7 (70 % материала матрицы сосредоточено в тяжах), соотношения, устанавливающие

зависимость геометрических параметров ячеистой структуры от величины относительной плотности носителя получены в следующем виде:

$$\left(\frac{T_m}{L}\right)^2 = 1.1 \frac{C_n}{(1 - C_n)}$$

$$\left(\frac{T_p}{L}\right)^2 = 1.1 \frac{C_n}{(1 - C_n)}$$

Из анализа данных соотношений следует, что размер поперечного сечения тяжа  $T_m$  полностью определяется физическими свойствами исходного ВПЯМ, а  $T_p$  - массовой долей гамма-оксида алюминия, которая в свою очередь зависит от режима нанесения оксидного покрытия на исходный ВПЯМ.

Для определения эффективных упругих модулей ВПЯМ рассматривали процесс деформирования представительного объема материала под действием внешней сжимающей нагрузки. Предполагали, что все тяжи в сечении образца, перпендикулярном направлению действия нагрузки, деформируются одинаково, а величина относительного перемещения узлов тяжей зависит от их ориентации в пространстве (предполагается равномерно распределенной). Задаваясь величиной деформации, напряженно-деформированное состояние (НДС) образца в целом определяли в результате осреднения по объему НДС отдельного тяжа, произвольно ориентированного в пространстве с двумя системами координат: глобальной 1'2'3', связанной с образцом в целом, и локальной 1 2 3, связанной непосредственно с тяжем. Направление глобальной оси 3' совпадает с направлением действия внешней нагрузки, а локальная ось 3 совпадает с осью тяжа. Один конец тяжа закреплен, а другой перемещается в результате приложенной нагрузки. Компонентам вектора перемещений в локальной системе координат соответствуют компоненты вектора реакции, возникающие в тяже в результате его изгиба и сжатия, величина которых для случая малых деформаций связана с компонентами перемещений законом Гука. Переход от реакций в тяже к соответствующим компонентам тензора напряжений осуществляли в соответствии с правилом "смеси" композиционных материалов. Выполняя преобразование компонент тензора напряжений при переходе к глобальной системе координат, получили соотношения, определяющие НДС тяжей, ориентированных по отношению к направлению действия внешней нагрузки одинаковым образом. Хаотичное распределение тяжей в сечении образца учитывали, осуществляя осреднение НДС по верхней полусфере. Приравнивая полученное в результате осреднения НДС ячеистого носителя с НДС однородного изотропного материала, находящегося в аналогичных условиях нагружения, получили следующие соотношения для расчета модуля объемного сжатия  $k$  и модуля сдвига  $G$  носителя:

$$k = E_n \frac{C_n}{9}$$

$$G = E_n \frac{C_n}{15} \cdot \left(1 + 1.6 \frac{C_n}{1 - C_n}\right)$$

где  $E_n$  - эффективный модуль упругости материала матрицы носителя, величина которого в соответствии с правилом "смеси" равна:

$$E_n = E_m \left(\frac{T_m}{T_p}\right)^2 + E_p \left(1 - \left(\frac{T_m}{T_p}\right)^2\right)$$

или

$$E_n = E_m \left(\left(\frac{E_p}{E_m}\right) + \left(1 - \left(\frac{E_p}{E_m}\right)\right) \left(\frac{C_m(1 - C_n)}{C_n(1 - C_m)}\right)^2\right)$$

Анализ полученных соотношений показывает, что жесткость носителя катализатора на основе ВПЯМ может быть увеличена путем использования покрытия с более высоким по сравнению с металлической матрицей значением модуля упругости и, одновременно, увеличением объемной доли покрытия в объеме тяжа.

С целью выбора оптимальной структуры и материала энергонезависимого низкотемпературного катализатора окисления водорода разработана математическая модель газодинамики процесса окисления паровоздушной смеси в каталитическом блоке.

Благодаря структуре материала носителя, водородно-воздушная смесь поступает к его внутренней развитой поверхности не только из конвективного газового потока, создаваемым внешним источником тепла, но и из зон застоя и диффузионного поступления водорода. Это происходит за счет теплоты реакции окисления водорода и конвективных потоков, создаваемых самим катализатором с ячеистой структурой при его разогреве.

Модель включает в себя:

- уравнение течения смеси газов через пористую среду;
- систему уравнений молекулярных процессов, приводящих к изменению состава микрообъемов газа: диффузии и химических реакций;
- уравнение переноса тепла через газовую фазу и каркас ВПЯМ, учитывающее тепловыделение в процессе реакции.

Использование предложенной модели позволит повысить эффективность решения задачи оптимального проектирования и создания новых материалов с ячеистой структурой без дорогостоящих натуральных испытаний и значительно расширить области применения ячеистых металлов.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ (ЧС)

С.И.Спивак, С.Р.Абдюшева, Р.М.Асадуллин, В.Г.Воронов, В.Е.Гвоздев, А.М.Вайман

Башкирский государственный университет, г.Уфа

Институт проблем прикладной экологии и природопользования, г.Уфа

Рассматривается ситуация, возникающая при эксплуатации химических производств. Очевидна актуальность такой задачи в условиях Республики Башкортостан (РБ).

Остановимся на основных определениях. В [1] введены определения химической опасности и основные химические опасности. Химическая опасность - опасность, связанная с химическими веществами или процессами (само понятие опасность можно определить как явление в области природы или техники, в котором возможно возникновение процессов, способных поражать людей, наносить материальный ущерб, разрушительно действовать на окружающую среду).

Основные формы проявления химической опасности: пожар, взрыв, токсическое поражение или коррозия. Основная химическая опасность - химическая опасность, способная привести к крупной аварии.

Для количественной оценки опасности и последствий аварий в современной литературе широко используется термин риск. Единых общепризнанных формулировок это понятие не имеет, поэтому приведем эти понятия, как они представлены в различных публикациях.

Словарное значение слова риск - это "возможность человеческих жертв и материальных потерь или травм и повреждений". В теории надежности риск определяется как вероятность человеческих жертв или аварий или как отношение суммарных последствий к рассматриваемому времени [2].

Если опасность характеризуется как специфическая особенность системы, которая может вызвать ущерб или повреждение, вероятность того, что произойдет событие, которое выявит эти вредные особенности, можно назвать риском. Другими

словами, риск является критерием вероятности вреда, происходящего через определенный период времени.

В практике работ по безопасности риск определяется как угроза безопасности человека, сохранению материальной части или выполнению задач, поставленных перед системой. Оценка риска - это систематическая количественная оценка величины этой угрозы, происходящей от опасных ситуаций, приводящей к последствиям различной степени тяжести. Обычно тяжесть последствий классифицируют по категориям, которые могут иметь определенные количественные выражения степени тяжести. Исходя из этого можно сказать, что риск - это вероятность возможных последствий определенной тяжести.

В работе Маршалла [1] риск определяется как частота реализации опасностей. Реализация опасностей считается случайным явлением. В этом случае риск есть числовая характеристика соответствующей случайной величины, используемой для описания данной опасности.

Рассмотрим понятие индивидуального и социального риска. Индивидуальный риск - риск (частота возникновения) поражающих воздействий определенного вида, возникающий при реализации определенных опасностей в определенной точке пространства (где может находиться индивидуум). Социальный риск - зависимость риска (частота возникновения) события, состоящих в поражении определенного числа людей, подвергасмых поражающим воздействиям определенного вида при реализации определенных опасностей. Характеризуется масштабом катастрофической опасности.

Анализ риска включает в себя исследование возможных (или происшедших) аварий, изучение их последствий, ожидаемой частоты их появления, а также ущерб, вызываемый потерями оборудования и человеческими жертвами. В результате проведенного анализа можно сказать, достаточно ли низок уровень прогнозируемого риска от опасной деятельности для того, чтобы ее начать или продолжать, или прежде необходимо принять меры по снижению этого риска.

Промышленные объекты в подавляющем большинстве таят в себе потенциальные опасности как для работающего на них персонала, так и для окружающего населения. В связи с этим важное значение имеют мероприятия,

нацеленные на снижение опасностей промышленных объектов. Среди них на первом месте по значимости находятся организационно-технические мероприятия, позволяющие если не устранить, то сократить число источников опасных ситуаций, а также снизить и смягчить возможные последствия от их возникновения.

Однако для эффективного осуществления указанных организационно-технических мероприятий необходимо иметь возможность оперативно и достаточно точно прогнозировать, то есть оценивать степень риска для персонала и населения от чрезвычайных происшествий, которые могут иметь место на объекте, и их воздействие на окружающую среду.

Полная процедура анализа объекта на том или ином этапе жизненного цикла содержит следующие операции:

- а) установление перечня потенциальных опасностей;
- б) оценивание вероятностей возникновения опасных ситуаций;
- в) оценка тяжести возможных последствий;
- г) выработка рекомендаций по корректирующим воздействиям, нацеленным на устранение источников потенциальных или смягчения последствий от возникновения аварийных ситуаций.

Прежде всего отметим, что безаварийная работа объектов, особенно химического характера, в значительной степени обеспечивается на стадии проектирования [3,4]. Риск связан в основном с бесконтрольным освобождением энергии и утечками токсических веществ. Поэтому вначале определяют виды опасных событий на объекте (взрыв, пожар, утечки ядовитых веществ и др.). Затем выявляют части объекта, которые могут быть носителями источников опасности. Нередко этим не ограничиваются и готовят развернутые описания возможного развития событий, превращающих потенциальную опасность в чрезвычайную ситуацию (ЧС). Такие описания называют сценариями. Иногда сценарии представляют в виде причинно-следственных матриц [3]. Такие матрицы имеют вид таблиц с двумя входами. Строкам матриц ставят в соответствие причины возможных опасных ситуаций, столбцам - возможные последствия. В перекрестиях указывают тяжесть последствий. Сформулированы определенные правила качественной оценки последствий [3].

С ростом числа причин и следствий такие матрицы становятся громоздкими. Вместо них нередко используют графы причинно-следственных связей. Чаще всего такие графы представляют собой так называемые деревья отказов.

С помощью дерева отказов производится прослеживание цепочки частных событий по технологической схеме в обратном направлении - от конечного события, признаваемого опасным, к одному или большему числу исходных, инициирующих событий, которые могут привести к данному последствию. По существу дерево отказов представляет собой графическое отображение связей, выраженных в виде причинно-следственных матриц.

Существует достаточно большой набор количественных методов анализа деревьев отказов. Среди основных можно выделить следующие:

- а) метод, основанный на теоремах теории вероятностей;
- б) метод, опирающийся на использование логических функций;
- в) метод, использующий модели марковских процессов;
- г) метод Монте-Карло.

Первый метод базируется на основополагающих теоремах о вероятностях событий. Второй использует логические функции, излагаемые на языке теории множеств и алгебры логики. Третий метод манипулирует такими основными понятиями как марковские диаграммы перехода из одного состояния системы к другому, дифференциальные уравнения Колмогорова, описывающие процессы рождения и гибели, случайные потоки событий из теории массового обслуживания и т.д.

Четвертый метод представляет собой один из основных методов, лежащих в основе теории статистических испытаний и имитационного моделирования.

Вероятностное поведение отдельного элемента сложного объекта, выраженное в форме модели отказа элемента, лежит не только в основе методологии оценки риска. Оно составляет фундамент теории надежности [5-7]. В силу этого теория оценки риска, появившаяся позднее теории надежности, включила в свой арсенал методы теории надежности и широко их использует.

Учитывая, что многие химические реакции (в брутто записи) также описываются моделями, сходными с моделями марковских процессов, именно этот подход представляет особый интерес для изучения в данной работе.

#### Список литературы

1. Маршалл В. Основные опасности химических производств. М.:Мир, 1989, 671 с.
2. Хенли Е.Дж., Куямото Х. Надежность технических систем и оценка риска. М.:Машиностроение, 1984, 528 с.
3. Химмельблау Д. Обнаружение и диагностика неполадок в химических и нефтехимических процессах. Л.:Химия, 1983, 352 с.
4. Муромцев Ю.Л. Безаварийность и диагностика нарушений в химических производствах. М.:Химия, 1990, 144 с.
5. Гведенко Б.В., Беляев Ю.К., Соловьев А.Д. Математические методы в теории надежности. М.:Наука, 1965, 524 с.
6. Герцбах И.Б., Кордонский Х.Б. Модели отказов. М.:Сов.радио, 1966, 166 с.
7. Зубова А.Ф. Надежность машин и аппаратов химических производств. Л.:Машиностроение, 1978, 215 с.

Экспертная система повышения противоаварийной устойчивости  
технологического процесса производства карбанида.  
(тезисы доклада)

д.т.н., чл.кор. Академии Петрологии М.А.Сененев  
гл. конструктор АСУТП А.В. Мукин  
гл. специалист АСУТП Э.М. Шлихтер

В докладе дается краткое описание процесса получения карбанида, который характеризуется сложными химико-технологическими и тепловыми процессами с большим количеством контролируемых и управляемых параметров, высокими давлениями и температурой, большими транспортными запаздываниями и множеством рециклов.

Изложенные особенности процесса привели к необходимости создания экспертной системы (ЭС), основной задачей которой является анализ и прогнозирование "развития" состояния объекта с целью предотвращения нарушений технологического регламента и различных ЧП.

ЭС является интеллектуальной надстройкой АСУТП(1), состоит из двух независимых подсистем "Синтез" и "Переработка" и предназначена для определения текущих и прогнозирования возможных нарушений технологического режима, выдачи рекомендаций технологическому персоналу по ликвидации нарушений и управлению процессом, накопления информации о значении технологических параметров за смену, сутки, месяц, получения обобщенных интегральных характеристик о состоянии объекта за наблюдаемый период.

Система ориентирована на предоставление информации старшему оператору, начальнику смены, технологу цеха, обеспечивающим управление производственным процессом, а также для начальника цеха и его заместителей при разборе ЧП и других нарушений технологического режима.

1. Объект управления.

Объект управления состоит из двух основных отделений: отделения синтеза карбанида и отделения переработки. Т.к. отделение синтеза является наиболее сложным и интересным, ниже дается описание технологии синтеза карбанида (рис.1) и ЭС "Синтез".

Производство карбанида непрерывный процесс, который требует поддержания строгих режимов, определенных количеством подаваемого сырья. Образование карбанида происходит в две стадии:

а) получение карбоната аммония с выделением тепла



в) дегидратация карбоната аммония с образованием карбанида с поглощением тепла



Реакции равновесны. На равновесие и скорость синтеза карбанида влияют давление, температура и состав реакционной смеси. Как видно из структурной схемы технологический процесс характеризуется пятью рециклами, высокими давлениями (до 145ата) и температурой (до 185С) в реакторе синтеза.

2. Функциональные возможности системы.

ЭС обеспечивает: прием и накопление мгновенных значений технологических параметров за смену, сутки, месяц; отображение этих значений в виде трендов за последний час работы (на одном экране возможно расположение от 1 до 4-х окон (рис.2), в каждом окне от 1 до 3-х (рис.3) трендов; количество экранов, окон, трендов, выбор параметров определяется при настройке системы).

Система выполняет анализ состояния процесса и диагностику нарушений технологического режима или ЧП (если они есть), сигнализации об этих нарушениях (ЧП) оператору; вывод на экран дисплея результатов диагностики с идентификацией возможных причин и рекомендаций о последовательности действий оператора по ликвидации нарушений (рис.4).

Указанные сообщения выводятся на фоне иненоскеии технологического аппарата, по которому наблюдается нарушение.

На основании принятых мгновенных значений и накопленной информации система осуществляет прогнозирование "развития" процесса на 15 и 30 мин. вперед и предсказание о возможных нарушениях регламента с расчетом вероятности осуществления этих событий.

Система обеспечивает просмотр накопленных в БД значений технологических параметров в виде трендов и анализ состояния процесса на момент просмотра.

### 3. Структура технических средств.

Система реализована на трех ПВМ и мини-ЭВМ СМ-1420.

СМ-1420(1) осуществляет прием мгновенных значений технологических параметров, преобразование этих значений в размерные физические величины в соответствии со шкалами датчиков и передает эти значения в виде массивов данных в ПВМ через каналы RS-232C. ПВМ установлены на рабочих местах 2 операторов, ведущих процесс, и в кабинете главного технолога производства.

### 4. Организация программного обеспечения. (11)

ПО системы состоит из двух комплексов, физически расположенных на разных машинах: мини ЭВМ и ПВМ типа IBM PC/AT (рис.5).

Первый комплекс реализован на СМ-1420 и состоит из программ "Прием" и "Кернит", которые предназначены для приема значений параметров и передачи этих значений в ПВМ.

Второй реализован на IBM-PC/AT и состоит из следующих программ:

- "Кернит" - получение данных по каналу связи;
- "Тренд" - графическое отображение информации;
- "Анализ" - диагностика текущего состояния процесса и выдача рекомендаций персоналу; проверка стационарности объекта;
- "Прогноз 1" - прогнозирование возможного состояния процесса на 15 и 30 мин. вперед;
- "Прогноз 2" - прогнозирование возможного "развития" процесса в случае нестационарного состояния объекта;
- "База данных" - накопление, хранение и предоставление информации о состоянии процесса;
- "Эксперт" - контроль состояния функциональных клавиш и перевод системы в соответствующий режим функционирования, контроль времени и запуск программ ("Кернит" и т.д.)

5. База данных физически расположена на сменных дисках мини-ЭВМ, жестких дисках ("Винчестерах") ПВМ и ОЗУ ПВМ.

На сменных дисках расположен файл, содержащий значения технологических параметров. В ОЗУ ПВМ выделена область памяти, где расположен массив, содержащий значения параметров. В этом массиве последовательно накапливаются значения параметров за последний час работы системы, которые записываются в область Базы данных, расположенной на "Винчестере".

На жестком диске расположены: файл, содержащий значения параметров за истекший период работы (но не более чем за месяц), файл некоего времени, идентифицирующий накопленные значения по времени, файл результатов анализа текущего состояния.

6. База Знаний реализована в виде вероятностной модели процесса (которая представляет из себя файл, содержащий матрицы авто- и

взаимно-корреляционных функций параметров с нагрузкой процесса по расходу C(O2)) и в виде набора эвристических правил (проглатик), по которым осуществляется анализ текущего и прогнозирование "развития" состояния процесса.

7. Описание работы программ.

Управлением работой всех программ ЭС осуществляет монитор "Эксперт". Монитор осуществляет контроль времени и состояния клавиатуры ПВИ, осуществляет запуск программ. Каждую минуту в ОЗУ ПВИ формируется файл значений параметров за последнюю минуту, который заносится в файл "старый" 60-й файл.

В зависимости от состояния клавиатуры "Эксперт" выводит на экран дисплея результаты обработки информации в режиме, соответствующим нажатой клавише. К таким режимам относятся:

- а) Графическое отображение значений параметров в виде трендов за последний час работы (клавиши F1, F2, F3). Каждой клавише соответствует экран с четырьмя окнами, в каждом из которых отображаются по три тренда. Т.о. на одном экране можно одновременно наблюдать изменение 12-ти параметров за последний час работы (рис.2).

- б) При помощи клавиш F5-F8 можно тренды одного окна вывести отдельно на весь экран. Это предоставляет пользователю возможность получить более подробное представление о "поведении" параметров и "развитии" объекта за последний час (рис.3).

- г) Режим работы с базой данных (клавиша F9) предоставляет пользователю возможность выполнить ретроспективный анализ: состояний объекта за наблюдаемый период, корректности действий технологического персонала по управлению объектом при возникновении "нестатных ситуаций", следованию персонала рекомендациям ЭС по устранению нарушений.

Проверив состояние клавиш и отобразив на экране соответствующую информацию, программа "Эксперт" запускает блок "Анализ", который осуществляет последовательную проверку всех эвристических правил формализованных в Базе Знаний, обеспечивает анализ состояния объекта, диагностирует нарушение режима и возможную причину, формирует сообщение. Сообщение состоит из изображения иконок аппаратуры, текста результата анализа, рекомендаций персонала по устранению причины нарушения.

Далее осуществляется проверка стационарности состояния объекта. В случае если объект находится в стационарном состоянии запускается программа "Прогноз 1", которая выполняет следующие операции:

- в соответствии со значениями технологических параметров последнего принятого файла осуществляется коррекция авто- и взаимно-корреляционных матриц (т.о. осуществляется автонастройка статистической модели объекта);

- вычисляются вероятности выхода значений параметров за допустимые ограничения, вероятности выполнения эвристических правил, в соответствии с которыми идентифицируются нарушения технологического регламента;

- если вероятность хотя бы одного из правил превышает заданную константу, формируется сообщение о прогнозируемом нарушении через 15 или 30 мин. соответственно, которое выводится на экран дисплея вслед за сообщением программы анализ.

Если объект находится в нестационарном состоянии, то активизируется программа "Прогноз 2", которая выполняет следующее:

- программа на основании значений параметров за последние полчаса осуществляет экстраполяцию значений каждого параметра;

- с учетом полученных значений на каждом такте проверяется "эвристики нарушений" и, если хотя бы одно правило выполняется, формируется соответствующее сообщение (рис.4), которое затем выводится на

экран и работа программы "Прогноз 2" прекращается. Если за 15 тактов экстраполяции ни одно из правил не выполняется, то работа программы прекращается без вывода каких либо сообщений.

Затем программа "Эксперт" определяет время прошедшее с момента приема последнего файла со значениями параметров. Если истекла минута, то запускается программа "Кернит" для получения очередного файла, если минута не истекла, то проверяется состояние клавиатуры и вывод информации на экран дисплея.

#### 8. Технология разработки.

Разработка ЭС началась, естественно, с изучения объекта, для чего были использованы техническая литература, технологические схемы и схема КИП, технологический регламент.

В качестве экспертов выступали: операторы, киповцы, технологи цеха, разработчики АСУТП, по результатам работы с которыми удалось составить достаточно представительный перечень возможных нарушений технологического регламента, "нештатных ситуаций", ЧП. Для каждого такого нарушения была определена последовательность логических условий, выполнение которых идентифицировало ситуацию. Кроме того была определена строгая последовательность действий операторов для устранения нарушений. Совокупность этих "знаний" является основой программы "Анализ".

Для решения задачи прогнозирования была составлена специальная программа. Эта программа работала в составе ПО АСУТП в реальной времени. В течении нескольких месяцев она выполняла формирование авто- и взаимно-корреляционных матриц, для чего использовались принимаемые значения параметров с объекта управления. Таким образом была построена вероятностная модель процесса, которая на основании Байесовского подхода позволяет определять вероятность возможного нарушения, идентифицируемого описанными выше прогнатиканами.

На этапе опытной эксплуатации системы уточнялись требования пользователей к форме представления информации, проверялась адекватность рекомендаций персоналу по устранению нарушений.

9. Система сдана в эксплуатацию в 1991г., за этот период она регулярно использовалась для анализа тех или иных нарушений, хотя серьезных ЧП на производстве не было. Необходимо отметить дополнительный эффект ввода системы в эксплуатацию, который состоит в том, что операторы, ведущие процесс, стали более тщательно соблюдать регламент. Они даже в некотором смысле "боятся" системы, т.к. в БД накапливается предистория и при разборе нарушений достаточно легко определить причину, виновника и почему не были выполнены рекомендации ЭС.

Учитывая, что описанная выше технология была использована при разработке и создании двух ЭС "Синтез" и "Переработка", а также положительные результаты внедрения (системы находятся в эксплуатации по настоящее время) можно утверждать, что в Ангарском ОКБА разработана методика и необходимый инструментарий для создания ЭС на химико-технологических объектах.

(\*) На базе СК-1420 и программно-технического комплекса ИП-8000 Ангарским ОКБА разработана и сдана в эксплуатацию в 1986г АСУТП производства карбанида.

(\*\*) Разработка ПО выполнена Васильевым С.Л.

Узел синтеза карбамида

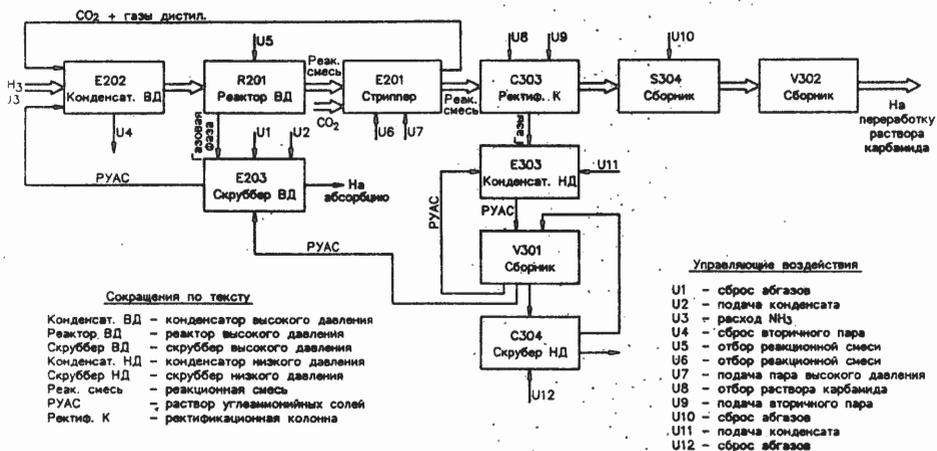
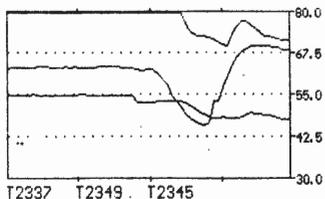


Рис.1.

10:54 14.11.91



13:22 08.05.92

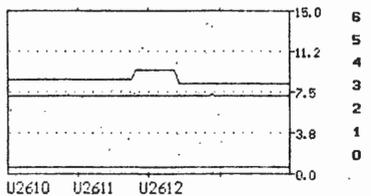
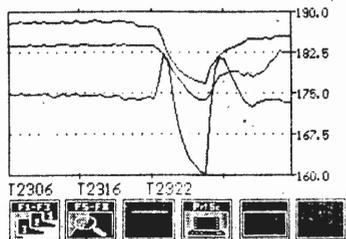
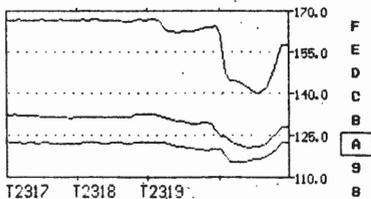


Рис.2 STOP

10:58 14.11.91

12:37 03.05.92

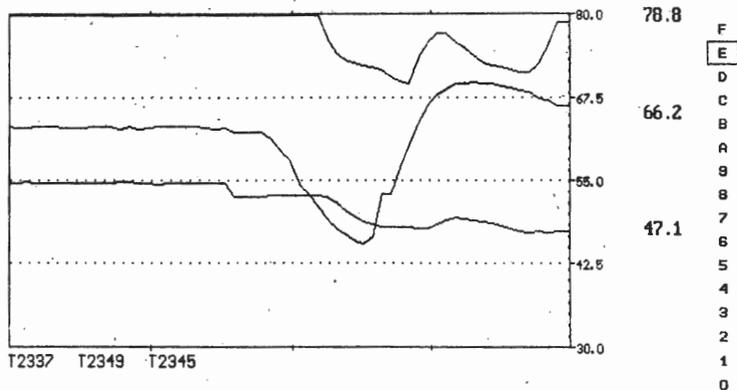
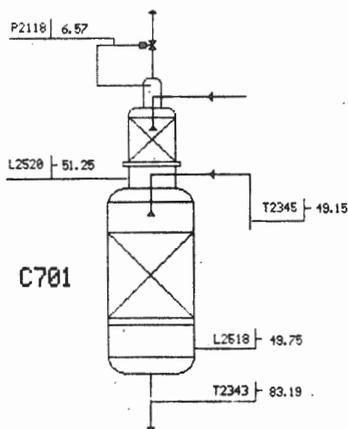


Рис. 3

STOP



ДАВЛЕНИЕ В R201 Пониженное!

Клапан R1RCA2101 закрыт  
не полностью. P=0.7.

Проверь и закрой клапан.

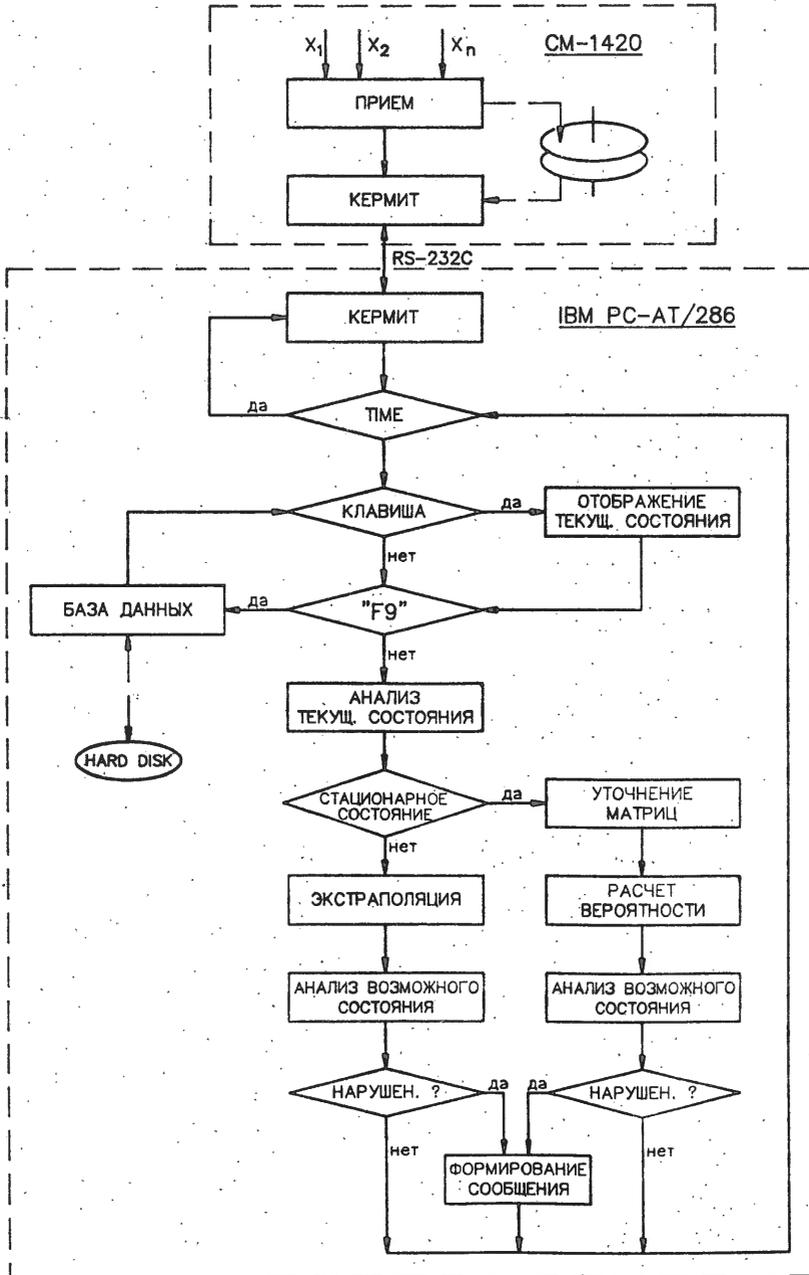
Через 6.00 мин(ут) можно ожидать:  
НАРУШЕНИЕ РЕЖИМА РАБОТЫ СКРУББЕРА!Отказ клапана отвода инертов, P=0.53.  
Прогнозируемые значения технологических  
параметров ожидаются следующие:  
T2318=129.00 : T2349=72.00  
T2317=121.00 : T2345=44.00Увеличить кол-во сблук через  
клапан N1C2803 в B-701. Если  
разность (T2318-T2317) не  
повысится-остановить установку.Через 6.00мин(ут) можно ожидать  
следующие значения параметров!

|                |                |              |
|----------------|----------------|--------------|
| P2102= 161.00; | P2104= 130.00; | P2101= 128   |
| T2319= 169.00; | T2307= 122.00; | T2318= 128   |
| T2317= 121.00; | L = 3.00;      | T2306= 182.0 |
| T2311= 178.00; | L2502= 45.00;  | P2106= 0.00  |
| T2316= 184.00; | L2503= 62.00;  | T2322= 194   |
| T2345= 44.00;  | T2349= 72.00;  | T2337= 59.00 |
| L2520= 46.00;  | L2518= 44.00;  | P2118= 1.00. |
| L2520=         |                |              |

Рис. 4

11:36 22.10.91

Структура ПО ЭС "Синтез"



## МЕТОДОЛОГИЯ ОЦЕНКИ ТЕРМИЧЕСКИХ ОПАСНОСТЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

*А.А. Коссой, Ю.В. Шариков, А.И. Бенин, Г.Ф. Терещенко*

Российский научный центр "Прикладная химия",  
Санкт-Петербург

### Введение.

Анализ аварий, происходящих в химической промышленности, показывает, что во многих случаях причиной является термическая опасность технологического процесса, т.е. протекание неконтролируемых экзотермических реакций, приводящее к тепловому взрыву или другим тяжелым последствиям. К сожалению, аварии такого рода часто происходят с теми процессами, которые легко идентифицируются как термически опасные, но для которых отсутствовали исчерпывающие данные о термохимии протекающих реакций или были недоступны, не применялись или применялись недостаточно соответствующие методы исследования термической опасности. Поэтому в течение последних 15 лет многие химические фирмы интенсивно разрабатывали различные варианты систематической процедуры оценивания термической опасности технологических процессов, которая позволяла бы обоснованно выбирать меры по снижению риска теплового взрыва в условиях производства. Международная кооперация усилий в этой области привела к созданию единой базовой концепции системы оценки термической опасности химических процессов [1, 2].

В России систематические работы по созданию методологии исследования термической опасности были начаты около 8 лет назад. Эти работы явились естественным продолжением и развитием интенсивно проводившихся в предшествующие годы теоретических и экспериментальных исследований по термической безопасности производства и применения порохов, взрывчатых веществ и ракетных топлив.

В настоящем докладе приводится анализ существующих методов оценки термической опасности, излагается более общий подход, обеспечивающий эффективное решение задач, связанных с оценкой опасности, а также описываются элементы методического и программного обеспечения системы исследования термической опасности, созданной в РНЦ "Прикладная химия".

### Анализ термической опасности процесса

Термические опасности процесса определяются следующими факторами [1]:

- термической нестабильностью реагентов, реакционной массы и продуктов;
- повышением температуры в реакторе из-за потери контроля над протекающими экзотермическими реакциями, что может привести к интенсивному кипению реакционной смеси или инициировать побочные реакции;
- интенсивным газовыделением, которое может сопровождать протекающие реакции.

Оценка термических опасностей не ограничивается только проведением какой либо серии физико-химических тестов; соответствующие исследования должны сопровождать все стадии создания процесса от первых лабораторных работ до аппаратурного оформления промышленного процесса с учетом взаимосвязи между режимными параметрами процесса и его безопасностью.

На схеме типичной процедуры, отвечающей указанным требованиям (Рис. 1) представлены основные этапы оценки термической опасности, наиболее важные задачи, решаемые на каждом этапе, а также получаемые практические результаты.

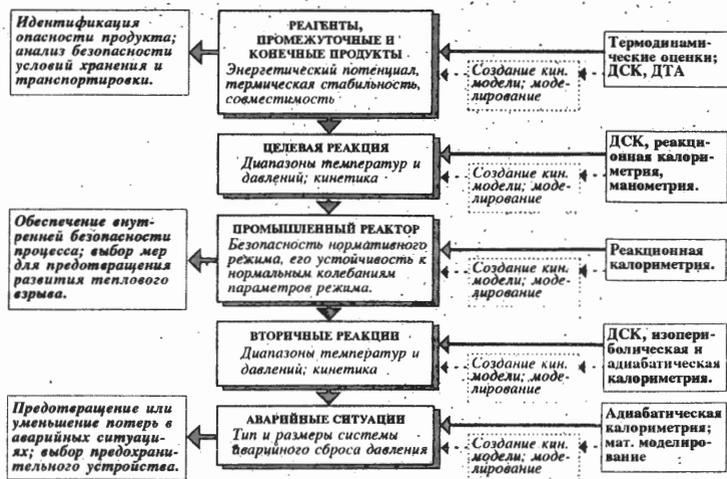


Рис. 1. Схема процедуры оценивания термических опасностей технологического процесса.

Этапы рассматриваемой процедуры и решаемые задачи имеют концептуальный характер: они могут быть детализованы, их приоритеты могут меняться в зависимости от особенностей конкретного процесса, но они не требуют сколько-нибудь значительного пересмотра.

В то же время применяемые методы оценки (также представленные на схеме), ориентированные главным образом на прямое экспериментальное определение характеристик опасности, нуждаются в значительной модернизации, которая должна осуществляться в двух направлениях: совершенствование методологии эксперимента и существенно более широкое применение методов математического моделирования (соответствующее изменение схемы процедуры показано пунктиром на Рис.1).

Общая схема исследования, которая может использоваться на каждом этапе процедуры оценивания, приведена на Рис. 2. Ее центральным звеном является создание



Рис. 2. Схема исследования термических опасностей технологического процесса.

кинетической модели химической реакции, необходимой для моделирования режимов работы реакторов или поведения химических продуктов в различных условиях. Этот подход имеет целый ряд преимуществ, среди которых:

- возможность исследования динамики процесса в широком диапазоне условий и его чувствительности к малым изменениям режимных параметров;
- принципиальное решение проблемы масштабирования;
- эффективный выбор мер, обеспечивающих внутреннюю безопасность процесса;

## ОР-В62

- возможность определения как критических параметров теплового взрыва, так и динамики его развития.

Серьезная проблема внедрения такой схемы исследований заключается в том, что на каждой стадии возникает комплекс весьма сложных методических и математических вопросов, для решения которых необходимы специальные знания и применение компьютеров. Поэтому требуется разработка соответствующего методического и программного обеспечения, которое позволяло бы эффективно применять обсуждаемую методологию специалистам по анализу термической опасности, не владеющим профессионально такими дисциплинами, как вычислительная математика, программирование и т. п. С этой целью в РИЦ "Прикладная химия" разработаны [3-7]:

- методическое и программное обеспечение для экспериментального исследования кинетики реакций по тепловыделению методами сканирующей и псевдо-адиабатической калориметрии - программы EXPERIMENT и EXPAD;
- методическое и программное обеспечение для построения формально-кинетических моделей химических реакций - программа KINETICS MK;
- методическое и программное обеспечение для построения кинетических моделей гомогенных химических реакций и моделирования реакторов различных типов в приближении идеального перемешивания - программа MKF;
- методическое и программное обеспечение для построения кинетических моделей гетерогенно-каталитических реакций - программа MKH;
- методическое и программное обеспечение для моделирования гетерогенно-каталитических реакторов с неподвижным слоем - программа CR;
- методическое и программное обеспечение для моделирования теплового взрыва твердых и жидких продуктов - программы THERMAL EXPLOSION и NATURAL CONVECTION;
- методическое и программное обеспечение для моделирования развития теплового взрыва в реакторах периодического действия с учетом наличия газовой, паровой и гибридной фаз и расчета истечений одно и двухфазных потоков через систему аварийного сброса давления - программа BST.

Разработанный ряд программно-методических средств позволяет формировать ту или иную структуру системы исследований в зависимости от конкретных особенностей изучаемого процесса. Приведем для примера (Рис.3) структуру системы оценки термических опасностей процесса, проводимого в реакторе периодического действия.

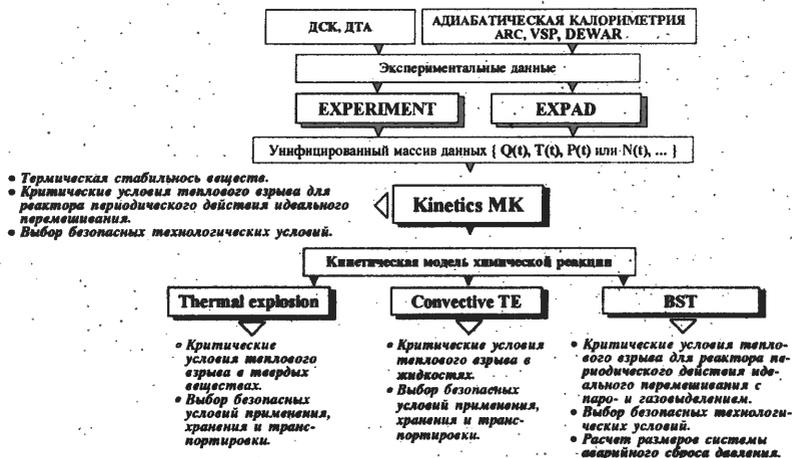


Рис. 3. Пример системы для исследования термических опасностей процесса.

(как известно, этот тип реакторов наиболее опасен с точки зрения возможности возникновения теплового взрыва).

В заключение отметим, что описанная система, постоянно развиваясь, в течение ряда лет успешно применяется в РНЦ "Прикладная химия", а также на таких фирмах, как Rhone -Poulenc, NOECHST, DuPont.

### Литература

1. J. Barton, R. Rogers. Chemical Reaction Hazards. IChemE, Warwickshire, 1993.
2. T. Grever. Thermal Hazards of Chemical Reactions. ELSEVIER, Amsterdam, 1994.
3. А.И.Бенин, А.А.Коссои, Ю.В.Шариков. Ж. Всесоюз. хим. общ., 1990, т. 35, N4.
4. Benin A.I., Kossoy A.A., Sharikov F.Yu. J. Thermal Anal. 38(1992)1-167.
5. Kossoy A., Benin A., Smykalov P., Kasakov A.. Thermochim. Acta, 203(1992)77.
6. Kossoy A., Belochvostov V., Gustin J.-L. J. Loss Prev. Proc. Ind., v.7, N.5,(1994)397.
7. Kossoy A., Koludarova E. J. Loss Prev. Proc. Ind., v.8, N.4,(1995)229.

**POSTER PRESENTATIONS  
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## A NOVEL SONOREACTOR FOR ORGANO-METAL REACTIONS

U. HOFFMANN, U. KUNZ

Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT), TU Clausthal, Leibnizstraße 17  
D-38678 Clausthal-Zellerfeld, FAX: 0049/5323-72-2182, Phone: 0049/5323-72-2187

e-mail: icvt @ sparcy 1.itv. TU-Clausthal.de

The application of concentrator horns in chemical reactors demands a careful analysis of the adequate vessel geometry. The tip of the transducer horn acts in most cases as a point source and radiates spherical waves into the liquid (Meyer and Neumann, 1967). The real part of the specific wave impedance  $Z$  is often called radiation resistance and describes the part of the radiated energy emitted as compression waves, its maximum value is the product of the liquid density and sound speed. The main aim in constructing a sound radiating device is the utilization of the full radiation resistance  $\rho_L c_L$  at the sound source. For the given concentrator horn with sonotrode diameters of 12.5 and 25 mm and a frequency of 20 kHz the normalized radiation resistance  $\text{Re}\{Z\}/(\rho_L c_L)$  is given to be 0.22 and 0.53 in water. This bad radiation effectiveness can be improved by applying a pipe or a funnel which can be calculated with the well known equation of Webster (Meyer, 1967). The solution for the sound pressure  $p$  and the displacement velocity  $v$  lead to the radiation resistance at the radiating surface:

$$\frac{\text{Re}\{Z\}}{\rho_L c_L} = \frac{(kx_T)^2}{1 + (kx_T)^2} \quad (1)$$

We choose a value of 0.99 and get a co-ordinate of  $x_T=120$  mm. With a diameter  $d_T$  of 30 mm the opening angle  $\gamma$  is  $7.1^\circ$ . The exit diameter  $d_e$  should be greater than the wavelength and was chosen to 80 mm. The length of the funnel is 200 mm. The funnel geometry allows a sonication from the bottom of the vessel. The radiation resistance is nearly optimal and furthermore plane waves are present in the reactor. The  $0.5 \text{ dm}^3$  reactor is coupled to a stirred tank of about  $2.5 \text{ dm}^3$  in a recycle loop. Both containers are equipped with cooling jackets. A loop pump maintains a constant liquid flow from the stirred tank to the sonochemical reactor. A feed pump conveys all liquid reactants. A gas feed allows the addition of inert or reactive gases. Liquid products can be drawn off in the pipe between the stirred tank and the reactor. Gaseous reactants leave the system at the top of the stirred tank through a pressure valve. Temperatures up to  $200^\circ \text{C}$  and overpressures of 1.6 MPa can be applied. All fluid reactants enter the reaction chamber through a ring crevice around the sonotrode. The solid reactants remain as a fluidized bed in the reactor. This plant is capable to produce 4 tons Grignard solution per annum. For further information see Horst (1995).

## PP-1

Any application of ultrasound causing cavitation in a liquid is accompanied by strong absorption of sound and a change in the average density and sound speed of the bubbly liquid (Young, 1989). If we denote  $p^0$  as the sound pressure in the liquid at the radiating surface then a decreasing sound pressure  $p$  over the distance  $x$  is observed. This decrease is caused by the geometric dispersion of the conical funnel and an additional decrease by absorption. A lower sound pressure generates less intensive cavitation and the absorption is smaller. After reaching the so-called threshold pressure  $p_T$ , cavitation is not longer possible. The cavitation zone in the reactor can be characterized by three sections. Zone I: Heavily cavitating region above the sonotrode, Zone II: Cavitating transition region and Zone III: Non cavitating zone with sound pressures below threshold.

We choose the Grignard reaction  $C_4H_9Cl(l) + Mg(s) \xrightarrow{\text{Solvent}} C_4H_9MgCl(l)$

to evaluate the characteristics of the sonochemical reactor. The measured kinetic model without ultrasound is a pseudo first order kinetic and the experimental results can be explained with an ultrasonic enhancement factor  $E_{US}$ :

$$E_{US} = \frac{k_{0, \text{measured with ultrasound}}}{k_0} \quad (2)$$

The experiments were carried out at Temperatures of 20 or 0 °C and intensities of over 25 W/cm<sup>2</sup>. All reaction rate constants under sonication are greater than without ultrasound and the enhancement factor  $E_{US}$  reaches values of up to 5. This is due to the fact that the sonicated magnesium is free of passivating oxide films. Furthermore activated metal regions exist by the impact of liquid jets and shock waves which show different reaction kinetics than the untreated surface regions. An increase in the applied static pressure causes smaller but more violently collapsing bubbles. These bubbles cause more severe damage on the magnesium surface and reaction rates are accelerated. This effect was observed with higher intensities, too. A way for saving energy in ultrasonic applications is the use of pulsed ultrasound. Even at the lowest cycle time of 20 % nearly full enhancement is present. This is obviously due to the fact that the reaction time constant, the pulsation time and the oscillation period are extremely different.

The reaction shows no induction time and a reaction rate enhancement of up to 5. The presented ultrasound reactor is a safe and effective device for organo-metal reactions.

## References

- Horst, C., Chen, Y.-S., Kunz, U. and Hoffmann, U., 1995, *Design of a sonoreactor for heterogeneous reactions*, Congress Proceeding 1995 World Congress on Ultrasonics Berlin (to be published)
- Meyer, E. and Neumann, E.G., 1967, *Physikalische und Technische Akustik*, Vieweg & Sohn Braunschweig
- Young, F.R., 1989, *Cavitation*, McGraw-Hill Book Company London

# Precipitation of catalysts in an ultrasound mixed reactor

Ulrich Kunz, Ulrich Hoffmann

Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT), TU Clausthal, Leibnizstr. 17

D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Fax: 0049/5323-72-2182, Phone: 0049/5323-72-2187

e-mail: icvt @ sparcy 1.itv. TU-Clausthal.de

## Introduction

Precipitation of catalysts or catalyst precursors from highly supersaturated solutions is an important production method. The precipitation reaction is very fast, so mixing of the reactants strongly influences the product properties. Ultrasound is a suitable method to bring high mixing energies into a precipitation reactor. In addition a design for good mixing requires a small volume, to support the fast contact of the reactants. For this purpose an ultrasound mixing reactor for precipitation reactions was developed. The reactor operates continuously.

## Experimental

The reactor is constructed by the use of an ultrasound nozzle build in symmetrically into a small reaction chamber, thus avoiding dead volumes. One fluid enters the reactor through a center hole in a sonotrode and the other is feed into an annular slot surrounding the center sonotrode. First contact of the reactants and mixing is accomplished directly in front of the sonotrode. This ensures that the fast ionic precipitation reaction happens in the zone of the highest ultrasound intensity. Inhomogenities and local concentration profiles during the precipitation are thus avoided. The product suspension leaves the reactor through an annular slot, which is formed by a countersonotrode. In addition the volume of this reactor can be adjusted with a screw continuously. The diameter of the reactor is 15 mm, the diameter of the sonotrode is 13 mm. The length of the reaction volume can be varied from 5 to 10 ml. Changing the reactor volume with a screwdriven countersonotrode does not disturb the symmetrical reactor geometry. The ultrasound frequency of this reactor is about 20 kHz by a power input of 10 to 200 W in the reactor volume.

The reactor can be used as a continuously operated device in a once-through mode or in a recycle mode. In the recycle mode the reactor is included in the recycle loop of a stirred tank reactor. The recycled fluid is introduced in an additional inlet into the reaction chamber. With this two operation modes the investigation of ultrasound during the precipitation process and the influence of ultrasound on existing particles in the recycled suspension can be studied.

Catalyst samples of copper/zinc-hydroxycarbonates and manganese dioxide were prepared with this reactor. Particle size distributions were measured and compared with calculated size

## **PP-2**

distributions. The characterization of the samples was done by BET surface area measurements and by laser spectroscopy. The size of primary and secondary particles can be measured by these methods.

### **Results and discussion**

The product property "particle size" is strongly influenced using this reactor. Mixing with high ultrasound intensity leads to bigger secondary particles with a more narrower particle size distribution. Manganese dioxide particles prepared in this reactor are better catalysts for the degradation of hydrogen peroxide.

In addition to the experiments particle size distributions were calculated, using an adopted model of the literature. For the borderline cases maximum mixedness and total segregation calculations were performed with parameters derived for the copper/zinc-hydroxycarbonates.

The comparison of measured particle size distributions with calculated size distributions reveal, that mixing with ultrasound in this reactor shifts the state of mixing in the direction of maximum mixedness.

### **Literature**

Kunz U., Binder C., Hoffmann U.: "Preparation of fine particles as catalysts and catalyst precursors by the use of ultrasound during precipitation"

Preparation of catalysts VI, 91 (1995) Elsevier, ISBN 0-444-82078-7, 869-879

Garside J., Tavaré N.S.: "Mixing, reaction and precipitation: Limits of micromixing in an MSMPR crystallizer"

Chemical Engineering Science 40, (1985), 1485-1493

## SEPARATION OF THE STEADY STATES OF AN ADIABATIC HOMOGENEOUS CSTR FOR A ZERO-ORDER REACTION

Marek BEREZOWSKI

*Polish Academy of Sciences, Institute of Chemical Engineering,  
Gliwice ul. Baltycka 5, POLAND*

### INTRODUCTION

One of the characteristics of tank reactors is the possibility of the occurrence of multiple steady states. Some of these states are stable, whereas others may be unstable. Between the stable states a certain boundary of the regions of initial conditions has to exist that determine the individual stationary states. It has generally been assumed that this boundary is equivalent to unstable states of temperature and concentration. Whether this is indeed the case for the zeroth order reaction of the type  $A \rightarrow B$  can be demonstrated based on the following analysis.

### ANALYSIS OF THE DYNAMICS OF A CSTR

Mass balance:

$$\dot{\alpha} + \alpha = Da \exp\left(\gamma \frac{\beta\rho}{1 + \beta\rho}\right); \quad \alpha = \frac{u_A^o - u_A}{u_A^o} \quad (1)$$

Heat balance:

$$\dot{\rho} + \rho = Da \exp\left(\gamma \frac{\beta\rho}{1 + \beta\rho}\right); \quad \rho = \frac{T - T^o}{\beta T^o} \quad (2)$$

In a transient state we have:

$$\alpha(\tau) = f(\alpha_o, \rho, \tau), \quad \rho(\tau) = g(\rho_o, \tau), \quad \alpha(\tau) \neq \rho(\tau). \quad (3)$$

For a stationary state

$$\alpha_s = \rho_s. \quad (4)$$

PP-3

Relation (2) is therefore an autonomous equation independent of  $\alpha$ . Consequently, the stability boundary between the solutions to this equation has to be given by the states unstable with respect to temperature (Fig.1). The concentration-unstable states do not have any meaning, which is illustrated by the parallel location of the separating line relative to the  $\alpha$  axis (Fig.1).

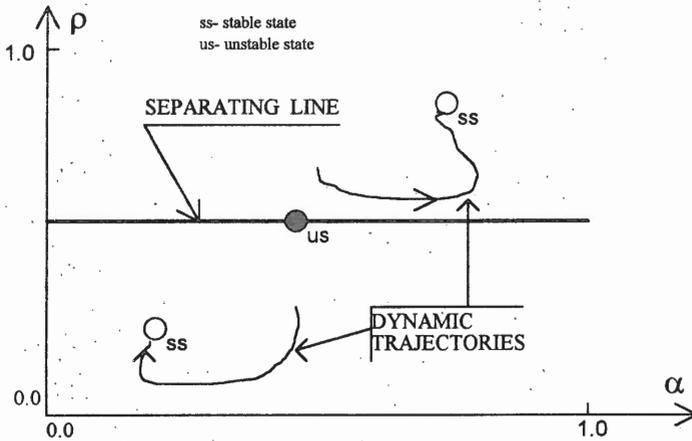


Fig.1. Phase portrait of a CSTR for a reaction of the zeroth order.

Thus, a given stationary state is selected based solely on an initial value of the temperature. The concentration can assume any value despite the fact that the mass dynamics will depend upon both temperature and mass [equation (1)]. This fact is demonstrated by the nonlinearity of the dynamic trajectories shown in Fig.1.

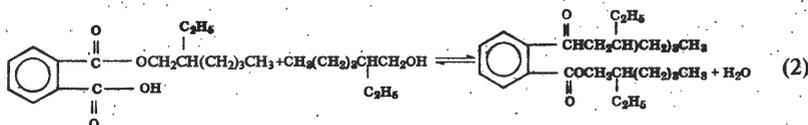
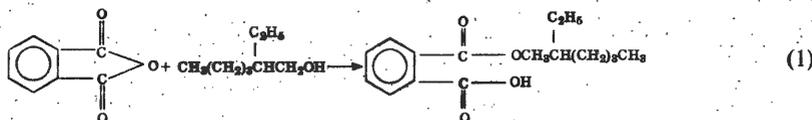
It can therefore be concluded that for the case of non-zeroth order reactions the separating line has an altogether different character.

**KINETICS OF THE ESTERIFICATION OF MONO-2-ETHYLHEXYL  
PHTHALATE WITH 2-ETHYLHEXANOL IN THE PRESENCE OF VARIOUS  
CATALYSTS**

J.Skrzypek, M.Lachowska and M. Kulawska

*Institute of Chemical Engineering, Polish Academy of Sciences, Poland*

Di-2-ethylhexyl phthalate is an important industrial chemical. Its main use is as an additive to the well-known plastic PVC. The synthesis proceeds in two stages:



the first of which is a fast second order and complete reaction proceeding without the addition of a catalyst. The second stage is a slow equilibrium reaction which is carried out to completion by continuous removing the water formed. Both acid catalysts (sulfuric acid or p-toluenesulfonic acid) and non-acidic alkyl titanates are used for this stage in industrial practice. Few industrial installations exist in which no catalyst is employed or, strictly speaking, where the phthalate monoester produced during the first stage plays the role of a weak acid. The strong acid catalyst which has been used for the greater length time is sulfuric acid, but it has the disadvantage of colouring the product due to the formation of byproducts and cannot be reused. Very low levels of byproducts are attained using titanates as catalysts; however, their activity is much less than that of sulfuric acid. The most recent generation of catalyst includes heteropolyacids which exhibit superior activity at low temperatures.

#### PP-4

The kinetic data of the process are relatively scarce very often contradictory. Both first-order, second order and empirical equations have been proposed [1]. The goal of our study is to develop rigorous kinetic equations for the esterification of mono-2-ethylhexyl phthalate with 2-ethylhexanol in the presence of various catalysts, allowing the possible application of the results to modelling and optimization of industrial reactors.

#### Experimental

The kinetic experiments were conducted in an isothermal semibatch laboratory reactor. The equipment employed allowed immediate and complete removal of the water from the system and consequent elimination of the reverse hydrolysis reaction. The experiments were carried out at the range of temperatures of 110-170°C at various 2-ethylhexanol/phthalic anhydride molar ratios and various concentrations of the catalysts.

#### Results

The final kinetic equations are listed in Table 1.

Table 1

|   | Catalyst  | Kinetic equations    | Energy of activation [cal/mol] | Pre-exponential factor   |
|---|---|----------------------|--------------------------------|--|
| 1 | Sulfuric acid   | $r=kC_M C_{cat}$     | E=11300                        | $1,66 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| 2 | p-Toluenesulfonic acid  | $r=kC_M C_{cat}$     | E=15 600                       | $1,83 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| 3 | Non-catalytic process (mono-2-ethylhexyl phthalate as a weak acid catalyst) | $r=kC_M^2$           | E=18 600                       | $1,17 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| 4 | Tetrabutyl titanate (an amphoteric catalyst)                                | $r=kC_A C_M C_{cat}$ | E=17 000                       | $5,13 \cdot 10^8 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ |

M - monoester (mono-2-ethylhexyl phthalate)  
A - alcohol (2-ethylhexanol)  
C<sub>cat</sub> being constant during the course of reaction

As one can see, kinetic order of the reaction depends on the type of catalyst. Unexpectedly, the reaction rate does not depend on the concentration of 2-ethylhexanol in the presence of the acid catalysts. It seems that the first order observed in our studies could be satisfactorily explained by the action of an adjoining group or by the formation of a non - classic carbonium ion. Esterification of a neighbouring group could produce an anchimeric acceleration of the groups undergoing binary esterification. In that case the slowest reaction would be the intramolecular rearrangement following protonation of the monoester. This would lead to the observation of first-order reaction despite the fact that, in reality, the reaction is bimolecular.

#### References

- [1] J.Skrzypek, Z.Sadlowski, M.Lachowska and M.Turzanski. Kinetics of the esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol. Part I. Sulfuric acid as a catalyst, *Chem.Eng.Process.*,33 (1994) 413-418.

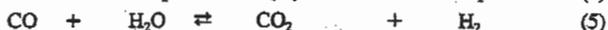
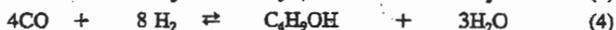
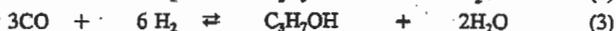
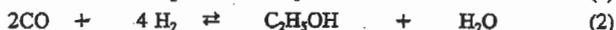
EFFECT OF THE MAIN PROCESS PARAMETERS ON THE EQUILIBRIUM  
CO CONVERSION IN HIGHER ALIPHATIC ALCOHOL SYNTHESIS

M. Kulawska, J. Skrzypek and M. Grzesik

Institute of Chemical Engineering, Polish Academy of Sciences,  
44-100 Gliwice, Bałtycka 5, fax (4832) 31-03-18.  
Poland

The mixture of methanol and higher aliphatic alcohols produced from carbon monoxide and hydrogen appears to be a very valuable additive to gasoline [1]. The thermodynamic data concerning the higher alcohol synthesis are scarce and limited, recently the comprehensive work has been published [2].

A thermodynamic model for the synthesis of aliphatic alcohols was developed for a system of the chemical reactions:



All these reactions are reversible and exothermic. The numerical solution of the nonlinear system of suitable algebraic equations allowed the estimation of the equilibrium conversion degree of CO in each reaction.

The detailed results of the computations were used to plot the typical curves depicted below. The equilibrium conversion degree of CO in the individual reactions as a function of the temperature, pressure and the initial concentration of carbon monoxide is illustrated in figs. 1, 2 and 3, respectively. The curves referring to reactions (1) and (2) are omitted because only trace amounts of methyl and ethyl alcohols are formed. The temperature was changed in the range 500-700 K, the pressure was 0.5-10 MPa, and the initial CO mole fraction was 0.25+0.55.

A large increase of equilibrium CO conversion for water - gas shift reaction (5) and a decrease of equilibrium CO conversion to butanol is seen with increasing both temperature and the initial mole fraction of CO. The equilibrium CO conversion to propanol is weakly dependent on all parameters investigated.

Pressure has a distinct effect in the range up to about 5MPa; the equilibrium conversions are independent on pressure over this value.

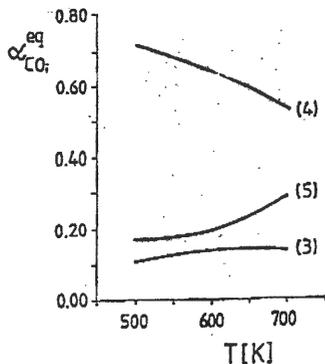


Fig.1 Effect of temperature on equilibrium CO conversion in the individual reactions (3), (4),(5); ( $p=5\text{MPa}$ ,  $x_{CO}^0=0.4$ ,  $x_H^0=0.6$ )

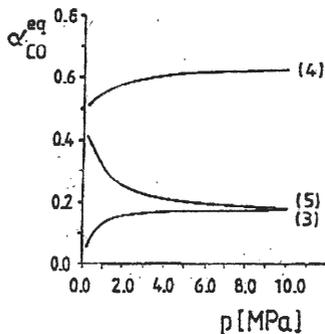


Fig.2 Effect of pressure on equilibrium CO conversion in the individual reactions (3), (4),(5); ( $T=600\text{K}$ ,  $x_{CO}^0=0.4$ ,  $x_H^0=0.6$ )

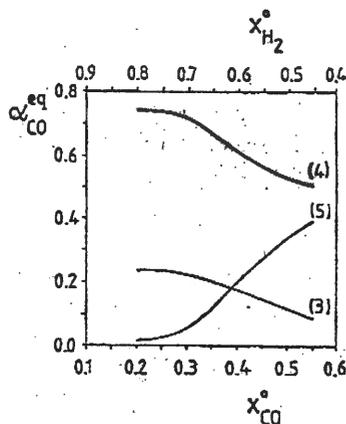


Fig.3 Effect of initial CO mole fraction on equilibrium CO conversion in the individual reactions (3),(4),(5); ( $p=5\text{MPa}$ ,  $T=600\text{K}$ )

From the results obtained it can be seen that propyl and butyl alcohols are the main products in the state of chemical equilibrium, whereas methyl and ethyl alcohols exist only in trace amounts. Thus, higher alcohols are strongly favoured over methanol as the equilibrium products.

- [1]. Xiaoding X., Doesburg E.B.M. and Scholten J.J.F., "Synthesis of Higher Alcohols from Syngas - Recently Patented Catalysts and Tentative Ideas on the Mechanism", *Catal Today*, 2, 125-170 Elsevier, 1987.
- [2]. Mawson S., McCutchen M.S., Lim P.K. and Roberts G.W., "Thermodynamics of Higher Alcohol Synthesis", *Energy & Fuels*, 7, 257-267, 1993.

## COMPARATIVE ANALYSIS OF SOME MODELS OF THE BRAY-LIEBHAFSKY REACTION WITH EXPERIMENTS IN THE CSTR

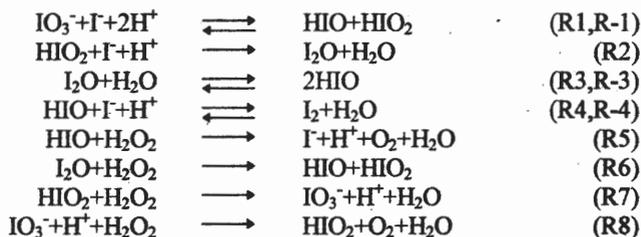
*V. Vukojevic, S. Anic, D. Stanisavljev, Lj. Kolar-Anic*

*Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade,  
P.O. Box 137, YU- 11001 Belgrade*

The reaction of acidic oxidation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  by  $\text{IO}_3^-$ , better known as the Bray-Liebhafsky (BL) reaction, is the oldest reaction known to exhibit periodical variations in concentrations of intermediate species, i.e. oscillations, in a homogeneous medium. In spite of being the subject of many investigations there is no complete explanation of the mechanism of this reaction, though several models were proposed until now.<sup>(1-7)</sup>

In the following numerical results obtained for models of the BL reaction, based on two different reactions schemes are presented. The first group of models is based on a reaction scheme without free radical species and without a direct autocatalytic step<sup>(5-7)</sup> - REACTIONS SCHEME I.

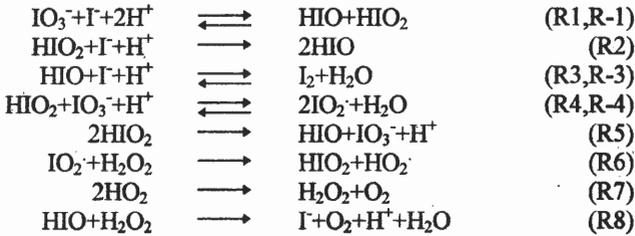
### REACTIONS SCHEME I



The model involving free radical species - REACTIONS SCHEME II, is obtained by reduction of the model of the Briggs-Rauscher (BR) reaction,<sup>(8)</sup> in the way that only reactions involving iodine species and hydrogen peroxide are

considered. (The BR reaction can be regarded as a combination of the BL and Belousov-Zhabotinsky (BZ) reaction.)

### REACTIONS SCHEME II



The reactions schemes are compared with experimental results under conditions prevailing in the CSTR. Several parameters such as the specific flow rate, and the mixed inflow concentrations of  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{H}_2\text{O}_2$  were varied in both experiments and numerical simulations. Obtained bifurcation diagrams are compared.

### References:

1. Liebhafsky, H.A., Wu, L.S. *J.Am.Chem.Soc.* **96**, 1974, 7180.
2. Sharma, K.R., Noyes, R.M. *J.Am.Chem.Soc.*, **98**, 1976, 4345.
3. Edelson, D., Noyes, R.M. *J.Phys.Chem.* **83**, 1979, 212.
4. Triendl, L., Noyes, R.M. *J.Phys.Chem.* **97**, 1993, 11354.
5. Schmitz, G., *J.Chim.Phys.* **88**, 1991, 15.
6. Kolar-Anic, Lj., Schmitz, G. *J.Chem.Soc.Faraday.Trans.* **88** (16), 1992, 2343.
7. Kolar-Anic, Lj., Misljenovic, D., Anic, S., Nicolis, G. *React.Kinet.Catal.Lett.* **54**, 1995, 35.
8. Turanyi, T. **Rate Sensitivity Analysis of a Model of the Briggs-Rauscher Reaction**, Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, H-1525 Budapest, P.O.Box 17, Hungary.

## **БАЗЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.**

*В.И.Бабушок, А.В.Борисенко, Т.В.Краптинова, И.Г.Намятов,  
Е.А.Новиков, В.С.Бабкин.*

*Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск.*

В настоящее время при решении задач химической технологии, загрязнения атмосферы, горения резко возросли потребности в использовании кинетической информации. Данные по химической кинетике используются, например, при моделировании процессов, протекающих в химических реакторах, в тепловых двигателях различного назначения и т.д.. Однако, сведения о кинетических параметрах химических реакций разбросаны по различным литературным источникам. Поэтому систематизация кинетических данных в виде компьютерных баз данных представляет большой интерес.

В докладе дано описание разрабатываемой информационной системы по кинетике газофазных химических реакций, предназначенной для обеспечения пользователей комплексом кинетических данных и кинетическими моделями процессов, широко используемых в практической сфере.

Основными элементами банка кинетической информации являются базы кинетических данных, система управления базами данных, комплекс прикладных программ моделирования кинетики химических процессов. Пакет прикладных программ включает в себя генератор правых частей и матрицы Якоби дифференциальных уравнений химической кинетики и уравнения теплового баланса, компоновщик программ моделирования и библиотеку методов численного интегрирования жестких систем дифференциальных уравнений. Существующая версия пакета моделирует протекание

сложной химической реакции в реакторе постоянного объема в изотермических или неизотермических условиях, с протоком вещества через реактор или без протока. При работе пакета генерируется комплекс программ численного решения прямой кинетической задачи. Входной информацией для работы пакета является кинетическая модель, представленная в виде, максимально приближенном к естественной форме записи химических реакций.

Комплекс прикладных программ совместно с базами данных позволяет в диалоговом режиме сформировать кинетическую модель, автоматически сгенерировать кинетические блоки систем уравнений конкретных процессов и провести численное решение наиболее часто встречающихся кинетических задач.

**КОМПЛЕКС ПАКЕТОВ ПРОГРАММ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ  
СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Л.В. Яушева, В.И.Дробышевич, С.А.Покровская\*, Ю.В.Малоземов\*

*Вычислительный центр СО РАН, г. Новосибирск*

*\*Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г. Новосибирск*

Выполнена разработка комплекса пакетов генерируемых программ для моделирования каталитических процессов в реакторах различного типа. Комплекс состоит из следующих частей:

### **1. ZERNO**

Пакет позволяет провести численное исследование характера протекания каталитической реакции на отдельном зерне катализатора для широкого диапазона внешних по отношению к зерну концентраций реагентов и температур. Пакет дает возможность изучать влияние таких факторов, как теплоемкость зерна, диффузия веществ в пористом зерне, процессы тепло- и массообмена между газовым потоком и поверхностью зерна катализатора, подобрать для каждого конкретного процесса размеры и форму зерна, обладающего максимальной степенью использования. В пакете могут быть получены модели различной степени сложности.

### **2. REAC1**

Пакет предназначен для моделирования нестационарных процессов на основе одномерных моделей в однослойном и много-слойном адиабатических реакторах. Для расчетов используется математическая модель, учитывающая тепло- и массоперенос в отдельном зерне катализатора, внешний тепло- и массообмен, процессы тепло- и массопереноса по высоте слоя катализатора. Из полной модели в пакете могут быть получены четыре типа более частных моделей.

### **3. REAC2**

На основе пакета пользователь может проводить моделирование каталитических процессов в трубчатых реакторах в двумерном приближении. Для расчета используется наиболее часто встречающаяся математическая модель процессов массо- и теплопереноса в узких трубках (радиус аппарата много меньше высоты слоя катализатора). В пакет включены четыре модификации модели с различными скоростями массо- и теплообмена с внешней средой и в зерне катализатора.

#### 4. FLUID

Пакет предназначен для численного исследования процессов в аппаратах с кипящим слоем без ввода-вывода катализатора. Для моделирования используется двухфазная модель, основанная на циркуляционном характере движения частиц с обменом между восходящим и нисходящими потоками. Модификации моделей, заложенных в пакете, основаны на различных предположениях о скоростях массо- и теплообмена между потоками.

Комплекс пакетов позволяет технологу для большого числа конкретных процессов рассчитать поля концентраций и температур в реакторах различного типа, изучить влияние гидродинамических условий на характеристики процесса, провести численное исследование влияния технологических характеристик реактора на производительность аппарата и определить оптимальные условия.

Пользователю представляется возможность автоматического выбора модели и автоматического построения программы, соответствующей выбранной модели, что позволяет резко сократить время численного исследования конкретного каталитического процесса и провести детальный анализ применимости моделей различной степени сложности.

Все пакеты погружены в сервисные оболочки, позволяющие пользователю работать с ними в диалоговом режиме. Во время расчета профили температур и концентраций отображаются в динамике в виде графиков на экране пользователя, одновременно выводятся численные таблицы в листинг результатов.

Составной частью комплекса пакетов является банк физико-химических свойств веществ и банк кинетических моделей каталитических реакций. Банк физико-химических свойств веществ, который содержит в настоящее время данные о 140 веществах, разработан в ГОСНИИМЕТАНОЛПРОЕКТ (г. Северодонецк). Банк кинетических моделей каталитических реакций имеет собственную диалоговую компоненту, что позволяет пользователю самому вести заполнение банка.

Пакеты включают данные по численному исследованию промышленных процессов: получения серной кислоты окислением двуокиси серы, получения формальдегида окислением метанола, дожигания окиси углерода, процесса получения винилхлорида гидрохлорированием ацетилена, окисления метана и других.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРОИЗВОДСТВА СЛОИСТЫХ ПЛАСТИКОВ С УЧЕТОМ ДИНАМИКИ ОТРАВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА

В.И.Луговской, В.М.Белоус, Т.В.Мулина\*

*Одесский политехнический университет, Одесса, Украина*

*\* АО "Катализатор", Новосибирск, Россия*

В отходящих газах производства слоистых пластиков содержится большое количество токсичных органических веществ. Степень очистки газовых выбросов от фенола, формальдегида, толуола и спиртов на существующих установках термоокислительного дожигания (ТУД) не превышает 60-70%.

Для увеличения эффективности очистки предложено дополнительно установить каталитическую секцию, позволяющую на сравнительно дешевом алюмомеднохромовом катализаторе ИКТ-12-8 достигать степени очистки 98-99%. Выбор данного типа катализатора обусловлен, прежде всего, его достаточной стойкостью к каталитическим ядам и высокой активностью.

Предварительные испытания на реальных газовых выбросах показали заметное снижение активности катализатора. При проведении исследований отработанных образцов методом рентгено-структурного микроанализа в структуре катализатора был обнаружен фосфор, источником которого является трифенилфосфат, используемый в качестве антипирена при производстве пластиков.

Отравление катализаторов глубокого окисления фосфором мало изучено. В литературе имеются данные о поглощении фосфора носителем платиновых катализаторов - окисью алюминия. При поглощении фосфора окисью алюминия на поверхности могут образовываться различные фосфаты: высокоплавкий ортофосфат, дифосфат, полиметафосфат и другие кислотные и основные фосфаты, а также оксид фосфора. Большое количество фосфора на поверхности объясняется тем, что образующийся слой фосфатов представляет плотный монослой, толщина которого составляет примерно 5,5-21 нм.

Для предварительного поглощения соединений фосфора были использованы различные форконтакты: отработанный катализатор ИКТ-12-8 с содержанием окиси алюминия 60-70%, или чистая гамма-окись алюминия, и, для сравнения, природный пиролюзит, который, по литературным данным, хорошо поглощает соединения фосфора.

Определение ресурса работы катализатора с различными материалами форконтакта и исследование динамики отравления катализатора по высоте

слоя проводилось в проточном реакторе с внутренним диаметром 82 мм и вместимостью реакционной зоны 6 л. В реактор подавались отходящие газы с установки ТУД при температуре 400-450°C.

Проведенные испытания показали, что через 2000 часов непрерывной работы активность контактного слоя для различных форконтактов по высоте существенно изменяется: в лобовой части слоя активность снижается от 2 до 15 раз, в средней части слоя - 1,5-12 раз, в нижней части - в 1,2-9 раз.

Фосфор концентрируется на поверхности катализатора в виде "корочки", причём в лобовой части слоя его содержание составляет (в % от массы катализатора): 3,2-3,6 в случае использования в качестве форконтакта отработанного ИКТ-12-8 4,4-4,8 - для марганцевой руды и 0,3-0,5 - для окиси алюминия. В нижней части слоя катализатора содержание фосфора составляет, соответственно, 0,9-3,2; 3,9-4,7 и 0,15-0,2. Также заметно различаются данные по глубине проникновения фосфора в гранулы катализатора при разных материалах форконтакта. Следует отметить, что при сохранении общего объёма пор катализатора наблюдается уменьшение количества крупных пор (порядка 100 Å) во всех образцах катализатора.

При сравнительной оценке исследованных форконтактов следует отметить, что окись алюминия поглощает фосфора в 4-10 раз больше, чем отработанный ИКТ-12-8 или марганцевая руда. При использовании в качестве форконтакта окиси алюминия активность нижнего слоя катализатора снизилась всего на 8%. Несмотря на изменение некоторых других характеристик катализатора, можно прогнозировать ресурс работы катализатора ИКТ-12-8 для очистки газовых выбросов производства слоистых пластиков не менее 1 года.

Полученные результаты по изменению активности катализатора использовались при моделировании процесса глубокого окисления. По результатам моделирования процесса определены основные технологические и конструктивные характеристики каталитической секции.

**КИНЕТИКА СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ВИНИЛХЛОРИДА И ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКТОРОВ—  
ПОЛИМЕРИЗАТОРОВ ОБЪЕМОМ 80 И 200 М<sup>3</sup>: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА**

А.А.Хаврицын\*, Г.Л.Куликова, А.Н.Гришин, А.К.Халлиулин\*\*

*НИИПолимеров, г.Дзержинск; АО "Саянскхимпром", г.Саянск;\**

*\*\*ИрИОХ СО РАН, г.Иркутск*

В практике суспензионной полимеризации винилхлорида в России используются наряду с малогабаритными реакторами объемом до 30 м<sup>3</sup>. крупногабаритные реакторы-полимеризаторы объемом 80 и 200 м<sup>3</sup>. Реактор объемом 80 м<sup>3</sup> из спецстали разработан и изготовлен отечественными организациями, комплектуется при необходимости обратным конденсатором. Реактор объемом 200 м<sup>3</sup> из биметалла закуплен в Германии и используется только с обратным конденсатором.

В сообщении рассмотрены результаты выполненных теплотехнических расчетов реакторов с обратным конденсатором и без него. Оценены значения коэффициентов теплопередачи и скорости отвода тепла в реакторах в различных условиях эксплуатации (таблица).

Проведено сравнение теоретически рассчитанных значений коэффициентов теплопередачи с определенными экспериментально по скорости разогрева реакционной массы до режимной температуры. Показано существенное влияние условий эксплуатации реакторов на значения коэффициентов передачи (прежде всего из-за обрастания внутренних и внешних стенок реактора продуктами коррозии и корками полимера).

Изучена кинетика полимеризации винилхлорида с использованием иницирующих систем на основе дицетилпероксидкарбоната, перекиси лауроила и азобисизобутиронитрила и ионола в качестве регулятора скорости полимеризации. Оценены значения пиковых скоростей тепловыделения в различных рецептурах и условиях. Показано влияние состава иницирующей смеси на условия тепловыделения в реакторе.

Таблица.

Влияние условий эксплуатации реакторов-полимеризаторов на величину скорости теплоотвода при суспензионной полимеризации винилхлорида (ОК - обратный конденсатор). Температура полимеризации - 53 °С, разность температур хладагента на входе и выходе - 5 °С.

| Температура хладагента, °С | Значения скоростей теплоотвода, 10 <sup>-6</sup> ккал/час |      |                                       |      |
|----------------------------|---|------|---------------------------------------|------|
|                            | в реакторе объемом 80 м <sup>3</sup>                      |      | в реакторе объемом 200 м <sup>3</sup> |      |
|                            | без ОК  | с ОК | без ОК                                | с ОК |
| 5                          | 1,7   | 3,5  | 3,1                                   | 14,9 |
| 10                         | 1,5   | 3,1  | 2,7                                   | 13,3 |
| 25                         | 1,0   | 2,0  | 1,7                                   | 8,4  |
| 30                         | 0,8   | 1,6  | 1,4                                   | 6,7  |

На основе сопоставления данных теплотехнических расчетов и кинетических исследований определены возможные условия получения различных марок суспензионного поливинилхлорида в наиболее интенсивном режиме.

Показана расчетным путем и экспериментально на опытных установках возможность сокращения продолжительности полимеризации винилхлорида на 30-50% от регламентных значений. Приводятся результаты опробования интенсифицированных режимов получения суспензионного поливинилхлорида в промышленных реакторах.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ В РЕАКТОРЕ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА И ИХ ЛИКВИДАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ "СТОППЕРОВ"

А.А. Хаврицын\*, В.А.Титова, А.Н. Гришин, А.К.Халлиулин\*\*

*НИИПолимеров, г.Дзержинск; АО "Саянскхимпром", г.Саянск*

*\*\*ИрИОХ СО РАН, г.Иркутск*

Суспензионная полимеризация винилхлорида проводится обычно в изотермических условиях при температуре 45-67 °С, при этом давление паров мономера в реакторе составляет 7-12 атм. В случае возникновения каких-либо аварийных ситуаций (прекращение подачи хладагента из-за неисправности насосов или отключения электроэнергии, остановка мешалки по механическим причинам или по причине отключения электроэнергии, обрастание внутренних и внешних стенок реактора слоем корок полимера и продуктами коррозии, ошибки в загрузке компонентов) теплосъем в реакторе-полимеризаторе резко замедляется, реакционная масса разогревается вследствие экзотермичности полимеризационного процесса, давление паров мономера в реакторе резко возрастает, что может привести к разрушению реактора вплоть до взрыва.

Для снижения скорости тепловыделения и предотвращения разрушения реактора в промышленности поливинилхлорида используют такие технологические и рецептурные приемы, как впрыск в реакционную массу за охлажденной воды, частичная сдвуха мономера, впрыск в реакционную массу ингибиторов полимеризации - "стопперов", а также их комбинации.

Первые два метода обратимы и используются лишь для кратковременного снижения скорости тепловыделения без прекращения полимеризационного процесса. Третий метод является обычно необратимым, и полимеризация после введения "стоппера" полностью прекращается; используется он практически только на крупногабаритных реакторах объемом 70 м<sup>3</sup> и более.

В данном сообщении приводятся результаты исследований по оценке активности различных ингибиторов радикальной полимеризации в качестве "стопперов" в производстве суспензионного поливинилхлорида. Аварийную ситуацию в реакторах-полимеризаторах моделировали на опытной установке с реактором объемом 0,2 м<sup>3</sup>. В качестве "стопперов" испытывали только растворимые в винилхлориде пространственно-затрудненные фенолы. Важней-

шим показателем активности "стоппера" является его способность взаимодействовать с макрорадикалами винилхлорида в полимермономерной фазе. Об активности "стопперов" в ингибировании полимеризации судили по величине отношения скоростей неингибированной и ингибированной полимеризации винилхлорида в стандартных условиях  $W_0/W_{инг}$  (таблица). Ингибирующая активность "стоппера" определяет необходимую концентрацию его для быстрого и полного прекращения полимеризации: если активные ингибиторы с величиной отношения  $W_0/W_{инг} > 25$  можно использовать в концентрации до 0,1% от мономера, то малоактивные ингибиторы с величиной  $W_0/W_{инг} < 3$  оказывают аналогичный эффект лишь в концентрации более 1%.

Таблица. Ингибирующая активность некоторых соединений в полимеризации винилхлорида. Температура 50. °С, концентрация дициклогексилперокси-дикарбоната- 0,0048 моль/л, концентрация ингибитора - 0,0016 моль/л.

| Ингибитор                                 | $W_0/W_{инг}$ |
|---|---------------|
| 1. Аллиловый спирт                        | 1,80          |
| 2. Фенол                                  | 1,85          |
| 3. Аллилхлорид                            | 1,90          |
| 4. Гидрохинон                             | 1,95          |
| 5. 4-метил-2,6-ди-трет.бутилфенол (ионил) | 2,0           |
| 6. Параметоксифенол                       | 5,2           |
| 7. Замещенные аминифенолы                 | >25           |
| 8. Дифениламин                            | 26,0          |
| 9. Нафтиламин                             | 27,7          |
| 10. Моно- и ди-трет.бутилпирокатехины     | >30           |

Активность ингибитора в снижении скорости полимеризации является необходимым, но недостаточным условием использования его в качестве "стоп-пера". Другим важным показателем "стоппера" является его способность равномерно распределяться в реакционной массе. На разной глубине превращения мономера в полимер требуются различные концентрации ингибитора для остановки полимеризационного процесса: чем выше конверсия винилхлорида, тем меньше требуется ингибитора. Разработанные принципы выбора "стопперов" использованы в создании технологии суспензионной полимеризации винилхлорида на реакторах объемом 80 и 200 м<sup>3</sup>.

## О ВЫБОРЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СЕРЫ

Бесков В.С., Семёнов Г.М., Павлова Н.З., Вяткин Ю.Л.

*РХТУ им. Д.И.Менделеева, НΠΑΟ "Спектр ЛК", г. Москва, Россия*

Серa, отличающаяся высокой чистотой, является идеальным сырьём для производства серной кислоты [1]. Однако схемы переработки серы путём её сжигания в воздухе, как это предусмотрено в действующих производствах [1], далеко не полностью используют возможности термодинамики и современной химической технологии.

Поиск интенсивных схем переработки серы приводит к двум принципиальным путям: использованию кислорода вместо воздуха и повышению давления. Использование кислорода в схеме открывает и путь к применению давления. Поскольку кислород дорог, то стремление к его экономии приводит к использованию циркуляционных схем переработки [2], в которых неиспользованный в реакциях кислород возвращается в начало ХТС. Схемы переработки далее модернизировались с учётом требований лучшей утилизации тепла, а также экологии, когда в циркуляционной схеме переработки серы на "хвосте" ставят санитарную очистку от оксидов серы [3].

В данной работе предпринята попытка сравнить действующие технологические схемы с перспективными, показать их возможности и определить возможные области технологических параметров.

В работе с помощью САТРАПиС проведено сравнение следующих ХТС:

- 1) Традиционная схема получения серной кислоты из серы.
- 2) Циркуляционная схема с использованием кислорода.
- 3) Как п.2, но с хвостовой доочисткой от оксидов серы.

Сравнение проведено по следующим параметрам: а) выбросы в атмосферу оксидов серы; б) термический КПД производства (отношение использованного тепла к теоретическому выделению тепла на тонну продукта  $Q_L = 1283,6$  мкал/т), в) эксергетический КПД,  $\eta_{ex}$ , г) сложность ХТС.

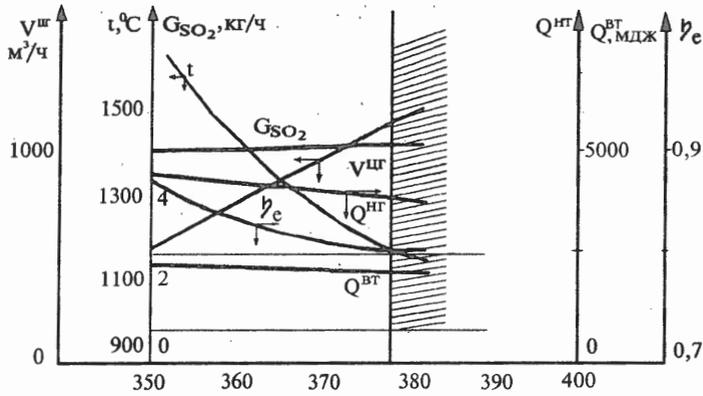


Рис.1 Зависимость показателей работы циркуляционной схемы от количества вводимого технологического кислорода:  
 $G_{SO_2}=328$  кг/ч;  $CO_2=95\%$ ;  $K_{отд}=0,05$

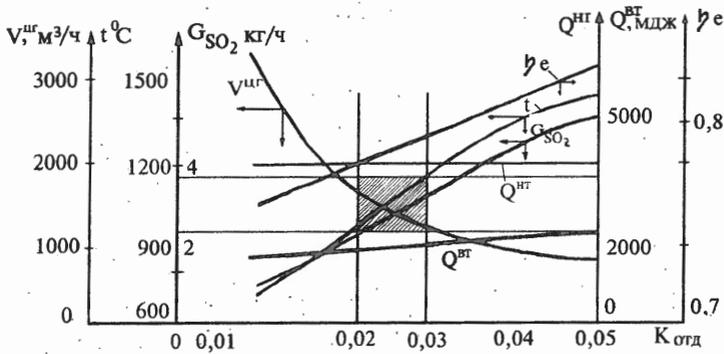


Рис.2 Зависимость показателей работы циркуляционной схемы от величины коэффициента отдувки  $K_{отд}$ :  $G_{SO_2}=328$  кг/ч;  
 $V_{O_2}=360$  м³/ч;  $G_{O_2}=95\%$  об.

Все показатели приведены для установки мощностью 1 т моногидрата в час. На рис.1 и 2 показаны зависимости технологических показателей от параметров для циркуляционной ХТС. Обозначения:  $V_{цир}$  - количество цир-

## PP-12

кулирующего газа;  $t^{\circ}\text{C}$  - температура в печи сжигания  $\text{S}_2$ ;  $Q^{\text{вт}}$ ,  $Q^{\text{нт}}$  - утилизируемое высокотемпературное и низкотемпературное тепло.

Рабочие параметры на рис.1 лежат справа от заштрихованной области. На рис.2 заштрихована область рекомендуемых технологических параметров.

| Показатели                                | $G_{\text{SO}_2}$ , кг/т | $\eta_{\text{т}}$ | $\eta_{\text{ex}}$ |
|---|--------------------------|-------------------|--------------------|
| Традиционная ХТС                          | 2,200                    | 0,53              | 0,645              |
| Циркуляционная ХТС                        | 2,900                    | 0,78              | 0,793              |
| Циркуляционная ХТС с хвостовой доочисткой | 0,055                    | 0,82              | 0,790              |

### Литература

1. А.Г.Амелин. Технология серной кислоты. М., 1983, с.360
2. А.Г.Амелин, М.А.Алёшин. Перспективы развития техники производства серной кислоты. ЖПХ, Т.LV, № 11, 1982, с.2421-2428
3. В.Е.Сороко, С.В.Вечная, Н.Н.Попова. Основы химической технологии. Л.,Химия, 1986, с.193

## РАЗМЕРНОСТЬ РЕШЕТКИ И ПАРАМЕТРЫ АВТОКОЛЕБАНИЙ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛАХ.

В.И. Елохин<sup>а)</sup>, Е.И. Латкин<sup>б)</sup>

<sup>а)</sup> *Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*  
<sup>б)</sup> *Новосибирский государственный университет*

Ранее нами была исследована статистическая решеточная модель реакции окисления СО на платиновых металлах в условиях существования колебательного режима реакции [1]. В основу имитационной модели был положен механизм, использующий гипотезу об образовании слабоактивной формы адсорбированного (или приповерхностного) кислорода.

Рассматривался следующий механизм реакции:



Моделирование проводилось на решетке, состоящей из  $N \times N$  квадратных ячеек. Для стадий 1-5 задавались их интенсивности  $k_i$  в виде набора чисел, которые могут рассматриваться как константы скоростей, включающие в себя парциальные давления реагентов. Выбор и реализация соответствующего процесса 1-5 осуществлялся с помощью стандартной процедуры метода Монте Карло (см. [1]).

После каждой попытки реализации процессов 1-5 производился цикл диффузии  $CO_{ads}$ , который состоял из  $M$  попыток случайного выбора пары соседних ячеек решетки. Если такой парой оказывалась пара  $\{ZCO, Z\}$ , то вещества в этих ячейках менялись местами, то есть происходила диффузия. В случае всех других пар (кроме пары  $\{ZCO, ZO\}$ ) попытка диффузии отвергалась. Если же этой парой оказывалась пара  $\{ZCO, ZO\}$ , то происходила реакция  $ZO + ZCO \rightarrow 2Z + CO_2$  с освобождением этой пары мест и образованием молекулы  $CO_2$ . Таким образом, в нашей модели скорость взаимодействия  $ZO$  с  $ZCO$  определялась интенсивностью диффузии ( $M$  - показатель цикла диффузии).

В зависимости от вероятности адсорбции кислорода при постоянных интенсивностях других стадий механизма выделены три области существования колебаний: 1) область нерегулярных по периоду колебаний с постоянной амплитудой - при "недостатке" кислорода в газовой фазе; 2) область регулярных релаксационных колебаний - при средних значениях давления  $O_2$ ; 3) область хаотических колебаний скорости реакции - в "избытке" кислорода. Было показано, что в процессе колебаний на поверхности наблюдается движение концентрационных волн СО и кислорода, возникновение и распространение которых обусловлено неоднородностью распределения слабоактивного кислорода на поверхности, конкуренцией механизмов адсорбции реагентов и процессом диффузии СО по каталитической поверхности.

В данной работе рассматривается влияние размерности модельной решетки  $N$  на характеристики автоколебаний (период и амплитуду). Ранее [2,3] было показано, что увеличение размерности решетки приводит обычно к стабилизации характеристик моделируемого процесса (по крайней мере, в случае стационарных режимов). Тот же эффект наблюдался и в нашей модели в случае существования устойчивого стационарного состояния. С другой стороны, уменьшение  $N$  может приводить иногда к артефакту: так, в [4] при изучении имитационной модели реакции  $A+B \rightarrow AB$  при  $N < 16$  наблюдались случайные переброски системы из одного граничного состояния в другое, ошибочно интерпретированные как хаотические колебания, тогда как исходная система допускает существование только стационарных состояний. Однако при наличии в модели областей колебательных режимов изменения скорости реакции и автоволнового поведения адсорбированных веществ на поверхности эти закономерности могут не соблюдаться, поскольку в этих случаях может стать важным соотношение между определяющим размером  $N$  и характерным размером движущейся волны адсорбата. Так, при экспериментальном исследовании синхронизации пространственно-временных автоволн в реакции  $NO+CO$  на Pt(110) [5] наблюдался следующий интересный эффект: при условиях, когда "глобальные" (со всей площади образца  $\sim 5 \times 5 \text{ nm}^2$ ) измерения скорости реакции и интенсивности сигнала РЕЕМ, свидетельствующего об волновом характере изменения покрытий, указывали на стационарный режим протекания реакции, "локальные" измерения (с площади  $\sim 80 \times 80 \text{ nm}$  и менее) показывали наличие регулярных автоволн адсорбатов, причем амплитуда колебаний интенсивности сигнала РЕЕМ была тем больше, чем меньше площадь окна измерений.

В численных экспериментах с моделью [1] мы варьировали определяющий размер модельной решетки  $N$  ( $N = 128, 256, 512$ ) и интенсивность диффузии  $M$  ( $M = 25, 50, 100$ ). Напомним, что увеличение  $M$  приводит, с одной стороны, к улучшению синхронизации между локальными участками поверхности, с другой стороны, к увеличению интенсивности стадии б. При всех  $M$  с увеличением  $N$  наблюдалось значительное уменьшение амплитуды колебаний скорости реакции и значений концентраций адсорбированных на поверхности веществ, при этом форма колебаний изменялась от ярко выраженных релаксационных колебаний к гармоническим, и в ряде случаев к хаотическим колебаниям. При небольших  $N$  волна изменения покрытий захватывала всю решетку, тогда как при больших  $N$  на поверхности наблюдалось несколько участков волнового процесса изменения покрытий адсорбатами, зачастую несинхронизованных, что и приводило к хаотическим колебаниям. Таким образом, возможна ситуация, когда при наличии локальных автоволновых явлений на поверхности интегральные характеристики реакции (скорость, величины покрытий адсорбатами) остаются постоянными.

#### Литература

- 1) A.L. Vishnevskii, E.I. Latkin, V.I. Elokhin. *Surface Rev. and Lett.*, 2(1995)459-469.
- 2) A. Sadiq. *Z. Phys. B, Condensed Matter*, 67(1987)211-214.
- 3) P. Meakin, D.J. Scalapino. *J. Chem. Phys.*, 87(1987)731-741.
- 4) K. Fichthorn, E. Gulari, R. Ziff. *Chem. Eng. Sci.*, 44(1989)1403-1412.
- 5) G. Veser, R. Imbihl. *J. Chem. Phys.*, 109(1994)8492-8500.

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫНУЖДЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ЖЕЛЕЗОСУРЬЯНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В.Н.Томилов, А.Н.Загоруйко, С.А.Веньямин

Как было показано ранее в [1], окисление монооксида углерода кислородом на железосурьмяном катализаторе характеризуется существенным влиянием состава реакционной смеси на свойства катализатора. В целом, скорость окисления CO зависит от средней энергии связи кислорода на поверхности катализатора, которая, в свою очередь, зависит от степени окисления поверхности ( $\theta$ ).

В докладе рассмотрена простейшая двухстадийная нестационарная кинетическая модель реакции. В случае линейной аппроксимации зависимости энергии связи от  $\theta$  эффективные константы скоростей стадий восстановления ( $W_1$ ) и реокисления ( $W_2$ ) поверхности катализатора имеют экспоненциальную зависимость от  $\theta$ :

$$W_1 = k_1 e^{u\theta} C_{CO} \quad (1)$$

$$W_2 = k_2 e^{-v\theta} (1-\theta) C_{O_2} \quad (2)$$

В связи с этим скорость реакции не может быть выражена в аналитическом виде относительно концентраций реагентов даже для стационарного случая и ее расчет возможен только путем решения полной системы, включающей дифференциальное уравнение по  $\theta$ :

$$a \frac{d\theta}{dt} = W_2 - W_1 \quad (3)$$

Разработано программное обеспечение для решения обратной нестационарной кинетической задачи и обработаны результаты экспериментов по окислению CO, как для отдельных режимов восстановления и реокисления поверхности, так и релаксационных экспериментов при совместной подаче реагентов в условиях периодического изменения концентрации одного из них. Показано, что второй режим является более информативным с точки зрения определения параметров системы. Определены оптимальная кинетическая модель и параметры кинетических уравнений стадий. Результаты описания релаксационных экспериментов приведены на рис.1.

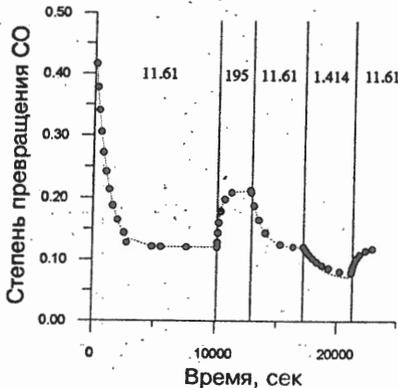
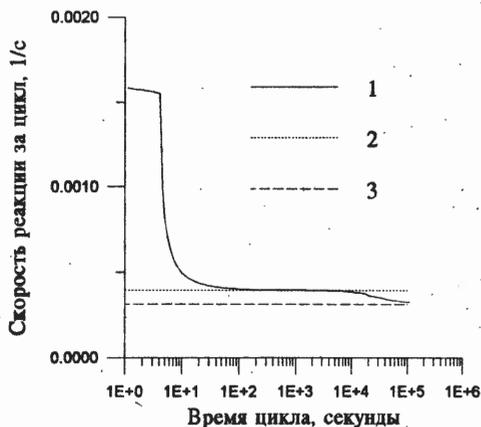


Рис.1

Изменение конверсии оксида углерода во времени при периодическом изменении состава реакционной смеси. Линия (пунктир) - расчет, точки - эксперимент. Температура - 400°C, состав смеси: CO - 0.51-0.54 %об., вертикальные линии - моменты изменения состава, числа - соотношение концентраций O<sub>2</sub>/CO.

На основании полученных кинетических данных проведено математическое моделирование протекания реакции окисления CO в условиях вынужденных периодических колебаний концентраций реагентов на входе в слой катализатора на примере изотермических реакторов идеального смешения и вытеснения. На рис.2 (расчет для реактора идеального смешения) показана зависимость средней скорости от длительности цикла.

Из рис.2 видно, что средняя скорость реакции в нестационарном режиме  $W_{cp}$  отличается от стационарной скорости реакции  $W_{ст.}$ , соответствующей средним за цикл концентрациям CO и O<sub>2</sub>, причем в зависимости от длительности цикла  $W_{cp}$  может быть как выше, так и ниже  $W_{ст.}$ . Соответственно, выигрыш в средней скорости реакции может быть получен в области коротких циклов, причем сам выигрыш может достигать 500% и более. Аналогичные результаты получены также для реактора идеального вытеснения.



*Рис.2*

Зависимость средней за цикл скорости реакции окисления CO от длительности цикла при периодическом изменении соотношения O<sub>2</sub>/CO на входе в реактор идеального смешения.  
 1 - нестационарный режим ( $W_{cp}$ )  
 2 - стационарная скорость для средних за цикл концентраций ( $W_{ст.}$ )  
 3 - стационарная скорость для предельных составов, усредненная по времени цикла

Разработанная методика и программное обеспечение универсальны и могут быть использованы для анализа и моделирования других нестационарных каталитических систем.

#### *Литература:*

[1] Веньяминов С.А., "Стадийные механизмы и воздействие реакционной среды на оксидные катализаторы", в сб. "Механизмы гетерогенно-каталитических реакций", Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 1993, с.73-102.

### Математическое моделирование процесса разложения NO на Rh(111)

А.Г.Макеев, М.М.Слинько

Московский Государственный Университет, факультет вычислительной математики и кибернетики, Москва

<sup>\*</sup>Институт химической физики им.Н.Н.Семенова РАН, Москва

Детальный механизм реакции разложения NO на Rh(111) исследовался в работах [1,2] с применением методов термодесорбции, термо-программированной реакции и термо-программированной масс-спектропии вторичных ионов (TPSSIMS). Было показано, что скорость процесса и характер термо-десорбционных спектров (ТДС) существенно зависит от исходной концентрации NO. При малых начальных заполнениях поверхности молекулами NO процесс ее разложения протекает полностью. С увеличением покрытия скорость разложения NO уменьшается, и в ТДС появляется пик неразложившейся NO. При этом в термодесорбционном спектре N<sub>2</sub> появляется низкотемпературное плечо.

Существуют различные гипотезы о механизме разложения NO и появлении низкотемпературного пика в ТДС N<sub>2</sub>. Однако, математическое моделирование данного процесса не проводилось, и ни одна гипотеза, объясняющая особенности данного процесса, не подтверждена вычислительными экспериментами.

В данной работе проведено моделирование процесса разложения NO на поверхности Rh(111) в рамках решеточной модели с учетом латеральных взаимодействий в слое адсорбата. Математическая модель процесса имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} d\Theta_{NO}/dt &= k_1\Theta_{NO}I_1 - k_2\Theta_{NO}\Theta_{\cdot}I_2 \\ d\Theta_N/dt &= k_2\Theta_{NO}\Theta_{\cdot}I_2 - 2k_3\Theta_N^2I_3 \\ d\Theta_O/dt &= k_2\Theta_{NO}\Theta_{\cdot}I_2 \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\Theta_{NO}$ ,  $\Theta_N$ ,  $\Theta_O$ ,  $\Theta_{\cdot}$  - степени покрытия поверхности NO, N, O веществами и доля незанятой поверхности.  $I_{\alpha}$  - сомножители, учитывающие влияние латеральных взаимодействий на скорости соответствующих процессов, которые в рамках квазихимического приближения определяются как:

$$I_{\alpha} = [\Theta_{\cdot} + \Theta_{NO}\exp(\epsilon_{\alpha,NO}/RT) + \Theta_N\exp(\epsilon_{\alpha,N}/RT) + \Theta_O\exp(\epsilon_{\alpha,O}/RT)]^{m_{\alpha}}$$

где  $\epsilon_{\alpha\beta}$  являются параметрами латерального взаимодействия.  $\alpha$  указывает на номер стадии ( $\alpha=1,2,3$ ), а  $\rho$  обозначает тип адсорбированных веществ. Хорошее

## PP-15

совпадение теоретических и экспериментальных данных было получено с помощью параметров, представленных в таблице.

Таблица

| номер<br>стадии, $\alpha$ | $k^0$<br>$\text{с}^{-1}$ | E<br>ккал/моль | $\epsilon_{\alpha, \text{NO}}$<br>ккал/моль | $\epsilon_{\alpha, \text{N}}$<br>ккал/моль | $\epsilon_{\alpha, \text{O}}$<br>ккал/моль | $m_{\alpha}$ |
|---------------------------|--------------------------|----------------|---|--|--|--------------|
| 1                         | $10^{13}$                | 39.5           | 2.4   | 1.6  | 0.8  | 6            |
| 2                         | $10^8$                   | 13.0           | -2.4  | -1.6                                       | -3.2                                       | 8            |
| 3                         | $10^{10}$                | 32.0           | 2.4   | 1.6  | 0.8  | 8            |

Параметры  $\epsilon_{\alpha, \text{N}}$  и  $\epsilon_{\alpha, \text{O}}$  были получены из анализа ТДС  $\text{N}_2$  из слоя адсорбированных атомов N и смеси атомов N и O, описанных в работе [3]. Оставшиеся параметры оценивались из сопоставления результатов моделирования и экспериментальных данных. Появление низкотемпературного пика в ТДС  $\text{N}_2$  удалось смоделировать с помощью следующих предположений:

1. Скорость диссоциации NO тормозится адсорбированными NO, N и O. Эта существенная нелинейность соответствует  $\epsilon_{\alpha} < 0$ , что может отвечать отталкиванию между активированным комплексом данной стадии и соседними адсорбированными частицами.
2. Скорости десорбции  $\text{N}_2$  и NO увеличиваются при увеличении степени покрытия поверхности молекулами NO и атомами N, O. Данная нелинейность описывается с помощью положительных значений  $\epsilon_{1p}$  и  $\epsilon_{\alpha}$ , что соответствует отталкиванию между адсорбированными частицами.

Уменьшение скорости диссоциации NO с увеличением концентрации O и N было подтверждено многочисленными экспериментальными данными. В следствии этого, при увеличении начального покрытия NO возрастает концентрация недиссоциированных молекул NO. Низкотемпературный ТД пик  $\text{N}_2$  является результатом влияния NO-N отталкивательных взаимодействий на скорость десорбции  $\text{N}_2$ .

### Литература

1. T. W. Root, L. D. Schmidt, G. B. Fisher, Surf. Sci. 134 (1983) 30
2. H. J. Borg, J. F. C. - J. M. Reijerse, R. A. van Santen, J. W. Niemantsverdriet, J. Chem. Phys. 101 (1994) 10052
3. 10. D. N. Belton, C. L. DiMaggio, K. Y. S. Ng, J. Catal. 144 (1993) 273

**Нестационарная технология гидроочистки и деароматизации моторных топлив***Гудяев К.С., Островский Н.М., Старцев А.Н.\***\* ГИЦ "Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН"**Омский филиал, г. Омск*

Ухудшение экологической ситуации во многих странах мира вызвало появление ряда законодательных актов, регламентирующих содержание не только сернистых, но и ароматических соединений в топливах [1,2]. Снижение содержания "ароматики" в реактивном и дизельном топливах улучшает их эксплуатационные характеристики и уменьшает канцерогенность продуктов сгорания.

Процесс деароматизации топлив (HDA) тесно связан с процессом гидрообессеривания (HDS). Во-первых, оба они протекают на сульфидных катализаторах, во-вторых, отличаются взаимным ингибированием компонентов. Сернистые соединения (RS) снижают скорость гидрирования ароматики (AR), которая, в свою очередь, уменьшает гидрогенолиз RS.

Ранее нами было показано, что влияние сернистых соединений на скорость гидрирования носит обратимый характер, а динамические режимы определяются медленными релаксациями состояния катализатора, заключающимися в изменении степени "осерненности" активных компонентов (Ni, Mo, W) [3].

Нестационарная технология деароматизации топлив основывается на эффекте обратимой дезактивации сульфидных катализаторов под действием сероорганических соединений, и использовании тепла реакции гидрирования ароматических углеводородов.

Авторами разработаны несколько вариантов организации процесса HDA в нестационарном режиме. Как показали расчеты, наиболее эффективным является режим с одновременным использованием химической и тепловой нестационарности процесса. В течение цикла состояние катализатора меняется как за счет изменения концентрации RS в реакционной зоне, так и вследствие движения температурного поля в слое катализатора.

Принципиальная схема организации нестационарного режима процесса (один из 6 возможных вариантов) представлена на рисунке 1. Регулирование состояния катализатора осуществляется путем промежуточного удаления продукта гидрогенолиза RS - сероводорода; разделения катализатора на две зоны, попеременно работающие в

различных условиях; и периодического изменения направления подачи сырья в слой для поддержания оптимального профиля температур.

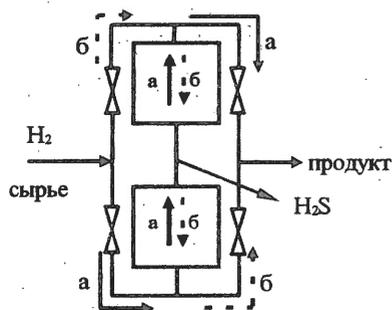


Рисунок 1. Принципиальная схема реакторного блока процесса.

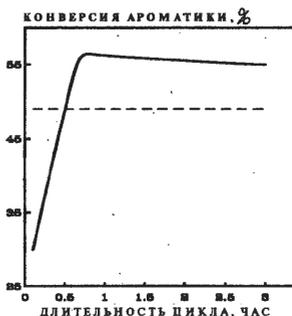


Рисунок 2. Зависимость конверсии ароматики от длительности цикла. Пунктирная линия - стационарный режим.

Значительное увеличение конверсии ароматики, по сравнению со стационарным режимом, обеспечивается поддержанием более высокой температуры и активности катализатора (рисунок 2). Использование нестационарной технологии позволяет на 20-30% повысить производительность работы реактора при одновременном снижении энергозатрат и давления до 4-6 МПа.

На разработанный процесс оформлен патент и получено положительное решение.

В докладе представлены результаты изучения физико-химических основ динамического поведения активных центров, а также варианты технологических решений.

#### Литература.

1. В.Н.Коопер, P.Søgaard-Andersen, P.N.Hannerup / Hydrocarbon Techn. Intern. 1994, p.95-98.
2. ТУ 38.1011348-90
3. Гуляев К.С., Островский Н.М., Старцев А.Н.. /Известия ВУЗов. Серия "Химия и хим. технология", т.36, вып.7, стр.59-64.
4. Gulyaev K.S., Ostrovskii N.M., Startsev A.N. /Proceedings of RUJAS'93, p.130-131.

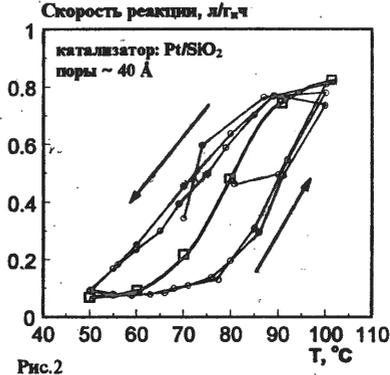
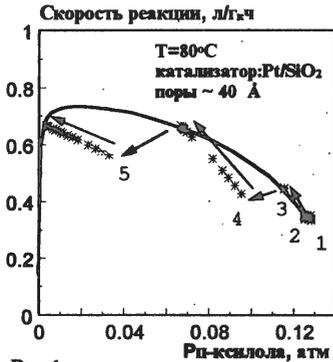
## Динамика каталитического процесса в условиях капиллярной конденсации

Бухавцова Н.М., Островский Н.М.

ГНЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН",  
Омский филиал, г. Омск

Капиллярная конденсация в порах катализатора существенно влияет на протекание ряда промышленных процессов (гидроочистка, деароматизация, гидрирование [1]). При этом на входе в реактор и на выходе из него реакционная смесь газообразна, а внутри зерна часть пор (по уравнению Кельвина) заполнена жидкостью. Оценки показывают, что объемы зерна, заполненные газом и жидкостью, сравнимы, т. е. сопоставимы вклады газо- и жидкофазной реакций в общую скорость процесса на зерне [1, 2]. В данной работе представлены результаты исследования динамического поведения каталитической системы в условиях капиллярной конденсации и ее влияние на наблюдаемую скорость реакции.

В качестве модельной использована реакция гидрирования п-ксилола на катализаторах Pt/SiO<sub>2</sub>. Эксперименты проведены в безградиентном реакторе, в кинетической области. Динамика процесса обеспечивалась изменением расхода сырья (рис. 1) и температуры (рис. 2). На крупнопористом ка-



тализаторе ( $r_H \sim 150 \text{ \AA}$  в отсутствие капиллярной конденсации) исследована кинетика реакции и определены кинетические параметры. Динамические эффекты, подобные рис. 1 и 2, отсутствуют. На мелкопористом катализаторе ( $r_H \sim 40 \text{ \AA}$  при капиллярной конденсации) при переключении расхода сырья происходит не только изменение состава газовой фазы, но и количества жидкости в порах катализатора. При этом наблюдается длительное установление стационарного значения скорости, связанное с динамикой заполне-

## PP-17

ния-опорожнения пор (рис. 1). В опытах при быстром изменении температуры реакции наблюдается гистерезис скорости (○ - рис. 2), отсутствующий при проведении экспериментов с медленным изменением температуры, достаточным для установления адсорбционного равновесия (□ - рис. 2).

Исходя из экспериментов и анализа протекающих процессов (реакции, диффузии, испарения-конденсации), приняты следующие допущения:

- скорости реакции в газовой и жидкой фазах описываются уравнениями  $W_G = k_G Y / (1 + bY)$  и  $W_J = k_J X$ , причем  $k_J \ll k_G$ .

- состав жидкой фазы подстраивается под состав газовой фазы;

- межфазный массоперенос пропорционален внешней поверхности частиц катализатора ( $S$ ), а суммарный коэффициент массообмена  $\beta$  включает также диффузию газа в крупных порах;

- заполнение-опорожнение пор рассчитывается с учетом распределения пор по размерам ( $dV/dr$ ) и с использованием уравнения Кельвина для п-ксилола (без учета продукта).

Математическая модель динамики процесса в проточно-циркуляционном реакторе описывает изменение во времени составов газовой и жидкой фаз, а также объема жидкости  $V_J$  в порах катализатора.

$$V_G dY/dt = v(Y_0 - Y) - (V_K \varepsilon_0 - V_J) W_G + \beta S V_K (X - X^*),$$

$$d(X V_J)/dt = -(V_K (1 - \varepsilon_0) + V_J) W_J + \beta S V_K (X^* - X) \gamma_{JK},$$

$$dV_J/dt = (dV/dr) (dr/dY) (dY/dt), \quad \text{где } r = -\frac{2\sigma V_m}{RT \ln(Y P_0 / P_s)}$$

Здесь  $Y, X$  - мольные доли пара-ксилола в газе и жидкости,  $V_K$  - объем навески катализатора,  $\varepsilon_0$  - пористость,  $v$  - расход сырья,  $V_G$  - объем газа в циркуляционном контуре,  $Y_0$  - входная концентрация п-ксилола,  $X^*$  - концентрация п-ксилола в жидкости, равновесная его концентрации в газе,  $\sigma, V_m, P_s$  - поверхностное натяжение, молярный объем жидкости и давление насыщенного пара п-ксилола,  $\gamma_{JK}$  - отношение суммарных концентраций в газе и жидкости,  $T$  - температура реакции,  $P_0$  - общее давление.

Численные решения уравнений модели качественно и количественно соответствуют экспериментально наблюдаемым эффектам.

1. N.M.Ostrovskii, N.M.Bukhavtsova, V.K.Duplyakin / React. Kinet. Catal. Lett., v. 53, No. 2, 253-259 (1994).

2. N.M.Ostrovskii, N.M.Bukhavtsova / React. Kinet. Catal. Lett., v. 56, No. 2, 391-400 (1995).

## ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ РЕАКТОРА

В. В. Грачев, Т. П. Ивлева, И. П. Боровинская,

142432, Черноголовка МО,

Институт структурной макрокинетики РАН

В работе рассматривается химическое взаимодействие слоя пористого твердого реагента с окружающим его газом, заключенных в замкнутом химическом реакторе высокого давления. Учитывается, что в ходе синтеза газ в объеме нагревается на сотни градусов, а давление в реакторе существенно меняется. Горение инициируется на торце образца, после чего по слою шихты распространяется волна горения, за которой образуются твердофазные продукты. Понимание закономерностей изменения давления и температуры газа в реакторе даст ключ к управлению ходом синтеза. В данной работе предлагается двумерная (случай фильтрации газа через боковую поверхность горящего образца) математическая модель фильтрационного горения в СВС - реакторе; в которой впервые учитывается изменение давления и температуры газа в объеме реактора в ходе синтеза.

Для описания процессов теплопереноса, происходящих в шихте при фильтрационном горении, использована традиционная система уравнений, но с учетом двумерности и наличия разбавителя. Состояние газа вне шихты характеризуется средней по объему температурой, зависящей от теплообмена газа с шихтой и со стенками реактора.

Численное решение системы, описывающей состояние шихты в ходе синтеза, проводилось с использованием перекрестной прогонки на переменной подвижной и адаптирующейся к решению пространственной сетке. Одновременно определялось изменение температуры, давления и плотности газа вне шихты. Аналитическими и численными методами исследован случай реакций первого порядка по глубине превращения, нулевого порядка по давлению и хорошей

## PP-18

газопроницаемости шихты (практически важного предельного случая), когда фильтрационных затруднений нет и в волне горения достигается полная глубина превращения.

Решения, полученные численными и аналитическими методами, хорошо согласуются и дают близкие результаты.

Анализ модели позволил сделать следующие выводы. После начала горения поток тепла от сгоревшего слоя шихты разогревает газ в объеме реактора. В каждый следующий момент времени во фронт реакции поступает все более и более прогретый газ, поэтому максимальная температура в волне горения растет и, соответственно, растет скорость фронта, то есть распространение волны горения происходит с ускорением, условия синтеза по мере продвижения волны реакции постоянно меняются, отсюда, как следствие, возможна неоднородность свойств получаемого продукта. Рост температуры газа вызывает рост давления в реакторе. Конкурирующим фактором, действующим в сторону снижения давления, является падение плотности газа в объеме из-за наличия потока газа в шихту, вызванного его потреблением в ходе синтеза. Аналитическими методами определена зависимость от исходных параметров максимальной температуры во фронте и скорости движения волны синтеза, получены формулы, определяющие изменение во времени давления, температуры и плотности газа в реакторе в зависимости от начальных условий как по ходу синтеза, так и на стадии остывания. Получены приближенные соотношения, позволяющие определить момент времени, при котором достигается максимальное давление, и время сгорания всей шихты.

В зависимости от начальных условий и условий теплообмена возможны два случая: максимальное давление в реакторе достигается после окончания процесса горения; максимальное давление в реакторе достигается ранее, чем в волне горения успевает прореагировать все исходное вещество (то есть момент достижения максимального давления в реакторе, по которому на практике судят об окончании синтеза, может не совпадать с окончанием горения). Получено аналитическое соотношение, определяющее область исходных параметров, при которых реализуется второй случай.

## МЕМБРАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

И.В. Мелихов, А.Я. Горбачевский, А.Л. Николаев, С.С. Бердонос  
Химический факультет Московского университета им. М.В.Ломоносова

Кристаллизация в системах, включающих проницаемые мембраны, имеет ряд особенностей, учет которых приводит к идеям новых химических реакторов для синтеза уникальных материалов. Эксперименты показали, что кристаллизацию в реакторах, содержащих мембраны, можно организовывать так, что она будет локализована внутри мембраны (внутримембранная кристаллизация) или вне мембраны (внемембранная кристаллизация). Кристаллизация обоих типов описана нами с помощью кинетических уравнений кристаллизации типа многомерного уравнения Фоккера-Планка в сочетании с уравнениями массопереноса в условиях естественной конвекции или перемешивания вне мембран и конвективной диффузии через мембраны. В результате вычислительных и натуральных экспериментов в миниреакторах установлен вид локальных функций распределения кристаллов по размеру и выявлен характер распределения продукта мембранной кристаллизации по объему реакторов нескольких типов.

Установлено, что в двухсекционных реакторах с разделительной мембраной химическая кристаллизация может протекать двухстадийно. Если одну из секций заполнить раствором первого, а другую - раствором второго реагента, то кристаллизация продукта взаимодействия этих реагентов всегда начинается в объеме разделительной мембраны. В мембране формируется зона внутримембранной кристаллизации, влияющей на проницаемость мембраны. Зона расширяется и через некоторое время выходит на поверхность мембраны. Несколько раньше в одной из секций и несколько позже в другой секции начинается внемембранная кристаллизация. В определенных условиях, которые удалось выявить для целлюлозных мембран, кристаллизация снижает проницаемость мембран до пренебрежимо малой (запирание мембраны).

Обнаружено явление обратимого отпирания мембраны ультразвуком (УЗ): при кратковременном действии УЗ определенной амплитуды и

## РР-19

частоты на мембрану, запертую внутримембранной кристаллизацией, проницаемость мембраны на некоторое время возрастает, а потом опять снижается до пренебрежимо малой. В частности, проницаемость целлюлозных мембран, запертых кристаллизацией  $BaSO_4$ , при озвучивании в течении 10 с увеличивается на 2 порядка на время 120с. Мембраны с регулируемой проницаемостью включены в конструкцию реакторов с регулируемым межсекционным массообменом.

Ультразвуковое воздействие на незапертую мембрану позволяет управлять внемембранной химической кристаллизацией. Ультразвуковое воздействие вблизи порога кавитации на разделительную мембрану двухсекционного реактора, одна из секций которого заполнена раствором первого, а другая- второго реагента, была трековой. УЗ предотвращал внутримембранную кристаллизацию в трековых полимерных мембранах; проницаемость мембран возрастала на несколько порядков; в обеих секциях происходила внемембранная кристаллизация с образованием нанофаз, причем скорость кристаллизации была на 2-3 порядка больше, чем в отсутствии УЗ.

Ультразвуковая стимуляция внемембранной кристаллизации объяснена нами на основе модели поверхностной кавитации: каждый кавитационный пузырь, закрепившийся в устье каналов на поверхности мембраны, обеспечивает направленное движение раствора по этому каналу во время жизни и схлопывания пузыря; в результате того, что пузыри закрепляются на обеих поверхностях мембраны, течение растворов происходит одновременно в двух противоположных направлениях- по одним каналам в одном, а по другим каналам в другом. Реальность данной модели подтверждена натурным и вычислительным экспериментом.

На основе явления УЗ стимуляции внемембранной кристаллизации выдвинута идея мембранного реактора для получения "монодисперсных" продуктов и нанофаз. Идея реализована применительно к получению гипса с удельной поверхностью  $20 \text{ м}^2/\text{г}$  и нанофаз сульфата бария.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ

И.В. Мелихов, А.Я. Горбачевский.

Кристаллизатор заполнен изотермическим турбулентно перемешиваемым раствором, пересыщенным по ряду метастабильных и одной устойчивой фазе. В растворе независимо зарождаются кристаллы всех фаз и растут в кинетическом режиме со скоростью, зависящей от пересыщения раствора и рельефа их поверхности. Через некоторое время после начала кристаллизации раствор становится насыщенным по наиболее растворимой фазе, после чего кристаллы этой фазы начинают растворяться и вещество всех метастабильных фаз переносится через раствор в стабильную фазу.

Образование фаз происходит по схеме  $A + kB \leftrightarrow AB_k \rightarrow (AB_k)_l$ , где  $k$ - стехиометрический коэффициент взаимодействия веществ  $A$  и  $B$ ,  $l$ - индекс твердой фазы. Используются условия баланса вещества для ограниченного объема раствора.

Функция распределения по размеру кристаллов  $\Psi_k = \partial N_k / \partial L$ , (где  $N_k$  - число кристаллов  $k$ - вещества в  $l$  форме, с размером меньше  $L$ ) подчиняется уравнению Фоккера-Планка

$$\frac{\partial \Psi_k}{\partial t} = - \frac{\partial (\Psi_k G_k)}{\partial L} + \frac{\partial}{\partial L} \left( D_k \frac{\partial (\Psi_k G_k)}{\partial L} \right)$$

Интенсивность нуклеации  $I_k$  определяет граничное условие при  $L=0$ :

$$\Psi_k G_k - D_k \frac{\partial (\Psi_k G_k)}{\partial L} \Big|_{L=0} = I_k, \quad I_k = \begin{cases} \beta_k [(C_k / C_k^*)^{m_1} - 1] + A_{\text{имп}} \delta(t), & C_k > C_k^* \\ 0, & C_k < C_k^* \end{cases}$$

где  $\gamma_k$  и  $m_1$ - кинетический коэффициент и порядок гомогенной нуклеации,  $A_{\text{имп}}$ - количество примесных центров кристаллизации в растворе,  $C_k^*$  - растворимость вещества  $AB$  в форме  $l$ ,  $\delta(t)$ - функция Дирака. Скорость  $G$

$$G_k = \begin{cases} \beta_{k1} [(C_k / C_k^*)^{n_1} - 1], & C_k > C_k^* \\ \beta_{k2} [(C_k / C_k^*)^{n_2} - 1], & C_k < C_k^* \end{cases}$$

где  $\beta_{k1}$ ,  $\beta_{k2}$  и  $n_1$ ,  $n_2$  - параметры реакций растворения и роста.

Исследована система, образующая одно вещество ( $N=1$ ) и две модификации ( $n=1$ ), (различное строение модификаций одного вещества).

**Монофазная кристаллизация.** Возможно исключить образование метастабильных фаз в пересыщенной для них среде, вводя затравочные микрокристаллы стабильной фазы и снизив исходное пересыщение до уровня, при которой стабильная фаза снимет пересыщение до образования метастабильных фаз. Распределение кристаллов по размеру мономодально и смещается в сторону крупных кристаллов.

**Многостадийный процесс.** При образовании многих фаз из раствора по одному механизму кристаллы всех фаз одновременно зарождаются и растут с характерной для каждой фазы скоростью. На первой стадии выделяются все фазы, но среди них  $-\Psi_1(L,t)$  фаза-лидер с максимальным фактором интенсивности. Так происходит до тех пор, пока концентрация раствора не приблизится к растворимости этой фазы. На второй стадии следующая фаза продолжает рост, причем изменение концентрации раствора определяется не только потреблением реагента растущей второй фазой, но и растворением кристаллов фазы-лидера..

**Полиmodalность распределения.** При соизмеримости факторов интенсивности всех фаз распределение  $\Psi_s(L,t)=\Psi_1(L,t)+\Psi_2(L,t)$  полиmodalно. Все моды вначале смещаются в сторону больших  $L$ , расширяясь. Затем каждая мода, кроме моды стабильной фазы, останавливается и начинает двигаться в обратную сторону. При этом в момент остановки концентрация раствора равна растворимости фазы. Процесс завершается, когда моды фаз исчезают и  $\Psi_s(L,t)$  становится мономодальной.

**Морфологическая память результирующего распределения.** Функция  $\Psi_s(L,t)$  отражает условия нуклеации и роста кристаллов стабильной фазы. Различие в функциях распределения определено различием скоростей роста за счет поддержания постоянной концентрации раствора при растворении фазы-лидера, являющейся донором для раствора. По функции  $\Psi_s(L,t)$  можно судить о поведении исчезнувшей метастабильной фазы.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕАКЦИОННЫХ ГАЗОВ С ОКСИДНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

А.А.Рябчун, А.С.Савенков, А.В.Никитюк, Н.В.Пархоменко, В.В.Иванов  
Харьковский Государственный Политехнический Университет, Украина

Изучена возможность стабилизации катализатора реакции окисления аммиака методом плазменного азотирования. Катализатор представляет собой твердый раствор оксида алюминия в оксиде железа имеющего структуру корунда. Установлено, что реакция окисления аммиака протекает на раскисленных участках оксида железа. Размеры этих участков, определенные методом эпитаксиального декорирования, составляют 10нм и занимают 20% поверхности катализатора. Кинетические параметры катализатора определялись методом программируемой термодесорбции [1]. Полученные спектры имеют неоднозначную интерпретацию [2]. В частности первый порядок  $\alpha$ - фазы может быть реализован как десорбцией молекул  $O_2$ , так и ряда расположенных атомов.

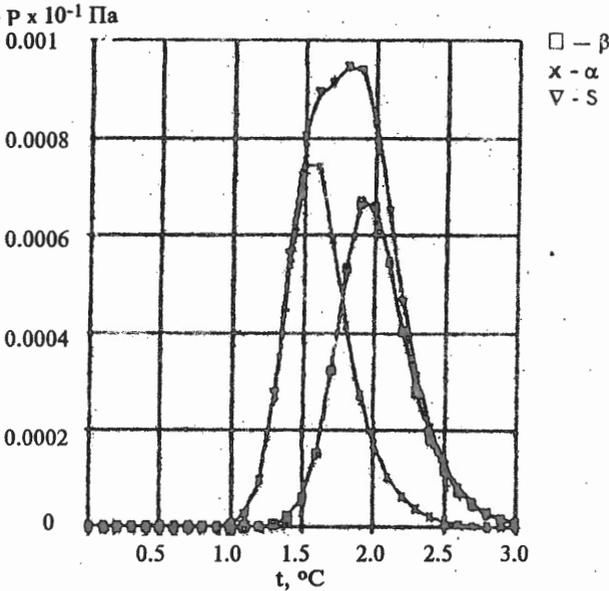


Рис. 1. Модель термодесорбционного спектра при  $\alpha$ - и  $\beta$ - фазах II порядка,  $s$  - скорость откачки.

PP-21

$P \times 10^{-1}$  Па 0.0015

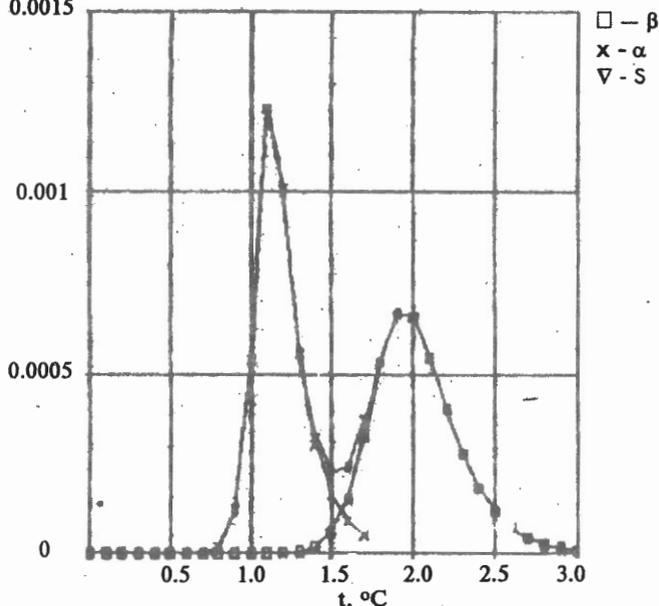


Рисунок 2. Модель термодесорбционного спектра при  $\alpha$ -фазе I порядка и  $\beta$ -фазе II порядка.

Для определения порядка десорбционной реакции процесс моделировался на ЭВМ. Дифференциальные уравнения материального баланса и Поляни-Вигнера решались методом Рунге-Кутты. На рис.1 представлен модельный термодесорбционный спектр, полученный сложением  $\alpha$ - и  $\beta$ - десорбционных фаз II порядка. Видны особенности результирующего пика: симметричность, характерная S-образная форма переднего фронта. На рис.2 результирующий модельный спектр получен наложением десорбции I порядка из  $\alpha$ -фазы и II порядка из  $\beta$ -состояния. В этом случае пики разделены и асимметричны. Моделирование процесса позволяет по характеру термодесорбционного спектра сделать заключение о степени концентрационного множителя в уравнении Поляни-Вигнера. Энергия связывания кислорода на раскисленных участках составила  $E=150$ кДж/моль. Это соответствует энергии связывания кислорода на поверхности платины. Скорость реакции образования оксида азота экстремально зависит от соотношения  $\alpha=PO_2 / PNH_3$  и

максимальна при  $T=1150\text{K}$  и  $\alpha=2,5$ . Катализатор успешно применен в качестве II ступени промышленной установки.

Проблема состояла в том, что после полугода эксплуатации на поверхности наблюдается выход алюминия, который блокирует раскисленные участки, в результате чего снижается активность катализатора.

Поэтому основной целью плазменной обработки является блокировка легких каналов диффузии путем образования на них нитридных соединений. Азотирование проводилось в низковакуумной плазме, в смеси азота и аммиака [3]. Соотношение компонентов и режим разряда подбирались так, чтобы скорость внедрения азота превышала скорость распыления ( $U=4\text{kB}$ ,  $I=2\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $t=1\text{час}$ ,  $P=10^{-2}\text{ Па}$ ). Методами вторичной ионной масс-спектрометрии и электронной микроскопии установлено образование в приповерхностном слое катализатора соединений нитридов железа. Причем нитридные фазы формируются на глубине  $h=10\text{nm}$  и по границам зерен, что в значительной мере препятствует спеканию катализатора и диффузии на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кинетические параметры катализатора, в основном, определяются воздействием реакционной среды и не зависят существенным образом от воздействия плазмы.

Испытания по ускоренному "старению" катализатора при  $T=1223\text{K}$  показывают, что заметного выделения оксида алюминия на поверхности не наблюдается. Полученные данные показывают, что плазмохимическая обработка обеспечивает стабилизацию поверхностного слоя катализатора.

#### Список литературы:

1. Савенков А.С., Ярко Л.В., Рябчун А.А., Дьяконенко Н.Л., Когут Н.Б. Взаимодействие реагентов реакции окисления аммиака с катализатором на основе оксида железа. // Тез. докл. XI Всесоюзного совещания по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черногоровка-Минск, 1992.
2. Савенков А.С., Рябчун А.А., Ярко Л.В. Кинетические особенности реакции окисления аммиака на железооксидном катализаторе. // "Каталитические реакции мономеров и полимеров", с. 39-43., Чебоксары, 1988.
3. Савенков А.С., Рябчун А.А., Ярко Л.В., Пархоменко Н.В., Когут Н.Б. Влияние плазмохимической обработки железооксидного катализатора на кинетику реакций окисления аммиака. // Докл. Всес. конф. "Химреактор-II", Харьков, 1992.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АКТИВИРОВАНИЯ АНТРАЦИТА ВОДЯНЫМ ПАРОМ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ.

Орлик В.Н., Колесник В.В., Махорин К.Е.\*

*Институт газа НАН Украины, г. Киев,*

*\*Институт коллоидной химии и химии воды НАНУ, г. Киев*

В развитых странах 60% активированных углей используются как адсорбенты для очистки питьевой воды, промышленных сточных вод, газов, атмосферного воздуха, в качестве носителей катализаторов. Одним из эффективных способов получения активного угля из антрацита с развитой микропористой структурой является активация последнего водяным паром при температуре 850-950°C в реакторах непрерывного или периодического действия с псевдоожженным слоем.

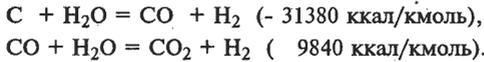
Следует отметить, что как анализ результатов лабораторных испытаний, так и промышленная реализация требуют знания ненаблюдаемых и/или чрезвычайно трудно измеряемых параметров данного процесса. Эта трудность может быть преодолена путем использования возможностей математического моделирования и проведения на этой основе необходимых вычислительных экспериментов.

Модель процесса активации антрацита водяным паром в реакторе периодического действия с псевдоожженным слоем (ПС) построена на основе двухфазной теории ПС [1] и представлений о газификации и структуре отдельной частицы, развитых в [2].

Используются следующие допущения:

- ожигающий реагент (парогазовая смесь) в фазе пузырей движется в режиме идеального вытеснения; - эмульсионная фаза находится в состоянии полного перемешивания; - газ и твердые частицы эмульсионной фазы имеют одинаковую температуру; - активируемые частицы сферической формы состоят из сферических гранул, состоящих из углерода двух модификаций: аморфного и кристаллического (кристаллитов); - температурный градиент по радиусу частицы и гранулы отсутствует; - выгорание аморфного углерода описывается моделью непрореагировавшего ядра [1], кристаллиты становятся доступными для окислителя только в сферической оболочке после выгорания аморфного углерода, диффузионным сопротивлением в сферической оболочке пренебрегаем, механизм выгорания кристаллитов аналогичен принятому в работе [2]; - принят квазистационарный характер изменения концентраций газовых компонентов в эмульсионной и

пузырьковой фазе; - изменение температуры пузырьковой фазы квазистационарно; - учитывается протекание двух химических реакций:



В соответствии с принятыми допущениями было разработано математическое описание, алгоритмическое, программное и системное обеспечение для проведения вычислительных экспериментов при изучении процесса активации антрацита в аппарате периодического действия с ПС. Построенная модель дает возможность получить информацию о ряде неизмеряемых в эксперименте параметров, в частности, распределение степени газификации углерода и развитости поверхности по радиусу активируемой гранулы. Знание этих распределений дает возможность целенаправленно формировать внутреннюю структуру активного угля, т.к. степень выгорания аморфного углерода характеризует рабочий объем (транспортные поры) получаемого адсорбента, а степень газификации кристаллитов определяет число и диаметр образующихся микропор по глубине активного слоя частицы. Существенным достоинством является также возможность непосредственного получения количественных оценок технико-экономических показателей разрабатываемой установки активации и их зависимость от требований, предъявляемых к качеству готового продукта. Проведение специально спланированных экспериментов последующей обработкой полученных данных с помощью разработанной математической модели позволяет решить обратную задачу, связанную с определением параметров, характеризующих реакционную способность активируемого материала. Результаты экспериментов, в частности, по определению зависимости удельной поверхности и объема пор от общей степени газификации, свидетельствуют о хорошем совпадении опытных данных [3] с расчетными, полученными с помощью разработанного математического обеспечения.

#### Литература.

1. Кунии Д., Левеншпиль О. Промышленное псевдоожигение.- М.: Химия, 1976.
2. Miura K., Hashimoto K.// Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.- 1984.-23, N 1.- pp. 138-145.
3. Веселов В.В., Махорин К.Е., Кожан А.П., Орлик В.Н.//Химическая технология.- 1983.- N5.- с.14-17.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА НИТРОВАНИЯ ЛУТИДИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИСТЕМЫ $N_2O_5$ - $HNO_3$

Музыкаин А.Ю., Слабун И.А.

*Государственный политехнический университет, Харьков, Украина*

Исследован процесс взаимодействия 2,6-лутидина с нитрующей системой, содержащей пентаоксид азота и азотную кислоту. Установлено, что механизм нитрования изменяется при переходе из одного интервала концентраций  $N_2O_5$  в другой и зависит от наличия кластерных структур, отвечающих составам  $N_2O_5 \cdot 12HNO_3$  и  $N_2O_5 \cdot 32HNO_3$ . При этом процесс осложняется тем обстоятельством, что образуется некоторое дополнительное количество  $HNO_3$  в результате собственно нитрования лутидина, а также за счет разрушения соответствующих кластеров.

Таким образом, в процессе нитрования система может последовательно переходить из интервала в интервал, что, естественно, сказывается на кинетических характеристиках и механизме протекания реакции. Чтобы этого избежать, необходимо точно рассчитать границы интервалов существования кластерных структур с учетом максимально возможной концентрации исходного лутидина в смеси, при полном срабатывании которого не происходит перехода системы из одного интервала в другой.

При разрешении этого вопроса не может не быть учтено то обстоятельство, что, так как лутидин и его нитропроизводное в подобных системах могут находиться в форме протонированного или N-нитросоединения, а также принимая во внимание их склонность к образованию димеров с частично связанным протоном или нитроний-катионом, может существовать весьма значительное количество маршрутов протекания исследуемого процесса, и точно установить, какой именно путь реализуется - задача, экспериментальными методами практически неразрешимая.

Была предложена модель процесса, в которой каждой стадии реакции, вероятность протекания которой в исследуемой системе не приравнивалась нулю, была поставлена в соответствие вершина графа, а его дугами и ребрами являлись все последовательности протекания этих стадий, вероятность реализации которых также была отлична от нуля. В результате, задача сводилась к анализу полученного связанного графа.

Поскольку каждой элементарной стадии процесса соответствовало определенное количество  $\text{HNO}_3$ , которое выделялось или поглощалось системой, все цепочки возможных превращений, вырастающие из полученного графа (за исключением замкнутых циклов), приобретали вполне конкретный смысл. Каждой цепочке соответствовала арифметическая сумма выделившейся или ассимилировавшейся системой азотной кислоты по каждой из стадий. Следовательно, наибольшая и наименьшая из полученных сумм и есть граничные значения, определяющие доверительный интервал, в пределах которого реализуется строго определенный механизм нитрования.

С использованием ЭВМ были рассчитаны все последовательности протекания реакций (более 70 элементарных стадий), учитывающие все возможные процессы диссоциации, ассоциации, пересольватации и взаимодействия всех ионов, молекул, а также ионных и молекулярных агрегатов, способных существовать в исследуемой системе. В результате было установлено, что по какому бы пути ни шла реакция, тем не менее, возможно определить области параметров, не выходя за которые удастся находиться в рамках какого-либо одного из интервалов существования указанных кластерных структур, в котором реализуется один определенный механизм нитрования. Необходимо отметить, что такого рода подход к вопросу и разработанный алгоритм расчета применимы к задачам изучения реагирования любых субстратов с системой  $\text{N}_2\text{O}_5 - \text{HNO}_3$ , то есть являются модельными, как и рассматриваемый субстрат, так как могут быть использованы для определения доверительных интервалов для взаимодействия любых субстратов с данной нитрующей системой.

Следует подчеркнуть, что теоретические границы интервалов существования различных кластерных структур для системы  $\text{N}_2\text{O}_5 - \text{HNO}_3$ , в зависимости от конкретного субстрата и принципиально-осуществимых для него реакций, могут весьма существенно сужаться из-за быстрого накопления в системе азотной кислоты, полученной по прямым и сопряженным реакциям, которая способна изменять тонкую структуру раствора.

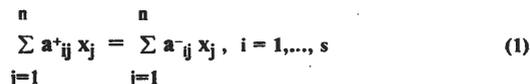
Однако, в большинстве случаев, нет необходимости в сложном и трудоемком установлении точного пути реакции, включающего процессы специфической и неспецифической сольватации субстрата. Достаточно рассмотреть все возможные реакции и их возможные последовательности, загрузить их в указанную программу и определить критические пути, отвечающие максимальным количествам образующейся или связываемой при этом свободной азотной кислоты в реакционной смеси.

ПАКЕТ ПРИКЛАДНЫХ ПРОГРАММ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОЖЕСТВЕННОСТИ  
СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Алексеев Б.В., Кожевников И.В., Кольцов Н.И.

Чувашский государственный университет, Чебоксары

Нами разработан критерий множественности стационарных состояний (МСС) [1], позволяющий по заданной стадийной схеме реакции определять, допускает ли схема множественность, т.е. существуют ли наборы констант скоростей стадий, при которых реакция характеризуется МСС. Проверка критерия для конкретной схемы сводится к исследованию разрешимости системы линейных неравенств. Осуществление такой проверки вручную сопряжено с громоздкими выкладками. В данном сообщении представлен пакет программ, позволяющий по стадийной схеме реакции автоматически построить систему неравенств и установить ее разрешимость. В случае разрешимости такой системы пакет программ вычисляет набор констант скоростей стадий, при котором реализуется МСС, а также определяет значения стационарных концентраций реагирующих веществ. Рассмотрим в общем виде одномаршрутную реакцию, протекающую через стадии вида



где  $a_{ij}^+$  - стехиометрические коэффициенты при веществах  $x_j$ ;  $\omega_i = k_i \prod_{j=1}^n c_j^{a_{ij}^+}$  и  $\omega_{-i} = k_{-i} \prod_{j=1}^n c_j^{a_{ij}^-}$  - вероятность стадий в прямом и обратном направлениях;  $k_{\pm i}$  - константы

скоростей стадий;  $c_j$  - концентрация веществ  $x_j$ . Критерий МСС формируется следующим образом: реакция (1) допускает множественность (т.е. существует набор констант скоростей  $\omega_{\pm i}$ , при котором реакция характеризуется МСС), если и только если существуют вектор  $V=(V_j), j=1, \dots, n$  и число  $W$  такие, что выполнены условия:

$$\left( \sum_{j=1}^n a_{ij}^+ V_j - W \right) \left( \sum_{j=1}^n (a_{ij}^- - a_{ij}^+) V_j \right) > 0, \quad \omega_{-i} \neq 0 \quad (2)$$

$$\sum_{j=1}^n a_{ij}^+ V_j = W, \quad \omega_{-i} = 0 \quad (3)$$

$$\exists j_1 \neq j_2; V_{j_1}, V_{j_2} < 0; j_1 j_2 = 1, \dots, n. \quad (4)$$

Здесь соотношение (2) выписывается для обратимых стадий, а соотношение (3) - для необратимых. Неравенство (4) выражает условие знакопеременности вектора  $V=(V_j), j=1, \dots, n$ . Выполнение неравенства (2) эквивалентно выполнению одной из двух систем неравенств:

$$\sum_{j=1}^n a^+_{ij} V_j > W, \quad \sum_{j=1}^n (a^-_{ij} - a^+_{ij}) V_j > 0, \quad (2a)$$

$$\sum_{j=1}^n a^+_{ij} V_j < W, \quad \sum_{j=1}^n (a^-_{ij} - a^+_{ij}) V_j < 0, \quad (2б)$$

В свою очередь условие знакопеременности (4) может быть записано в форме:

$$\exists j_1: V_{j_1} < 0, \exists j_2: V_{j_2} > 0; j_1 j_2 = 1, \dots, n. \quad (4a)$$

Таким образом, проверка критерия множественности (2) - (4) может быть сведена к проверке разрешимости  $n(n-1)2^m$  систем линейных относительно неизвестных  $V_j$  и  $W$  равенств и неравенств, включающих соотношения вида (2а), (2б), (3) и (4а), где  $m$  - число обратимых стадий. Если хотя бы одна из этих систем допускает решение, то реакция (1) допускает МСС, в противном случае, она характеризуется единственным стационарным состоянием.

Разработанный нами комплекс включает три программы: 1) генерация всех систем вида (2а), (2б), (3) и (4а) по заданной стадийной схеме реакции; 2) решение системы линейных равенств и неравенств; 3) вычисление констант скоростей и координат стационарных состояний. При разработке второй из программ комплекса (решения системы равенств и неравенств) использован метод последовательного исключения переменных  $V_j$  и  $W$ . Его реализация описана ниже. На каждом шаге исключения собираются все условия, включающие данную переменную, и записываются в виде равенств и неравенств требования согласованности ограничений на ее значение. Например, если имеются неравенства  $x < a$  и  $x > b$ , то записывается требование  $b < a$ ; или - при наличии условий  $x = a$  и  $x \leq b$  - требование согласованности имеет вид  $a \leq b$ . Программа перебирает все условия такого вида и в результате исключения очередной переменной формирует некоторую новую систему равенств и неравенств (не содержащую исключаемую переменную), разрешимость которой эквивалентна разрешимости исходной системы. Новая система остается линейной, что позволяет применить программу рекурсивно к исключению очередной переменной. По завершении процедуры исключения переменных мы получаем условие разрешимости в виде системы числовых равенств и неравенств. Проверка этих условий и позволяет выяснить разрешимость исходной системы.

Применение данного пакета программ для исследования МСС реакцией окисления СО и  $H_2$  на платиновых металлах, показала его эффективность. Таким образом, предлагаемый пакет позволяет автоматизировать исследование МСС для конкретных химических реакций.

#### Литература

1. Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В. // Докл. АН СССР. 1988. Т.302. № 1. С.126 - 131.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОСТРОЕНИЯ "ПОРТРЕТОВ" НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

А. В. Кравцов, Н. А. Сваровская, И. В. Марасанова

Томский политехнический университет, Россия

Моделирование свойств нефтей и нефтепродуктов имеет существенное значение для алгоритмической оптимизации состава сырья, в проектировании технологических процессов переработки нефти и оптимизации режимов их работы, при выборе рациональных направлений использования нефтяного сырья. Базой моделирующей системы является информация о составе и закономерностях поведения нефтяного объекта, взаимосвязях между составом и свойствами. Однако в реальных технологических условиях определение индивидуального состава нефтяной системы представляет зачастую существенную проблему. В большинстве случаев исходной информацией является знание группового состава нефти и нефтяных фракций.

Решением этой проблемы может стать моделирующая система построения "портретов" нефтяных фракций, позволяющая перейти от фракционного и группового состава к индивидуальному.

В основе построения "портретов" лежит теория фазовых переходов, уравнения Дальтона-Рауля. Исходя из того, что температурные интервалы выкипания компонентов фиксированы, на основании значений термодинамических параметров (коэффициентов активности, давления насыщенных паров, констант фазового равновесия и др.) компонентов построены номограммы распределения "укрупненных" компонентов для бензиновой фракции нефтей западно-сибирского региона. Поскольку выкипание углеводородов в нефтях подчиняется закону нормального распределения, то за меру их количественного содержания выбраны площади треугольников, как наиболее близко аппроксимирующие гауссовские кривые. Основания треугольников отражают термодинамически возможные интервалы выкипания углеводородов в условиях технологии проведения процесса АВТ. Номограммы нефтей различных месторождений будут различаться только высотами треугольников. На рисунке 1 в качестве примера приведены "портреты" бензиновой фракции по гомологическим сериям. Площадь каждого треугольника равна количественному содержанию всех индивидуальных углеводородов, входящих в псевдокомпонент. Укрупненный индивидуальный состав узких фракций определяется площадями сечений для каждой гомологической серии (рис. 1). Внутригрупповое со-

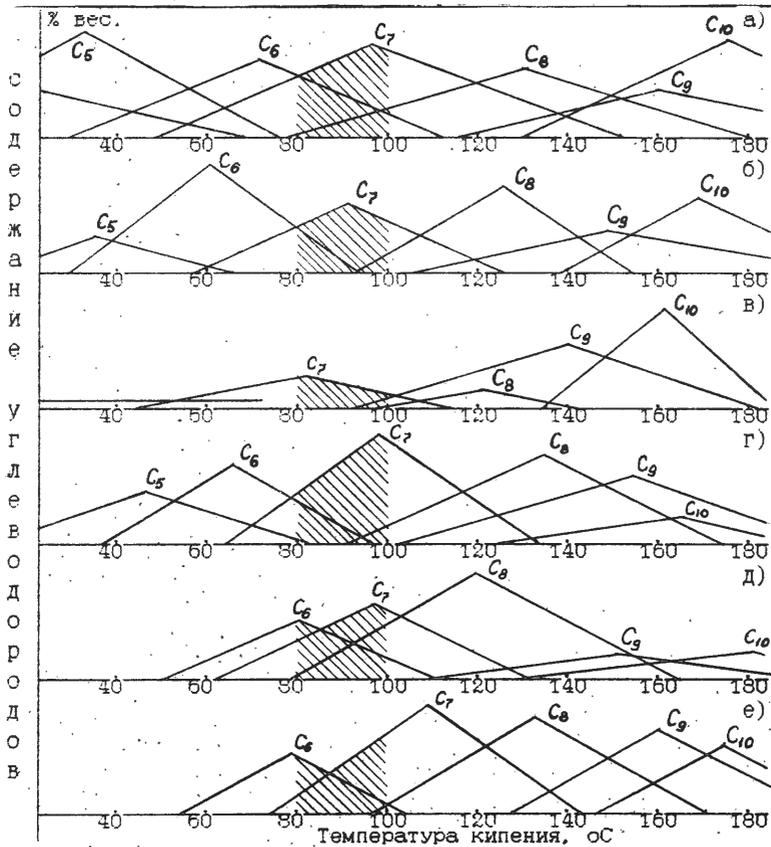


Рис. 1. Номограммы распределений углеводородов бензиновой фракции а) n-парафины; б) монозамещенные изопарафины; в) дизамещенные изопарафины; г) циклопентаны; д) циклогексаны; е) ароматы. Заштрихованной областью показана узкая фракция 80-100 °C.

отношение компонентов для нефтей месторождений конкретного региона, как правило, постоянно и определяется условиями формирования и генезиса нефтей.

Предлагаемая методика может найти применение в разработке моделирующих систем по подбору оптимального состава и других характеристик нефтяного сырья, в описании и расчете нефтехимических процессов, при подборе и компоновке нефтепродуктов с заданным набором физико-химических свойств; для оценки характеристик нефтяных систем на основе данных по составу.

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИНКРУСТИРОВАНИЯ СТЕНОК  
ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА**

И.В. Мелихов\*, А.М. Кутепов \*\*, А.Я. Горбачевский\*, П.Н. Вабищевич\*\*\*,  
А.Г. Чурбанов\*\*\*, И.С. Калачинская\*, М.А. Булатов\*\*  
(\*МГУ им. М.В. Ломоносова, \*\*ИОНХ РАН, \*\*\* ИММ РАН)

Кристаллизация на твердой поверхности - широко распространенное явление, проявляющееся в появлении накипи на поверхности теплообменников, инкрустаций и отложений на арматуре химических реакторов и кристаллизаторов и влияющее на работу этих аппаратов. Представлена нестационарная нелинейная модель образования и роста островковых инкрустаций, учитывающая гидродинамику течения вблизи препятствий. Рассмотрены случаи спонтанного зарождения кристаллов на стенке и осаждение и фиксация кристаллов из потока суспензии.

Рассмотрен тепло- массоперенос в цилиндрическом реакторе на основе уравнений Навье - Стокса в приближении Бусинеска в переменных вихрь- функция тока:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \omega}{\partial t} + \frac{\partial(u\omega)}{\partial r} + \frac{\partial(v\omega)}{\partial z} = \frac{1}{\text{Re}} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial(r\omega)}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} \right] + \text{Gr} \frac{\partial T}{\partial r} \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(ruC_i)}{\partial r} + \frac{\partial(vC_i)}{\partial z} = \frac{1}{\text{Sc Re}} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right] + J_i \\ \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(ruT)}{\partial r} + \frac{\partial(vT)}{\partial z} = \frac{1}{\text{Pr Re}} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + Q \\ \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\omega \end{array} \right. \quad (1)$$

Уравнения записаны в безразмерной форме. Здесь r и z цилиндрические координаты,  $\vec{V}$  вектор скорости с компонентами (u,v), T- температура,  $C_i$  - концентрации реагентов, используются безразмерные критерии Re, Pr, Gr, Sc. Источники (или стоки) концентраций  $J_i$  определяются кинетикой гомогенных и гетерогенных реакций, а источник тепла Q- внешними тепловыми воздействиями и тепловыми эффектами реакций.

По полученным значениям концентраций и температуры определены условия зарождения отложений на стенке и условия их роста.

Для островковых отложений считаем зарождение центров кристаллизации на стенке спонтанным. Функция распределения кристаллов по размерам определена как  $\varphi = \partial^2 N / \partial L \partial h$ , где N- число частиц с размером вдоль стенки меньшим L и высотой кристалла инкрустации меньше h. вычисляется для каждой координаты стенки реактора. Считаем, что  $\varphi(L, h, t)$  подчиняется уравнению Фоккера- Планка:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\partial(\varphi G_L)}{\partial L} + \frac{\partial}{\partial L} \left( D_L \frac{\partial \varphi}{\partial L} \right) - \frac{\partial(\varphi G_h)}{\partial h} + \frac{\partial}{\partial h} \left( D_h \frac{\partial \varphi}{\partial h} \right) \quad (2)$$

Здесь  $G_L$  и  $G_h$  -линейные скорости роста кристалла вдоль стенки и по высоте кристалла соответственно,  $D_L$  и  $D_h$ - коэффициенты флуктуаций скорости роста. Граничное условие для уравнения (2) при  $L=0$  определяется интенсивностью нуклеации в данной точке стенки, которая зависит от пересыщения  $\xi = C/C_s$ , где C- концентрация кристаллизующегося вещества, ( $C_s$ - растворимость при температуре T для кристалла с размером L), кинетического коэффициента  $\gamma$  и порядком реакции m:

$$\varphi G - D \frac{\partial(\varphi G)}{\partial L} \Big|_{L=0} = I, \quad \text{где} \quad I = \begin{cases} \gamma [\xi^m - 1], & \xi > 1 \\ 0, & \xi < 1 \end{cases}$$

Скорости роста зависят от пересыщения и кинетического коэффициента  $\beta$

$$G_L = \beta [\xi^n - 1] (1 - F) \quad \xi > 1, \quad G_h = \beta [\xi^n - 1], \quad \xi > 1.$$

Учтено уменьшение скорости  $G_L$  за счет смыкания островков отложений (F- функция от площади поверхности стенки, занятой отложениями).

В численном эксперименте рассмотрены смешение реагентов, гомогенные и гетерогенные реакции в объеме реактора и рост инкрустаций на стенках реактора. Исследованы случаи образования сплошной пленки на стенке при срастании отдельных кристаллов и рост игольчатых кристаллов в раствор. Для кристаллов, осаждающихся на стенку реактора, оценено их взаимодействие с потоком для одиночных кристаллов и групп кристаллов.

**АНАЛИЗ РАБОТЫ ГАЗОЖИДКОСТНЫХ РЕАКТОРОВ С РАЗНЫМИ НАЧАЛЬНЫМИ УСЛОВИЯМИ**

Жукова О.П., Стефогло Е.Ф.

*Институт угля СО РАН, г. Кемерово*

Анализ математических моделей газожидкостного процесса на суспендированном катализаторе в периодическом и непрерывном реакторах с мешалками показал, что при осуществлении процесса с предварительным насыщением суспензии газом до начала реакции (или перед входом в реактор) можно получить выигрыш в степени превращения к заданному моменту времени реакции [1]. Этот эффект анализировался для конкретной реакции порядка  $n=1$ ,  $m=0$  при её протекании в периодическом (ПРС) и непрерывном (НРС) реакторах идеального смешения. Математическая модель ПРС:

$$\frac{dX_G}{dt} = -X_G + M(1 - X_G) \quad (1)$$

$$\frac{dX_L}{dt} = M \cdot Q \cdot (1 - X_G) \quad (2)$$

где  $X_G = \frac{C_G^* - C_{GL}}{C_G^*}$ ,  $X_L = \frac{C_{L0} - C_L}{C_{L0}}$ ,  $M = k C_{кат} \tau / \beta$ ,  $Q = C_G^* / C_{L0}$ ,  $\theta_L = Q_L \cdot \beta / V_L$

Здесь  $C_G^*$  - равновесная концентрация газового реагента,  $C_{GL}$  - концентрация газа, растворённого в суспензии,  $k$  - константа скорости реакции  $r = k \cdot C_{кат} \cdot C_{GL}$ ,  $C_{кат}$  - концентрация катализатора,  $C_{L0}$  - начальная концентрация жидкого реагента,  $C_L$  - текущая концентрация жидкого реагента,  $\beta$  - коэффициент массопереноса,  $Q_L$  - расход жидкости,  $V_L$  - объём жидкой фазы,  $\theta_L$  - время контакта.

Математическая модель НРС:

$$\frac{dX_G}{dt} = -1/\theta_L(1 - X_G) - X_G + M(1 - X_G) \quad (3)$$

$$\frac{dX_L}{dt} = 1/\theta_L \cdot X_L + M \cdot Q \cdot (1 + X_G) \quad (4)$$

Начальные условия:

1)  $t=0$ ,  $X_G=1$ ,  $X_L=0$ ; (5)

2)  $t=0$ ,  $X_G=0$ ,  $X=0$ ; (6)

Уравнения (1-2) и (3-4) численно интегрировались с начальными условиями (5), которые соответствуют проведению газожидкостного процесса без предварительного насыщения суспензии газом, и с начальными условиями (6), что соответствует предварительному насыщению суспензии газом до начала реакции (ПРС) или до подачи в реактор (НРС).

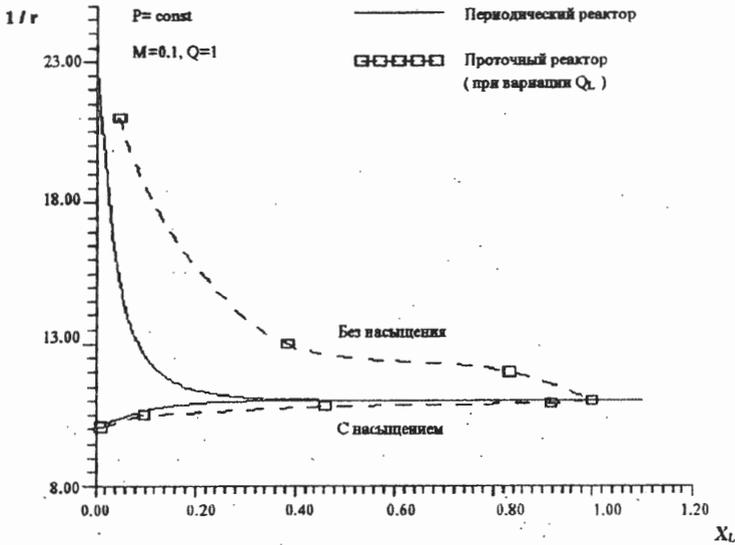


Рис.1 Сравнение работы периодического и проточного газожидкостных реакторов в режиме с предварительным насыщением жидкости газом и без него

На рисунке 1 представлено сравнение работы двух аппаратов при различных начальных условиях проведения процесса. Площадь под кривыми равна времени контакта для достижения заданной степени превращения. Из рисунка видно, что время контакта для проточного реактора с предварительным насыщением реакционной смеси газом существенно ниже, чем для периодического. Таким образом, для рассматриваемой газо-жидкостной реакции непрерывный реактор с предварительным насыщением жидкости газом, в противовес классическому положению, является более оптимальным, чем периодический реактор.

1. Стефогло Е.Ф. Газожидкостные реакторы с суспендированным катализатором, Новосибирск, Наука, 1990 г.

## ФЛОКУЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА БИООЧИСТКИ

В.Н. Шарифуллин, Н.Н. Зиятдинов, Н.Н. Валеев

*Казанский государственный технологический университет, г. Казань*

Несмотря на сложность природы процессов биологической очистки стоков, для моделирования и проектирования реакторов биоочистки используются обычно чрезвычайно упрощенные и идеализированные модели. Необходимость учета более сложных явлений требует иных подходов к моделированию.

В результате лабораторных исследований процесса аэробной биоочистки стоков химического завода нами установлены не описанные ранее в литературе колебательные процессы по концентрациям компонент сточной воды, наблюдаемые на конечных стадиях процесса. В условиях современных требований к экологии они являются значительными. Для объяснения этого явления, учета и управления им нами разработана флокуляционная модель реактора. Эта модель базируется на следующих основных положениях.

1. Микроорганизмы активного ила агрегируются в сточной воде во флокулы, которые необходимо рассматривать как отдельную фазу. Процессы биоокисления протекают в многокомпонентной полидисперсной среде. Модель реактора включает описания процессов как в водной фазе, так и во флокулах.

2. Флокулы активного ила, отличающиеся по своему составу и свойствам от водной фазы, обладают экстрактивными свойствами по отношению к органическим компонентам сточной воды. Концентрации компонент в сточной воде  $S_j$  и во флокулах  $P_j^*$  связаны между собой в состоянии равновесия соотношением:

$$P_j^* = m_j S_j, \quad j = \overline{1, k}, \quad (1)$$

где  $k$  - число компонент сточной воды.

Коэффициент распределения компоненты между фазами  $m_j > 1$ .

Для подтверждения указанного предположения нами проводятся эксперименты по установлению эффекта перераспределения компонент между сточной водой и флокулой. Коэффициенты распределения идентифицируются по кинетическим кривым  $S_j(t)$ .

3. На начальных стадиях процесса в водной фазе протекает только процесс массопередачи, во флокулах же - процессы диффузии и биоокисления. Анализ показывает, что процесс во флокулах протекает в кинетической области, то есть лимитирующей стадией процесса является биоокисление:

$$dP_j/dt = W_j, \quad j = \overline{1, k}, \quad (2)$$

где  $t$  - время пребывания флокулы в реакторе,  $W_j$  - скорость биоокисления.

Для описания кинетики биоокисления в данном процессе использованы уравнения, основанные на кинетике ферментативных реакций.

4. Растворенный в водной фазе кислород, диффундируя во флокулы радиуса  $R$  и удельной поверхности  $A$  с коэффициентом эффективной диффузии  $D_A$ , потребляется микроорганизмами со скоростью  $W_A$ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_A \frac{\partial C}{\partial r} \right) - r^2 A W_A, \quad (3)$$

$$\text{при } r=0 \quad dC/dr = 0, \quad (4)$$

$$\text{при } r=R \quad C = H C_A. \quad (5)$$

где  $C$ ,  $C_A$  - концентрации растворенного кислорода во флокуле и в сточной воде,  $H$  - растворимость кислорода во флокуле.

Расчеты показывают, что в средней части флокулы ( до  $1/3R$  ) концентрация  $C$  близка к нулю.

5. Поведение флокул в системе сложное, лабораторными исследованиями установлено, что их размеры переменны:  $R = R(t)$ .

На начальных стадиях процесса с ростом биомассы происходит увеличение размеров флокулы. Это приводит к росту лимита кислорода в ее средней части, развитию анаэробных процессов во флокуле, ее "вспуханию". Сделано предположение, что реакция системы на указанные условия приводит к частичному разрушению флокулы. В результате этого

PP-28

часть экстрагированной компоненты переходит в водную фазу, и концентрация компонент сточной воды  $S_j$  возрастает. При последующей агрегации активного ила происходит интенсивный массоперенос компонент во флокулы, в результате чего концентрация  $S_j$  падает.

Баланс вещества, переносимого из одной фазы в другую, описывается уравнением:

$$dS_j = -\frac{4\pi n r^2 P_j}{V} dr, \quad (6)$$

где  $P_j = P_j(t)$ ,  $r = r(t)$ ,  $V$  - объем жидкой фазы,  $n$  - число флокул.

Распад и агрегация флокул приводят к колебаниям в процессе биоокисления. Изменение размера флокул аппроксимировано синусоидой. При этом изменения концентраций компонент в сточной воде представляют собой затухающие колебания.

Разработанная модель может быть полезной при решении задач исследования, проектирования и управления реактором биочистки.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАОТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ РЕАКТОРА  
ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ ИЗМЕНЕНИИ  
СОСТАВА ПИТАНИЯ**

**Улищенко М. А.**

*ГНЦ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва*

В работе рассмотрена математическая модель реактора идеального смешения, в котором происходит реакция восстановления окиси азота окисью углерода. В результате проведения бифуркационного анализа и исследования динамики реактора установлено, что при определенных условиях в системе возможны возникновение множественности стационарных состояний и автоколебания скорости реакции. Автоколебания являются регулярными и носят релаксационный характер. Механизм возникновения автоколебаний связан со взаимодействием транспортных процессов в реакторе с нелинейным механизмом химической реакции.

Исследовано влияние периодического изменения состава питания на динамику реактора в колебательном режиме. Обнаружены условия, при которых регулярные автоколебания скорости реакции переходят в хаотические. Произведен расчет спектра показателей Ляпунова и выдвинуты предположения о механизме перехода реактора в хаотический режим. Выявлены некоторые закономерности между значениями максимальных положительных показателей Ляпунова и амплитудами периодического внешнего воздействия.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ МАРАНГОНИ В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ

Калачинская И.С.

*Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Москва.*

### 1. Введение

Одним из основных направлений в развитии и совершенствовании химической технологии является повышение интенсивности и избирательности химико-технологических процессов.

При увеличении интенсивности процессов в открытых системах, какими являются химические реакторы, как правило возникает сложное динамическое поведение, которое может либо открыть новые возможности для интенсификации, либо оказаться вредным, особенно при получении продукта заданного качества.

В технологических процессах экстракции и ректификации, как известно из эксперимента, усиление массопередачи наблюдается вследствие неустойчивости межфазной поверхности.

Для исследования путей интенсификации массопереноса через межфазную границу в открытой системе жидкость-жидкость разработана система математических моделей, позволяющая исследовать тепло-массообмен в условиях гидродинамической неустойчивости границы раздела фаз [1-3].

Нарушение устойчивости поверхности раздела фаз может быть обусловлено разнообразными физико-химическими факторами: гомогенными и гетерогенными химическими реакциями, поверхностной адсорбцией и десорбцией поверхностно-активных веществ. Поэтому очень важно выделение факторов, оказывающих наиболее существенное влияние на устойчивость режимов межфазного массообмена и определение параметров математической модели, при которых возможно возникновение неустойчивости.

Целью данной работы является исследование влияния поверхностной химической реакции на устойчивость поверхности раздела в системе жидкость-жидкость.

### 2. Постановка задачи.

Рассмотрим два слоя несмешивающихся вязких жидкостей, заключенных между горизонтальными плоскими поверхностями. Ось X направлена горизонтально, ось Y вертикально вверх. Уравнения твердых границ:  $y = 0$ ,  $y = H$ , уравнение межфазной поверхности  $Y = H_b$ . Поверхность раздела жидкостей считается плоской и недеформируемой. Предполагается что жидкость состоит из растворителя и примеси, являющейся поверхностно-активным веществом (ПАВ). Кроме того, предполагается, что на межфазной поверхности происходит химическая реакция. Пусть источник примеси располагается на нижней границе полости, где концентрация примеси постоянна  $C_* = 1$ , а через верхнюю поверхность происходит сток примеси и концентрация на границе:  $C = 0$ . Коэффициент поверхностного натяжения линейно зависит от концентрации примеси  $\sigma = \sigma_0 - \alpha * C$ . Движение вязкой несжимаемой жидкости и распределение примеси описывается следующей системой уравнений в безразмерных переменных:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega_i}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial x}(u_i \omega_i) + \frac{\partial}{\partial y}(v_i \omega_i) &= d_i \Delta \omega_i \\ \omega_i &= -\Delta \psi_i \\ \frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial x}(u_i C_i) + \frac{\partial}{\partial y}(v_i C_i) &= b_i \Delta C_i \\ u_i &= \frac{\partial \psi_i}{\partial y}; v_i = -\frac{\partial \psi_i}{\partial x} \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь  $i=1,2$  - номер слоя (1- для верхнего слоя),  $\psi$  - функция тока,  $\omega$  - вихрь скорости,  $\tau$  - время,  $C$  - концентрация растворенного вещества,

и  $b_1 = Di, b_2 = 1, d_1 = Sc_1 Di, d_2 = Sc_2, Sc_i = \frac{\nu_i}{D_i}$  - числа Шмидта,

РР-31

$D_1 = \frac{D_1}{D_2}$ ,  $v_1$  - коэффициенты кинематической вязкости,  $D_1$

коэффициенты диффузии. Система уравнений (1) дополняется граничными условиями. На твердых стенках:

$$\begin{aligned} y=0: \psi_2 &= 0, \frac{\partial \psi_2}{\partial y} = 0, C_2 = 1; \\ y=1: \psi_1 &= 0, \frac{\partial \psi_1}{\partial y} = 0, C_1 = 0; \end{aligned} \quad (2)$$

на межфазной поверхности:  $y = H_2 / H = k$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi_1}{\partial y} &= \frac{\partial \psi_2}{\partial y}, \frac{\partial \psi_1}{\partial x} = 0, \frac{\partial \psi_2}{\partial x} = 0, \psi_1 = 0, \psi_2 = 0, C_1 = nC_2, n = k_2 / k_1, \\ Di \frac{\partial C_1}{\partial y} &= \frac{\partial C_2}{\partial y} + k_d C_2, k_d = k_0 / D_2 \end{aligned} \quad (3)$$

$$w \omega_1 + M \frac{\partial C_1}{\partial x} = \omega_2$$

Здесь  $w = \mu_1 / \mu_2$ ,  $\mu_i$  - коэффициент динамической вязкости в слое  $i$ ,

$k_1$  - коэффициент распределения,  $k_0$  - коэффициент химической реакции,  $M = -\alpha \frac{H \Delta C}{D_2 \mu_2}$  - число Марангони. По координате  $x$  предполагается

периодичность функций. Линеаризация задачи (1-3) в окрестности тривиального стационарного решения и дальнейшее исследование на устойчивость относительно исчезающе малых возмущений приводят к

нелинейной задаче Штурма - Лиувилля

### 3. Основные результаты решения линеаризованной задачи.

Построены нейтральные кривые монотонной и колебательной неустойчивости. Установлено, что устойчивость системы зависит от отношения коэффициентов диффузии, толщин слоев и отношения  $k_d / n$ . В тех случаях, когда один из слоев оказывается лимитирующим в процессе массообмена, неустойчивость возникает при определенном знаке числа Марангони и определенном направлении массопереноса, т.е. возникает случай анало-

гичный системе газ-жидкость [2]. В других областях параметров неустойчивость возможна при разных знаках числа Марангони, кроме того, в этих областях возникают колебания, т.е. возникает существенное двухслойное взаимодействие.

Исследование зависимости критического значения числа Марангони  $M_c$  от параметров модели выявило следующие особенности:

а) увеличение отношения коэффициентов динамической вязкости  $w$  приводит к линейному росту  $M_c$ ;

б) увеличение отношения  $k_d/n$  приводит к росту области монотонной неустойчивости и уменьшению области колебательной неустойчивости.

#### Список литературы

1. Г.Г.Еленин, И.С.Калачинская. Пр.епр№129.-М.: ИПМ АН СССР.-1984. 24с.
2. Г.Г.Еленин, И.С.Калачинская, С.В.Соломатин //Дифф. ур.- 1985 -т.21.- №7
3. И.С.Калачинская, И.В.Велижанцева.//Мат.мод.-1991.-т.3.-№11.-с.3-11.

АНАЛИЗ ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ С КИНЕТИКОЙ ЛЕНГМЮРА-ХИНШЕЛЬВУДА, ПРОТЕКАЮЩИХ НА ПОРИСТЫХ ГРАНУЛАХ КАТАЛИЗАТОРА

Андреев В. В. , Кольцов Н. И.

Чувашский государственный университет , Чебоксары

В работе исследована простая реакция вида



протекающая на пористых гранулах катализаторов различных геометрических форм . Скорость реакции  $r_1$  описывается уравнением

$$r_1 = \frac{k_0 C_1^n \exp(-E / RT)}{(1 + k_1 C_1^m \exp(q / RT))^l}, \quad (2)$$

где  $C_1$  - концентрация вещества  $A_1$ ;  $T$ -температура;  $k_0, k_1, E, q, n, m, l$  - постоянные для каждой конкретной реакции величины .

В основу анализа положена известная стационарная квазигомогенная модель [1] с граничными условиями , учитывающими наличие в пограничном слое сопротивление массо- и теплообмену между гранулой и обтекающей ее внешней реакционной смесью :

$$\frac{d^2 u_1}{dx^2} + \frac{\alpha du_1}{x dx} = \frac{\varphi^2 u_1^n (1 + \varepsilon_1)^l \exp(\gamma_1(1 - 1/\theta))}{(1 + \varepsilon_1 u_1^m \exp(\gamma(1/\theta - 1)))^l}, \quad (3)$$

$$\theta = 1 + \beta[B_1/B_T + (1 - B_1/B_T)u_{n1} - u_1],$$

$$x=0; du_1/dx=0; \quad x=1; du_1/dx=B_1(1-u_{n1}), \quad (4)$$

где  $x$  - безразмерное расстояние от центра пористой гранулы катализатора радиуса  $R_n$ ;  $u_1 = C_1/C_{01}, u_{n1} = C_{n1}/C_{01}$ ;  $C_{01}$  и  $C_{n1}$  - концентрации вещества  $A_1$  в ядре потока реакционной смеси и у внешней поверхности гранулы соответственно;  $\theta = T/T_0, T_0$  - температура в ядре внешней реакционной смеси;  $\gamma = q/RT_0$ ;  $\gamma_1 = E/kT_0; \varepsilon_1 = k_1 C_{01}^m \exp(\gamma)$ ;  $\beta = Q_1 D_1^* C_{01} / \lambda^* T_0$ ;  $Q_1$  - тепловой эффект реакции ;  $D_1^*$  - эффективный коэффициент диффузии в порах вещества  $A_1$ ;  $\lambda^*$  - эффективный коэффициент теплопроводности гранулы;  $B_1 = R_n \beta_1 / D_1^*$ ;  $B_T = R_n \beta / \lambda^*$ ;  $\beta_1$  и  $\beta$  - коэффициенты массообмена по веществу  $A_1$  и теплообмена между гранулой и внешней реакционной смесью соответственно ;  $\varphi = R_n (r_{01} / (C_{01} D_1^*))^{1/2}$  - параметр Тиле;  $r_{01} = r_1(C_{01}, T_0)$ ;  $\alpha$  - параметр , определяющийся формой

гранулы катализатора (  $\alpha=0$  - пластинчатая,  $\alpha=1$  - цилиндрическая,  $\alpha=2$  - сферическая ).

Фактор эффективности пористой границы катализатора в случае реакции вида (1) определяется по формуле [1]:

$$\eta = (\alpha + 1) \left. \frac{du_1}{dx} \right|_{x=1} / \varphi^2. \quad (5)$$

Ввиду нелинейности исходной модели (3),(4) невозможно получить аналитические решения для вычисления величины  $\eta$ . В работе [1] для произвольных каталитических реакций получены решения квазигомогенной модели в виде ряда по степеням радиуса  $R_n$  гранулы. Применение этих результатов к реакции вида (1) с кинетикой (2) дает:

$$\eta \approx 1 - \varphi^2 \delta, \quad (6)$$

$$\delta = \left\{ (n - m\epsilon_1 / (1 + \epsilon_1)) (1 + (\alpha + 3) / B_1) - \beta (\gamma_1 + \gamma_2 \epsilon_1 / (1 + \epsilon_1)) (1 + (\alpha + 3) / B_T) \right\} / (\alpha + 1)(\alpha + 3).$$

Анализ результатов численного моделирования (3), (4) совместно с приближенной формулой (6) показал, что выполнение условия

$$\delta < 0 \quad (7)$$

является необходимым для превышения единицы фактором эффективности  $\eta$ . Если  $0.8 < \eta < 1.2$ , то значения  $\eta$ , вычисляемые по приближенной формуле (6), отличаются от точных с относительной погрешностью, не превышающей 5% - 10%.

Исследования также показали, что условие

$$|n| < 1$$

является необходимым для "мертвой зоны" по веществу  $A_1$  в центральной части пористой гранулы (под "мертвой зоной" понимается область, куда вещество не проникает).

#### Литература

1. Андреев В. В. Диссертация канд. ... физ.-мат. наук. Чебоксары: Чувашский государственный университет. 1994.

# АНАЛИЗ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО - ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ С КИНЕТИКОЙ ЛЕНГМЮРА - ХИНШЕЛЬВУДА, ПРОТЕКАЮЩИХ НА ПОРИСТЫХ ГРАНУЛАХ КАТАЛИЗАТОРА

Андреев В.В, Кольцов Н.И.

Чувашский государственный университет, Чебоксары

В работе исследована последовательно-параллельная реакция



протекающая на пористых гранулах катализатора различных геометрических форм. Скорости реакций  $r_1, r_2$  и  $r_3$  описываются уравнениями:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{k_{01} C_1^{n_1} \exp(-E_1 / RT)}{(1 + k_{11} C_1^{m_1} \exp(q_1 / RT))^{l_1}}, & r_2 &= \frac{k_{02} C_2^{n_2} \exp(-E_2 / RT)}{(1 + k_{12} C_2^{m_2} \exp(q_2 / RT))^{l_2}} \\
 r_3 &= \frac{k_{03} C_1^{n_3} \exp(-E_3 / RT)}{(1 + k_{13} C_1^{m_3} \exp(q_3 / RT))^{l_3}}, & & (3)
 \end{aligned}$$

где  $C_1$  и  $C_2$  - концентрации веществ  $A_1$  и  $A_2$  соответственно;  $T$  - температура;  $k_{0i}$ ,  $k_{1i}$ ,  $E_i$ ,  $q_i$ ,  $n_i$ ,  $m_i$ ,  $l_i$  - постоянные для каждой конкретной реакции величины ( $i=1,2,3$ );  $R$  - универсальная газовая постоянная.

В основу анализа положена известная квазигомогенная модель [1] с граничными условиями, учитывающими наличие в пограничном слое сопротивления массо- и теплообмену между пористой гранулой катализатора и обтекающей ее внешней реакционной смесью. Исследования проведены с учетом неизотермичности процессов в пористой грануле. В этом случае ввиду нелинейности квазигомогенной модели невозможно получение ее аналитических решений. Тогда одним из методов исследования закономерностей протекания реакции (1) с кинетикой (2), наряду с численным моделированием на ЭВМ, является получение приближенных решений квазигомогенной модели. Так, в работе [1] было получено для произвольной каталитической реакции решение квазигомогенной модели в виде ряда Тейлора по степеням радиуса  $R_{II}$  гранулы. Применение этих результатов к реакции (1) с кинетикой (2) позволило получить следующее приближенное выражение для определения селективности реакции по целевому продукту  $A_2$ :

$$S_H / S_{II} \approx 1 - \Phi^2 \delta, \quad (3)$$

$$\delta = \left\{ \left[ \frac{k_1^* + k_2^*}{1 - k_2^*} \left( m - \frac{h_{1m} \varepsilon_1}{1 + \varepsilon_1} \right) - k_1^* \left( m - \frac{h_{1m} \varepsilon_3}{1 + \varepsilon_3} \right) \right] (1 + (\alpha + 3) / B_1) + \right. \\ \left. + D^* C_0 k_2^* \left( m - \frac{h_{1m} \varepsilon_2}{1 + \varepsilon_2} \right) (1 + (\alpha + 3) / B_2) + \beta (1 + k_1^* Q_{31} + k_2^* Q_{21}) \right\} \\ * \left( \gamma_1 + \frac{\delta_1 h \varepsilon_1}{1 + \varepsilon_1} + \left( \gamma_3 + \frac{\delta_3 h \varepsilon_3}{1 + \varepsilon_3} \right) k_1^* \right) / (1 + k_1^*) - \left( \gamma_1 + \frac{\delta_1 h \varepsilon_1}{1 + \varepsilon_1} - \right. \\ \left. - \left( \gamma_2 + \frac{\delta_2 h \varepsilon_2}{1 + \varepsilon_2} \right) k_2^* \right) / (1 - k_2^*) \left. \right\} (1 + (\alpha + 3) / B_T) / ((\alpha + 1)(\alpha + 3)).$$

Здесь  $\gamma_i = E_i / (RT_0)$ ,  $\delta_i = q_i / (RT_0)$ ,  $i=1,2,3$ ;  $T_0$  - температура в ядре потока внешней реакционной смеси;  $\varepsilon_i = k_i C_{0i}^{m_i} \exp(\delta_i)$ ,  $i=1,2$ ;  $C_{0i}$  - концентрация вещества  $A_i$  в ядре потока внешней реакционной смеси ( $i=1,2,3$ );  $\varepsilon_3 = k_{13} C_{01}^{m_3} \exp(\delta_3)$ ;  $k_1^* = r_{03} / r_{01}$ ;  $k_2^* = r_{02} / r_{01}$ ,  $r_{0i} = r_i(C_{01}, C_{02}, T_0)$ ,  $i=1,2,3$ ;  $B_i = R_{\Pi} \beta_i / D_i^*$ ,  $i=1,2$ ;  $\beta_i$  - коэффициент массообмена по веществу  $A_i$  между гранулой и обтекающей ее реакционной смесью;  $D_i^*$  - эффективный коэффициент диффузии в порах вещества  $A_i$ ;  $B_T = R_{\Pi} \beta_T / \lambda^*$ ;  $\beta_T$  - коэффициент теплообмена между гранулой и внешней реакционной смесью;  $\lambda^*$  - эффективный коэффициент теплопроводности пористой гранулы;  $D^* = D_1^* / D_2^*$ ;  $C_0 = C_{01} / C_{02}$ ;  $\beta = Q_1 C_{01} D_1^* / \lambda^* T_0$ ;  $Q_1$  - тепловой эффект реакции  $A_1 \rightarrow A_2$ ;  $Q_{21} = Q_2 / Q_1$ ;  $Q_{31} = Q_3 / Q_1$ ;  $Q_2$  и  $Q_3$  - тепловые эффекты реакций  $A_2 \rightarrow A_3$  и  $A_1 \rightarrow A_3$  соответственно;  $\alpha$  - параметр, определяющийся геометрической формой гранулы катализатора ( $\alpha=0$  - пластинчатая,  $\alpha=1$  - цилиндрическая,  $\alpha=2$  - сферическая);  $S_{\Pi}$  - селективность реакции по веществу. Параметр Гиле в соотношении (3) определяется при  $C_i(x) = C_{0i}$ ,  $i=1,2,3$  и  $T(x) = T_0$  по формуле:

$$\varphi^2 = R_{\Pi}^2 r_{01} / (C_{01} D_1^*).$$

Анализ показал, что выполнение неравенства

$$\delta < 0$$

является необходимым для превышения единицы величиной  $S_{\Pi} / S_{\Pi}$ . Значения  $S_{\Pi} / S_{\Pi}$  вычисленные по приближенной формуле (3), отличаются от точных с относительной погрешностью, не превышающей 5%-10%, если  $0.8 \leq S_{\Pi} / S_{\Pi} \leq 1.2$ .

Необходимые условия возникновения "мертвой зоны" в центральной части пористой гранулы катализатора:

- по веществу  $A_1$ :  $n_1 > -1, n_3 > -1, \min(n_1, n_3) < 1, |n_2| > 1$ ;
- одновременно по веществам  $A_1$  и  $A_2$ :  $n_1 > -1, n_3 > -1, \min(n_1, n_3) < 1, |n_2| < 1$ ;
- по веществу  $A_3$ , а также отдельно по веществу  $A_2$  - не возникает.

1. Андреев В.В.. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Чебоксары: Чувашский госуниверситет. 1994.

## КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ПРОЦЕССА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ АММИАКА НА $V_2O_5/Pd/Al_2O_3$

Е.М. Славинская, В.Н. Бибин, О.А. Малиновская, Н.А. Чумакова

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

Проблема удаления аммиака из отходящих газов промышленных производств является актуальной задачей. Для разработки технологического процесса обезвреживания необходимо, прежде всего, построение кинетической модели.

В настоящей работе кинетика реакции окисления аммиака исследована на проточно-циркуляционной установке при температурах 300-500°C в кинетической области. Эксперименты проводились на катализаторе П-17 при варьировании концентраций аммиака и воды в цикле с полным анализом реакционной смеси. Получены кинетические модели основной и побочных реакций, определены константы описания.

### Эксперимент

Промышленный корочковый катализатор П-17 (см. [1], с.140-141), приготовленный в виде черенков диаметром 6 мм и длиной 15-20 мм, имел следующий состав: 8 % вес.  $V_2O_5$ , 0.1 % вес.  $Pd/\gamma-Al_2O_3$ . Удельная поверхность 73 м<sup>2</sup>/г определена по низкотемпературной адсорбции азота, насыпной вес - 0.68 см<sup>3</sup>/г. Катализатор дробился, и для кинетических исследований была выбрана фракция 0.009-0.016 см, для которой отсутствует внутридиффузионное торможение исследуемой реакции. Загрузка катализатора была 0.02-0.0035 г. Вначале образец катализатора тренировался в потоке 10 % об.  $O_2/He$  при 500°C в течение 2 часов. Затем на катализатор подавалась реакционная смесь со скоростью потока 75 см<sup>3</sup>/мин., состоящая из аммиака, кислорода и гелия. Концентрации реакционных веществ в цикле составляли (% об.): аммиака - 0.3-0.037, воды - 0.25-2.2, кислорода - 3-4, азота - 0.04-0.13, закиси азота - 0.01-0.32, окиси азота - 0.05-0.09.

Показано, что при температуре 350°C наблюдается побочная реакция образования  $N_2O$  и при 400°C - побочная реакция образования  $NO$ . Процессы окисления аммиака и образования азота, закиси азота и окиси азота тормозятся аммиаком и водой.

Дополнительные эксперименты показали, что воспроизводимость результатов составляла 5-7% по  $NH_3$ , 10% по  $N_2$ , 15% по  $N_2O$  и  $NO$ .

Обработка данных, полученных в кинетической области, выполнена по разработанной в ИК СО РАН программе (см. тезисы доклада В.Н. Бибина на конференции Химреактор-13).

В результате рассмотрения нескольких видов кинетических уравнений предложена следующая кинетическая модель реакции окисления аммиака: общая скорость окисления аммиака

$$\dot{W} = W_1 + W_2 + W_3,$$

где  $W_i$  - скорость расходования аммиака на образование  $i$ -го вещества, моль/ $\text{м}^3_{\text{кат}} \cdot \text{сек}$  ( $i=1$  для азота,  $i=2$  для  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $i=3$  для  $\text{NO}$ ):

$$W_i = \frac{K_1 \cdot e^{-E_1/RT} \cdot C_{\text{NH}_3}}{1 + K_4 \cdot e^{+Q_4/RT} \cdot C_{\text{NH}_3} + K_5 \cdot e^{+Q_5/RT} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (i=1, 2),$$

$$W_3 = \frac{K_3 \cdot e^{-E_3/RT} \cdot C_{\text{NH}_3}}{1 + K_6 \cdot e^{+Q_6/RT} \cdot C_{\text{NH}_3} + K_5 \cdot e^{+Q_5/RT} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$C$  - концентрации реакционных веществ, моль/ $\text{м}^3$  (н.у),

$K_i$  - предэкспонент, 1/сек,

$E_i, Q_j$  - энергии активации и теплоты адсорбции ( $j=4,5,6$ ), соответственно, ккал/моль.

Полученная кинетическая модель соответствует взаимодействию аммиака из газовой фазы с формами адсорбированного аммиака и водой на поверхности катализатора. Рассчитанные и экспериментальные значения скоростей реакций отличаются на 5-12%, что не превышает ошибок эксперимента. Эту кинетическую модель предполагается использовать для расчета процесса обезвреживания отходящих газов от аммиака.

Проведены дополнительные эксперименты при 430°C на промышленной фракции катализатора, зерна которого имеют форму цилиндра диаметром 4.9-4.6 мм, высотой 5.1-5.0 мм. Рассчитана степень использования внутренней поверхности зерна катализатора.

#### Литература

1. Н.М. Попова. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. - М.: Химия, 1991. - 176с.

## ПАКЕТ ПРОГРАММ МОДЕЛИРОВАНИЯ АУТКОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕЖИМОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Кольцов Н.И., Алексеев Б.В., Федотов В.Х.  
Чувашский госуниверситет, Чебоксары

Из теории колебаний известно, что минимальная размерность динамической системы, позволяющей описать автоколебания, равна двум. Для построения моделей сложных хаотических колебаний требуются системы уже, как минимум, третьего порядка. Наличие единственного неустойчивого внутреннего стационарного состояния, как правило, соответствует автоколебаниям достаточно простой формы. Колебания более сложной формы, включая и хаотические, по видимому, можно связать с наличием двух или более неустойчивых стационарных состояний. В целом, в обоих этих случаях, в качестве одного из достаточных условий возникновения автоколебательных режимов можно рассматривать требование отсутствия устойчивых изолированных стационарных состояний. С точки зрения формальной кинетики, это означает, что для воспроизведения осциллирующих режимов кинетической природы, обязательно привлечение стадийных схем реакций, в которых участвуют два или более независимых реагента. Определяющую роль при этом играет матрица стехиометрических коэффициентов. Количество стадий принципиального значения не имеет, и определяется обычными законами теории стационарных реакций Хориути-Темкина.

Эти соображения и были положены в основу разработки пакета программ моделирования автоколебательных режимов каталитических реакций. Простейшими классами реакций, удовлетворяющих данным требованиям, являются трех- и четырехстадийные реакции. Для анализа схем таких реакций использовались общие алгоритмы расчета стехиометрических условий неустойчивости [1] и единственности [2] стационарных состояний, составляющие две основные части разработанного пакета программ. Основными компонентами этого пакета являются следующие:

- модуль генерации стехиометрических матриц реакции, результатом работы которого является корректная с точки зрения теории стационарных реакций стадийная схема каталитической реакции с одним законом сохранения и молекулярность составляющих стадий не выше трех. При этом также осуществляется проверка на неповторяемость полученной схемы с учетом возможных переобозначений реагентов;

- модуль анализа возможности возникновения неустойчивости в соответствующей модели реакции; исследование неустойчивости основывается на анализе коэффициентов характеристического многочлена. Алгоритмы соответствующих стехиометрических расчетов изложены нами в работе [1];

- модуль оценки числа внутренних изолированных стационарных состояний полностью базируется на стехиометрическом критерии множественности стационарных состояний, который сводится к анализу разрешимости системы линейных неравенств, составленных на базе соответствующей стехиометрической матрицы; аналитические вычисле-

ния выполнены с применением математического пакета Maple V;

- модуль определения параметров реакции, обеспечивающий отсутствие устойчивых стационарных состояний, производит выбор конкретных значений частот стадий реакции, реализующих автоколебательный режим;

- модуль численного интегрирования системы обыкновенных дифференциальных уравнений для визуального контроля наблюдаемых автоколебательных режимов. Входными данными этого модуля являются численные значения параметров стадий, найденные в предыдущем модуле. Интегрирование систем дифференциальных уравнений обеспечивается, при плохой устойчивости стандартных методов, программами численного интегрирования жестких систем дифференциальных уравнений.

Данный пакет программ был использован для анализа трех- и четырехстадийных схем каталитических процессов. В результате установлено, что:

- трехстадийные схемы, содержащие моно- или бимолекулярные стадии не допускают автоколебательных режимов;

- трехстадийные схемы могут описывать автоколебательные режимы только за счет "жесткого" автокатализа специального вида  $X+2Y \rightarrow 3Y$ ;

- четырехстадийные схемы допускают автоколебательные режимы даже при отсутствии автокатализа и тримолекулярных стадий;

- четырехстадийные схемы с тремя линейными и одной бимолекулярной стадией не допускают автоколебательных режимов;

- четырехстадийные схемы, содержащие две линейные и две бимолекулярные стадии, допускают автоколебательные режимы;

- четырехстадийные схемы, содержащие одну линейную и три бимолекулярные стадии, допускают автоколебательные режимы;

- четырехстадийные схемы, содержащие только бимолекулярные стадии, не допускают автоколебательных режимов.

Например, для сгенерированной программы пакета реакции вида  $Z=X$ ,  $X+Z=2Y$ ,  $Y=Q$ ,  $Q+Z=2Z$  найдены следующие параметры автоколебательного режима: частоты стадий в прямом направлении  $w_1=202$ ,  $w_2=440$ ,  $w_3=2001$ ,  $w_4=819.7$  и обратном направлении  $w_{-1}=0.04$ ,  $w_{-2}=50000$ ,  $w_{-3}=0.004$ ,  $w_{-4}=0$  (1/сек), а период колебаний  $T=1$  (сек).

С помощью найденных механизмов описаны автоколебания в классических реакциях окисления CO и  $H_2$  на платине, для которых в литературе имеются многочисленные экспериментальные данные о наблюдаемых автоколебательных режимах [3].

#### Литература

1. Кольцов Н.И., Алексеев Б.В., Федотов В.Х., Докл. АН СССР, 1994, т. 337, N 6, с. 761-764.
2. Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В. Кинетика и катализ, 1995, т. 36, N 1, с. 51-59.
3. Razon L.F., Schmitz R. A. Catal. Rev. Sci. Eng. 1986, v.28, N 1, p. 89-164.

КОМПЬЮТЕРНЫЕ ОБУЧАЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ  
ПО ТЕХНОЛОГИИ КРУПНОТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА

Коваль П.И., Новиков А.А., Кравцов А.В.  
г. Томск, Томский политехнический университет

Крупнотоннажное производство метанола в агрегатах М-750 предъявляет высокие требования к квалификации и профессиональной подготовке обслуживающего персонала. Как показывает практика, опыт управления сложными гетерогенно-каталитическими процессами конверсии природного газа и синтеза метанола, составляющими основу производства, достигается сменным инженерно-техническим персоналом за длительное время. Неизбежные издержки этого - неоптимальность технологического режима, сокращение срока службы катализаторов и основных аппаратов.

В докладе приведены результаты большого объема работ по формированию компьютерных обучающих комплексов, моделирующих процессы конверсии природного газа в трубчатых печах и синтеза метанола в четырехполочных реакторах.

В основу компьютерных обучающих комплексов заложены

- специально разработанные детерминированные математические модели процессов, основанные на современных представлениях о физико-химических и технологических основах каталитических процессов конверсии природного газа и синтеза метанола,
- эффективные расчетные и оптимизационные алгоритмы, позволяющие использовать детерминированные модели и сокращающие время расчетов,
- современные программные средства, позволяющие формировать компьютерные оболочки и сценарии комплексов и тренажеров, максимально удобные для обучения,
- ориентация на современные ЭВМ и широкие возможности совершенствования компьютерных обучающих комплексов.

В целом сформированные модели адекватно описывают процессы, протекающие в реакционных устройствах: печах риформинга природного газа и реакторах синтеза. (см. табл. 1 и 2).

Таблица 1

| Паро-газовая смесь<br>Температура, °С | Расчет | Пульт |
|---------------------------------------|--------|-------|
| - на выходе .....                     | 832    | 829   |

|  |     |     |
|--|-----|-----|
| Топливный (и дымовые) газы, температура, °С<br>- на выходе ..... | 957 | 955 |
|--|-----|-----|

Таблица 2

Расчетные и проектные данные функционирования агрегата М-750  
Свежий катализатор, P=71 ат, Vц=930827·2 Нм<sup>3</sup>/ч (линия 4),  
Vсв=346156 Нм<sup>3</sup>/ч (линия 2)

| Профиль температур по сло-                |            |            |            | Выход мет.   | Состав цирк. газа, мол%, |                 |                    |
|---|------------|------------|------------|--------------|--------------------------|-----------------|--------------------|
| ям кт., С, вход/выход слоя                |            |            |            | - сыр., кг/ч | вход/выход реактора      |                 |                    |
| 1   | 2          | 3          | 4          | (линия 13)   | СО                       | СО <sub>2</sub> | СН <sub>3</sub> ОН |
| Проектные данные для свежего катализатора |            |            |            |              |                          |                 |                    |
| <u>210</u>                                | <u>220</u> | <u>210</u> | <u>210</u> | 127815       | <u>3.07</u>              | <u>2.00</u>     | <u>0.47</u>        |
| 280                                       | 258        | 248        | 240        |              | 0.41                     | 0.71            | 4.90               |
| Расчетные значения                        |            |            |            |              |                          |                 |                    |
| <u>210</u>                                | <u>220</u> | <u>210</u> | <u>210</u> | 127514       | <u>3.09</u>              | <u>1.98</u>     | <u>0.46</u>        |
| 283                                       | 265        | 251        | 241        |              | 0.44                     | 0.68            | 4.90               |

Состав свежего синтез-газа (линия 2): 14.60      7.49

Компьютерная программа позволяет проводить расчет параметров работы и анализ эффективности функционирования трубчатых печей риформинга природного газа и реакторного блока синтеза метанола в стационарном режиме работы при варьировании следующих технологических параметров:

- состав, температура, массовая скорость входных потоков,
- конструктивные размеры реакционных устройств,
- свойства катализатора: порозность, размер таблетки, активность (через константы скорости реакций процесса конверсии).

В результате этих работ завод "Метанол" при АООТ "ТНХК" (г.Томск) впервые получил программные продукты, позволяющие проводить оперативный компьютерный анализ и оптимизацию процессов конверсии природного газа и синтеза метанола непосредственно персоналом завода.

О ВЫБОРЕ МЕТОДОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ  
СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Коваль П.И., Новиков А.А., Кравцова Т.А.  
г. Томск, Томский политехнический университет

Важной составной частью изучения любого химического процесса являются термодинамические расчеты. Их целью является определения констант равновесия и равновесного состава реакционной смеси. Знание констант равновесия необходимо при кинетических расчетах, так как они позволяют рассчитать скорость обратной реакции, а по величине равновесного состава можно определить эффективность работы слоя катализатора, прогнозировать глубину протекания процесса, подбирать технологические параметры, при которых выход продукта максимален.

Для расчета констант равновесия было выбрано уравнение, учитывающее тепловой эффект димеризации метанола. Коэффициенты фугитивности компонентов реакционной среды рассчитывали несколькими методами: методом приведенных состояний и с использованием уравнения состояния Редлиха-Квонга. По приведенной методике были рассчитаны коэффициенты фугитивности метанола и воды для состава

CO:2.2, CO<sub>2</sub>:2.0, H<sub>2</sub>:77.0, CH<sub>3</sub>OH:0.5, H<sub>2</sub>O:0.1, CH<sub>4</sub>:12, N<sub>2</sub>:0.3, температуры 240 °С, давления 80 атм. Их значения при различных температурах и давлениях представлены в табл. 1. и близки к результатам, полученным в работе.

Таблица 1

| Т, °С | Коэффициент фугитивности |                  | Константа равновесия K <sub>у</sub> |           |
|-------|--------------------------|------------------|-------------------------------------|-----------|
|       | CH <sub>3</sub> OH       | H <sub>2</sub> O | синтеза                             | конверсии |
|       | P=80 атм                 |                  |                                     |           |
| 200   | 0.934                    | 0.918            | 0.844                               | 0.920     |
| 220   | 0.945                    | 0.928            | 0.856                               | 0.923     |
| 240   | 0.955                    | 0.936            | 0.867                               | 0.934     |
| 260   | 0.963                    | 0.944            | 0.876                               | 0.940     |
| 280   | 0.970                    | 0.950            | 0.885                               | 0.945     |

Для проведения термодинамических расчетов были разработаны

метод расчета равновесного состава по известным константам равновесия, поскольку сходимость обычно применяемого в таких случаях метода Ньютона сильно зависит от выбора начального приближения. Показано, что систему уравнений, описывающую условие равновесия, удается свести к одному уравнению вида  $f(x)=0$  и решать его методом деления отрезка пополам. Выведены формулы для расчета начального интервала  $[x_1, x_2]$ .

ЩУ в целом рассчитывалась методом простых итераций с учетом уравнений материального баланса. Проведено сравнение равновесного выхода метанола, равновесной доли метанола в метаноле-сырце и адиабатического разогрева реактора с соответствующими технологическими характеристиками установки М-750 Томского НХК (свежий катализатор).

#### Исходные данные:

- состав синтез-газа на входе в реакторный блок, мольные доли  $\text{CO}:0.146$ ,  $\text{CO}_2:0.075$ ,  $\text{H}_2:0.739$ ,  $\text{H}_2\text{O}:0.001$ ,  $\text{CH}_4:0.035$ ,  $\text{N}_2:0.003$ ,
- температура на выходе реактора, С : 240,
- давление на выходе реактора, ат : 67.1,
- коэффициент рециркуляции : 3.15.

По проектным данным выход метанола 0.721 кг (метанола)/кг (синтез-газа), массовая доля метанола в метаноле-сырце 0.867, адиабатический разогрев реактора 117 С. Термодинамические расчеты дают следующий результат: выход метанола 0.732 кг (метанола)/кг (синтез-газа), массовая доля метанола в метаноле-сырце 0.838, адиабатический разогрев реактора 134 С.

Разработанный метод расчета равновесного состава позволил оценить эти характеристики при различных температурах и коэффициентах рециркуляции. Полученные зависимости влияния коэффициента рециркуляции на выход метанола-сырца показывают, что выход метанола-сырца на агрегате М-750 (по проектным данным) близок к предельно возможному.

МОДЕЛИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНЫХ  
ПРОДУКТОВ В СИНТЕЗЕ ИЗ СО И Н<sub>2</sub>

А.В.Кравцов, Н.В.Ушева, О.Е.Мойзес, А.И.Левашова  
Томский политехнический университет, г.Томск

Синтез из оксида углерода и водорода - многокомпонентный процесс, в котором селективность образования целевых товарных продуктов в значительной мере зависит от выбора технологических условий.

С целью прогнозирования оптимального протекания процесса была разработана математическая модель синтеза из СО и Н<sub>2</sub>, основанная на учете закономерного изменения свойств органических соединений в гомологическом ряду, учитывающая образование индивидуальных компонентов синтеза до С<sub>11</sub> и фракционный состав более высокомолекулярных продуктов.

В промышленности для получения различных товарных фракций химических продуктов находят применение бензиновая, дизельная фракция и фракции высокомолекулярных углеводородов. По Этому признаку образующиеся соединения объединены нами в следующие основные фракции: С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub>, С<sub>5</sub>-С<sub>11</sub>, С<sub>12</sub>-С<sub>18</sub>, С<sub>19</sub>-С<sub>35</sub>, С<sub>35</sub> и выше.

На основе разработанных математических моделей была создана информационно-моделирующая система (ИМС) процесса гидрирования оксида углерода, которая позволяет оперативно составить прогноз оптимальной технологии получения целевых товарных продуктов синтеза.

ИМС состоит из следующих блоков:

- Банк физико-химических свойств;
- Банк моделей;
- Банк управляющих параметров;
- Банк внешних потоков;
- Структура технологических потоков.

На рисунке представлен банк моделей ИМС.

В таблице приведены результаты расчетов процесса гидрирования оксида углерода для железного плавленного катализатора СА-1 и модифицированного плазменного СА-1М.

Разработанная ИМС позволяет исследовать влияние основных технологических параметров: производительности установки, состава сырья, температуры, давления, диаметра контактной трубки, температуры хладагента на показатели процесса.

## Банк моделей ИМС



Таблица

Состав продуктов синтеза Фишера-Тропша

(T=513 K, P=0,9 Мпа, о.с.=150 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>:CO=2,2:1, Ø<sub>тр.</sub>=0,03 м)

| Катализатор | Состав продуктов, % масс. |                |                |                |  |   |   |                                     |
|-------------|---------------------------|----------------|----------------|----------------|--|---|---|-------------------------------------|
|             | C <sub>1</sub>            | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> | ФР1<br>C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | ФР2<br>C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> | ФР3<br>C <sub>19</sub> -C <sub>35</sub> | ФР4<br>C <sub>35</sub> <sup>+</sup> |
| СА-1М       | 33,5                      | 5,2            | 11,4           | 8,2            | 15,7                                   | 10,0                                    | 10,9                                    | 5,1                                 |
| СА-1        | 28,3                      | 8,4            | 9,1            | 4,0            | 9,6                                    | 13,4                                    | 14,2                                    | 13,0                                |

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРИРОДНОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ ПРОТОЗЕМЛЯ

Снытников В.Н., Вшивков В.А., Пармон В.Н.  
*Институт катализа им. Г.К.Борескова, Новосибирск, Россия*

К решению проблемы синтеза и источников предбиологических органических молекул в настоящее время сложились два основных подхода. Один из них предполагает эндогенное, а другой - экстерриториальное метеоритное происхождение этих соединений. Основная трудность для исследований с предположением эндогенного синтеза связана с уничтожением первичной коры Земли в геологических процессах и при космической бомбардировке, в результате чего отсутствуют объективные данные об изменениях на поверхности за первые 700-800 млн. лет существования Земли. В то же время древнейшие геологические породы с возрастом 3.5-3.8 млрд. лет указывают на более раннее возникновение органической жизни. Основная трудность для обоснования идеи экстерриториального метеоритного заноса и космического синтеза предбиологических молекул связана с отсутствием обнаруженных биологических форм где-либо, кроме Земли, и с быстротой разрушения сложных молекул в космосе. Общими проблемами всех подходов к изучению источников предбиологических молекул являются термодинамическая проблема перехода "от существующего к возникающему" и свойство хиральной чистоты биоорганических соединений.

Указанные трудности заставили нас подойти к проблеме источников предбиологических молекул с точки зрения поиска и изучения того химического реактора, в котором произошел синтез органических соединений. Основная идея заключается в том, что этим реактором служило всё протопланетное пылегазовое облако, в котором и из которого сформировались примерно за 60 млн. лет планеты Солнечной системы. Подобные газопылевые облака обнаружены в 80-х годах около молодых звезд типа Т Тельца солнечной массы. В околосолнечном диске, состоящем в основном из космического "синтез-газа" CO, H<sub>2</sub> и He в их обычной распространенности, создаются условия для синтеза сложных органических молекул на конденсированной фазе, значительную долю которой составляют каталитически активные соединения переходных металлов "железного пика".

Солнце зародилось в облаке при гравитационном коллапсе за время порядка 1 млн. лет. Поэтому в протопланетную среду поступала энергия и, возможно, вещество от термоядерного реактора Солнца. Примем за первичный состав пылегазового облака космическую распространенность элементов. Учитывая потерю H<sub>2</sub> и He при остающихся в современных планетах более тяжелых молекулах, получаем, что в глобальный органический синтез было включено свыше 10<sup>28</sup>г вещества по CO. Тогда появление свыше 10<sup>18</sup>г сухого биологического вещества на поверхности Земли представляет собой незначительную по массе "флуктуацию" на границе раздела фаз на фоне гигантских потоков органических соединений в этом космическом реакторе. Значительное преобладание H<sub>2</sub> над другими веществами сдвинуло реакции в сторону образования NH<sub>3</sub>, HCN, углеводов и других

важнейших предбиологических молекул. Интенсивное перемешивание и сепарация молекул при вращении протопланетного облака вокруг Солнца, электрическая заряженная и нейтральная пыль, наличие крупномасштабных квазистационарных и вихревых электромагнитных полей и излучения Солнца, центральное и распределенное гравитационное поле создавали необходимые условия неравновесности и фактор преимущества[1] для появления хиральных органических соединений. Эти молекулы появились в комплексе ион-молекулярных, газофазных, гетерогенных каталитических и других реакций. Дальнейшее продвижение к решению проблемы источников предбиологических молекул связано с математическим моделированием и лабораторными экспериментами с последующей проверкой на астрофизических и астрохимических данных.

Цель первого этапа наших исследований - найти распределения концентраций  $H_2$ , CO и пыли. В состав последней входят, в частности, соединения Fe, которые являются классическими катализаторами синтеза сложных органических молекул из указанных самых распространенных в космосе реагентов. Одновременно должны быть найдены величины факторов физического воздействия, стимулирующие эти реакции. Тем самым, мы предполагаем воссоздать методами математического моделирования энерго- и массообмен в гетерогенном химическом реакторе "Протоземля" и определить временное изменение основных макроскопических параметров в околосолнечном пространстве на начальных допланетных стадиях эволюции солнечной системы. Эти макроскопические и термодинамические параметры являются решением системы уравнений, которые выражают основные законы сохранения для двухфазной среды с учетом гравитационного поля Солнца и его излучения в модельном приближении черного тела. Для газовой фазы  $H_2$  и He используются уравнения типа Навье - Стокса. Динамика пылевой компоненты в газе описывается модифицированным кинетическим уравнением типа уравнения Власова. Поле тяготения определяется путем решения уравнения Пуассона для гравитационного потенциала. Эта нестационарная трехмерная система уравнений все еще слишком сложна для своего решения. Поэтому исследование энерго-массообмена в реакторе "Протоземля" разбивается на последовательность отдельных задач.

В первой из них исследуется начальная стадия гравитационного коллапса вещества на Солнце, которое на расчетных масштабах представлено сингулярной особенностью. Результатом является моделирование оседания пыли к экваториальной плоскости и образование протопланетного диска при коллективной динамике газа и пыли с учетом вращения вокруг Солнца. Далее изучается движение осевшей пыли и притянутого газа в протопланетном диске с развитием коллективной неустойчивости по отношению к фрагментации среды в отдельные макроскопические сгущения. Такие сгустки пыли и газа-будущие планетозимали - разогреваются под действием протосолнечного излучения и при диссипации механической энергии. Они становятся очагами химических реакций, в том числе и синтеза органических молекул.

1. Гольдманский В.И., Кузьмин В.В. Спонтанное нарушение зеркальной симметрии в природе и происхождение жизни / УФН, Т.157, в.1, с.3-50, 1989.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДОЛЬНОГО ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА В ОРГАНИЗОВАННОМ ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ ПЕРЕМЕННОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ПРОФИЛЯ ПО ВЫСОТЕ СЛОЯ

В.Н. Коротких, А.Д. Симонов, З.Р. Исмагилов, Э.А. Левицкий

*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

Одной из основных особенностей осуществления многих технологических процессов с использованием каталитического сжигания топлив в псевдоожигенном слое (ПС) катализатора является реализация в объеме слоя высокого продольного градиента температуры. Это объясняется необходимостью проведения в слое одновременно двух процессов при существенно отличающихся температурах - каталитического окисления стехиометрической топливно-воздушной смеси с адиабатическим разогревом 2100-2300<sup>o</sup>C при температуре 600-700<sup>o</sup>C и термообработки рабочего тела при более низкой температуре - 150-400<sup>o</sup>C [1].

Продольный градиент температуры достигается разнесением по высоте ПС зон тепловыделения и теплосъема и размещением между ними проницаемой для катализатора объемной насадки из проволочных решеток.

Исследованию продольного тепло- и массопереноса в организованном ПС дисперсного материала посвящено много работ, однако системного подхода к оценке влияния геометрии насадок, гидродинамики ПС, а также масштаба аппарата на параметры слоя, определяющие перенос тепла и массы дисперсного материала, нет.

В работе с целью создания, регулирования и расчета продольной неизотермичности в ПС катализатора предпринята попытка решить эту задачу применительно к псевдоожигенным системам дисперсностью более 0,5 мм и насыпным весом 1,0 г/см<sup>3</sup> и классу насадок, представляющих собой объемные конструкции из проволочных решеток с долей свободного сечения более 50% и размером ячеек в свету, равным 2-15 диаметрам частиц катализатора.

Исследования продольного тепло- и массопереноса проводились в реакторе диаметром 0,3 м по стационарной методике с тщательным замером продольного и поперечного поля температур в объеме ПС с насадкой и в свободном псевдоожигенном слое по краям насадки. Из уравнения теплового баланса зон реактора выше и ниже насадки, предполагая, что насадка бесконечно тонкое тело, определялся коэффициент продольной

циркуляции катализатора между зонами тепловыделения и теплоотвода через насадку (пропускная способность насадки).

Результаты исследования профиля температур по высоте зоны ПС с насадкой показали, что он близок к линейному, за исключением первой снизу решетки. Изменение расстояния между решетками в насадке в интервале 10-50 мм не оказывает заметного влияния на характер изменения температуры, т.к. падение температуры происходит на решетках, а в объеме слоя между решетками имеет место интенсивное продольное перемешивание с сохранением изотермичности. Это позволило нам для удобства сравнения результатов экспериментов с разными насадками ввести параметр, характеризующий обмен катализатора через одну решетку насадки, отнесенный к массовому расходу псевдоожижающего газа, (относительную пропускную способность решетки)  $K_i = R_i / G_r$ , а сопротивление массопереносу всей насадки рассматривать как сумму сопротивлений массопереносу отдельных решеток  $1/K = \sum_n 1/K_i$ .

Экспериментально установлено, что относительная пропускная способность решеток с долей свободного сечения выше 45% для исследованного интервала чисел псевдоожижения величина постоянная и зависит только от соотношения размера ячейки решетки и эквивалентного диаметра зерна катализатора. Вид этой зависимости в логарифмическом виде представлен на рис. 1.

Исследован продольный перенос в аппаратах пилотного масштаба разного диаметра (0,12; 0,16; 0,25; 0,3 м) и произведена проверка полученных результатов в опытно-промышленном реакторе диаметром 1,2 м. Результаты исследования приведены на рис. 2.

На основании обработки кривых на рис. 1,2 получена эмпирическая зависимость параметров, характеризующих продольный тепло- и массоперенос в объеме ПС с насадкой, от гидродинамических параметров ПС, геометрических характеристик насадок и диаметра реактора, которая может быть использована в практических расчетах:

$$R = 14,9 \cdot (4D - 0,2) \cdot G_r \cdot \exp(0,287L/d_{\text{экв}})/\pi; \quad L/d_{\text{экв}} = 3+10;$$

Результаты экспериментов по исследованию продольного профиля температур в зоне ПС с насадкой на разном удалении от оси слоя интерпретированы в рамках двухпараметрической диффузионной модели перемешивания твердых частиц, учитывающей два механизма переноса - диффузионный, определяемый природой хаотического движения частиц, и конвективный, который определяет направленное макроскопическое движение потока частиц в ПС [2]. С помощью этой модели легко

объясняется наблюдаемая в некоторых вертикальных сечениях ПС нелинейность продольного профиля температур. Способ регистрации в стационарных условиях вертикального профиля температур в сечениях на разном удалении от оси слоя с последующей обработкой результатов по двухпараметрической диффузионной модели перемешивания частиц может быть использован для определения масштабной циркуляции частиц в организованном ПС.

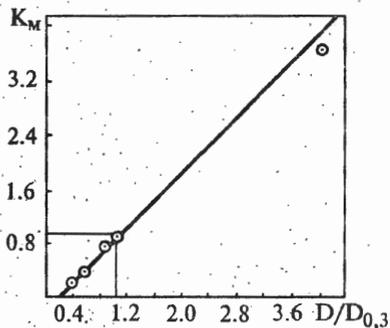
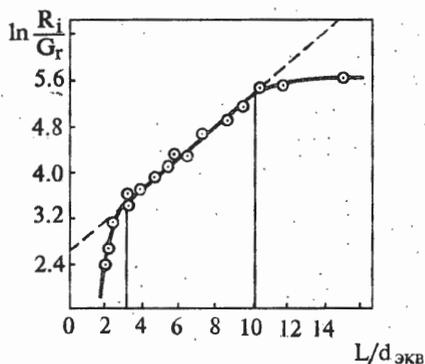


Рис. 1. Зависимость удельной пропускной способности решетки от соотношения размера ячейки решетки и диаметра зерна катализатора.

Рис. 2. Зависимость изменения масштабного коэффициента массопереноса от соотношения диаметров рабочего и эталонного (0,3М) реакторов.

Условные обозначения:  $R$  - коэффициент обмена катализатора через насадку,  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ ;  $D$  - условный диаметр реактора,  $\text{м}/\text{м}$ ;  $G_r$  - массовый расход псевдооживающего газа,  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ;  $L$  - размер ячейки решетки в свету,  $\text{м}$ ;  $d_{\text{экв}}$  - эквивалентный диаметр зерна катализатора,  $\text{м}$ ;  $n$  - число решеток в насадке.

Литература: 1. Г.К. Боресков, Гетерогенный катализ, Москва, "Наука", 1986, с.292-299; 2. Годес О.М., Цитович О.Б., Аппараты с кипящим зернистым слоем, Л.: Химия, 1981, с.104-105.

## НОВЫЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

А. В. Кравцов, Э. Д. Иванчина, Е. А. Кузьменко, А. В. Корниенко

Томский политехнический университет

Использование компьютерных методов для обучения студентов физико-химическим основам и технологии процессов ведутся давно. Однако химические и нефтехимические промышленно важные процессы представляют собой сложные многокомпонентные системы. Для количественного описания закономерностей этих процессов необходимо наличие физико-химических и математических моделей.

Компьютерное обучение, базирующееся на таких моделях, отражает в достаточной степени сущность промышленных процессов и имеет широкую область применения, так как модели правильно реагируют на изменение состава сырья и условий ведения процесса. Кроме того, использование методов искусственного интеллекта для построения баз знаний дают возможность накопления информации в семантической форме (анализ результатов, выводы, рекомендации).

Интеллектуальные обучающие комплексы (ИОК) для химико-технологических процессов (ХТП) реализованы в системе персональных ЭВМ типа IBM PC/AT-486 и позволяют обучать студентов и инженерно-технический персонал заводов физико-химическим и технологическим закономерностям промышленных процессов.

В связи с этим они могут эффективно применяться:

- при изучении методов оптимизации, прогнозирования и управления производством;
- в качестве эффективных инструментальных средств в составе учебно-исследовательских центров производственных предприятий;
- в качестве интеллектуальных советчиков при проектировании новых и оптимизации действующих предприятий по экономическим, технологическим и экологическим критериям;
- при разработке и проектировании комплексных эффективных технологий переработки нефтяного сырья;
- в техникумах и Бузах для подготовки квалифицированных специалистов.

Сценарий обучения функционирует в двух режимах: в режиме проверки знаний и в режиме подсказки или объяснений.

В первом случае обучаемый моделирует процесс комплексной переработки нефтяного сырья, а по результатам расчета делает выводы и выявляет физико-химические и технологические закономерности превращения углеводородов. Во втором случае обучаемый получает необходимые теоретические и практические навыки в области переработки углеводородного сырья.

После задания очередного варианта технологической схемы промышленной установки проводится оценка технологических режимов, исходя из конкретных условий и результатов анализа сырья. Сценарий обучения "Производство различных марок товарных бензинов" в режиме "подсказки" помогает задать обучаемому оптимальную точку разделения сырья и катализата и расходы различных фракций для получения требуемого количества бензина заданного качества. При этом учитываются конструкционные особенности колонны ректификации установки ЛК-6У. "Блок объяснений" содержит информацию и численные значения результатов моделирования работы промышленной установки в заданном обучаемым режиме.

На основе имеющихся данных о хроматографическом анализе нефтей и газовых конденсатов Томской области составлен информационный файл базы данных, содержащий углеводородные составы и свойства по месторождениям Томской области. Разработана программа, которая является связующим звеном между базой данных и интеллектуальным обучающим комплексом на основе процессов каталитической переработки углеводородов бензиновой фракции.

Компановка сырья из нефтей и газовых конденсатов различных месторождений Томской области начинается с определения пропорции смешения. Информация о составе и свойствах углеводородного сырья содержится в файлах базы данных. Информационный файл содержит выводы и рекомендации относительно выбора оптимальной технологии переработки сырья.

Функционально-информационная структура фрейма "Продукты разделения" содержит основные характеристики потоков, включая углеводородный состав фракции и ее октановую характеристику в виде таблиц с результатами и словесными объяснениями результатов.

ИОК внедрены на предприятиях нефтехимического профиля, в научно-исследовательских и учебных институтах.

## Surface Structure-forming Process Simulation in Catalytic Systems

Sergiy O. Shehtman; International Solomon University;

St. Goloseevskaya, 12, Kiev, 252039, Ukraine

Gregory S. Yablonskii; Kiev Polytechnic Institute; St. Tarasovskaya 16,

fl. 24 Kiev, 252033, Ukraine

The theoretical model of the surface structure-forming process is developed. This rigorous model, *modified* sin-Gordon (SG) model (in the Russian literature SG-model is known as Frenkel-Kontorova model) correctly takes into account both lateral interaction between adspecies (interaction I) and interaction of adspecies with the substrate of crystal (interaction II).

The energetic minimum for interaction I or II is corresponding to *very different kinds of ordering*. The *competition* of these interactions is the main reason of arising of complex surface structures.

Now there are two theoretical approaches for description of the surface structure and two well-known theoretical models, respectively:

- 1) The interaction II is considered neglectable in comparison with interaction I. The well-known lattice gas model (LGM) can be applied for describing of *commensurate* structures.
- 2) If interaction II is sufficiently large in comparison with interaction I, the SG-model can be applied for describing of *incommensurate* structures.

Both these models are corresponding to extreme cases (dominating of one of interactions). But the most interesting case is the situation with comparable energies of interaction I and II.

In opposite to well-known SG-models, the characteristic features of our model:

- a) the interactions I and II are comparable,
- b) more wide range of surface concentration is investigated,
- c) more realistic potential of lateral particles interaction (namely the Lennard-Jones potential) is applied.

### Model

The interaction of absorbed particles with the substrate  $U_v(x)$  is the following:

$$U_v(x) = -E_v \cos(2\pi x/b), \quad (1)$$

where  $b$  is the period of lattice;  $E_v$  is the amplitude of surface potential.

The lateral interaction  $U_{lat}(x)$  is given by the Lennard-Jones potential:

$$U_{lat}(x) = 4 E_l ((d/x)^{2n} - (d/x)^n), \quad (2)$$

where  $d$  is the linear parameter of potential (distance of potential minimum  $x_{min} = 2^{1/n}d$ ),  $E_l$  is the energetic parameter,  $n$  is a parameter of the exponent.

The standard Monte-Carlo algorithm for calculation of the diffusion process was applied. The equilibrium states of the surface layer were simulated. For these states *the correlation functions* of coordinates  $\phi(x_{1,2})$ , *Fourier transforms* of these correlation functions  $G(q)$  and *energetic characteristics* of the system were calculated.

### Parameters of modeling

1. The linear parameters of potential (1) and (2)
2. The ratio of the energetic parameters of potential (1) and (2),  $\lambda = E_{lat}/E_v$ .
3. The number of adsorbed particles in system (surface concentration  $\theta$ ).
4. The temperature of system (dimensionless parameter  $\tau = kT/E_v$ ).

The case of low temperatures ( $kT \ll E_{lat}, E_p$ )

The evolution of the surface structures at different values of energetic parameters of the interactions I and II, was analysed in detail. The influence of lateral interaction is mainly observed in the near correlation spheres. In these spheres the structure with period  $x_{min}$  is formed (*lateral short-range order*). The long-range order (with the period of the substrate,  $b$ ) is governed by interaction I. Also there is a special region of disordered (chaotic) structures, which is situated on the correlation functions between regions of *lateral short-range order* and *substrate long-range order*. At sufficiently large energies of interaction II these disordered structures occupies all the distant correlation spheres ('*distant chaos*').

Two scenarios of evolution of structure characteristics at different values of parameters  $\lambda$  (from 0.6 to 10) were found. These scenarios are determined by the relation between linear parameters of potential (1) and (2). In the case of  $b > x_{min}$  ("not soliton scenario"), the influence of both interactions I and II on structure characteristics can be clearly distinguished. If  $\lambda = 0.6-2$ , the structure characteristics are mainly corresponding to interaction I). If  $\lambda = 5-10$ , the structures are first of all governed by interaction II. In the case  $b < x_{min}$  ("soliton scenario") there are arising special middle lines on correlation functions and Fourier transforms because of competing interactions I and II. If parameter  $\lambda$  is increasing, the lines shift from places corresponding to interaction I, to places for interaction II.

The influence of particle number on the surface structures was analysed. It was shown, that this influence is also governed by relation between the linear parameters of potential (1) and (2). If  $b > x_{min}$  there is not real dependence of structures on the surface concentration. If  $b < x_{min}$  two different cases can be separated. In the case of large parameter  $\lambda$  ( $\lambda \geq 10$ ), i.e. structure is incommensurate/, the ordering of structure is partially destroying with increasing of surface concentration. In the case of low parameter  $\lambda$  ( $\lambda \leq 1$ ), /for structure with period of the substrate/, the special incommensurate features of structure in range of middle surface concentration ( $\theta = 0.5$ ) were found (splitting of peaks of correlation functions). These structures are governed by the non-uniform distribution of the empty sites for two non-close neighbours. Also these structures are typical for near correlation spheres.

The case of High temperatures ( $kT \sim E_{lat}, E_p$ )

The influence of temperature on the orderness of surface structures was classified. The structures were characterised by order parameters. The latter can be defined as the value of Fourier transforms  $G(q)$ . The two kinds of ordering (*lateral order* and *substrate order*) were described with the help of the order parameters I,  $G(q_I)$  and II,  $G(q_{II})$  ( $q_I = 2\pi/b$ ,  $q_{II} = 2\pi/x_{min}$ ), which corresponds to interaction I and II, respectively.

It was found, that for low  $\lambda$  ( $\lambda \leq 1$ ), order parameters monotonously fall with increasing of temperature. In the case of middle  $\lambda$  ( $\lambda \approx 3$ ), only order parameters II show the same behaviour. In opposite to it, order parameters I are characterised by the maximum. The peaks of order parameters I became higher and wider with increasing of the surface concentration.

In the case of high  $\lambda$  ( $\lambda \geq 5$ ), the dependencies of order parameters on temperature are more complicated. If  $\theta = 0.7-0.9$ , there is a stepwise changing of order parameters I (*increasing*) and II (*decreasing*) in range of  $\tau = 0.4-0.6$ . If  $\theta = 0.65-0.45$ , the order parameters II falls monotonously with increasing temperature. The temperature dependencies of order parameters I are represented by wide peaks.

The increasing of system orderness (mainly, order parameters I) with increasing of temperature can be explained with the help of the competition of interactions I and II.

## The Peculiarities of the conversion hysteresis in open catalytic system (catalytic CO-oxidation)

Yablonskii G.S., Bolelyi S.N., (National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute"), 254212, Ukraine, Kiev-212, ul. Zoya Gaidai, 9/8, apt. 87  
Vonsyatskii V.A., (Kiev National University)

Experimental data, characterised of hysteresis velocities of catalytic reaction, well known already more 30 years. So, yet in beginning 50-th years G. K. Eoreskov and M. G. Slin'ko [1] found, that the kinetics of hydrogen oxidation onto nickel catalyst differs by critical effect. As is conspicuous, Devis in USA - in the reactions of oxidation simple molecule ( $H_2$ , CO) and Boreskov - in the reactions of oxidation  $SO_2$  [2] have been first, who observed these phenomena.

Reviews of experimental data- (see [3]) before the beginning of 90-th years in the books [4] and [5] see as well earlier ones [6, 7]. The aim of this work were a the detailed researches of hysteresis phenomena, found in the catalytic oxidation reactions (CO oxidation on oxide catalysts), in particular to research their of reproducibility at many time cyclic variation of parameters, first of all, temperatures.

Research will take one's bearing on technological indexes, i.e. will be determined properties, most simple measured into pilot and industrial experiments.

Experimental part: As the objects of research has been used covered oxide systems containing oxides -  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , CuO, ZnO in various relationships - total more 20 systems with different modifiers and without. Methods of preparation, structure of catalysts and their activity in reaction CO oxidation has been studied by us previously [8]. Tests were held on laboratory installation KJ12-P into flow reactor. In work was held detailed degree research of CO conversion on way out of reactor from temperature at the different strategy of the variation of this parameter (repeated "rise and lowering", various time temperature exposition etc.).

Results of experiments: On fig. 1 are presented experimental curves, conforming of type catalyst - CuO,  $Cr_2O_3$ , ZnO/ $\gamma-Al_2O_3$ . Main their that feature - hysteresis "against the sentry of arrow". Obviously, this is hysteresis with "mild" and monotonous dependence of conversion from temperature. Left branch in these experiments conforms to drop of temperatures, right-to rise. By general peculiarity for catalysts, characterised hysteresis of conversion is that left branch practically is not changed at many time repetition of regime. As regard the right branch, it by bit neared every cycle of temperature reproache with left, but does not attain this. Appears some "limit", to which right branch aims (see fig. 1). For some catalyst systems hysteresis is not observed. Typical in this respect is known catalyst IK 12-1.

Special experiments were held as to the study of behaviour at the repetition of regimes "inside" of hysteresis loops. On fig. 2 are given conforming data, characterised "little" hysteresis.

At follows say to, that experimental data of Devis has been perceived with mistrust [3, p. 183]

In this way, on the the reaction of catalytic CO oxidation is explored evolution of hysteresis degree of CO conversion on way out from reactor at cyclic variation of parameters and given the classification of different accidents with standpoints of hysteresis reproduce. Interesting moment is difference in reproducibility of "left" and "right" branches for row of catalytic systems.

CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cycles 1-3, 6)

CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

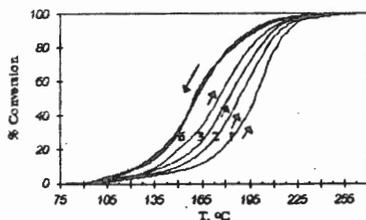


Fig. 1.

By figures of are signed numbers of cycles.

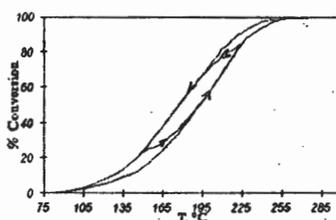


Fig. 2.

Founded peculiarities of hysteresis are interesting with technological standpoint, in particular for the tasks of control, of non-stationary technologies, developed at the present time. Thus, apparently, maybe achieved lower temperature for given conversion degree or higher conversion degree at given temperature at use of method, based on peculiarities of hysteresis. Treatment of hysteresis and of his peculiarities based on consideration the slow processes of dissolution of oxygen in volume of catalyst and into its surface layers.

### Literature

1. Борсков Г.К., Сливько М.Г., Филипова А.Г. - Докл.АН СССР, 1953, т.92, №2, с.353-355.
2. Борсков Г.К., Плыгун В.П., - Журн. прикл. химии, 1933, т.6, №5, с.785-796.
3. Барелко В.В., Мержанов А.Г. Новые явления в нестационарном катализе. - В кн.: Проблемы кинетики и катализа т.17. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе М.:Наука, 1973, с.182-206
4. Yablonskii G.S., Bykov V.I., Elokhin V.I., Gorban A.N. Kinetic models of catalytic reactions, in comprehensive Chemical Kinetics, v.32, by R.L.Compton, Elsevier, p 1991, 392 p. Oxford - Amsterdam - New York
5. Yablonskii G.S., Elokhin V.I., Kinetic models of catalytic reactions, in 'Perspective of Catalysis', Blackwell Sci. Edition, 1992, 260p.
6. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций, Новосибирск, "Наука", 1983, 254с.
7. Яблонский Г.С., Быков В.И., Елохин В.И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа, Новосибирск, "Наука", 1984, 258с.
8. Вонсяцкий В.О., Пархоменко В.Д., Болелый С.М. Пархоменко Н.В. Модификация і активация оксидних каталізаторів у плазмі високочастотного газового розряду. Доповіді Академії наук України, №9, 1994, с. 139-143.

А. Д. Мейлинг, А. А. Куликов  
(Дирекция по нефтепереработке АО "НК ЮКОС", г. Новокуйбышевск)

Традиционное массообменное оборудование нефтехимических производств (мешалки, колонные абсорберы, роторно-пленочные реакторы и др.) характеризуется значительным энергопотреблением и металлоемкостью, требует повышенных затрат на техническое обслуживание и ремонты.

Использование ультразвука для интенсификации процессов массообмена ограничено слабым распространением волн в обрабатываемых средах, а получение высокочастотных колебаний сопряжено с большими затратами энергии и применением дорогостоящего оборудования.

В отличие от ультразвука, низкочастотные колебания хорошо распространяются в жидких и газовых средах, что открывает возможности использования их в самых разнообразных технологических процессах.

Авторами разработано патентоспособное устройство, позволяющее возбуждать в реакционном объеме интенсивные упругие колебания звуковой частоты за счет использования кинетической энергии взаимодействующих жидких и/или газообразных потоков.

На основе базовой модели разработаны конструкции гидродинамических массообменных аппаратов для двух-, трех- и многопоточных систем, отличающиеся малыми габаритами и весом, отсутствием механических подвижных частей, простотой изготовления, высокой надежностью.

Аппарат, предназначенный для двухпоточных систем, освоен и используется на двух нефтеперерабатывающих заводах в производстве сульфонатных присадок взамен роторно-пленочных сульфураторов. Сравнительная характеристика аппаратов двух типов и показатели их работы приведены в таблице.

В новом аппарате время контактирования реагентов сокращено в сотни раз, что привело к резкому улучшению селективности процесса. Об этом свидетельствует низкий выход побочных продуктов реакции (кислый гудрон, кокс) и высокий выход целевого продукта — сульфокислот. Стало возможным из прежнего исходного сырья освоить выпуск новой высокоэффективной сульфонатной присадки.

Снижение количества выделяемого от побочных реакций тепла, избавило от необходимости в энергоемкой системе снятия избыточного тепла реакции. Достигнуто общее снижение эксплуатационных затрат на процесс.

Аппараты аналогичной конструкции освоены также на узле карбоксилирования в производстве алкилсалицилатных присадок взамен пленочного реактора, на узле экстракции в производстве мощных средств взамен насадочной экстракционной колонны.

Аппарат для трехпоточных систем успешно прошел промышленные испытания на узле карбонатного омыления в производстве синтетических жирных кислот, где интенсификация основной реакции омыления привела к экономии каустической соды на конечной стадии доомыления оксидата.

Авторами разработаны конструкции гидродинамических аппаратов для процессов сульфатирования олефинов, окисления битумов, алкилирования изопарафинов олефинами, полимеризации бутенов, очистки газов моноэтаноламином, олеумной очистки парафинов и др., в т.ч. аппараты для многопоточных систем, способные обеспечить в каждом конкретном случае специфические условия проведения технологического процесса.

Кроме того, разработан гидродинамический проточный смеситель многоцелевого назначения для процессов приготовления растворов и эмульсий, а также стабилизации их в потоке.

Простота и доступность реализации технологических процессов в малогабаритном гидродинамическом массообменном устройстве позволяют, не прибегая к капитальным затратам, значительно улучшить технико-экономические показатели целого ряда нефтехимических производств.

РР-45

Сравнительная характеристика реакторов двух типов и показатели их работы на узле сульфирования в производстве сульфонатной присадки

| Наименование показателей                                    | Тип реактора      |                   |
|---|-------------------|-------------------|
|   | роторно-пленочный | Гидродинамический |
| Масса аппарата, кг  | 5220              | 35                |
| Рабочий объем аппарата, л                                   | 1500              | 1,65              |
| Число аппаратов в схеме, шт                                 | 3                 | 1                 |
| Тип перемешивающего устройства                              | Механическое      | Гидродинамическое |
| Производительность аппарата, кг/ч                           | 1350              | 2720              |
| Выход на сырье, мас.%                                       |                   |                   |
| целевой продукт (сульфокислоты)                             | 20,7              | 32,0              |
| кислый гудрон   | 4,2               | 0,4               |
| кокс  | 2,0               | 0                 |
| Расход на 1т целевого продукта:                             |                   |                   |
| минеральное масло, кг                                       | 1060              | 1003              |
| серный ангидрид, кг   | 91,4              | 60,0              |
| охлаждающая вода, м <sup>3</sup>                            | 2,07              | 0                 |
| электроэнергия, кВт/ч                                       | 77,2              | 36,7              |
| Периодичность очистки аппарата от коксовых отложений, сутки | 7                 | не требуется      |

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ РЕАКТОРА С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА (ДВУХФАЗНАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА)

Вержицкая Е.С., Ицкова П.Г., Лукьянов А.Т.

*Казахский государственный университет, Алматы, Казахстан*

Теоретически изучается каталитическое окисление газовой смеси в химическом проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Предполагается, что окисление осуществляется в слое сферических частиц катализатора, расположенных между двумя инертными укладками. Процесс описывается двумерной гетерогенной моделью тепло- и массопереноса, учитывающей перенос тепла в газообразной и твёрдой фазах, диффузию в газовой фазе, тепло- и массообмен на границе фаз и с окружающей средой. Скорость одностадийной брутто-реакции первого порядка описывается законом Аррениуса. Параметры системы соответствуют окислению этана.

На основе динамической системы 3-го порядка, приближённо аппроксимирующей исходную, выделены параметрические области единственных и неединственных, автоколебательных и с затухающими колебаниями режимов окисления.

Установлено влияние физико-химических параметров процесса, например, чисел Льюиса, Дамкеллера, тепловых и диффузионных Био и др. на возможные режимы окисления. Показано, что с уменьшением теплоотдачи на вход реактора и через его стенки или при увеличении температуры выхода и окружающей среды, границы неединственности смещаются таким образом, что воспламенение и затухание происходят при более низких значениях входной концентрации газовой смеси. Области автоколебательных режимов при этом уменьшаются и исчезают при некоторых критических значениях интенсивности отвода тепла на вход реактора и через его стенки. Изменение числа Льюиса и интенсивности межфазного теплообмена незначительно влияет на параметрические области. Увеличение времени пребывания газовой смеси в реакторе приводит к смещению границы неединственности в сторону более низких температур и более высоких значений концентраций на входе в реактор. Граница нейтральной устойчивости при этом изменяет

свою форму и область автоколебательных режимов как единственных, так и неединственных.

Динамика горения, предсказанная аналитически, подтверждена численным решением исходной двумерной задачи по условно-устойчивым явным конечно-разностным формулам. Результаты численной реализации некоторых режимов окисления приводятся на рис.1. Показаны единственные устойчивый (рис.1,а) и автоколебательный (рис.1,б) режимы и выход системы на неединственные высокотемпературный и низкотемпературный режимы (рис.1, в,г). Пунктиром обозначены значения стационарной температуры, найденные приближенно-аналитически.

Рассчитанные распределения температуры по длине реактора согласуются с известными из литературы экспериментальными данными.

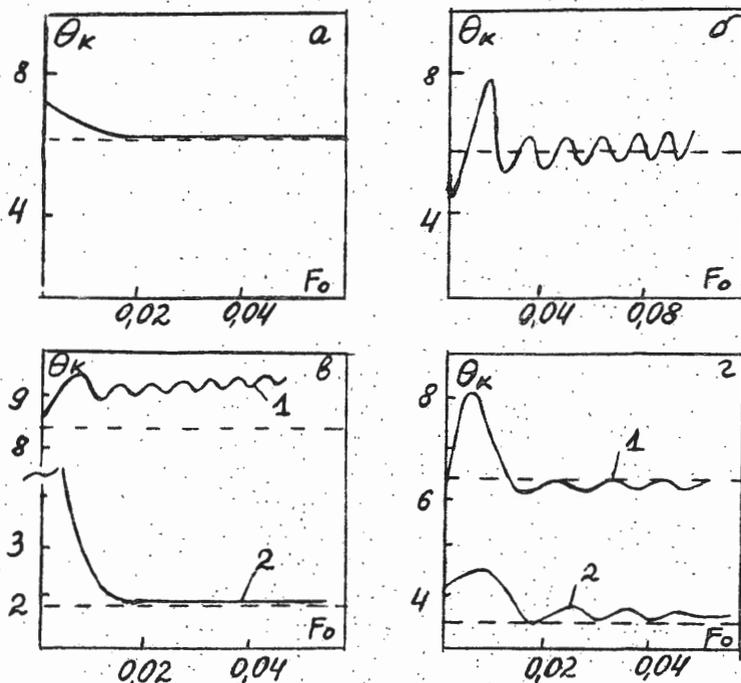


Рис.1 Изменение со временем температуры для единственных режимов: устойчивого (а), автоколебательного (б); для неединственных режимов (в,г): высокотемпературного (кривые 1) и низкотемпературного (кривые 2).

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ

*Н.В.Верниковская, Г.А.Бунимович<sup>1</sup>, Ю.Ш.Матрос<sup>1</sup>*

Институт катализа им. Г.К.Борескова, Новосибирск, Россия

<sup>1</sup>Matros Technology, St-Louis, USA

Эксперименты, проведенные в Воскресенском филиале НИУИФ на опытно-промышленной установке окисления диоксида серы с периодическим изменением направления подачи газовой смеси, показали, что при входных концентрациях  $\text{SO}_2$  – 2.3 – 4 об. % у стенки реактора наблюдается понижение температуры на 200–400°C [1,2]. Это приводит к снижению средней степени превращения и является одной из причин различий экспериментальных данных и расчетов, проведенных по одномерной математической модели. Понижение температуры у стенки реактора может быть связано как с потерями тепла через стенку, так и с возможными неоднородностями порозности слоя по радиусу.

Целью настоящей работы является математическое моделирование реверс-процесса окисления диоксида серы по двумерной гетерогенной модели слоя [3], учитывающей неоднородность порозности слоя по радиусу и теплопотери через стенку реактора, и сравнение с экспериментальными данными [1,2]. Модель учитывает конвективный перенос тепла и массы по газовой фазе, тепло-массообмен между катализатором и газовой фазой, радиальный тепло-массоперенос в свободном объеме слоя, радиальный теплоперенос по твердой фазе, нестационарность температуры и степени превращения в газовой и твердой фазах, наличие инертного материала по торцам слоя катализатора.

Скорость реакции рассчитывается по кинетическому уравнению Борескова-Иванова [4], катализатор – ИК-1-4. Высота слоя катализатора – 0.85 м, диаметр слоя – 2.8 м, высота слоя инерта – 0.1 м, входная температура – 40°C, линейная скорость газа – 0.126 м/с, время между изменениями направления подачи газовой смеси – 17 минут, диаметр зерен катализатора – 0.006 м, инерта – 0.045 м.

Расчеты выполнены для входной концентрации диоксида серы – 2.3–4.2 об.%, кислорода – 12–12.9 об.% при значениях порозности слоя вблизи стенки реактора от 0.55 до 0.65.

Показано, что снижение входной концентрации диоксида серы приводит к расширению низкотемпературной зоны в пристенной области. Из сравнения экспериментальных данных и расчетных профилей температуры (рис.1) видно, что в области максимальных температур

расчетные кривые совпадают с экспериментальными точками. Отличия наблюдаются лишь вблизи стенки реактора. Это может быть связано с точностью задания коэффициентов теплопереноса через стенку реактора и распределением порозности слоя вблизи стенки реактора.

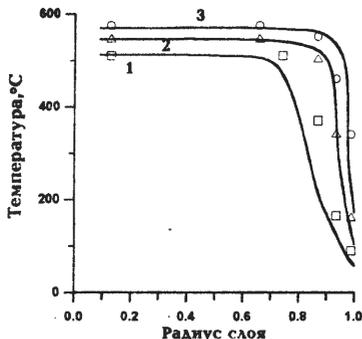


Рис.1. Расчетные температурные профили (сплошные линии) и экспериментальные точки [1,2] по радиусу в среднем сечении реактора в момент изменения направления подачи газа в слой катализатора. Порозность слоя вблизи стенки реактора принята равной 0.6. Входная концентрация  $\text{SO}_2$ :

- 1 — 2.3 об.% (□ — эксперимент),  
 2 — 3.35 об.% (Δ — эксперимент),  
 3 — 4.2 об.% (○ — эксперимент);

Наличие низкотемпературной зоны в пристенной области приводит к снижению средней степени превращения. Это снижение тем существеннее, чем ниже входная концентрация диоксида серы.

Проведенные расчеты реверс-процесса окисления диоксида серы по двумерной гетерогенной модели слоя [3] и сравнение с экспериментальными данными [1,2] подтвердили вывод о том, что снижение средней степени превращения в результате охлаждения пристенной области из-за повышенной порозности вблизи стенки реактора и теплотеря в окружающую среду является одной из причин различий экспериментальных данных и расчетов, проведенных по одномерной математической модели при низких входных концентрациях диоксида серы.

**Литература:** 1. Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Бунимович Г.А., Балашов А.А., Филатов Ю.В., Козлов В.П., Епифанов В.С., Попов А.Е., Сафонов А.В., Смирнова О.Н. и др., Разработка нестационарного способа ведения процесса окисления двуокиси серы. Исследование процесса на опытно-промышленной установке (отчет), Новосибирск-Москва, 1979, 64с. 2. Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Бунимович Г.А., Балашов А.А., Филатов Ю.В., Козлов В.П., Хрипунов Н.Ф., Епифанов В.С., Попов В.С., Соловьев Ю.М., Сафонов А.А., Смирнова О.Н. // Нестационарные процессы в химических реакторах. — Новосибирск, Институт катализа, 1982, 80. 3. Bunimovich G.A., Sapundjiev H., Matros Yu.Sh., Drobyshevich V.I., Yausheva L.Ya., Elenkov D., Grosev G., in *Unsteady State Processes in Catalysis, Proc. of the Int. Conf.*, (5-8 June, 1990, Novosibirsk, USSR), VSP, Utrecht-Tokyo, 1990, 461. 4. Боресков Г.К., Буянов Р.А., Иванов А.А., Кинетика и катализ, 1967, т.8, Вып.1, 153.

**Моделирование процесса прямого каталитического окисления сероводорода с образованием конденсированной серы**

Ханаев В.М., Кувшинов Г.Г., Коваленко О.Н.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск*

Прямое окисление сероводорода до серы при избытке кислорода является перспективным процессом очистки низкоконцентрированных газов благодаря высокой селективности и простоте технологического и аппаратурного оформления. Высокая степень улавливания серы и селективность достигается при проведении процесса в области пониженных температур таким образом, что образующаяся сера осаждается (конденсируется) на катализаторе.

При осуществлении такого процесса в неподвижном слое катализатора изменение концентрации сероводорода, конденсация серы и дезактивация катализатора могут проходить в виде волны, движущейся по слою.

Рассматриваемая модель основана на предположении, что при низких температурах в условиях конденсации серы преобладающую роль играет реакция  $H_2S + 1/2 O_2 \rightarrow 1/n S_n + H_2O$ . Для неподвижного зернистого слоя в случае низких концентраций сероводорода можно пренебречь процессами тепловыделения и изменением скорости потока газа в результате реакции. Когда скорость реакции линейно зависит от степени заполнения внутреннего объема зерна жидкой серой и имеет первый порядок по сероводороду, безразмерная система дифференциальных уравнений будет иметь вид

$$\omega \frac{\partial x}{\partial \tau} + \frac{\partial x}{\partial \xi} = A(1 - \phi)(1 - x)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = A(1 - \phi)(1 - x)$$

где  $A = \frac{k\beta S L}{(k + \beta)u}$ ;  $\omega = \frac{C_m}{\rho(1 - \varepsilon)\varepsilon}$  и используются следующие безразмерные

переменные:  $\tau = t\omega u/L$ ;  $x = 1 - \frac{C}{C_m}$ ;  $\xi = z/L$

Обозначения:  $C, C_m$  - текущая и на входе в реактор концентрация сероводорода в пересчете на серу, кг серы/м<sup>3</sup>;  $k$  - константа скорости реакции, м/с;  $L$  - длина реактора, м;  $u$  - скорость газа, м/с;  $z$  - переменная по длине реактора, м;  $S$  - удельная поверхность катализатора, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  $\beta$  - коэффициент массообмена, м/с;  $\varepsilon$  - порозность слоя;  $\varepsilon_p$  - пористость зерна катализатора;  $\phi$  - степень заполнения зерна катализатора.

Оценка показывает, что  $\omega \ll 1$ . С учетом отмеченного систему уравнений можно проинтегрировать и получить следующее решение:

$$x = 1 - \frac{1}{1 + \exp(A(\xi - \tau)) - \exp(-A\tau)}$$

$$\phi = 1 - \frac{1}{1 + \exp(A(\tau - \xi)) - \exp(-A\xi)}$$

Из решения следует, что стационарное движение в виде волнового фронта является асимптотикой точного решения при  $\tau \rightarrow \infty$  и  $x \rightarrow \infty$  (рис.1), а при  $Ax \ll 1$  имеет решение, соответствующее установлению фронта (рис.2). На рис.1 и 2 приведены расчетные профили концентрации по длине слоя через равные интервалы времени.

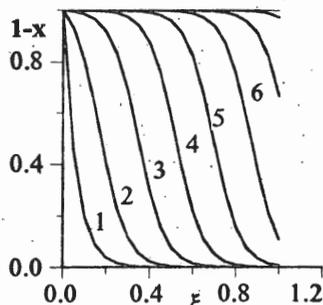


Рис.1

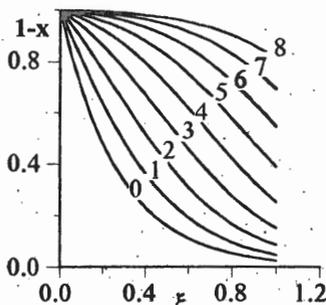


Рис.2

Сравнение результатов расчета

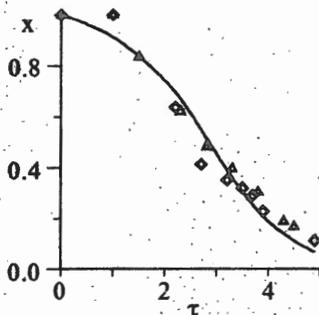


Рис. 3.

и экспериментов (рис.3), полученных на лабораторной установке с неподвижным изотермическим зернистым слоем ( размер частиц катализатора 0,4-0,8 мм, масса катализатора - 3 г, состав исходной реакционной смеси (% об.):  $2H_2S + 2O_2 + 96N_2$ , температура в реакторе  $100^\circ C$ , скорость подачи реакционной смеси - 10 л/час), показывает что данная модель может быть использована для качественного анализа режимов работы реактора.

# Качественный анализ модели химических реакций на пластине катализатора

Акрамов Т.А.

Бакирский государственный университет, г.Уфа

Рассматривается математическая модель химических реакций, которые происходят на поверхности пластины катализатора. При этом промежуточные вещества могут диффундировать вглубь пластины, осуществляя массоперенос, что в свою очередь влияет на скорости самих химических реакций. Подобные модели возникают и при описании массопереноса веществ через мембраны [1]. Поэтому задача исследования свойств этих моделей имеет значительный интерес.

Пусть  $u(t)$ —вектор концентраций веществ в газовой фазе,  $v(x, t)$ —вектор концентраций веществ, диффундирующих вглубь катализатора,  $D$ —матрица коэффициентов диффузии.

Предполагая химические процессы происходящими на поверхности катализатора и симметричными относительно середины  $x = 0$  пластины катализатора, математическую модель запишем в виде:

$$\frac{\partial u(t)}{\partial t} = g(u(t), v(1, t)), \quad (1)$$

$$\frac{\partial v(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial v(x, t)}{\partial x} \right),$$

$$D \frac{\partial v(0, t)}{\partial x} = 0, \quad D \frac{\partial v(1, t)}{\partial x} = f(u(t), v(1, t)), \quad (2)$$

$$u(x, 0) = u^0(x), \quad v(x, 0) = v^0(x). \quad (3)$$

Здесь вектор-функции  $g, f$  описывают кинетику химических реакций, а поток веществ

$$D \frac{\partial v(1, t)}{\partial x}$$

вглубь пластины пропорционален скоростям этих реакций. Вид функций  $g(u, v), f(u, v)$  и матрицы коэффициентов диффузии  $D$  зависит от кинетики химических реакций, а также от закона, согласно которому выписываются скорости этих реакций. Например, при законе действующих масс (ЗДМ) матрица  $D$ —диагональная, а функции  $g(u, v), f(u, v)$ —степенные функции от компонентов  $(u, v)$ .

В [2] приведена система аксиом, согласно которым выписанные диффузионные модели химических систем обладают определенными свойствами: устойчивыми стационарными решениями, стабилизацией нестационарных решений, корректностью постановок задач и т.д.

Аналогичные вопросы рассмотрены в данной работе и для задачи (1-3):

1. Исследована корректность задачи (1-3) в определенных классах. Даны условия разрешимости в "малом" и в "целом", а также условия инвариантности конуса положительных векторов.
2. Проведен анализ числа и устойчивости стационарных решений в зависимости от параметров.
3. Построены функционалы Ляпунова и доказано свойство стабилизации ограниченных решений при наличии положительных точек детального равновесия.

При  $g(u, v) = 0$  или  $f(u, v) = 0$  система расщепляется. Поэтому сравниваются влияние предположений о постоянстве  $u$  на поведение  $v$  и наоборот.

При отказе в модели от условий симметрии могут возникать ненулевые потоки веществ через пластину катализатора [3]. Проведенный качественный анализ предложенной модели дает возможность выбирать устойчивые стационарные решения и близкие к ним начальные данные (3), оптимизировать возникающие потоки по различным критериям и учитывать влияние диффузии на скорости реакций.

## Литература

- [1] Маркин В.С., Чизмаджев Ю.А. Индуцированный ионный транспорт, М.: Наука, 1974, 251 с.
- [2] Акрамов Т.А. Об одной смешанной задаче для квазилинейной параболической системы, ДАН СССР, 244 (1979), 3, с. 554-558.
- [3] Aronson D.G., Peletier L.A. Global stability of symmetric and asymmetric concentration profiles in catalyst particles; Arch. for Rational Mech. Anal., 54, 2; (1974), p.175-204.

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУИ СЫПУЧЕГО МАТЕРИАЛА В НЕПОДВИЖНОМ ЗЕРНИСТОМ СЛОЕ**

Е.В.Бадатов, И.А.Золотарский

*Институт катализа им. Г.К.Борескова, Новосибирск, Россия*

Эффективность многих каталитических процессов определяется интенсивностью и однородностью процесса отвода (подвода) тепла в зоне катализатора.

Весьма перспективным является увеличение эффективной теплоемкости газовой смеси при вводе в слой катализатора теплоносителя в виде мелкодисперсного сыпучего материала [1,2]. Для достижения ожидаемых показателей необходимо равномерное распределение сыпучего материала в слое катализатора. С этой целью в настоящей работе проведены исследования распространения струи сыпучего материала в неподвижном зернистом слое. На основе классической теории случайных блужданий отдельной частицы по сетке каналов (рис.1) определена вероятность попадания этой частицы в заданный элемент объема.

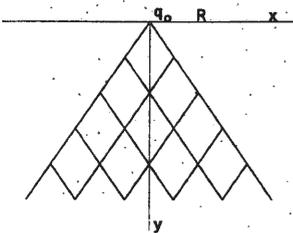


Рис.1. Схема перемещения частиц сыпучего материала по сетке каналов в неподвижном зернистом слое.

Исходя из адекватности этой задачи задаче определения доли весьма большого количества частиц  $q$ , обнаруженных в заданном элементе объема, получена зависимость:

$$q = \frac{1}{(4\pi Dy)^{3/2}} \exp(-R^2/4Dy), \tag{1}$$

здесь  $R=R_0/d$ -расстояние, отнесенное к диаметру зерна  $d$  в неподвижном слое от центральной оси до заданной точки в поперечном сечении слоя,  $y=Y/d$ -относительное расстояние от верхней границы слоя. Выражение (1) является общим решением уравнения диффузии при точечном источнике.

Теоретические результаты были проверены экспериментально. Опыты проводились на цилиндрической модели (диаметром 300 мм и высотой 600 мм) с неподвижным слоем сферических частиц (диаметром 16-20 мм), через который просыпался песок, вводимый через патрубок

PP-52

диаметром 10 мм в центре верхней границы слоя. За слоем было установлено измерительное устройство для определения доли сыпучего материала, прошедшего через данный элемент поперечного сечения слоя при различной высоте. На рис.2 приведены некоторые экспериментальные данные по распределению относительной доли частиц сыпучего материала, обнаруженных в элементе объема на расстоянии R от центральной оси в поперечном сечении слоя на расстоянии y от верхней границы слоя. На этом же рисунке приведены результаты расчета по формуле (1) при D=0.17. Результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных показывают, что теоретическая зависимость (1) удовлетворительно описывает экспериментальные данные. При этом максимальное расхождение не превышает 15%.

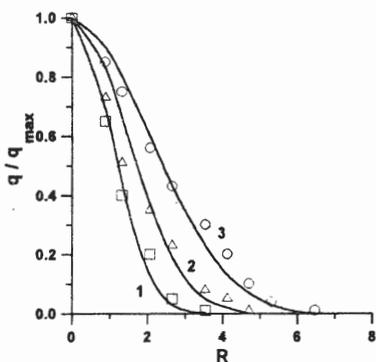


Рис.2. Распределение  $q/q_{max}$  вдоль радиуса R:  
 — расчет по формуле (1);  
 1-y=100 мм, 2-y=200 мм, 3-y=400 мм;  
 Результаты экспериментов:  
 □ -y=100 мм, Δ -y=200 мм, о -y=400 мм;

Из сравнения расчетных и экспериментальных данных следует, что распространение потока сыпучего мелкодисперсного материала в неподвижном зернистом слое при локальном вводе на верхней границе слоя описывается уравнением диффузии и подчиняется закономерностям струйных течений. При этом угол раскрытия струи может достигать  $40^\circ$ , что свидетельствует о глубоком проникновении начальных неоднородностей сыпучего материала в слое катализатора и о необходимости обеспечения однородных условий на входе в слой.

Литература: 1. L.I. Krupnik, N.P. Pavlova, A.N. Fedorchenko, in Unsteady State Processes in Catalysis, Proc. of the Int. Conf., (5-8 June, 1990, Novosibirsk, USSR), VSP, Utrecht-Tokyo, 1990, 651. 2. О.П. Кленов, М.Г. Макаренко, Ю.Ш. Матрос, И.А. Золотарский, А.С. СССР N 1630245.

**РАЗРАБОТКА ПАКЕТА ПРОГРАММ ПО ЧИСЛЕННОМУ  
ИССЛЕДОВАНИЮ НЕЛИНЕЙНЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ ОБУЧЕНИЯ СТУДЕНТОВ  
СПЕЦИАЛЬНОСТИ "ИНЖЕНЕРНАЯ ХИМИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ"**

С.И.Фадеев, И.А.Гайнова, А.Ю.Березин, Ю.В.Малоземов\*, С.А.Покровская\*

*Институт математики им С.Л.Соболева СО РАН, г.Новосибирск*

*\*Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, г.Новосибирск*

Для моделирования процессов, протекающих в каталитическом реакторе, необходимо создание алгоритмов и программ, позволяющих выполнять численное исследование нелинейных задач, так как системы уравнений, описывающие процессы каталитических превращений в реакторе на различных уровнях, представляют собой нелинейные системы:

- системы уравнений, отражающие закономерности протекания каталитических стадий на поверхности катализатора;
- системы, описывающие процессы на пористом зерне катализатора;
- системы уравнений, описывающие каталитический процесс в слое реактора и др.

Пакет программ STEP предназначен для численного исследования нелинейных систем уравнений и автономных систем в общей формулировке. Обращение к пакету программ STEP в рамках учебного курса инженерной химии каталитических процессов позволяет студентам за короткое время ознакомиться с математическими моделями процессов, протекающих на различных уровнях в каталитическом реакторе, получить решение, провести расчеты при широком варьировании условий и дать физико-химическую трактовку результатов. Пакет включает следующие разделы:

- Исследование систем нелинейных уравнений;
- Исследование автономных систем;
- Определение устойчивости стационарных решений автономных систем.

Для численного исследования нелинейных уравнений применяется метод гомотопии(метод продолжения по параметру), позволяющий исследовать множественность решений. Для изучения автономных систем используется алгоритм численного интегрирования жестких систем типа Розенброка с автоматическим выбором шага. Для исследования устойчивости стационарных

#### РР-54

решений применяется *каппа*-критерий Годунова-Булгакова, основанный на эффективном вычислении нормы решения матричного уравнения Ляпунова.

Пакет STEP реализован на IBM-совместимых компьютерах. Он сочетает вычислительные алгоритмы с удобной для пользователя "оболочкой", т.е. совокупностью программ, организующих диалог пользователя с компьютером. "Оболочка" позволяет в процессе исследования производить ввод, обработку и коррекцию данных, в том числе запись и коррекцию моделей непосредственно с экрана дисплея. Особенностью пакета является способность самостоятельно генерировать тексты программ на основе экранной записи модели, транслировать и компилировать их, что дает возможность пользователю легко пополнить банк новыми моделями. Процесс решения сопровождается графическим представлением и исследованием результатов на экране.

В рамках учебного курса инженерной химии каталитических процессов на основе пакета STEP студентам предоставляется возможность выполнять такие работы, как :

- исследование стационарных и нестационарных кинетических моделей каталитических реакций;
- моделирование процессов в слое реактора идеального смешения и идеального вытеснения на основе модельных реакций: расчет полей концентраций и температур в слое, определение зависимости решений от различных параметров модели, исследование переходных режимов и устойчивости стационарных решений;
- расчет конкретных процессов в реакторах с неподвижным и кипящим слоями катализатора на основе упрощенных математических моделей и др.

## ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ $\beta$ -ПИКОЛИНА

Алькаева Е.М., Андрушкевич Т.В., Макаренко М.Г., Коротких В.Н.,  
Зенковец Г.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

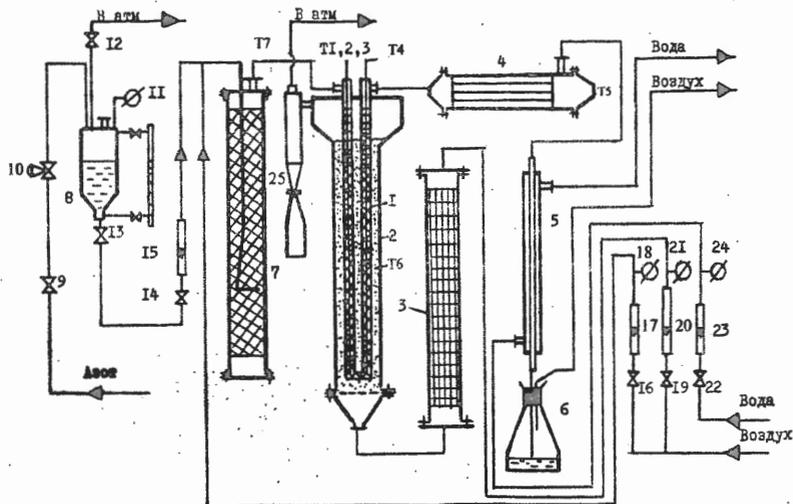
Наиболее важным продуктом окисления  $\beta$ -пиколина является никотиновая кислота, которая используется как жизненно важный витамин и как сырье для производства лекарственных препаратов и полимеров.

В Институте катализа разработан принципиально новый метод синтеза никотиновой кислоты [1]. Он заключается в одностадийном газофазном гетерогенно-каталитическом окислении  $\beta$ -пиколина кислородом воздуха. Основными достоинствами метода, отличающими его от традиционных жидкофазных процессов окисления  $\beta$ -пиколина сильными окислителями  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , являются отсутствие вредных выбросов и простота выделения технической никотиновой кислоты, характеризующейся практическим отсутствием примесей.

Одностадийное окисление  $\beta$ -пиколина кислородом в присутствии оксидного ванадийсодержащего катализатора подробно исследовано нами в лабораторных условиях. Выбран оптимальный режим проведения реакции (температура, состав реакционной смеси), позволяющий в неподвижном слое гранулированного катализатора получать выход никотиновой кислоты до 85%.

В данной работе представлены результаты по исследованию процесса в пилотной установке.

Схема установки приведена на рисунке. Реактор представляет собой трубку 1, помещенную в термостат 2 с псевдооживленным слоем инертного материала. Нагрев инертного материала производится в колонне 3, воздух для псевдооживления проходит через систему дозирования (19,20,21), колонну, термостат и улавливатель пыли (25). Окисляемый компонент -  $\beta$ -пиколин - в смеси с разбавителем - водой подается под давлением азота (вентили и манометры 9,10,11,12) из мерной емкости 8 (через вентили 13,14 и ротаметр 15) в испаритель 7. Окислитель - воздух (вентили и манометр 16, 17, 18) - также подается в испаритель, где смешивается с парами  $\beta$ -пиколина и воды. Смесь исходных компонентов из испарителя поступает в реакторную трубку, где в присутствии гранулированного катализатора происходит превращение  $\beta$ -пиколина в никотиновую кислоту. Из реакторной трубки смесь газообразных продуктов, содержащая, кроме никотиновой кислоты, небольшое количество непрореагировавшего  $\beta$ -пиколина, 3-пиридинкарбальдегид,



$\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  поступает в кристаллизатор 4. Никотиновая кислота осаждается в кристаллизаторе, благодаря своей способности десублимироваться при высокой температуре, намного превышающей температуру кипения остальных компонентов газовой смеси.  $\beta$ -пиколин, 3-пиридинкарбальдегид и  $\text{H}_2\text{O}$  конденсируются в холодильнике 5 и собираются в емкости 6.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  выбрасываются в атмосферу.

Температурный режим в аппаратах пилотной установки и результаты длительного опыта (степень превращения - X, селективности по продуктам реакции - S и выход никотиновой кислоты - B) приведены в таблице.

| Температура, °С |         |                | X, %      | S, %     | B, %          |     |      |
|-----------------|---------|----------------|-----------|----------|---------------|-----|------|
| испаритель      | реактор | кристаллизатор | Ник. к-та | Альдегид | $\text{CO}_2$ |     |      |
| 240             | 263-275 | 160            | 98,2      | 85,0     | 4,5           | 8,4 | 83,4 |

Выход никотиновой кислоты, полученный в пилотных испытаниях, соответствует расчетному. Чистота никотиновой кислоты, собранной в кристаллизаторе, - 99,8 %, что по содержанию основного вещества и примесей соответствует фармакопейным требованиям.

Литература:

1. Патент России № 2049089, 1995.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО СЖИГАНИЯ ТОПЛИВ

З.Р.Исмагилов, М.А.Керженцев, Д.А.Арендарский, В.А.Сазонов, В.Н.Коротких  
*Институт катализа СО РАН, 630090, Новосибирск, Факс: 7-3832-39-73-52*

В Институте катализа СО РАН разрабатываются катализаторы и процессы для экологически чистого сжигания топлив. Каталитическое сжигание топлив особый случай полного каталитического окисления органических соединений, отличающийся тем, что катализаторы обеспечивают полное превращение топлив в условиях близких к стехиометрическому соотношению с воздухом, т.е. при высоких концентрациях органических соединений и высокой интенсивности тепловыделения в слое. Каталитическое сжигание принципиально отличается от факельного сжигания, оно протекает без образования пламени на поверхности твердых катализаторов при сравнительно невысоких температурах (500-800°С). Исследования каталитического сжигания выявили следующие преимущества этого метода: (1) подавление токсичных выбросов углеводородов, СО, NO<sub>x</sub>; (2) высокую эффективность сжигания топлив; (3) низкую температуру, позволяющую избежать использование жаростойких материалов. К настоящему времени разработаны и прошли испытания следующие типы реакторов для каталитического сжигания: реакторы с псевдооживленным слоем гранулированных катализаторов; реакторы с неподвижным слоем сотовых и волокнистых катализаторов.

Реакторы с псевдооживленным слоем - каталитические генераторы тепла (КГТ) позволяют эффективно сжигать топлива, а также органические отходы в любом агрегатном состоянии. Важным преимуществом этого типа устройств является использование высокой эффективности теплоотвода от кипящего слоя к рабочему телу, позволяющей совместить процессы выделения и отвода тепла в едином слое катализатора. Этот метод каталитического сжигания прошел успешные испытания на пилотных и опытно-промышленных установках при осуществлении следующих технологических процессов: (1) нагрев и испарения жидкостей; (2) сушка и термообработка порошковых материалов; (3) обезвреживание органических

отходов и сточных вод, содержащих органические примеси; (4) обработка осадков сточных вод.

Разработана технология и установка двухстадийного каталитического сжигания углеводородных топлив. На первой стадии осуществляется факельное сжигание топлива в условиях, обеспечивающих минимальное образование "термических" оксидов азота. Затем топочные горячие газы разбавляются дополнительным количеством воздуха и подаются во вторую камеру, где установлен реактор с блочным катализатором. Температура топочных газов перед катализатором (500-800°C) вполне достаточна для проведения второй стадии - полного окисления продуктов неполного сгорания топлива и частичного восстановления оксидов азота. В результате, на выходе из аппарата мы имеем горячий очищенный от вредных примесей воздух, который подается на обогрев помещений. Тепловые генераторы данного типа мощностью от 100 кВт до 1 мВт успешно эксплуатируются как мобильные воздухонагревательные узлы для обогрева помещений; так и в виде стационарных теплоэнергетических установок. Коэффициент полезного использования теплоты для данной разработки не менее 99%. Для каталитического доокисления примесей углеводородов, CO, снижения концентрации NO<sub>x</sub> разработаны специальные блочные катализаторы сотовой структуры на основе смешанных оксидов металлов.

Для обогрева бытовых и производственных помещений разработаны каталитические теплонагревающие устройства, работающие на газообразном углеводородном топливе. В этих аппаратах используются катализаторы на волокнистом алюмосиликатном носителе (камин Термокат-1), либо оксидные катализаторы на многоканальном керамическом носителе (Термокат-2 и 3). Оригинальной конструкцией и использованием высокоэффективных катализаторов достигается полное сжигание топлива (КПИ — 100%) и обеспечивается содержание примесей (CO, NO<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) в дымовых газах ниже санитарных норм. Тепловая мощность серийно выпускаемых бытовых аппаратов в пределах 2.5-3 кВт. Для производственных целей спроектированы нагревательные устройства мощностью до 20-50 кВт.

## МЕНЕДЖМЕНТ ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ В ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ УЧРЕЖДЕНИЯХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ

Б.П. Леонтьев, Н.И. Крайнюков, В.П. Щукин  
Тольяттинский политехнический институт

Состояние информационных систем машиностроительных специальностей химического профиля позволяет заключить, что они нуждаются в развитии с учетом тенденций в менеджменте информационных систем (ИС). За счет стратегии эффективного информационного менеджмента (ИМ) достигается повышение качества подготовки специалистов и повышение конкурентоспособности вуза.

В Тольяттинском политехническом институте реализованы системы, включающие:

- расчет гидродинамики каналов малого радиуса с нерегулярной геометрией поперечного сечения;
- справочно — информационную подсистему по насосам (с графическим представлением полей параметров и характеристик);
- подсистему по трубопроводной арматуре (7 типов 1100 единиц), физико — химическим свойствам веществ (640 веществ);
- подсистему по автоматизированной разработке рабочих технологических процессов изготовления типовых деталей;
- подсистему расчета типового технологического оборудования (около 20 типов);
- пакеты программ по расчету и конструированию, моделированию в инженерной химии, химическом реакторостроении и проектировании.

Реально менеджер ИС руководит несколькими лаборантами и студентами, не прошедшими строгого отбора. ВЦ оснащен компьютерами IBM PC XT, не объединенными в сеть. Имеется компьютер с процессором AMD 486DX2 — 66 для решения вопросов перспективного планирования.

Приложения разработаны в средах Turbo Basic, Borland C++, FoxPro. Управление проектом характеризуется условиями недостаточных ресурсов. Некоторые элементарные меры безопасности — антивирусная профилактика, ограничение доступа к компьютерам.

При выработке решений по развитию учреждения должна учитываться непрерывная эволюция информационных технологий, размеры учреждения, его организационные особенности, использование компьютерных обучающих систем. Это выдвигает следующие аспекты проблемы:

### 1. Разработка концепции и стратегии информационного менеджмента

Необходимо увеличить вес английского языка в преподавании. Разработать модель предприятия, концепции компьютерной инфраструктуры и организации службы электронной обработки данных. Учитывать необходимость развития средств телекоммуникации, распределенной обработки данных, электронной почты между подразделениями и выхода в глобальные телекоммуникационные сети (INTERNET, RELCOM и др.). Определить функции менеджера и осуществить подбор персонала.

## **2. Организация службы электронной обработки данных**

Необходимо рассматривать структуру учреждения в отношении к эволюции программных и технических средств. Провести маркетинговые исследования информационного рынка, определить спектр информационных услуг. Разрабатывать операционную среду пользовательских приложений. Учесть организационные и экономические аспекты организации Вычислительного Центра. Уделить внимание разработке системы планирования. Служба закупок и сопровождения и финансовый контроль.

## **3. Базовое программное обеспечение информационного менеджмента**

В качестве базового программного обеспечения выбор можно остановить на операционной системе Windows, пакете Microsoft Office.

Для развития телекоммуникационных систем можно использовать UNIX – машину и пакет поддержки телекоммуникаций (расчет платы за услуги для абонентов, расчет трафика, система защиты информации от несанкционированного доступа).

## **4. Использование визуального объектно-ориентированного программирования в ИМ**

Средства разработки систем ИМ должны соответствовать концепциям CASE и RAD технологий. К таким средствам можно отнести СУБД ACCESS, JAM, систему программирования Visual C++.

## **5. Планирование и контроль в ИМ**

Необходимо рассматривать экономические аспекты планирования управления проектами.

## **6. Обеспечение компьютерной безопасности и защиты данных**

Технические и программные средства обеспечения компьютерной безопасности и защиты данных.

При полной реализации предложенной структуры ИМ открываются широкие возможности по организации различных видов проведения занятий (очное, заочное, бесконтактное и т.д.), подключение к базам данных компьютерных информационных сетей, проведению научных исследований по синтезу химико-технологических систем и моделированию химических реакторов.

## **Литература**

1. TACIS ED 062. Russian Trainers' updating Program. Course: Information System Manadgement. — 1995

УРАВНЕНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ЯДРА ТЕЧЕНИЙ В  
ОБЛАСТЯХ НЕРЕГУЛЯРНОЙ ГЕОМЕТРИИ

В.П. Леонтьев, Н.И. Крайнюков, В.П. Щукин  
Тольяттинский политехнический институт

Существует проблема расчета гидродинамики течений в областях нерегулярной геометрии. Соответствующее границе сеточное разбиение в естественной системе координат является косоугольным.

Для облегчения конечно-разностной аппроксимации уравнений модели можно применить радиальное преобразование координат.

Уравнения модели для двумерных нерегулярных областей даны в [1]. Ниже приведены уравнения трехмерной модели, полученные в результате отображения расчетной области нерегулярной геометрии в цилиндр.

В инвариантной относительно системы координат форме определяющие уравнения имеют вид:

— уравнение неразрывности

$$\nabla^i V^i = 0, \quad (i=1,2,3); \quad (1)$$

— уравнения переноса импульса

$$\rho V^i \nabla^i V^j = -(\Delta P)_j + (\text{div} \Gamma)_j, \quad (i,j=1,2,3). \quad (2)$$

В результате отображения в вычислительной системе координат  $\bar{r}, \vartheta, z$  уравнения примут вид:

— уравнение неразрывности

$$\frac{J}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rV_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial U_\vartheta}{\partial \vartheta} + \frac{\partial V_z}{\partial z} = 0; \quad (3)$$

— уравнение переноса импульса в направлении  $\bar{r}$

$$\begin{aligned} & \rho \frac{J}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rV_r^2) + \rho \frac{1}{r} \frac{\partial (U_\vartheta V_r)}{\partial \vartheta} + \rho \frac{\partial (V_r V_z)}{\partial z} = \rho \frac{U_\vartheta^2}{r} - J \frac{\partial P}{\partial r} + \\ & + \frac{J^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \mu_{\text{eff}} r \frac{\partial V_r}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \mu_{\text{eff}} \frac{1}{r} \frac{\partial V_r}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu_{\text{eff}} \frac{\partial V_r}{\partial z} \right) - \mu_{\text{eff}} \frac{V_r}{r^2} + \\ & + \mu_{\text{eff}} \frac{(J-3)}{r^2} \frac{\partial U_\vartheta}{\partial \vartheta} + J^2 \frac{\partial \mu_{\text{eff}}}{\partial r} \frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \mu_{\text{eff}}}{\partial \vartheta} \left( J \frac{\partial U_\vartheta}{\partial r} + \frac{U_\vartheta}{r} (J-2) \right) + \\ & + J \frac{\partial \mu_{\text{eff}}}{\partial z} \frac{\partial V_z}{\partial r}; \end{aligned} \quad (4)$$

— уравнение переноса импульса в направлении  $\vartheta$

$$\begin{aligned} & \rho \frac{J}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rU_\vartheta V_r) + \rho \frac{1}{r} \frac{\partial (U_\vartheta^2)}{\partial \vartheta} + \rho \frac{\partial (U_\vartheta V_z)}{\partial z} = -\rho \frac{U_\vartheta V_r}{r} - \\ & - \frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \vartheta} + \frac{J^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \mu_{\text{eff}} r \frac{\partial U_\vartheta}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \mu_{\text{eff}} \frac{\partial U_\vartheta}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu_{\text{eff}} \frac{\partial V_z}{\partial z} \right) + \\ & + \mu_{\text{eff}} \frac{U_\vartheta}{r^2} (J-2) + \mu_{\text{eff}} \frac{2}{r^2} \frac{\partial V_r}{\partial \vartheta} + \mu_{\text{eff}} \frac{J(J-1)}{r} \frac{\partial U_\vartheta}{\partial r} + \\ & + \frac{\partial \mu_{\text{eff}}}{\partial r} \left( \frac{U_\vartheta}{r} J(J-2) + \frac{J}{r} \frac{\partial V_r}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial \mu_{\text{eff}}}{\partial \vartheta} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial U_\vartheta}{\partial \vartheta} + \frac{2V_r}{r^2} \right) + \frac{\partial \mu_{\text{eff}}}{\partial z} \frac{1}{r} \frac{\partial V_z}{\partial \vartheta}; \end{aligned} \quad (5)$$

— уравнение переноса импульса в направлении  $z$

$$\rho \frac{J}{r} \frac{\partial}{\partial r} (V_r V_z) + \rho \frac{1}{r} \frac{\partial (U_s V_z)}{\partial \vartheta} + \rho \frac{\partial U_z^2}{\partial z} = -\rho \frac{V_r V_z}{r} - \quad (6)$$

$$- \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{J^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \mu_{\text{eff}} r \frac{\partial V_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \frac{\mu_{\text{eff}}}{r} \frac{\partial V_z}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu_{\text{eff}} \frac{\partial V_z}{\partial z} \right) +$$

$$+ J \frac{\partial \mu_{\text{eff}}}{\partial r} \frac{\partial V_r}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial \mu_{\text{eff}}}{\partial \vartheta} \frac{\partial U_s}{\partial z} + \frac{\partial \mu_{\text{eff}}}{\partial z} \frac{\partial V_z}{\partial z};$$

$$J = \frac{\partial r}{\partial r} \quad (7)$$

где  $J$  — Якобиан радиального преобразования координат.

Выражение для эффективной вязкости  $\mu_{\text{eff}}$

$$\mu_{\text{eff}} = \rho c^2 r^2 \left[ J \frac{\partial U_s}{\partial r} + \frac{U_s}{r} (J - 2) \right] + \mu, \quad (8)$$

где  $c^2$  — структурная постоянная потока

Выражение для энергии диссипации  $\varepsilon$  на основе компонентов тензора скоростей деформации примет вид

$$\varepsilon = 2 \mu_{\text{eff}} \left( \left( J \frac{\partial V_r}{\partial r} \right)^2 + \left( \frac{1}{r} \frac{\partial U_s}{\partial \vartheta} + \frac{V_r}{r} \right)^2 + \left( \frac{\partial V_z}{\partial z} \right)^2 + \right. \quad (9)$$

$$+ \frac{1}{2} \left( J \frac{\partial U_s}{\partial r} + \frac{U_s}{r} (J - 2) + \frac{1}{r} \frac{\partial U_r}{\partial \vartheta} \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V_r}{\partial z} + J \frac{\partial V_z}{\partial r} \right)^2 +$$

$$\left. + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial U_s}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_z}{\partial \vartheta} \right)^2 \right)$$

Для отладки и развития модели необходимо проведение вычислительных и натуральных экспериментов.

#### Литература

1. Леонтьев Б.П., Шукин В.П., Лебедев М.А. Гидродинамика реакторных вихревых каналов малого радиуса с нерегулярной геометрией поперечного сечения // Химреактор — 11. Материалы Всесоюзной конференции. Часть 1. — Харьков, 1992, с.108

## ГОМОГЕННАЯ МОДЕЛЬ РОСТА ПЛЕНОК КРЕМНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В РЕАКТОРЕ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

В. В. Воскобойников

Россия, г. Новосибирск, НГТУ

Пленки кремния широко используются в настоящее время в различных областях техники. Высокие требования к химическим и электрофизическим свойствам пленок кремния, применяемых в микроэлектронике делают актуальной задачу выращивания пленок с заданными свойствами. Поэтому исследование механизма роста пленок кремния представляет значительный научный интерес. В работе исследовались пленки кремния, выращиваемые из газовой фазы в реакторе пониженного давления с использованием силана [1, 2].

Температурная зависимость скорости роста пленок кремния определяется механизмом разложения силана. Скорость роста определяется, по крайней мере, двумя элементарными актами - зарождением, то есть возникновением термодинамически устойчивого зародыша новой фазы, и разрастанием новой фазы. Сначала при распаде молекулы силана возникает атом кремния, который в результате диффузии в газовой фазе над подложкой образует связи с другими атомами кремния. Если распад силана происходит гомогенно, то лимитирующей стадией процесса роста пленки кремния можно считать зародышеобразование в газовой фазе.

Для проверки данной модели роста рассчитывались зависимости коэффициентов диффузии систем, возможных в процессах роста пленок с использованием силана в реакторе пониженного давления. Значения величин, необходимых для расчета, представлены в Табл. 1, 2. Величина  $r$  представляет собой радиус зародыша новой фазы - кремния, рассчитываемый по формуле Кельвина [3].

Таблица 1. Параметры, принимаемые при расчете коэффициентов самодиффузии кремния, силана, водорода

| Компонент        | $m_i, \text{г}$            | $\Sigma_i, \text{А}$ | $\epsilon_i/k, \text{К}$ |
|------------------|----------------------------|----------------------|--------------------------|
| Si               | $(28/6.02) \cdot 10^{-23}$ | 2 r                  | $3.5 \cdot 10^3$         |
| SiH <sub>4</sub> | $(32/6.02) \cdot 10^{-23}$ | 4.084                | 207.6                    |
| H <sub>2</sub>   | $(2/6.06) \cdot 10^{-23}$  | 2.915                | 37.8                     |

Таблица 2. Параметры, принимаемые при расчете коэффициентов взаимной диффузии систем Si - SiH<sub>2</sub>, Si - H<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>

| Система                           | $m_{ij}$ , г            | $\Sigma_{ij}$ , Å | $\varepsilon_{ij}/k$ , К |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------|--------------------------|
| Si - SiH <sub>4</sub>             | $2.4806 \cdot 10^{-23}$ | $r + 2.042$       | 852.41                   |
| Si - H <sub>2</sub>               | $0.310 \cdot 10^{-23}$  | $r + 1.484$       | 101.92                   |
| SiH <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> | $0.313 \cdot 10^{-23}$  | 3.526             | 83.14                    |

Результаты расчетов объединены на Рис.1. Расчетные данные позволяют записать следующие формулы для температурных зависимостей коэффициентов диффузии  $D$  [см<sup>2</sup>/с] соответствующих систем:

|                                     |                             |                             |                     |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|
| Si                                  | при $r = f(T)$ :            | $D_1 = 34.24 \cdot 10^{-5}$ | $\exp\{-11385/RT\}$ |
| Si                                  | при $r = 1.17 \text{ Å}$ :  | $D_2 = 16.38 \cdot 10^{-4}$ | $\exp\{-2550/RT\}$  |
| H <sub>2</sub> :                    |                             | $D_3 = 113 \cdot 10^{-5}$   | $\exp\{-910/RT\}$   |
| SiH <sub>4</sub> :                  |                             | $D_4 = 15.9 \cdot 10^{-5}$  | $\exp\{-1730/RT\}$  |
| Si - SiH <sub>4</sub> ,             | $r_{Si} = f(T)$ :           | $D_5 = 10.19 \cdot 10^{-5}$ | $\exp\{-5100/RT\}$  |
| Si - SiH <sub>4</sub> ,             | $r_{Si} = 1.17 \text{ Å}$ : | $D_6 = 17.53 \cdot 10^{-5}$ | $\exp\{-2180/RT\}$  |
| Si - H <sub>2</sub> ,               | $r_{Si} = f(T)$ :           | $D_7 = 16 \cdot 10^{-5}$    | $\exp\{-5900/RT\}$  |
| Si - H <sub>2</sub> ,               | $r_{Si} = 1.17 \text{ Å}$ : | $D_8 = 125 \cdot 10^{-5}$   | $\exp\{-1090/RT\}$  |
| SiH <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> : |                             | $D_9 = 71 \cdot 10^{-5}$    | $\exp\{-1092/RT\}$  |

$$\alpha = 20.758 \exp\{-11385/RT\}, \text{ см}^{-1} \quad [1, 2]$$

Из данных результатов видно, что рассчитанная эффективная энергия активации диффузии зародышей кремния в случае зависимости радиуса зародыша от температуры равна экспериментально определенной эффективной энергии активации коэффициента роста, что однозначно указывает на гомогенный механизм роста пленок кремния из силана в реакторе пониженного давления.

Описанные в работе пленки кремния имели в зависимости от технологических условий роста аморфную или поликристаллическую структуру. Это позволяло использовать пленки кремния в технологии микроэлектроники в качестве материала затвора, проводящих шин, материала тензорезистивных элементов и т.п.

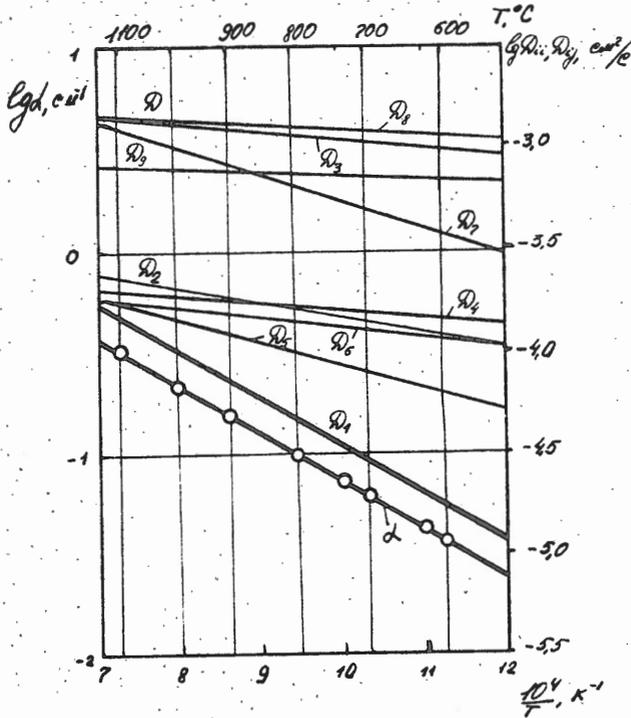


Рис. 1. Температурная зависимость расчетных коэффициентов диффузии реагентов и экспериментально определенного коэффициента роста пленок кремния из газовой фазы

#### Список литературы

1. Воскобойников В. В. Исследование процессов роста пленок поликристаллического кремния // В кн. "Физические основы полупроводниковой тензометрии". - Новосибирск: Изд. НЭТИ, 1984, С. 48-55.
2. Воскобойников В. В. Кинетические исследования роста пленок кремния // В кн. "Полупроводниковые тензорезисторы". - Новосибирск: Изд. НЭТИ, 1985, С. 109 - 122.
3. Воскобойников В. В. Синтез роста пленочных структур из газовой фазы // настоящий сборник.

## СИНТЕЗ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

В.В. Воскобойников

*НГТУ. г. Новосибирск, Россия*

Высокие электрофизические свойства полупроводниковых и диэлектрических пленок, выращиваемых из газовой фазы, привели к их широкому применению в качестве активных и пассивных элементов полупроводниковых приборов и интегральных схем современной электроники. Поэтому знание механизма роста пленок, позволяющее управлять свойствами пленок, является в настоящее время важной научной и практической задачей.

Пленки поликристаллического Si и аморфных Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiON выращивались из газовой фазы на монокристаллические подложки кремния в горизонтальном, изотермическом, проточном реакторе пониженного давления (РПД) с использованием гидридов элементов в качестве реагентов[1-3]. Вывод о единой природе механизма лимитирующей стадии роста пленок полупроводников и диэлектриков из газовой фазы при пониженных давлениях газообразных реагентов следует из Рис. 1.

Для объяснения экспериментов по скорости роста пленок применялся метод функциональной системы [4]. Соответствующим разделом физики является "физика фазообразования", в которой переменными величинами являются: поверхность зародыша новой фазы  $x_1 = G^{(12)} = G$ , поверхностное натяжение  $\bar{x}_1 = \sigma^{(12)} = \sigma$ , энтропия системы S, температура фазообразования (реакционной зоны) T. Соответствующий этому дифференциально-геометрический инвариант запишется:

$$-\frac{D(G, \sigma)}{D(S, T)} = 1. \quad (1)$$

Фазовый переход вещества (например, кремния Si) описывается в пространстве свободной энергии Гельмгольца :  $F = F(G, T)$ . Этому соответствует соотношение взаимности:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial G} \right)_T = -\frac{\sigma}{T} \quad (2)$$

Это соотношение дает новый подход к выводу формулы Кельвина, связывающей радиус критического зародыша r новой фазы 2 с молекулярными параметрами исследуемого вещества (молярной массой M, плотностью  $\rho$ ) и

степенью пересыщения  $\ln(p/p_c)$  в реакционной зоне (R - универсальная газовая постоянная):

$$r = \frac{2\sigma M}{\rho R T \ln(P/P_c)} \quad (3)$$

Следующими новыми элементами в построении теории роста из газовой фазы являются предположения о том, что:

- лимитирующей стадией является диффузия компонентов в газовой фазе над подложкой;
- диффундирующими компонентами в реакционном пространстве над подложкой являются зародыши критического размера новой фазы;
- коэффициент диффузии зародышей новой фазы рассчитывается по теории Энскага-Чепмена:

$$D = \frac{3 (\pi m k T)^{1/2}}{8 \pi \sum \Omega^{(D)}} \frac{1}{m n} \quad (4)$$

где  $\Omega^{(D)}$  - приведенный интеграл столкновений для диффузии.

Одним из практически важных результатов, объединяющих эксперименты и расчеты по предложенной модели гомогенного роста полупроводников и диэлектриков из газовой фазы, является вывод уравнения для скорости роста вещества в горизонтальном, проточном, изотермическом реакторе с внешним нагревом в зависимости от технологических параметров:

$$\omega(\rho, T, F, y, a, b, \varphi) = \frac{4 \cdot 10^{-4} m R^2 T^{7/2} \rho (\ln p / p_c)^2}{M^{7/2} T_0 b \sum \Omega^{(D)}} \times \exp \left\{ \frac{-5 \cdot 10^{-4} y T_0 (b - y \operatorname{tg} \varphi) R^3 T^{3/2} \rho^2 (\ln p / p_c)^2}{b^3 F M^{5/2} p \sum \Omega^{(D)}} \right\} \quad (5)$$

для указанных веществ и интервалов температур роста, где  $T_0$  - температура газообразного реагента на входе в реакционную зону, нагретую до температуры T,  $\varphi$  - угол изменения высоты b реакционной зоны шириной a по длине y реакционной зоны, m - масса выращенного вещества (новой фазы). При выводе этой формулы использовались предыдущие предположения модели роста, включая и предположение о том, что минимальное расстояние между сталкивающимися частицами в газовой фазе реакционной зоны равно диаметру критического зародыша новой фазы.

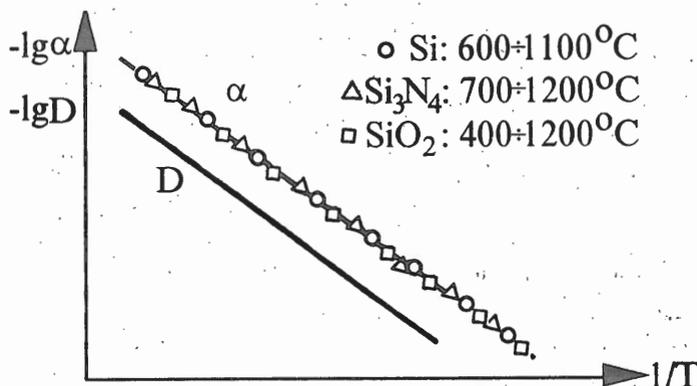


Рис. 1. Объединение на одном рисунке экспериментальных зависимостей коэффициента роста пленок и расчетного коэффициента диффузии зародышей новой фазы

#### Выводы:

- 1 - экспериментами и расчетным путем показан гомогенный механизм роста полупроводников и диэлектриков из газовой фазы при пониженных давлениях реагентов.
- 2 - доказано, что лимитирующей стадией роста новой фазы является диффузия зародышей критического размера новой фазы в пространстве над подложкой.

#### Список литературы

1. Воскобойников В. В. Выращивание пленок полупроводников и диэлектриков в реакторе пониженного давления // Электронная техника, серия 6, "Материалы", 1980, N 2/139, С. 34-40.
2. Воскобойников В. В. Исследование процессов роста пленок поликристаллического кремния // В кн. "Физические основы полупроводниковой тензометрии". - Новосибирск: Изд. НЭТИ, 1984, С. 48-55.
3. Воскобойников В. В. Кинетические исследования роста пленок кремния // В кн. "Полупроводниковые тензорезисторы". - Новосибирск: Изд. НЭТИ, 1985, С. 109 - 122.
4. Воскобойников В. В. Метод функциональной системы. - Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1992, - 432 с.

## ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Дорожкин С.В., Михеева И.Е.

*Научно-исследовательский институт удобрений и инсектофунгицидов, Москва, Россия*

Экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) является основным промежуточным полупродуктом при производстве фосфорсодержащих минеральных удобрений. Производство ЭФК базируется на двух основных физико-химических процессах: растворении фосфатного сырья и кристаллизации сульфата кальция (фосфогипса), являющегося основным отходом производства. На большинстве современных заводов оба эти процесса протекают одновременно в реакторе, снабжённом внутренними перегородками и мешалками при непрерывной циркуляции раствора ЭФК, что весьма затрудняет оптимизацию химических и гидродинамических условий для каждого процесса.

Последние эксперименты указывают на возможное решение этой проблемы. Установлено, что как с точки зрения механизма растворения фосфатного сырья, так и механизма кристаллизации сульфата кальция, совершенно необходимо разделить эти процессы друг от друга. По нашему мнению это единственный способ увеличения выхода фосфора в производственную ЭФК и получение фосфогипса, пригодного для утилизации. Лабораторные эксперименты показали, что наилучшие результаты получались, если в отдельном реакторе идеального смешения растворять 1 часть фосфатной руды примерно в 10 частях ЭФК с получением промежуточного ненасыщенного по кислороду фосфату кальция раствора. Затем полученный раствор необходимо быстро смешать с эквивалентным количеством серной кислоты и для кристаллизации сульфата кальция подать получающуюся суспензию в кристаллизатор идеального вытеснения на слой затравочных кристаллов.

Предлагаемый принцип позволяет получать более крупные кристаллы сульфата кальция и снизить время технологического цикла в 2-3 раза с одновременным увеличением качества получаемой ЭФК.

## SULPHUR MANAGEMENT USING THE TOPSØE WSA PROCESS

Ivar. I. Primdahl

*Haldor Topsøe A/S, Engineering Development Department, Denmark*

In the mid-eighties Haldor Topsøe A/S introduced an improved version of Topsøe WSA technology for removal of sulphurous compounds from off-gases coming from a very wide range of processes. The WSA process recovers up to 99,5% of the sulphur value in the off-gas as concentrated sulphuric acid of 93-98 wt%.

The process can be applied for desulphurization of flue gases and off-gases from refineries, chemical, petrochemical and metallurgical plants as well for regeneration of spent sulphuric acid.

For cleaning of flue gases from boilers, the WSA technology is typically combined with the Selective Catalytic Combustion (SCR) technology for removal of nitrogen oxides forming the so-called Topsøe SNOX™ technology.

The Topsøe WSA process (Wet gas Sulphuric Acid) is a catalytic process producing concentrated sulphuric acid from an sulphur-containing off-gas without initial or intermediate drying of the gas. Spent acid, hydrogen sulphide and other compounds containing sulphur such as COS, CH<sub>3</sub>SH and CS<sub>2</sub> are at first oxidized into SO<sub>2</sub>. Hereafter SO<sub>2</sub> is further oxidized into SO<sub>3</sub> and subsequently recovered as sulphuric acid in a condenser/concentrator of proprietary design, the WSA condenser.

A number of application for the process are shown listed below. In the process, carbon monoxide, ammonia, cyanides, organic compounds, such as hydrocarbons, which may be present in the gases, are oxidized simultaneously into carbon dioxide, nitrogen and water. In case of high content of nitrogen compounds, catalytic NO<sub>x</sub> reduction is introduced (SNOX™ process).

### Application

#### Chemical Plant Off-gases from

- metallurgical roasters
- Claus plants
- natural gas cleaning
- gasifiers gas cleaning

- HDS-amine units
- coke oven gas cleaning
- viscose plants

**Flue Gases from**

- industrial steam generators
- power plants
- FCC regenerators

**Spent Acid Regeneration from**

- alkylation plants
- mono-methyl-methacrylate plants
- coke chemical plants
- acrylonitrile plants

The WSA technology is characterized by the following advantages:

- Recovery of all sulphur compounds (e.g.  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $SO_2$  or spent  $H_2SO_4$ )
- No consumption of chemicals or absorbents
- No scrubbing wet ESP or drying of incineration gases
- No waste liquids or solids formed
- Excellent heat efficiency
- Low cooling water consumption
- Variations in both flow and gas composition are easily accommodated
- Simple process lay-out offers low operating and maintenance cost.

## МОНИТОРИНГ УЗЛА ГИДРИРОВАНИЯ ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ УСТАНОВКИ ПИРОЛИЗА

М. А. Самборская, В. С. Москвин

Томский политехнический университет, г. Томск

В промышленной практике основным методом очистки этилена, получаемого пиролизом углеводородного сырья, от ацетилена является селективное гидрирование в присутствии палладиевых катализаторов. Особенность данного процесса - необходимость гидрирования ацетилена, содержащегося в этан-этиленовой фракции (ЭЭФ) в концентрациях 0.6-2.0% об., до содержания менее 0,01% об. с минимальными потерями этилена, являющегося целевым продуктом.

Проблема текущей оптимизации параметров действующей промышленной установки состоит в следующем: требование высокой степени очистки и жесткие ограничения по температуре для подавления побочных реакций в условиях падающей активности катализатора вступают в противоречие с вынужденной необходимостью повышения температуры по слою.

Учитывая, что сера - содержащие компоненты сырья, ряд побочных продуктов, содержащихся в "зеленом масле", механический износ катализатора неизбежно ведут к потере активности катализаторного слоя, актуальна задача мониторинга действующей установки.

С этой целью авторами разработана математическая модель трехсекционного реактора гидрирования ЭЭФ с палладиевым катализатором на активном угле. Проверка модели на адекватность осуществлена на представительной выборке экспериментальных данных с установки ЭП-300, ТНХК.

Выполнен анализ способов учета дезактивации катализатора; выбран вид функции, описывающей старение, показана адекватность полученных результатов экспериментальным данным.

В математическую модель с объекта вводились следующие данные: содержание ацетилена в сырье, входные температуры по секциям, давление, нагрузка по сырью. Выходные рассчитываемые параметры: расход водорода, выходные температуры секций, содержание ацетилена, - проверялись на их соответствие регламентным значениям. В случае отклонения от регламента компьютерная система выдавала рекомендации по изменению соответствующих управляющих воздействий.

Созданная разработка позволяет постоянно отслеживать и прогнозировать активность катализатора, выбирать оптимальные параметры для обеспечения нужного качества продукта в режиме реального времени и связи с объектом.

Полученные результаты позволяют повысить текущую эффективность работы узла гидрирования. В частности, показано, что оптимальное соотношение водород : ацетилен по секциям следующее: 1-ая секция - 1.1, 2-ая секция - 1.5, 3-я секция - 4. При этом обеспечивается выходная концентрация ацетилена 5 ppm. Найденные соотношения существенно ниже поддерживаемых на установке: 1-ая секция - 1.1, 2-ая секция - 2, 3-я секция - 7, что обеспечивает значительную экономию водородной фракции без потери качества очищаемого этилена.

Выполнены расчеты процесса гидрирования в различных температурных режимах с учетом фактического состояния катализаторного слоя. Определены оптимальные входные температуры по каждой из секций, позволяющие поддерживать температуру по секциям не выше 107°C и остаточное содержание ацетилена не выше 2 ppm.

Система позволила выполнить анализ степени дезактивации катализатора по каждой из секций и дать прогноз остаточного срока его службы. Рассчитано время эксплуатации катализатора до полной дезактивации при существующих режимах работы и время эксплуатации при более жестких режимах, к которым, при необходимости, вынужден прибегнуть персонал для обеспечения требуемой степени очистки.

## ОЦЕНКА ЗНАЧИМОСТИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ФАКТОРА В РЕАКТОРАХ С НЕПОДВИЖНЫМ ЗЕРНИСТЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

В. С. Москвин

Томский политехнический университет, г. Томск

Гидродинамические неоднородности течения реагентов в промышленных реакторах с НЗСК, в том числе полочных, приводят к тому, что различные слои газового потока имеют различное время пребывания в широком диапазоне. Это негативно отражается на показателях работы аппарата, тем более, если реактор работает на пониженном уровне мощности. Поэтому актуальна инженерная оценка возможного влияния этого различия на показатели процесса, особенно для смесей сложного состава.

Для анализа многокомпонентных процессов предложено использовать оценки времен релаксации компонентов. Рассмотрены три характерные ситуации для изотермического режима:

- содержание компонентов в смеси на выходе реактора далеко от равновесного; почти весь рабочий диапазон времени пребывания смеси в аппарате приходится на начальный, близкий к линейному участок кинетической зависимости. В этом случае следует ожидать достаточно слабое влияние гидродинамических неоднородностей (ГДН) на концентрацию продукта;

- среднее время пребывания смеси в аппарате соизмеримо со временем установления состояния, близкого к равновесному, а рабочий диапазон времени пребывания соответствует существенно нелинейному участку кинетической кривой. Следует ожидать значительное влияние ГДН на концентрацию продукта в сторону ее уменьшения.

Особый интерес представляет вариант, когда кинетическая кривая имеет экстремальный вид. Если рабочий диапазон времени пребывания соответствует участку кинетической кривой, где концентрация продукта убывает, то влияние ГДН позитивно.

Оценка значений времен релаксаций компонентов выполнена на основе спектрального анализа математического описания. Нами предложено использовать аппарат спектрального анализа для оценки значимости ГДН при стационарном режиме работы реактора, поскольку структура уравнений, описывающих стационарный режим РИВ и кинетику процесса по наблюдаемым компонентам, идентична.

На основе системы уравнений кинетики решена задача на собственные значения и определены времена релаксации компонентов. Даны рекомендации по вариантам задания соответствующего профиля скорости газового потока. Показано, что информацию о характере изменения времени пребывания по объему НЗСК можно получать, используя функцию распределения, но в практических случаях целесообразно использовать данные регистрируемого поля температур. Отмечено, что различие аксиальных и радиальных профилей газовых потоков радиальных и аксиальных реакторов, соответственно, обусловлено в известной степени единой причиной - неравномерностью порозности слоя. Это открывает возможность с единых позиций описать влияние крупномасштабных ГДН скорости на показатели процесса в реакторах этих типов и сравнивать их. При этом учтено, что в радиальном аппарате существует дополнительный гидродинамический фактор, отличающий его от аксиального реактора: средняя (по фронту движения) линейная скорость газового потока возрастает при его движении от периферии к центральному коллектору за счет снижения площади поперечного сечения движущего фронта. Повышение линейной скорости приводит к изменению интенсивности тепло- и массообмена между ядром потока и зерном катализатора и, в конечном итоге, может изменять скорости химических реакций. Влияние усиливается, если общее количество молей реакционной смеси возрастает.

Изложенное отражено в комплексе соотношений математического описания. Показано, что в изотермическом режиме изменение линейной скорости потока в радиальном аппарате можно описывать средним по радиусу. В случае экзотермических реакций конверсия сырья при учете изменения скорости газового потока ниже, чем без ее учета (движение от периферии к центру).

Для эндотермического процесса - вывод противоположен.

## МНОГОЗОННАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА ПОКОМПОНЕНТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРАХ

В. С. Москвин

Томский политехнический университет, г. Томск

Крупномасштабные гидродинамические неравномерности могут существенно отдалять профили скорости потока в проточных аппаратах от равномерных, для учета этого факта, применяются различные описания взаимодействия химических, диффузионных гидродинамических составляющих физико-химических явлений в НЗСК: модели с поршневым потоком, ячеечные и пр., - либо далекие от адекватности реальной картине явлений, либо чрезвычайно усложняющие инженерные расчеты в силу многопараметричности.

Выполненные нами исследования показали, что задача может быть успешно решена в системе многозонной модели с поршневым движением потока в пределах каждой из зон, учитывающей и поперечную диффузию в слое катализатора, обеспечивая корректность выполнения масштабного перехода.

При построении многозонной модели условное разделение реакционного объема на зоны целесообразно выполнять в соответствии с заданным, измеренным или рассчитанным крупномасштабным профилем линейной скорости газового потока путем разбиения его на некоторые интервалы и заменой реальных значений скоростей на средние по интервалу.

Зоны могут быть образованы: радиальным сечением параллельными плоскостями реакционного объема для учета неравномерности линейной скорости газового потока по высоте слоя, сечением коаксиальными цилиндрами для учета радиальной неравномерности потока, либо комбинированием этих сечений. Распределение скоростей по неравновеликим зонам (ячейкам) задается с помощью моделей смесителя-распределителя в соответствии с измеренным (рассчитанным) крупномасштабным профилем скорости потока или функцией распределения скоростей.

Участки идеального вытеснения чередуются с зонами, описываемыми моделями смесителей-распределителей, для учета изменения крупномасштабного профиля скорости потока по мере его движения через НЗСК.

Преимущество данной модели состоит в возможности практического учета реальной гидродинамической обстановки в промышленном реакторе с помощью достаточно простых средств при соблюдении определенных условий.

При радиальном движении газового потока показания датчиков температуры, размещаемых по высоте НЗСК, косвенно отражают высотные крупномасштабные гидродинамические неравномерности. Поэтому в модель вводятся экспериментальные (в том числе и аппроксимированные) значения поля температур. Для аксиальных реакторов в расчете профиля скорости потока используются известные параметры слоя катализатора. Значения линейной скорости газового потока рассчитываются в относительных единицах. Это удобно для подстановки их в систему уравнений многозонной модели. Для предварительных оценок относительные значения переводятся в абсолютные умножением их на среднюю по аппарату линейную скорость газового потока, которая всегда может быть определена по расходу газового потока и площади "живого" сечения слоя.

При алгоритмизации расчета по многозонному варианту разработанной модели реактора последовательность рассчитываемых зон упорядочена по возрастанию времени контакта реакционной смеси в них. Это позволило организовать расчет в каждой зоне, начиная со второй, как продолжение расчета предыдущей зоны, используя полученные значения концентраций и температур в качестве начальных условий. Для оперативного поиска и устранения возможных ошибок исходные данные вынесены из программы для раздельной трансляции на ЭВМ. Это исключает возможность внесения ошибок в уже отлаженные программные средства, способствуя снижению затрат времени на расчет.

Приведена структура модели, результаты выполненной идентификации параметров и исследования состояния катализаторного слоя действующих отечественных промышленных аксиальных и радиальных реакторов изомеризации углеводородного сырья, решения для них ряда оптимизационных задач.

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОСФЕРИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГРАНУЛИРОВАНИЕМ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ

С. А. Бабенко, О. К. Семакина, В. М. Миронов

Томский политехнический университет, г. Томск

Технология промышленного гранулирования катализаторных масс опирается на ряд широко известных методов, таких как окатывание, псевдоожиженный слой, экструзия, распыл и др., которые однако не могут в полной мере удовлетворить требования современных производств. Так, для проведения процесса в кипящем слое требуется катализатор в виде мелкой сферы узкого фракционного состава, обладающий набором всех необходимых свойств по механической прочности, активности и др. Одним из путей получения таких гранул является проведение процесса в жидкой среде (метод ГЖС).

Сущность этого метода заключается в добавлении к суспензии, состоящей из тонкодисперсных твердых частиц и среды противоположной полярности связующей жидкости, которая не смешивается с дисперсионной средой, но хорошо смачивает твердый материал. При перемешивании трехфазной системы жидкость-твердое-жидкость твердые частицы образуют гранулы.

При анализе процесса ГЖС по элементарным стадиям нами установлено, что, по крайней мере, на начальной стадии процесса связующая жидкость представлена каплями, которые наряду с агрегируемыми частицами взвешены в дисперсионной среде.

Термодинамическая оценка вероятности образования гранул для неполярных твердых частиц и капель связующей жидкости показала, что процесс идет с убылью удельной свободной поверхностной энергии. Самопроизвольный процесс проникновения твердых частиц в каплю подтвержден экспериментально.

Многофазность системы обуславливает сложную, недостаточно разработанную зависимость кинетики процесса ГЖС от многих факторов. На основании теории локально-изотропной турбулентности и пошагового столкновения агрегатов была разработана кинетическая модель образования агрегатов и

их роста в гранулы. Установлено, что переход агрегатов в гранулы при недостатке связующей жидкости протекает по другому механизму. Предложено уравнение для определения времени образования гранул. Как показали эксперименты, математическая модель адекватна опытам.

Разработка новых процессов требует понимания явлений, происходящих на элементарной стадии, включающей образование капель и их взаимодействие с фазами системы. Установлен механизм проникновения твердых частиц в каплю связующей жидкости, выяснена роль и разработана методика количественного определения дисперсионной среды, захватываемой твердыми частицами в момент их проникновения в каплю.

Наличие в капле твердых частиц и жидкой среды отражается, как показали исследования, на физико-химических свойствах капель, и в первую очередь, на их вязкости, а также на степени заполнения связующей жидкостью пор гранул. Увеличение вязкости жидкости в объеме капель сохраняет агрегат от разрушения при гидродинамических воздействиях. Вторым фактором, сохраняющим форму агрегата в процессе его образования, является сила, обусловленная составляющей сил поверхностного натяжения на границе трех фаз, результирующая которых направлена в центр капли. Дальнейшее уплотнение агрегата за счет проникновения массы твердых частиц в объем капли приводит к образованию гранул. При этом происходит инверсия фаз, сплошной средой становятся твердые частицы. Благодаря дисперсионной среде, проникающей в гранулу, между частицами возникают капиллярные мостики из связующей жидкости, обуславливающие возникновение капиллярного давления, упрочняющего сырую гранулу.

Даны практические рекомендации по выбору оптимального режима гранулирования мелкой сферы, включающие степень заполнения гранулятора дисперсионной средой, соотношение между связующей жидкостью и исследуемым материалом, а также время и интенсивность перемешивания для максимального выхода гранул узкой фракции. Установлены факторы, влияющие на крупность и сферичность гранул.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ В ЗЕРНИСТОЙ СРЕДЕ

Шваб А.В.

*Томский госуниверситет, г.Томск, Россия*

В работе рассматривается нестационарное свободно конвективное течение в неподвижном зернистом слое. Постановка задачи основывается на двумерных по пространству дифференциальных уравнениях в частных производных, описывающих перенос импульса с учетом инерционных, вязких и архимедовых сил, причём влияние пористой структуры на движение жидкости учитывается локальными источниками в виде дополнительных сопротивлений. При отсутствии инерционных сил система уравнений переноса импульса переходит практически к модели Брикмана, описывающей динамику жидкости в пористой среде. Влияние сил плавучести учитывается на основе модели Буссинеска. Уравнение энергии записывается для нестационарного переноса энтальпии несущей среды и внутренней энергии твёрдой фазы с учётом объёмной концентрации.

Процесс конвективного теплообмена между несущей средой и частицей зернистой среды рассматривается на основе нестационарного дифференциального уравнения теплопроводности для шарообразной формы твёрдой частицы с учётом эмпирических данных для коэффициента теплоотдачи. В результате получена замкнутая нестационарная модель с характерными для вязкого течения начальными и граничными условиями. Численное решение задачи проводилось итерационным методом со вторым порядком точности конечных разностей как по пространственным переменным, так и по времени.

Результаты численного исследования определили выход процесса теплообмена на режим, а также позволили выявить сопротивление твёрдой фазы и других параметров на процесс установления. Проведенное сопоставление численных и экспериментальных данных свидетельствует об адекватности разработанной нестационарной модели теплообмена в зернистой среде.

## ИЗМЕРЕНИЕ ТУРБУЛЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДВУХФАЗНЫХ ПОТОКАХ С ПОМОЩЬЮ ЛДА

А.Р.Евсеев

*Институт теплофизики СО РАН, 630090, Новосибирск*

В Институте теплофизики СО РАН разрабатываются методы оптической диагностики двухфазных потоков в элементах энергетических установок, основанные на принципах лазерной доплеровской анемометрии (ЛДА) с применением волоконно-оптических датчиков. Экспериментальные исследования направлены на изучение различных механизмов генерации турбулентности в высококонцентрированных двухфазных потоках и получение данных, необходимых при разработке расчетных теоретических моделей.

Экспериментально исследованы два предельных случая: 1) - дисперсная фаза неподвижна, а непрерывная фаза фильтруется сквозь регулярные укладки одинаковых шаров кубического и октаэдрического типов в турбулентном диапазоне чисел Рейнольдса от 500 до 4000; 2) - непрерывная фаза в начальный момент неподвижна, а дисперсная фаза (песок) вытекает под действием гравитационных сил из конуса с углом при вершине  $30^\circ$  и диаметром отверстия 4,7 мм.

Для двухфазных потоков, когда непрерывная фаза (воздух) взвешивает дисперсную фазу (твердые частицы) и образуются сложные элементы противотока фаз, проведены измерения структурных параметров в различных аппаратах кипящего и циркулирующего кипящего слоя диаметром от 51 мм до 400 мм.

Турбулентные характеристики фильтрационного потока измерены с помощью лазерного доплеровского анемометра ЛАДО-2. Стекланные стенки канала, шары из оптического стекла ЛК-7 диаметром  $D=18$  мм и специально разработанная иммерсионная жидкость на основе йодистого и роданистого аммония имели одинаковые коэффициенты преломления. Это позволило провести прямые измерения скорости фильтрующейся жидкости внутри пор, включая зоны в непосредственной близости от стенок канала и шаров.

Измерения показали, что поле скоростей жидкости внутри кубической ячейки имеет сложную трехмерную структуру, для которой характерны следующие области:

- турбулентная струя в центральной зоне ячейки длиной  $\sim (0,6-0,7) \cdot D$ , с углом раскрытия  $\sim 17^\circ$ , степенью турбулентности  $\sim (7-9)\%$  в начальном сечении и  $\sim (12-15)\%$  в конечном сечении;
- зоны возвратного течения жидкости, которые занимают периферийную часть ячейки в теневой области шара; степень турбулентности в них составляют  $\sim (5-7)\%$ .
- слои смешения между указанными зонами встречного течения жидкости внутри ячейки, в которых интенсивность пульсаций скорости максимальна и составляет  $\sim (22-24)\%$ .

В октаэдрической ячейке генерация турбулентности связана, в основном, с процессом слияния и разделения струй на четыре рукава и последующим их слиянием в одну струю в соответствии с геометрией проточной зоны. Профиль продольной скорости жидкости внутри ячейки имеет два максимума. Интенсивность пульсаций трех компонент вектора скорости жидкости в центральной зоне октаэдрической ячейки практически одинакова и составляет  $\sim 20\%$ . Это в два раза больше, чем в кубической ячейке при одинаковых числах Рейнольдса.

С помощью лазерного доплеровского анемометра и метода амплитудной дискриминации исследована аэродинамика двухфазной гравитационной струи песка (средний размер частиц  $\sim 0,15$  мм, вытекающей из отверстия в конусе диаметром  $d = 4,7$  мм. В диапазоне безразмерных высот ( $h/d$ ) от 5 до 182 были измерены: локальная функция распределения скоростей частиц, средняя (по времени) скорость падения частиц, уровень среднеквадратичных пульсаций продольной скорости частиц, спектральные характеристики продольных пульсаций скорости частиц, а также относительная (счетная) концентрация частиц.

Из измерений следует, что концентрация частиц на оси струи при увеличении высоты уменьшается экспоненциально. Профили относительной концентрации частиц имеют колоколообразную форму. Средняя скорость падения частиц на оси струи может быть определена (с погрешностью  $\sim 5\%$ )

по формуле  $\bar{u} = \sqrt{2qh}$ , где  $q$  - ускорение свободного падения. Профили скорости частиц по сечению струи при больших высотах также имеют колоколообразную форму, а степень турбулентности составляет  $\sim (5-7)\%$ . Однако угол раскрытия гравитационной струи существенно меньше, чем у обычной турбулентной струи. Проведен спектральный анализ пульсационного движения частиц.

Измерения в аппаратах кипящего слоя (КС) и циркулирующего кипящего слоя (ЦКС) проведены с помощью специально разработанного ЛДА с волоконно-оптическим датчиком дифференциального типа. Электронные блоки обработки доплеровских сигналов давали информацию о локальной скорости движения частиц, их объемной и счетной концентрации.

В установке ЦКС диаметром 51 мм и высотой 6,2 м проведены измерения профиля массового потока частиц песка ( $D_{\text{ср}} \sim 0,5$  мм) в диапазоне скоростей (2-5) м/с. В крупномасштабном аппарате ЦКС Всероссийского теплотехнического института (г.Москва) сечением 400x400 мм<sup>2</sup> и высотой около 7 м проведены измерения профилей массового потока, концентрации и скоростей движения частиц при загрузке 100 кг песка ( $D_{\text{ср}} \sim 0,2$  мм) в диапазоне скоростей (2,1 - 6,0) м/с. Измерения показали, что двухфазный поток в ЦКС можно разделить на две зоны: в ядре потока размером  $\sim 0,85 R$ , где  $R$  - радиус трубы, частицы движутся вверх, а массовый поток почти постоянен; в пристенной зоне размером  $\sim 0,15 R$  частицы движутся вниз; а массовый поток изменяется от максимума до нуля на стенке. Объемная концентрация частиц достигает максимума на границе раздела указанных зон и составляет  $\sim (12-16)\%$ , а в ядре потока она составляет  $\sim (1-3)\%$ .

В аппаратах КС диаметром от 100 мм до 400 мм измерены радиальные и аксиальные профили объемной концентрации пузырей  $j$  при числах псевдооживления до 4. Средний диаметр частиц песка составлял (0,4-0,6) мм. Аксиальный профиль  $j$  в относительных координатах в центре различных аппаратов КС оказался универсальным.



## СОДЕРЖАНИЕ

## CONTENT

### Part I

#### Section B. Physico-chemical and mathematical fundamentals of processes occurring in chemical reactors

#### Секция В. Физико-химические и математические основы процессов в химических реакторах.

|        |   |    |
|--------|---|----|
| ОР-В20 | С.И. Решетников, А.А. Иванов, В.П. Гаевой, Е.М. Садовская, Е.А. Иванов, Л.Г. Пинаева, Б.С. Бальжинимеев<br>МНОЖЕСТВЕННОСТЬ РЕЖИМОВ В ДВУХРЕАКТОРНОЙ СИСТЕМЕ С ЦИРКУЛЯЦИЕЙ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ОКИСЛЕНИИ О-КСИЛОЛА ВО ФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД | 5  |
| ОР-В22 | В.Н. Коротких, Г.Г. Кувшинов, Ю.И. Могильных, А.Д. Симонов<br>ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО ГАЗООБМЕНА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ КРУПНЫХ ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ НАЛИЧИИ БЫСТРОЙ РЕАКЦИИ   | 9  |
| ОР-В36 | У.К. Жапбасбаев<br>ТУРБУЛЕНТНОЕ ТЕЧЕНИЕ РЕАГИРУЮЩЕЙ СМЕСИ В АППАРАТАХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ  | 11 |
| ОР-В37 | Л.П. Каменщиков, А.А. Дектерев, В.И. Быков, А.М. Ковалевский<br>ЗАДАЧИ АЭРОДИНАМИКИ РЕАГИРУЮЩИХ ТЕЧЕНИЙ В ТРЕХМЕРНЫХ ОБЛАСТЯХ СЛОЖНОЙ КОНФИГУРАЦИИ  | 16 |
| ОР-В38 | Е.В. Бадатов, Г.А. Бунимович, Н.В. Верниковская, О.П. Кленов, Ю.Ш. Матрос<br>МОДЕЛИРОВАНИЕ СМЕСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ   | 21 |
| ОР-В39 | О.П. Кленов<br>СОЗДАНИЕ ОДНОРОДНЫХ УСЛОВИЙ ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ РЕАКЦИОННОГО ПОТОКА В НЕПОДВИЖНЫХ СЛОЯХ КАТАЛИЗАТОРА  | 26 |
| ОР-В40 | В.Н. Снытников, В.П. Захаров, Э.П. Шурина, М.Ю. Баландин<br>МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ТЕЧЕНИЙ В СВОБОДНЫХ ОБЪЕМАХ И В ЗЕРНИСТЫХ ЗАСЫПКАХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ  | 27 |
| ОР-В41 | A.N. Benneker, A.E. Kronberg, K.R. Westerterp<br>AXIAL DISPERSION IN GASES FLOWING THROUGH A PACKED BED AT ELEVATED PRESSURES   | 32 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| OP-B42 | A.E. Kronberg, A.H. Benneker., K.R. Westerterp<br>WAVE CONCEPT IN THE THEORY OF HYDRODYNAMICAL<br>DISPERSION  | 37 |
| OP-B43 | В.А. Кернерман, М.Г. Слинько<br>КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ВОСХОДЯЩЕМ ПОТОКЕ<br>КАТАЛИЗАТОРА   | 42 |
| OP-B44 | А.П. Герасев, Н.А. Чумакова<br>САМООРГАНИЗАЦИЯ БЫСТРЫХ И МЕДЛЕННЫХ ТЕПЛОВЫХ<br>ВОЛН В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА   | 48 |
| OP-B45 | В.С. Шеплев, М.Г. Слинько<br>ПЕРИОДИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ<br>СМЕШЕНИЯ  | 53 |
| OP-B46 | В.А. Кириллов, С.И. Фадеев<br>МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ<br>УГЛЕВОДОРОДНОГО ГАЗА НА ПРОНИЦАЕМОЙ ПЛАСТИНКЕ  | 60 |
| OP-B47 | В.М. Ханаев, С.И. Фадеев, Р.Г. Лукьянова, В.А. Кириллов<br>МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТА ПРИ<br>МОДЕЛИРОВАНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МНОГОФАЗНЫХ<br>ПРОЦЕССОВ В SLURRY РЕАКТОРАХ                                     | 64 |
| OP-B48 | И.А. Золотарский, Е.С. Хворостяный, Д.В. Коцуба, М.Я. Цукерман,<br>О.А. Малиновская, В.В. Майер, В.А. Даут<br>МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА И МО-<br>НИТОРИНГ РАБОТЫ ОТДЕЛЕНИЯ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА АО<br>"МЕТАФРАКС" | 69 |
| OP-B49 | Б.М. Ласкин, В.В. Щеголев, Ф.Г. Рутберг<br>НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ<br>ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ  | 76 |
| OP-B50 | J.J.C. Samson, A.P.H. Westenbroek, J.A.M. Kuipers, G.Weickert, K.R.<br>Westerterp<br>MODELLING OF THE HEAT AND MASS TRANSFER IN A SINGLE<br>PARTICLE DURING THE POLYMERIZATION OF PROPYLENE WITH<br>HIGHLY ACTIVE CATALYSTS | 79 |
| OP-B51 | В.В. Колесник, В.Н. Орлик, Ю.В. Колесник, В.В. Зеленцов<br>ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ И РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ<br>УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ГАЗОФАЗНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ<br>ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА   | 85 |
| OP-B52 | М.Г.Макаренко, О.П.Кленов, В.И.Луговойской, С.Ю. Иванов,<br>Ю.Ш. Матрос<br>ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД НА ОКСИДНОМ<br>КАТАЛИЗАТОРЕ В РЕАКТОРАХ С АДИАБАТИЧЕСКИМИ  |    |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
|        | СЛОЯМИ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ. ПРОМЫШЛЕННОЕ<br>ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ  | 90  |
| ОР-В53 | М.М. Томишко, И.А. Невский, В.С. Бесков, А.В. Путилов, М.Г. Слинько<br>ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ  | 96  |
| ОР-В54 | Б.Б. Чесноков, Б.Я. Стуль, А.В. Дерюгин, М.С. Габутдинов, М.Г. Слинько<br>МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ РАБОТЫ<br>ДЕЙСТВУЮЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА<br>ОКИСИ ЭТИЛЕНА                     | 101 |
| ОР-В55 | А.И. Оружейников, И.И. Буркова, М.Н. Нафталья, Т.П. Саверская,<br>Л.Г. Григорьева, В.Н. Тихоненко<br>ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ "БЕДНЫХ"<br>МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ГАЗОВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМИ<br>МАТЕРИАЛАМИ | 105 |
| ОР-В56 | А.В. Кравцов, Н.А. Сваровская, И.Ю. Зеленко<br>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ<br>НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПРИМЕРЕ ПИРОЛИЗА<br>УГЛЕВОДОРОДОВ  | 110 |
| ОР-В57 | А.А. Новиков, П.И. Коваль, А.В. Кравцов<br>ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В<br>ПРОИЗВОДСТВЕ МЕТАНОЛА   | 114 |
| ОР-В58 | Н.А. Чумакова<br>О ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ РЕАКТОРОВ С<br>НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА  | 119 |
| ОР-В59 | В.Н. Анциферов, А.М. Макаров, В.Г. Нечаев<br>МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВОЙ ДИНАМИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО<br>КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ<br>ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА                            | 125 |
| ОР-В60 | С.И. Спивак, С.Р. Абдюшева, Р.М. Асадуллин, В.Г. Воронов,<br>В.Е. Гвоздев, А.М. Вайман<br>МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ<br>СИТУАЦИЙ (ЧС)   | 141 |
| ОР-В61 | М.А. Семенов, А.В. Шукин, Э.М. Шлихтер<br>ЭКСПЕРТНАЯ СИСТЕМА ПОВЫШЕНИЯ ПРОТИВОАВАРИЙНОЙ<br>УСТОЙЧИВОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА<br>КАРБАМИДА  | 134 |
| ОР-В62 | А.А. Коссой, Ю.В. Шариков, А.И. Бенин, Г.Ф. Терещенко<br>МЕТОДОЛОГИЯ ОЦЕНКИ ТЕРМИЧЕСКИХ ОПАСНОСТЕЙ<br>ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ  | 141 |

## СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

### POSTER SESSION

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| PP-1  | Ulrich Hoffmann, Ulrich Kunz<br>A NOVEL SONOREACTOR FOR ORGANO-METAL REACTIONS  | 147 |
| PP-2  | Ulrich Kunz, Ulrich Hoffmann<br>PRECIPITATION OF CATALYSTS IN AN ULTRASOUND MIXED REACTOR   | 149 |
| PP-3  | M. Berezowski<br>SEPARATION OF THE STEADY STATES OF AN ADIABATIC HOMOGENEOUS CSTR FOR A ZERO-ORDER REACTION   | 151 |
| PP-4  | J. Skrzypek, M. Lachowska and M. Kulawska<br>KINETICS OF THE ESTERIFICATION OF MONO-2-ETHYLHEXYL PHTHALATE WITH 2-ETHYLHEXANOL IN THE PRESENCE OF VARIOUS CATALYSTS   | 153 |
| PP-5  | M. Kulawska, J. Skrzypek and M. Grzesik<br>EFFECT OF THE MAIN PROCESS PARAMETERS ON THE EQUILIBRIUM CO CONVERSION IN HIGHER ALIPHATIC ALCOHOL SYNTHESIS   | 156 |
| PP-6  | V. Vukojevic, S. Anic, D. Stanisavljev, Lj. Kolar-Anic<br>COMPARATIVE ANALYSIS OF SOME MODELS OF THE BRAY-LIEBNAFSKY REACTION WITH EXPERIMENTS IN THE CSTR  | 158 |
| PP-7  | В.И. Бабушок, А.В. Борисенко, Т.В. Крахтинова, И.Г. Намятов, Е.А. Новиков, В.С. Бабкин<br>БАЗЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ  | 160 |
| PP-8  | Л.В. Ятушева, В.И. Дробышевич, С.А. Покровская, Ю.В. Малоземов<br>КОМПЛЕКС ПАКЕТОВ ПРОГРАММ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  | 162 |
| PP-9  | В.И. Луговской, В.М. Белоус, Т.В. Мулина<br>МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРОИЗВОДСТВА СЛОИСТЫХ ПЛАСТИКОВ С УЧЕТОМ ДИНАМИКИ ОТРАВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА   | 164 |
| PP-10 | А. Хаврицын, Г.Л. Куликова, А.Н. Гришин, А.К. Халлиулин<br>КИНЕТИКА СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА И ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКТОРОВ-ПОЛИМЕРИЗАТОРОВ ОБЪЕМОМ 80 и 200 м <sup>3</sup> . ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА | 166 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| PP-11 | А.А. Хаврицын, В.А. Титова, А.Н. Гришин, А.К. Халлиулин<br>МОДЕЛИРОВАНИЕ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ В РЕАКТОРЕ<br>СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА И ИХ<br>ЛИКВИДАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ "СТОППЕРОВ"          | 168 |
| PP-12 | В.С. Бесков, Г.М. Семенов, Н.З. Павлова, Ю.Л. Вяткин<br>О ВЫБОРЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ<br>КИСЛОТЫ ИЗ СЕРЫ  | 170 |
| PP-13 | В.И. Елохин, Е.И. Латкин<br>РАЗМЕРНОСТЬ РЕШЕТКИ И ПАРАМЕТРЫ АВТОКОЛЕБАНИЙ В<br>СТАТИСТИЧЕСКОЙ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ<br>СО НА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛАХ  | 173 |
| PP-14 | В.Н. Томилов, А.Н. Загоруйко, С.А. Веняминов<br>ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ<br>ВЫНУЖДЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ОКИСЛЕНИЯ<br>МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ЖЕЛЕЗОСУРЬМЯНОМ КАТАЛИЗА-<br>ТОРЕ | 175 |
| PP-15 | А.Г. Макеев, М.М. Слинько<br>МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ<br>NO на Rh (111)   | 177 |
| PP-16 | К.С. Гуляев, Н.М. Островский, А.Н. Старцев<br>НЕСТАЦИОНАРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ГИДРООЧИСТКИ И<br>ДЕАРОМАТИЗАЦИИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ  | 179 |
| PP-17 | Н.М. Бухавцова, Н.М. Островский<br>ДИНАМИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В УСЛОВИЯХ<br>КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ  | 181 |
| PP-18 | В.В. Грачев, Т.П. Ивлева, И.П. Боровинская<br>ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ<br>РЕАКТОРА   | 183 |
| PP-19 | И.В. Мелихов, А.Я. Горбачевский, А.Л. Николаев, С.С. Бердонов<br>МЕМБРАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ  | 185 |
| PP-20 | И.В. Мелихов, А.Я. Горбачевский<br>МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ<br>КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ   | 187 |
| PP-21 | А.А. Рябчун, А.С. Савенков, А.В. Никитюк, Н.В. Пархоменко, В.В. Иванов<br>МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕАКЦИОННЫХ ГАЗОВ С<br>ОКСИДНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА                                    | 189 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| PP-22 | <b>В.Н. Орлик, В.В. Колесник, К.Е. Махорин</b><br><b>МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АКТИВИРОВАНИЯ АНТРАЦИТА ВОДЯНЫМ ПАРОМ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ</b>                                     | 192 |
| PP-23 | <b>А.Ю. Музыкин, И.А. Слабун</b><br><b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИТРОВАНИЯ ЛУТИДИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИСТЕМЫ <math>N_2O_5</math>-<math>HNO_3</math></b>   | 194 |
| PP-24 | <b>Б.В. Алексеев, И.В. Кожевников, Н.И. Кольцов</b><br><b>ПАКЕТ ПРИКЛАДНЫХ ПРОГРАММ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОЖЕСТВЕННОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ</b>                                    | 196 |
| PP-25 | <b>А.В. Кравцов, Н.А. Сваровская, И.В. Марасанова</b><br><b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОСТРОЕНИЯ "ПОРТРЕТОВ" НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ</b>  | 198 |
| PP-26 | <b>И.В. Мелихов, А.М. Кутепов, А.Я. Горбачевский, П.Н. Вабищевич, А.Г. Чурбанов, И.С. Калачинская, М.А. Булатов</b><br><b>МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИНКРУСТИРОВАНИЯ СТенок ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА</b> | 200 |
| PP-27 | <b>О.П. Жукова, Е.Ф. Стефогло</b><br><b>АНАЛИЗ РАБОТЫ ГАЗОЖИДКОСТНЫХ РЕАКТОРОВ С РАЗНЫМИ НАЧАЛЬНЫМИ УСЛОВИЯМИ</b>   | 202 |
| PP-28 | <b>В.Н. Шарифуллин, Н.Н. Зиятдинов, Н.Н.Валеев</b><br><b>ФЛОКУЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА БИООЧИСТКИ</b>  | 204 |
| PP-30 | <b>М.А. Улищенко</b><br><b>МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАОТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА ПИТАНИЯ</b>  | 207 |
| PP-31 | <b>И.С. Калачинская</b><br><b>ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В СИСТЕМЕ "ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ"</b>   | 208 |
| PP-32 | <b>В.В. Андреев, Н.И. Кольцов</b><br><b>АНАЛИЗ ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ С КИНЕТИКОЙ ЛЕНГМЮРА-ХИНШЕЛЬВУДА, ПРОТЕКАЮЩИХ НА ПОРИСТЫХ ГРАНУЛАХ КАТАЛИЗАТОРА</b>  | 212 |
| PP-33 | <b>В.В. Андреев, Н.И. Кольцов</b><br><b>АНАЛИЗ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО-ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ С</b>   |     |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
|       | КИНЕТИКОЙ ЛЕНГМЮРА-ХИНШЕЛЬВУДА, ПРОТЕКАЮЩИХ НА ПОРИСТЫХ ГРАНУЛАХ КАТАЛИЗАТОРА   | 214 |
| PP-34 | Е.М. Славинская, В.Н. Бибин, О.А. Малиновская, Н.А. Чумакова<br>КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ПРОЦЕССА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ АММИАКА НА $V_2O_5/Pd/Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРЕ  | 216 |
| PP-35 | Н.И. Кольцов, Б.В. Алексеев, В.Х. Федотов<br>ПАКЕТ ПРОГРАММ МОДЕЛИРОВАНИЯ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕЖИМОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  | 218 |
| PP-36 | П.И. Коваль, А.А. Новиков, А.В. Кравцов<br>КОМПЬЮТЕРНЫЕ ОБУЧАЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ КРУПНОТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА  | 220 |
| PP-37 | П.И. Коваль, А.А. Новиков, Т.А. Кравцова<br>О ВЫБОРЕ МЕТОДОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА  | 222 |
| PP-38 | А.В. Кравцов, Н.В. Ушева, О.Е. Мойзес, А.И. Левашова<br>МОДЕЛИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ В СИНТЕЗЕ ИЗ CO И $H_2$  | 224 |
| PP-39 | В.Н. Снытников, В.А. Вшивков, В.Н. Пармон<br>МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРИРОДНОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ ПРОТО-ЗЕМЛЯ  | 226 |
| PP-40 | В.Н. Коротких, А.Д. Симонов, З.Р. Исмагилов, Э.А. Левицкий<br>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДОЛЬНОГО ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА В ОРГАНИЗОВАННОМ ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ ПЕРЕМЕННОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ПРОФИЛЯ ПО ВЫСОТЕ СЛОЯ | 228 |
| PP-41 | А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Е.А. Кузьменко, А.В. Корнеев<br>НОВЫЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ  | 231 |
| PP-42 | Sergiy O. Shehtman, Gregory S. Yablonskii<br>SURFACE STRUCTURE-FORMING PROCESS SIMULATION IN CATALYTIC SYSTEMS  | 233 |
| PP-43 | G.S. Yablonskii, S.N. Bolelyi, W.A. Wonsyatskii<br>THE PECULIARITIES OF HYSTERESIS OF CONVERSION IN OPEN CATALYTIC SYSTEM (EXEMPLIFIED BY CATALYTIC CO OXIDATION)   | 235 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| PP-45 | А.Д. Мейлинг, А.А. Куликов<br>ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ МАССОБМЕННЫЕ АППАРАТЫ ДЛЯ<br>НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ   | 237 |
| PP-46 | Е.С. Вержбицкая, П.Г. Ицкова, А.Т. Лукьянов<br>МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ РЕАКТОРА<br>С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА (ДВУХФАЗНАЯ МОДЕЛЬ<br>ПРОЦЕССА)  | 239 |
| PP-47 | Н.В. Верниковская, Г.А. Бунимович, Ю.Ш. Матрос<br>МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ<br>ДИОКСИДА СЕРЫ. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ<br>РЕЗУЛЬТАТАМИ   | 241 |
| PP-50 | В.М. Ханаев, Г.Г. Кувшинов, О.Н. Коваленко<br>МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРЯМОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО<br>ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА С ОБРАЗОВАНИЕМ<br>КОНДЕНСИРОВАННОЙ СЕРЫ   | 243 |
| PP-51 | Т.А. Акрамов<br>КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ХИМИ-<br>ЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПЛАСТИНЕ КАТАЛИЗАТОРА   | 245 |
| PP-52 | Е.В. Бадатов, И.А. Золотарский<br>РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУИ СЫПУЧЕГО МАТЕРИАЛА В<br>НЕПОДВИЖНОМ ЗЕРНИСТОМ СЛОЕ   | 247 |
| PP-54 | С.И. Фадеев, И.А. Гайнова, А.Ю. Березин, Ю.В. Малоземов,<br>С.А.Покровская<br>РАЗРАБОТКА ПАКЕТА ПРОГРАММ ПО ЧИСЛЕННОМУ ИССЛЕДО-<br>ВАНИЮ НЕЛИНЕЙНЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ ОБУЧЕНИЯ СТУДЕНТОВ<br>СПЕЦИАЛЬНОСТИ "ИНЖЕНЕРНАЯ ХИМИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ<br>ПРОЦЕССОВ" | 249 |
| PP-55 | Е.М. Алькаева, Т.В. Андрушкевич, М.Г. Макаренко, В.Н. Коротких,<br>Г.А. Зенковец<br>ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ<br>$\beta$ -ПИКОЛИНА   | 251 |
| PP-56 | З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев, Д.А. Арендарский, В.А. Сазонов,<br>В.Н.Коротких<br>КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО<br>СЖИГАНИЯ ТОПЛИВ   | 253 |
| PP-57 | Б.П. Леонтьев, Н.И. Крайнюков, В.П. Щукин<br>МЕНЕДЖМЕНТ ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ В ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ<br>УЧРЕЖДЕНИЯХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ  | 255 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| PP-58 | Б.П. Леонтьев, Н.И. Крайнюков, В.П. Щукин<br>УРАВНЕНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ЯДРА ТЕЧЕНИЙ В<br>ОБЛАСТЯХ НЕРЕГУЛЯРНОЙ ГЕОМЕТРИИ | 257 |
| PP-59 | В.В. Воскобойников<br>ГОМОГЕННАЯ МОДЕЛЬ РОСТА ПЛЕНОК КРЕМНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ<br>ФАЗЫ В РЕАКТОРЕ Пониженного Давления                | 259 |
| PP-60 | В.В. Воскобойников<br>СИНТЕЗ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  | 262 |
| PP-61 | С.В. Дорожкин, И.В. Михеева<br>ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО<br>ПРОИЗВОДСТВА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ  | 265 |
| PP-62 | Ivar I.Primdahl<br>SULPHUR MANAGEMENT USING TOPSOE WSA PROCESS   | 266 |
| PP-63 | М.А. Самборская, В.С. Москвин<br>МОНИТОРИНГ УЗЛА ГИДРИРОВАНИЯ ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ<br>УСТАНОВКИ ПИРОЛИЗА                    | 268 |
| PP-64 | В.С. Москвин<br>ОЦЕНКА ЗНАЧИМОСТИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ФАКТОРА В<br>РЕАКТОРАХ С НЕПОДВИЖНЫМ ЗЕРНИСТЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗА-<br>ТОРА    | 270 |
| PP-65 | В.С. Москвин<br>МНОГОЗОННАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА<br>ПОКОМПОНЕНТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАК-<br>ТОРАХ          | 272 |
| PP-66 | В.А. Бабенко, О.К. Семакина, В.М. Миронов<br>ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОСФЕРИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ<br>ГРАНУЛИРОВАНИЕМ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ        | 274 |
| PP-67 | А.В. Шваб<br>ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ В<br>ЗЕРНИСТОЙ СРЕДЕ   | 276 |
| PP-68 | А.Р. Евсеев<br>ИЗМЕРЕНИЕ ТУРБУЛЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В ВЫСОКО-<br>КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДВУХФАЗНЫХ ПОТОКАХ С ПОМОЩЬЮ ЛДА            | 277 |

**XIII International Conference on Chemical Reactors**  
**CHEMREACTOR-13**

Составители: Т.В. Замулина  
Е.Л. Михайленко

Обложка: Н.Ф. Потеряева

Компьютерная верстка: Ю.В. Климова  
Л.И. Гренбэк

Сканирование, обработка: А.А. Спиридонов

Подписано в печать 24.05.96  
Печ.л. 18.1

Заказ № 113

Формат 60x80/16  
Тираж 250

---

Отпечатано на Полиграфическом участке издательского отдела  
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 6

300 гр.