



**XIV Международная конференция
по химическим реакторам
Томск, 23 - 26 июня 1988г.**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

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

Томский политехнический университет

Восточная нефтяная компания

Научный Совет по катализу и его промышленному использованию РАН и

Министерства науки и технологий РФ

Сибирская ассоциация инженерной химии

XIV Международная конференция

по химическим реакторам

ХИМРЕАКТОР-14

XIV International Conference on Chemical Reactors

CHEMREACTOR-14

Томск, Россия

23-26 июня 1998 года

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Новосибирск, 1998

**ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ -
ВОСТОЧНАЯ НЕФТЯНАЯ КОМПАНИЯ,
Томск, Россия**

ВНК является мощнейшим дистрибьютером нефти в Сибири. В сфере ее деятельности – разведка, разработка, добыча, переработка и реализация нефти и нефтепродуктов. С 1998 года ВНК входит в состав крупнейшего мирового нефтяного холдинга ЮКСИ.

Финансовую поддержку конференции оказывают также Министерство науки и технологий Российской Федерации, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Оргкомитет конференции выражает глубокую признательность Восточной Нефтяной Компании, Министерству науки и технологий Российской Федерации, Институту катализа им. Г.К. Борескова СО РАН за финансовую поддержку.

МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

М.Г. Слинько, сопредседатель	ГНЦ "НИФХИ им. Л.Я. Карпова", Москва, Россия
В.Н. Пармон, сопредседатель	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
В.И. Быков	Вычислительный Центр, Красноярск, Россия
M.R. Dudukovic	Washington University, St. Louis, USA
Л.И. Филимонов	Восточная Нефтяная компания, Томск, Россия
G. F. Froment	University of Gent, Gent, Belgium
P. Forzatti	Dipartimento "G.Natta" del Politecnico, Milan, Italy
H.P.K. Hofmann	University of Erlangen, Erlangen Germany
В.П. Мангазеев	Восточная Нефтяная компания, Томск, Россия
В.Н. Новосельцев	Министерство науки и технологий Российской Федерации, Москва, Россия
А.В. Путилов	ГНЦ "НИФХИ им. Л.Я. Карпова", Москва, Россия
A. Renken	Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland
А.А. Самарский	МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
G. Sioli	CASALE CHEMICALS S.A., Lugano, Switzerland
Г.Ф. Терещенко	Министерство науки и технологий Российской Федерации, Москва, Россия
K. R. Westerterp	University of Twente, Twente, The Netherlands

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

А.С. Носков, председатель	Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
А.Н. Мезинцев	Восточная Нефтяная компания, Томск, Россия
П.Н. Решетов	Восточная Нефтяная компания, Томск, Россия
А.В. Кравцов	Томский политехнический университет, Томск, Россия
С.А. Покровская	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
В.А. Чумаченко	АО "Катализатор", Новосибирск, Россия
Н.В. Ушева	Томский политехнический университет, Томск, Россия
Т.В. Замулина, секретарь конференции	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF TORONTO

В.Н.Пармон

Институт катализа СО РАН, Новосибирск 630090, Россия

В сообщении обсуждаются новые применения современных физико-химических методов в интересах разработки и оптимизации каталитических технологий. Основное внимание уделяется развитию современных методов томографии, прежде всего ЯМР-томографии, с помощью которых удастся исследовать массоперенос вещества и различные физико-химические процессы как на «микроуровне» (т.е. внутри гранул пористого тела произвольной формы), так и на макроуровне, включая реакторы с неупорядоченной засыпкой гранул катализаторов. В качестве примера приводятся результаты исследований методом ЯМР-томографии процессов сушки пористых гранул и их насыщения влагой из газовой фазы.

Обсуждаются также новейшие методы скоростной газовой хроматографии и иных современных методов анализа химического состава газовой фазы, а также некоторые физические методы, позволяющие производить диагностику состояния и состава поверхности катализаторов в режиме *in situ*, в том числе при повышенных давлениях реагентов.

UNSTEADY STATE REACTION ENGINEERING

Ralf Doepper and Albert Renken

Swiss Federal Institute of Technology CH-1015 Lausanne, Switzerland

Experimental and theoretical studies have proved that forced periodic operation of heterogeneous catalytic reactors can be a versatile tool to improve reactor performance [1]. For complex reaction systems the product distribution can be altered leading to higher selectivities and yields of the desired product. The special interest for periodic operation results from the fact that it can be possible to get improvements compared to optimal steady state in the admissible range for the used control variables. The catalyst unsteady state can be controlled in two ways:

- By forced concentration oscillations [2, 3, 4] or flow reversal [5, 6, 7, 8] in fixed beds,
- By spatial regulation when input conditions of the reactor do not change with time but the catalyst moves in a field of variable reactant concentrations and/or temperatures e.g. in a fluidized bed [9, 10, 11]
- By periodic change of the gas/liquid flow ratio in trickle bed reactors [12, 13]

In general the dynamic behavior of individual reaction steps in the reactor can be used by unsteady state approach to obtain selectivity and performance which cannot be attained in

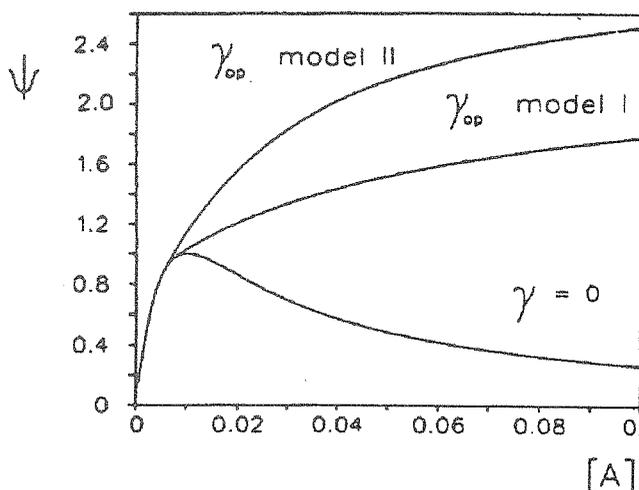


Fig. 1: Predicted enhancement factors for the catalytic dehydration of ethanol [15]

steady state operations. This will be shown for different examples recently published in the open literature.

The overall performance of chemical reactors can be considerably increased by periodic or unsteady state operation for reactions with educt inhibition. This was demonstrated experimentally and theoretically for the production of ethylacetate by heterogeneous catalytic addition of acidic acid to ethylene [14] and the dehydration of alcohols [15]. In both cases the mean reaction rates under forced concentration oscillations are higher than the maximum steady state values. The achievable rates under dynamic conditions are strongly

influenced by the sorption kinetics of the inhibiting species. Increasing sorption rates will increase the effect of periodic operation. At the same time the optimal frequency under periodic operation becomes higher. For instantaneous sorption rates leading to instantaneous adsorption equilibrium, highest reactor performances are found under relaxed steady state conditions (Fig. 1).

Isolating catalytic steps can be used to get higher productivity or better selectivity. In various heterogeneous catalyzed oxidations, such as the oxidation of butane to maleic anhydride or the oxidation of o-xylene, the catalyst is first oxidized and the oxidation of the organic compound

subsequently takes place on the catalyst surface. An excess of oxygen in the gas phase has often a negative effect on the product selectivity. Therefore, oxygen loading of the catalyst and hydrocarbon oxidation are separated in time or the catalyst is circulated between this two stages.

An example is given by Dubuis et al. [16] for the oxidative coupling of toluene. Periodic experiments which alternated reacting and regenerating time intervals are carried out at 537 °C over 8 g of Pb/Li/MgO. The toluene flow is set to $3 \cdot 10^{-4}$ mol/s during the reacting intervals and the oxygen flow is set to $2.4 \cdot 10^{-4}$ mol/s during the regenerating intervals. The mean flows of toluene and oxygen all over a period and the total flow, kept constant using N₂ as an inert, correspond to the flows of a steady-state experiment. The comparison of the periodic results is done with the corresponding steady-state experiment.

Benzene and 1,2-diphenylethane yields during a periodic experiment are plotted as a function of time in Fig. 2. It is interesting to remark that benzaldehyde is no longer detectable, corresponding to a benzaldehyde selectivity below 0.01. After three periods, the cycles are time invariant.

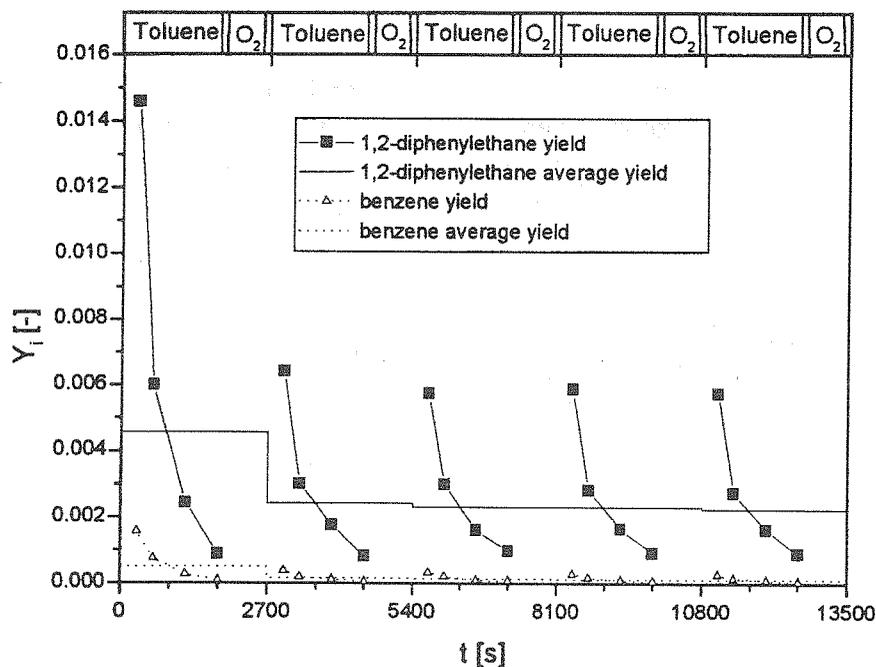


Fig. 2: Yields as a function of time under periodic conditions. Period = 2700 s, T = 527 °C, Split ratio = 3:1, $m_{cat} = 0.008$ kg.

Under periodic conditions, the 1,2-diphenylethane selectivity compared to steady-state conditions is increased from 0.6 to 0.9 by suppressing gas phase oxygen (Fig. 3). The interaction between the catalyst and the toluene methyl group produces benzyl intermediates which react selectively to form 1,2-diphenylethane and benzene.

PL-3

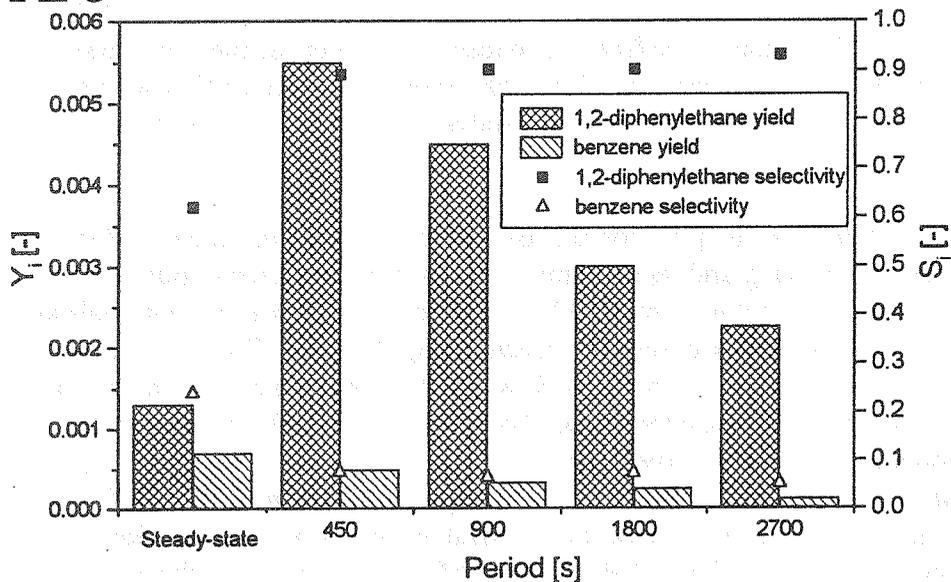


Fig.3: Comparison of periodic and steady-state yields and selectivities. $T = 527\text{ }^{\circ}\text{C}$, Split ratio 3:1, $m_{\text{cat}} = 0.008\text{ kg}$.

The yield of 1,2-diphenylethane is also higher under periodic conditions compared to the steady-state experiment. It increases with shorter periods, due to a shorter reacting interval which leads to less deactivation of the catalyst. The catalyst is therefore globally more active at short periods.

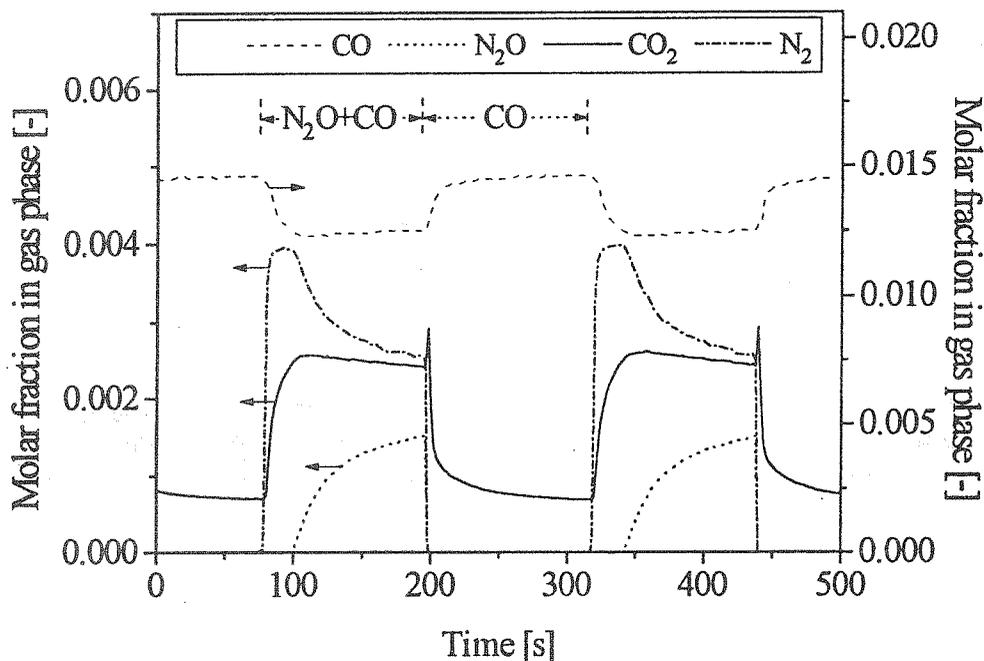


Fig.4: Reduction of N_2O by CO under periodic inlet conditions at cycle-invariance. Conditions: $T = 310\text{ }^{\circ}\text{C}$, period = 240 s

A 2nd example for the successful isolation of catalytic steps concerns the reduction of N_2O by CO over silica-supported iron oxide. Randall et. al. [17] showed that the activity of the

reduced catalyst is considerably higher as compared to steady state, where the catalyst is partially oxidized. On this basis, it was attempted to keep the catalyst in the reduced state by periodically reducing it with CO. The dynamic responses of reactants and products at cycle invariance for a period of 240 s are given in Fig. 4. During the half-cycle under CO, CO₂ is still produced, due to the reduction of the catalyst. During the period under N₂O and CO, N₂O is totally converted during approximately 25 s; then N₂O molar fraction increases due to oxidation of the catalyst. In Fig. 4, the time-average conversions of CO and N₂O as well as the yields of CO₂ and N₂ over several periods at cycle-invariance are compared to the values obtained at steady-state and at quasi steady-state (QSS). It appears that concentration cycling with short periods of about 30 - 60 s leads to an increase in N₂O conversion and N₂ yields of approximately 30%, which presumably arises from a higher time-average degree of reduction of the catalyst as compared to the steady-state situation.

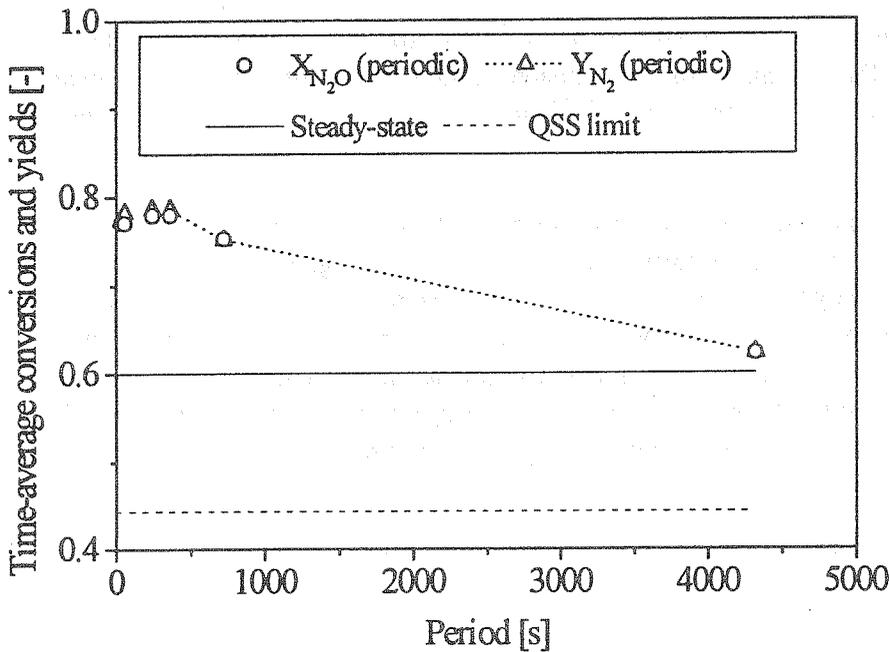
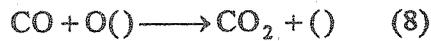
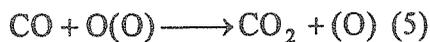
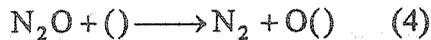
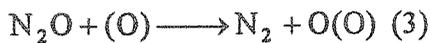


Fig.5: Time-average yields and conversions in function of period. Comparison between periodic operation and steady-state.

The reaction behavior under transient conditions can be understood on the basis of the kinetic model given in Equation (1) - (8).



The initially high activity of the reduced catalyst can be explained by a fast redox reaction on reduced sites, (), by which a highly reactive surface oxygen species adsorbed on reduced sites is formed (O()) (Equations (4) and (8)), which would be the precursor to the formation of lattice oxygen (Equation (6)) — in this way, it is suggested that the oxidation of the catalyst (Equation (1)) really takes place via a two step mechanism (Equations (4) and (6)).

PL-3

Such a precursor is known to exist in oxidation catalysis on solid oxides. For instance, Sokolovskii [18, 19] has proposed a generalized scheme of the catalytic oxidation, by which in a first step, gas phase oxygen forms highly reactive surface oxygen species which can be transformed into less reactive oxygen of the catalyst lattice. Adsorption of oxygen on a partially reduced surface may occur if there is only a partial charge transfer between the reduced surface cation to adsorbed oxygen or if the oxygen species occupies a site different from a surface lattice site [20].

The reactions in Equations (4)-(8), combined to reactions in Equations (3)-(2), are consistent with the gas phase responses to N_2O+CO concentration steps over initially reduced and oxidised catalysts. As a matter of fact, if reactions in Equations (4) and (8) are fast compared to the other reactions, the activity of the catalyst would be higher at the beginning of the transient over the initially reduced catalyst with respect to the initially oxidised catalyst, as is observed experimentally. Over the initially reduced catalyst, N_2 and CO_2 responses would both go through a maximum at the beginning of the transient, and subsequently decrease towards steady-state, due to deactivation by emergence of adsorbed oxygen into the lattice (Equation (6)).

In summary, the use of non-stationary or dynamic operation of chemical reactors can lead to considerable increases of the reactor performance and a substantial gain in selectivity. This could be shown for both homogeneous and heterogeneous reaction systems described in the literature. But besides the reversed flow operation, industrial implementations of dynamic operation are still very scarce. This fact is principally due to the lack of basic understanding of the effects occurring under non-stationary operation. Therefore further research is needed to broaden our basic knowledge and to create reliable models describing the complex behavior of non-stationary reactor processes.

Financial support by the Swiss National Foundation is gratefully acknowledged.

References

- 1 P.L.Silveston, R.R.Hudgins, A.Renken, *Catalysis Today*, 25 (1995) 91
- 2 A.Renken, *Int.ChemEng.*, 24 (1984) 202
- 3 H.Amariglio, P.Pareja, A.Amariglio, *Catalysis Today*, 25 (1995) 113
- 4 E.Gulari, X.Zhou, C.Sze, *Catalysis Today*, 25 (1995) 145
- 5 Y.S.Matros, *Catalytic processes under unsteady state conditions*, *Studies in Surface Science and Catalysis* 43 (1989) B.Delmon, J.T.Yates (eds)
- 6 U.Nieken, *Abluftreinigung in katalytischen Festbettreaktoren bei periodischer Strömungsumkehr*, *VDI-Fortschrittsber.* 328, 1993
- 7 B.van de Beld, R.A.Bormann, O.R.Derkx, B.A.A.van Woezik, K.R.Westerterp, *Ind.Eng.Chem.Res.* 33 (1994) 2946
- 8 G.A.Bunimovich, N.V.Vernikovskaya, V.O.Strots, B.S.Balzhinimaev, Y.S.Matros, *Chem.Eng.Sci.* 50 (1995) 565
- 9 R.M.Contractor, A.W.Sleight, *Catalysis Today*, 3 (1988) 175
- 10 S.I.Reshetnikov, B.S.Balzhinimaev, V.P.Gaevoi, A.A.Ivanov, *Chem.Eng.Journal* 60 (1995) 131
- 11 A.A.Ivanov, A.A.Yabrov, L.M.Kamatovskaya, N.A.Petukova, Chaikovskii, *React. Kinet. Catal. Lett.* 61(1997) 75
- 12 J. K. Lee, S. Ferrero, R.R. Hudgins, P.L. Silveston, *Can. J. Chem. Eng.* 74 (1996) 706
- 13 L. Gabarain, J. Cechini, P. Haure, in "Dynamics of surfaces and reaction kinetics in heterogeneous catalysis", G.F. Froment, K.C. Waugh (Ed). 1997, 459
- 14 M.A. Truffer, A. Renken, *AIChE Journal* 32 (1986) 1612

-
- 15 J. Thullie, A. Renken, Chem. Eng. Sci. 46 (1991) 1083
 - 16 S. Dubuis, M. Lorenzi, R. Doepper, A. Renken, in "Dynamics of surfaces and reaction kinetics in heterogeneous catalysis", G.F. Froment, K.C. Waugh (Ed). 1997, 469
 - 17 H. Randall, R. Doepper, A. Renken, ECCE 1
 - 18 V.D. Sokolovski, React. Kinet. Lett. 35 (1987) 337
 - 19 V.D. Sokolovski, Catal. Rev. Sci. Eng. 32 (1990) 1
 - 20 H.H. Kung, in Studies in Surface Science and Catalysis, B.Delmon, J.T.Yates (eds), Vol. 45 (1989) 110

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Слинько М.Г.

ГНЦ «НИФХИ им. Л.Я.Карпова», Москва, Россия

Носков А.С.

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

В XX веке были решены крупнейшие проблемы катализа в производстве удобрений, нефтехимии, нефтепереработке, полимеризации, атомной энергетике, реактивной технике, медицине и экологии.

На протяжении этого времени катализ из эмпирической области искусства становится наукой. В 30-х годах начало развиваться математическое моделирование, основанное на фундаментальных законах физики и химии и сбалансированном соотношении вычислительного и натурального экспериментов. В эти же годы заложены основы кинетики гетерогенных каталитических реакций и развиты экспериментальные методы исследования каталитической активности. Изучено влияние процессов переноса вещества, тепла и импульса на скорость химических превращений в многофазных системах.

Во второй половине XX века создана теория химических реакторов на основе законов химии, физики, физической химии и нелинейной динамики. Создано математическое обеспечение для расчетов реакторов и разработано большое количество реакторов большой единичной мощности и с различными многофазовыми средами. Разработан нестационарный процесс крекинга нефтепродуктов, открыты цеолитные катализаторы. В последнюю четверть века большое развитие получили многочисленные физические методы исследования поверхности катализаторов. Начато исследование и моделирование каталитических процессов, начиная с молекулярного уровня, особенно для условий, когда состав поверхности катализатора нестационарен по отношению к составу газовой фазы.

В XXI веке основой теории и практики гетерогенного катализа еще в большей мере станет нелинейная динамика химических реакций, процессов и реакторов на всех масштабных уровнях, начиная с молекулярного. В связи с этим теоретической базой для развития современных каталитических процессов в ближайшие годы станут методы квантовой химии, которые позволят переходить от знаний о строении вещества к научным представлениям о свойствах реакционной способности поверхности катализатора и далее к дизайну катализаторов в целом. Основой методологии исследований останется сбалансированное соотношение натурального и вычислительного экспериментов на всех уровнях осуществления каталитического процесса, включая аэро (гидро) динамику каталитических реакторов. Особое значение приобретут исследования в области кинетики гетерогенных реакций и получения кинетических моделей на основе знаний о закономерностях протекания процессов на молекулярном уровне. Эти исследования, по-прежнему, будут основой выбора оптимальных условий осуществления каталитических процессов и моделирования каталитических реакторов.

В XXI веке будут найдены катализаторы для прямого получения полезных продуктов по реакциям, разрешенным термодинамически. К ним относятся реакция прямого получения CH_3OH из метана, превращение бензола в фенол и другие. Значительное внимание будет уделено фотокатализу с целью получения дешевой энергии и биокатализу. Возрастет роль катализа в производстве материалов с заданными свойствами, строением и структурой. Произойдет сближение теории и практики гетерогенного, гомогенного и ферментативного катализа. Дальнейшее развитие получают каталитические процессы в экологии. Возрастающие возможности ЭВМ позволят моделировать процессы горения углеводородов с учетом большого числа реакций и турбулентной диффузии с целью осуществления экологически чистого горения и очистки отходящих газов различной природы, включая автотранспорт.

Можно ожидать, что развитие каталитических технологий будет происходить в направлениях, связанных с изменением условий осуществления традиционных процессов. Такими направлениями, по-видимому, будут являться:

- ◆ переход к осуществлению каталитических процессов при миллисекундных временах контакта, что в ряде случаев позволит избежать термодинамических ограничений на осуществление процессов. Это направление будет требовать развития технологий приготовления сотовых катализаторов и их использование в нетрадиционных (помимо газоочистки) областях;
- ◆ осуществление каталитических процессов в критических и сверхкритических условиях, что позволит развить новые направления химических превращений. Такие процессы позволят интенсифицировать перенос вещества и вовлечь в производство не используемые традиционным путем химические соединения;
- ◆ разработка методов осуществления каталитических процессов и многофункциональных реакторов, позволяющих преодолевать равновесные ограничения химических реакций за счет совмещения процессов превращения и разделения, а также за счет использования нестационарного состояния поверхности катализатора;
- ◆ разработка методов осуществления высокоэнергонапряженных каталитических процессов, с целью качественного снижения габаритов оборудования и себестоимости производимых продуктов.

Для создания конкурентоспособной химической промышленности в СНГ в ближайшие десятилетия, по-видимому, актуальным будет развитие катализаторов и каталитических технологий в следующих направлениях.

А) Катализаторы и каталитические технологии нового поколения в стратегических областях топливно-энергетического комплекса и химической промышленности:

- катализаторы и каталитические производства азотной кислоты;
- катализаторы процессов парциального окисления, окислительного дегидрирования, окислительного аммонолиза, окислительного хлорирования, обладающих высокой избирательностью и активностью;
- катализаторы полимеризации олефинов на основе металлоценов;
- экологически безопасные технологии производства продуктов органического синтеза при существенном снижении их себестоимости;

PL-4

- создание производств получения экологически чистых топлив;
- катализаторы и технологии синтеза галогенсодержащих органических соединений;
- создание производства серии отечественных катализаторов крекинга для переработки нефтей различного состава с целью обеспечения стратегической безопасности РФ.

Б) Разработка и реализация высокоэффективных технологий нового поколения углубленной переработки нефти и вовлечения в производство природного газа и газового конденсата:

- создание опытно-промышленного производства катализаторов для выпуска алкилат бензинов на основе твердых суперкислотных катализаторов;
- создание технологий вовлечения метана и иных легких компонентов природного газа в производство моторных топлив;
- разработка технологий переработки углеводородов $C_3 - C_4$ в ценные химические продукты или моторные топлива на местах добычи;
- создание опытного производства жидких топлив на основе высокоплотных углеводородов повышенной энергонасыщенности.

В) Создание и реализация эффективных химических и каталитических технологий производства сорбентов и катализаторов обезвреживания техногенных отходов, а также процессов на их основе:

- разработка и реализация технологий производства синтетических углеродных сорбентов с заданными или управляемыми свойствами, в том числе, на основе новых сырьевых источников;
- разработка и реализация высокопроизводительных технологий обезвреживания техногенных отходов, в том числе, в сверхкритических условиях;
- разработка и выпуск головных образцов энергогенерирующих устройств малой автономной экологически чистой энергетики с использованием нетрадиционных и/или возобновляемых энергоносителей.

В XXI веке возрастет еще в большей степени роль катализа в повышении жизненного уровня людей и обеспечении национальной безопасности.

EXPLOSIONS IN FLOWING GASES

K. R. Westerterp, J. W. Bolk

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

In the University of Twente in the High Pressure Laboratory we have investigated explosions in flowing gases. To this end a large installation has been built in which in a tube a flowing mixture of air, ethylene and nitrogen is ignited with a hot wire. Tube diameters of 2, 5 and 10 cm., temperatures up to 300°C, gas velocities up to 25 m/s and pressures up to 30 bar have been used.

It has been found, that in a diagram of the electric energy supplied to the wire and the oxygen concentration in the gas stream - for a constant pressure, gas temperature, tube diameter and gas flow rate - three regions can be distinguished - of no reaction, of explosion and of local reaction but no explosion, respectively. The trifurcation point in the diagram, where the three regions meet, has been defined as the explosion point. So in this point we find the minimum energy supply and minimum oxygen concentration in the gas necessary for a deflagration.

It can be concluded that the partial oxidation of ethylene to ethylene oxide must be possible even at stoichiometric compositions (33% oxygen), provided care is taken to keep the gas flowing.

All experimentally determined explosion points can be correlated in a single equation with the operating pressure, temperature, flow rates and tube diameters. This correlation is founded on combustion and reactor theory. It appears there is nothing mysterious about explosions. It is just a matter of Heat Production Rates (HPR) and Heat Withdrawal Rates (HWR) for the reactions around the wire: as HPR no more equals HWR, an explosion occurs.

It has been found that the higher the flow rate the more difficult to provoke an explosion. All experiments were confirmed with CFD calculations, which predict the experimentally determined explosion points within 10%. Also obstacles and dead zones have been tested.

Mathematical Induction

Principle of Mathematical Induction

Let $P(n)$ be a statement involving a natural number n . If $P(1)$ is true and $P(k) \Rightarrow P(k+1)$ for all $k \in \mathbb{N}$, then $P(n)$ is true for all $n \in \mathbb{N}$.

Step 1: Base Case. Verify that $P(1)$ is true.

Step 2: Inductive Step. Assume $P(k)$ is true for some $k \in \mathbb{N}$. Show that $P(k+1)$ is true.

Step 3: Conclusion. Conclude that $P(n)$ is true for all $n \in \mathbb{N}$.

Example: Prove that $1 + 2 + 3 + \dots + n = \frac{n(n+1)}{2}$ for all $n \in \mathbb{N}$.

Step 1: Base Case. For $n=1$, $1 = \frac{1(1+1)}{2} = 1$. True.

Step 2: Inductive Step. Assume $1 + 2 + \dots + k = \frac{k(k+1)}{2}$. Then $1 + 2 + \dots + k + 1 = \frac{k(k+1)}{2} + 1 = \frac{k(k+1) + 2}{2} = \frac{k^2 + k + 2}{2} = \frac{(k+1)(k+2)}{2}$. True.

Step 3: Conclusion. By the principle of mathematical induction, the statement is true for all $n \in \mathbb{N}$.

Example: Prove that $2^n > n$ for all $n \in \mathbb{N}$.

Step 1: Base Case. For $n=1$, $2^1 = 2 > 1$. True.

Step 2: Inductive Step. Assume $2^k > k$. Then $2^{k+1} = 2 \cdot 2^k > 2k > k+1$. True.

Step 3: Conclusion. By the principle of mathematical induction, $2^n > n$ for all $n \in \mathbb{N}$.

Example: Prove that $1 + 2 + 3 + \dots + n = \frac{n(n+1)}{2}$ for all $n \in \mathbb{N}$.

Step 1: Base Case. For $n=1$, $1 = \frac{1(1+1)}{2} = 1$. True.

Step 2: Inductive Step. Assume $1 + 2 + \dots + k = \frac{k(k+1)}{2}$. Then $1 + 2 + \dots + k + 1 = \frac{k(k+1)}{2} + 1 = \frac{k(k+1) + 2}{2} = \frac{k^2 + k + 2}{2} = \frac{(k+1)(k+2)}{2}$. True.

Step 3: Conclusion. By the principle of mathematical induction, the statement is true for all $n \in \mathbb{N}$.

Example: Prove that $1 + 2 + 3 + \dots + n = \frac{n(n+1)}{2}$ for all $n \in \mathbb{N}$.

Step 1: Base Case. For $n=1$, $1 = \frac{1(1+1)}{2} = 1$. True.

Step 2: Inductive Step. Assume $1 + 2 + \dots + k = \frac{k(k+1)}{2}$. Then $1 + 2 + \dots + k + 1 = \frac{k(k+1)}{2} + 1 = \frac{k(k+1) + 2}{2} = \frac{k^2 + k + 2}{2} = \frac{(k+1)(k+2)}{2}$. True.

Step 3: Conclusion. By the principle of mathematical induction, the statement is true for all $n \in \mathbb{N}$.

Example: Prove that $1 + 2 + 3 + \dots + n = \frac{n(n+1)}{2}$ for all $n \in \mathbb{N}$.

Step 1: Base Case. For $n=1$, $1 = \frac{1(1+1)}{2} = 1$. True.

Step 2: Inductive Step. Assume $1 + 2 + \dots + k = \frac{k(k+1)}{2}$. Then $1 + 2 + \dots + k + 1 = \frac{k(k+1)}{2} + 1 = \frac{k(k+1) + 2}{2} = \frac{k^2 + k + 2}{2} = \frac{(k+1)(k+2)}{2}$. True.

Step 3: Conclusion. By the principle of mathematical induction, the statement is true for all $n \in \mathbb{N}$.

Example: Prove that $1 + 2 + 3 + \dots + n = \frac{n(n+1)}{2}$ for all $n \in \mathbb{N}$.

Step 1: Base Case. For $n=1$, $1 = \frac{1(1+1)}{2} = 1$. True.

Step 2: Inductive Step. Assume $1 + 2 + \dots + k = \frac{k(k+1)}{2}$. Then $1 + 2 + \dots + k + 1 = \frac{k(k+1)}{2} + 1 = \frac{k(k+1) + 2}{2} = \frac{k^2 + k + 2}{2} = \frac{(k+1)(k+2)}{2}$. True.

Step 3: Conclusion. By the principle of mathematical induction, the statement is true for all $n \in \mathbb{N}$.

Example: Prove that $1 + 2 + 3 + \dots + n = \frac{n(n+1)}{2}$ for all $n \in \mathbb{N}$.

Step 1: Base Case. For $n=1$, $1 = \frac{1(1+1)}{2} = 1$. True.

Step 2: Inductive Step. Assume $1 + 2 + \dots + k = \frac{k(k+1)}{2}$. Then $1 + 2 + \dots + k + 1 = \frac{k(k+1)}{2} + 1 = \frac{k(k+1) + 2}{2} = \frac{k^2 + k + 2}{2} = \frac{(k+1)(k+2)}{2}$. True.

Step 3: Conclusion. By the principle of mathematical induction, the statement is true for all $n \in \mathbb{N}$.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

УСТУПКИ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ А.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ
КАТАЛИЗАТОРА**

APPENDIX A

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
5408 SOUTH DIVISION STREET
CHICAGO, ILLINOIS 60637

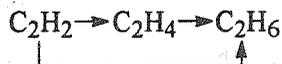
**HYDROGENATION OF ACETYLENE-ETHYLENE MIXTURES.
NEW PROSPECT BY MONTE CARLO STUDIES.**

Dario Duca and Tamás Vidóczy

Istituto di Chimica e Tecnologia dei Prodotti Naturali del CNR,
via U. La Malfa 153, 90146 Palermo, Italy
(dduca@cuc.unipa.it)

and
Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences,
H-1525 Budapest Pf. 17, Hungary
(tvid@cric.chemres.hu)

Selective hydrogenation of alkynes in the presence of alkenes is an important industrial target and a challenging research in catalysis¹. Acetylene hydrogenation in ethylene rich feedstocks on Pd catalysts is also a good reaction model for studying² the kinetics and the mechanism of this relevant catalytic process. However, the usual approach to the mechanistic aspects of this reaction does not seem amenable to suggest any new idea in order to increase the activity-selectivity performance of these catalysts, thus new lines of approach are needed. Actually, the title reaction on the metal catalysts is generally described by the following Scheme:

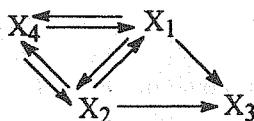


Scheme 1

The macroscopic reaction model of Scheme 1 is supported by microscopic evidences although, definitive insight into the microscopic involvement of the surface process was not provided up to now. Thermodynamic effects, metal dispersion, presence of different catalytic sites and/or formation of surface species (hydride and/or carbonaceous ones) were hypothesized as determining the surface reactivity of the metal. However, the thermodynamic effects claimed earlier are not anymore convincing, and, at least in our experiences, the metal dispersion does not influence the mechanism^{2,3} and the presence of hydride species in the catalyst if any is negligible and not playing any role²⁻⁴. On the contrary, in our opinion, the mutual interaction of the surface carbonaceous species (reaction, ageing and/or poisoning), could influence the reactivity of the metal surface. In this respect, two different surface reaction models have been proposed. These two surface models, although disagreeing each other, are both considering the hypothesis that different catalytic sites are involved for the different reacting surface species. Their basic idea has recently been formalized^{2,3} by a mathematical algorithm, surface site evolution model (SSEM). This model, based on an ordinary differential equation system (ODEs), is able to reproduce the macroscopic evidences

OP-A-1

of the acetylene hydrogenation in ethylene rich feedstocks but it is not able to suggest any possible alternative meaning and/or origin for the different catalytic sites. These sites, indicated as X_1 , X_2 , X_3 and X_4 , are related according to the Scheme:



Scheme 2

where X_1 are the original metallic sites, or formed from these ones very rapidly by coating of carbonaceous species before the reaction system stabilizes and before the other sites are produced (sites X_1 are accessible to all the species involved in the reaction). X_2 are surface sites originated from X_1 (they can be occupied only by acetylene and hydrogen). X_3 and X_4 , are originated from X_1 and X_2 , and are irreversibly poisoned sites and sites accessible only to hydrogen atoms respectively.

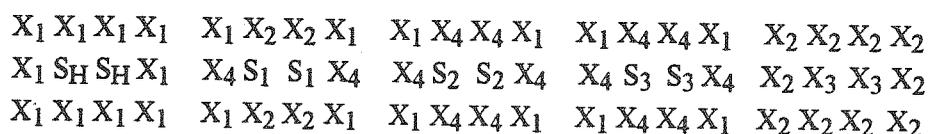
For having new insight in the mechanism of the unsaturated hydrocarbon hydrogenation we have developed a Monte Carlo model to mimic the ethylene hydrogenation on Pt catalysts⁵. Our Monte Carlo algorithm, although working on very simple events (i.e. adsorption, desorption and diffusion of the molecules involved in the reaction), was able to reproduce all the experimental aspects and gave a detailed microscopic picture of the reaction. In addition, this model allowed us to point out the importance of the steric hindrance of the molecules involved in the catalytic process. Owing to this finding, we have tried to find a new possible interpretation of the meaning and of the origin of the different catalytic sites on a metal surface during the acetylene-ethylene hydrogenation based on the influence of the different steric hindrances of the reacting molecules.

The simulation had to account for the following experimental results:

- 1) The rate of adsorption of acetylene and ethylene on a metal surface is almost the same when it occurs separately, while the latter becomes much slower when acetylene and ethylene are adsorbed together.
- 2) The rate of hydrogenation of ethylene is almost the same of that of acetylene when the first one is hydrogenated separately. Conversely, ethylene is practically not hydrogenated also in presence of traces of acetylene.
- 3) The reaction rate of acetylene in acetylene-ethylene mixtures using metal catalysts increases with the ageing of the catalysts to reach a constant value.
- 4) The above result is not related to the gradual reduction of the surface sites.

- 5) As the reaction rate in the acetylene hydrogenation (point 3) increases, increasing formation of C₄ species are observed in the G.C. analysis.
- 6) The formation of the C₄ species is accompanied by an increased selectivity to ethylene.
- 7) The relative amount of the C₄ species does not agree with the thermodynamic stability of the species, and, on the contrary, seems to be conditioned by the steric hindrances of the molecules on the surface.
- 8) The reactivity of the catalyst to the ethylene hydrogenation after the hydrogenation of acetylene is larger than that of the same fresh catalyst.
- 9) When Pd catalysts react with gas mixtures containing different percentage of hydrogen and ethylene, there is a progressive poisoning of the surface of the catalysts. The poisoning rates increase with decreasing H₂/C₂H₄ ratio.
- 10) Small amount of acetylene added to H₂/C₂H₄ mixtures decreases the rate of poisoning of the catalyst.
- 11) Metal catalysts deactivated by the ethylene hydrogenation can not be reactivated by addition of acetylene.

In the Monte Carlo simulation we have used a (100) metal surface and only simple events. Besides the hydrogenation of acetylene and ethylene, the adsorption, desorption and diffusion of the different molecules involved in the reaction are taken into consideration. Since we wanted to have only qualitative information on the idea, for the reactions and for the simple events of acetylene and ethylene we have used the same probabilities obtained earlier by Monte Carlo studies⁵ for ethylene in the ethylene hydrogenation. However, considering points 1 and 2 and considering that the simple events are independent of each other, this one should not be a critical approximation. Therefore, in this Monte Carlo study, we have used the experimental pressure of the different species and we have changed only the steric hindrance of the molecules on the surface. By these simulations, points 1-3 and 8-11 have been reproduced and evidence for the justification of points 4-7 has been found. One of the possible constellations around the different surface species, corresponding to a successful Monte Carlo mimicking, are reported in Scheme 3:



Scheme 3

OP-A-1

where X_n are the same surface sites of the SSEM model, S_H are surface sites occupied by hydrogen atoms and S_1 , S_2 and S_3 surface sites occupied by carbon atoms of acetylene, ethylene, and ethane, respectively. Scheme 3 shows that the steric hindrances of the surface molecules can drive the catalyst reactivity. The constellations therein reported explain that the surface poisoning and/or reacting molecules can increase the reaction rate of one or more species involved in the reaction, since hindered species can selectively increase the presence of sites on the catalyst surface that can be used only by some of the reacting molecules. Therefore, this Monte Carlo simulation shows for the first time the possible activating effect of the poisoning on a catalyst surface, gives new insight and integrate earlier views in the field of catalyst activation.

- 1 J. Houzvicka, R. Pestman and V. Ponec, *Cat. Lett.*, 1995, **30**, 289.
- 2 D. Duca, F. Frusteri, A. Parmaliana and G. Deganello, *Appl. Catal., A*., 1996, **146**, 269.
- 3 D. Duca, F. Arena, A. Parmaliana and G. Deganello, *Appl. Catal., A*., in press.
- 4 D. Duca, L.F. Liotta and G. Deganello, *J. Catal.*, 1995, **153**, 69.
- 5 D. Duca, L. Botár, and T. Vidóczy, *J. Catal.*, 1996, **162**, 260.
D. Duca, P. Baranyai and T. Vidóczy, *J. Comput. Chem.*, in press.

**ДЕТОНАЦИОННЫЕ АВТОВОЛНЫ В ПРОЦЕССАХ КИПЕНИЯ
КАК ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТРУМЕНТ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ ФАЗ НА ПОВЕРХНОСТЯХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ**

Барелко В.В., Хальзов П.И., Федорин Э.А.

ИХФЧ РАН Черноголовка

Представления о действии механизмов детонационного типа были ведены в физику кипения в работе [1], посвященной исследованиям автоволновых перестроек тепловых режимов работы тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) в процессах поверхностного пузырькового кипения "холодных" жидких сред (т.е. в жидкостях, недогретых до температуры кипения). Именно эти представления о "детонационном кипении", сложившиеся, казалось бы, в очень далекой от катализа области, составили идеологическую основу данного исследования и позволили предложить новый подход к решению весьма важной в современном катализе проблемы формирования каталитически активных фаз на металлических носителях. Не останавливаясь подробно на сути детонационного кипения, детально описанной в указанной выше публикации, выделим лишь те характерные особенности этого явления, которые необходимы для понимания данной работы.

В соответствии с развитыми в [1] представлениями переход от свободно-конвективного режима теплоотдачи от поверхности ТВЭЛа, помещенного в холодную жидкую среду, к режиму приповерхностного кипения подчиняется следующим закономерностям:

- температурное поле в рабочей среде у поверхности ТВЭЛа теряет устойчивость, и процесс теплоотдачи в локальном отношении становится существенно нестационарным; это обусловлено формированием в приповерхностном слое циклически повторяющейся картины сменяющих друг друга фазовых состояний: (I) перегрев выше температуры кипения приповерхностной пленки жидкости и (II) последующий распад этого метастабильного состояния в результате залпового паровыделения.

- стадия распада перегретой жидкой пленки полностью аналогична детонационному процессу, и от классической детонации она отличается лишь низкой энергетикой "топлива" (коэффициент паросодержания перегретой пленки жидкости много меньше единицы) и малостью массы "топлива" (малая толщина этой пленки).

- как и любой взрыв детонационной природы, стадии распада приповерхностного перегретого слоя жидкости сопровождаются генерацией локализованных у поверхности ТВЭЛа ударных волн и

ОР-А-2

кавитационных явлений, которые являются истинными причинами ускоренного разрушения оболочек ТВЭЛов и интенсивного накипеобразования именно в тех зонах парогенерирующих установок, в которых процесс кипения реализуется в холодной жидкой среде.

Из развитых представлений следовало, что в условиях детонационного кипения узкая область у поверхности ТВЭЛа является зоной, в которой рабочая жидкость подвергается интенсивному ударноволновому и кавитационному воздействию, т.е. является своеобразным акустическим реактором. Из этого вывода вытекало, что детонационное кипение (ДК) может служить эффективным инструментом химической переработки жидкостей, чувствительных к механохимическому (звукохимическому) воздействию. В частности, можно было предположить, что при использовании в качестве рабочих сред жидкостей, способных при распаде в кавитационных полях выделять свободные металлы и их оксиды (или другие каталитически активные фазы), ДК позволит реализовать новые возможности при создании каталитических систем на металлических носителях. В данной работе исследованы и описаны эти возможности на примере реакции окисления аммиака на платинированных и палладированных в условиях ДК проволочных элементах.

В качестве носителя активной фазы выбраны проволочные элементы, изготовленные из ряда металлов, в различной степени подверженных поверхностному окислению (кислото-термостойкая нержавеющая сталь, никель, сплав платины с палладием и родием). В качестве рабочих жидких сред в опытах использовались низкоконцентрированные (на уровне сотых долей весовых процентов) водные растворы платинохлористоводородной кислоты и хлорида палладия.

Задачи первой серии опытов составляли вопросы, касающиеся динамики формирования активной фазы на поверхности ТВЭЛа-носителя в условиях ДК, влияния интенсивности тепловой нагрузки на ТВЭЛе на уровень достигнутой каталитической активности изготовленного элемента и соответствия границ области устойчивого осаждения на поверхности ТВЭЛа активного компонента с границами реализации на элементе режима ДК.

Установлено, что процесс формирования на поверхности ТВЭЛа платиновой фазы имеет пороговый характер. При докритических нагрузках элемент не может набрать достаточной каталитической активности и не способен вести процесс окисления аммиака в автотермическом режиме. Переход через указанный порог сопровождается скачкообразной интенсификацией процесса осаждения платины (т.е. поверхностного распада раствора ее соли), и при 10-секундной экспозиции в рабочей жидкости элемент приобретает активность, соизмеримую с активностью чистой платины (это касается всех трех каталитических характеристик: температуры "зажигания" реакции, динамики автоволнового выхода на ее стационарный режим и

скоростей окисления аммиака). Полученный результат полностью согласуется с развиваемыми представлениями: указанная пороговая нагрузка является нижней границей области ДК (переход через нее сопровождается появлением мощной акустической эмиссии). До нее детонационный режим поверхностного кипения не реализуется.

Если каталитическая характеристика элементов изменяется несущественно с изменением материала носителя, то образующийся при осаждении активной фазы макрорельеф и его топографические признаки приобретают значительные особенности при смене носителя и, в первую очередь, при изменении степени и характера окисленности его поверхности. На поверхности кислото-термостойкой нержавеющей стали, защищенной тонкой, плотной, неразрушающейся оксидной пленкой, каталитическая фаза формируется в виде достаточно прочно связанных с подложкой грядообразных фрагментов, располагающихся преимущественно вдоль линий волочения на проволочном носителе. В случае использования носителя, покрытого пористым макрослоем окисла (окисленная поверхность никелевой проволоки), осаждение платиновой каталитической фазы происходит на удаленных друг от друга центрах, в результате чего формируется "островковый" макрорельеф, состоящий из отдельно расположенных зерен кристаллитов, весьма слабо связанных с окисленной поверхностью подложки. И наконец, при осаждении платиновой фазы в режиме ДК на неокисляющейся поверхности родственного металла (проволоки из платино-палладиево-родиевого сплава) формируется сплошной слой металла, и внешне, и по физической сущности самого процесса представляющий собой своеобразную "платиновую накипь". Такой тип каталитического элемента характеризуется высокой прочностью адгезионной связи выделившейся фазы с поверхностью носителя и значительной сопротивляемостью активного лоя воздействию "каталитической коррозии".

Завершая изложение результатов данного этапа исследований, коротко остановимся на кинетических особенностях процесса окисления аммиака на каталитических элементах с палладиевым покрытием. Если платинированный в указанных выше условиях ДК стальной проволочный носитель характеризуется совпадением всех кинетических параметров с аналогичными параметрами целиком платинового элемента, то на палладированной с той же плотностью нанесения стальной нити (слой высаженной фазы металла в пересчете на сплошное покрытие имеет толщину $\sim 0,1$ мкм) процесс окисления аммиака в отличие от монолитного палладия протекает в существенно нестационарном режиме с явно выраженными признаками пространственно-временной доменной неустойчивости.

Заметим, что весьма интересным направлением такого рода исследований может служить переход к многоэлементным композициям активных фаз на металлических носителях. ДК, как тонкий инструмент формирования сложных каталитических систем с заданным составом и плотностью нанесения, содержит в себе

ОР-А-2

большие научно-методические и прикладные возможности. Более подробная информация приведена в публикациях [2,3].

Работа выполнена по проекту РФФИ, которому авторы выражают благодарность за поддержку данной исследовательской программы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhukov S.A., Barelko V.V.
J.Heat and Mass Transfer.1992.V.35.No4.PP 759-776.
2. Барелко В.В., Хальзов П.И., Федорин Э.А.
Химическая физика, 1996, т.15, No 3, с.122
3. Барелко В.В., Хальзов П.И., Федорин Э.А.
Доклады РАН, 1997, т.354, No 1, с.1.

A NOVEL ANNULAR REACTOR FOR HIGH-TEMPERATURE KINETIC STUDIES

Alessandra Beretta and Pio Forzatti

Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria Chimica, POLITECNICO di Milano, Piazza L. da Vinci 32, 20133 Milano - ITALY

e-mail: pio.forzatti@polimi.it

fax: +39-(0)2-70638173

Introduction

Standard fixed-bed micro-reactors are traditionally used in catalysis for the study of reaction kinetics and for screening purposes. Major draw-backs of this configuration, though, are represented by the pressure and temperature gradients which arise within the catalytic bed when dealing with high flow rates and highly exo- or endothermic reactions. Besides, high values of space velocity can be guaranteed by reducing the amount of catalyst, but its dilution can cause by-pass of the reactant stream. Such non-uniformities make critical the reproducibility as well as the analysis (reactor modeling, derivation of kinetics) of the catalytic data. In practice, space velocities in the range 10,000-100,000 L(NTP)/kg catalyst/h and reaction temperatures below 400-600°C are the usual operating fields for lab-scale fixed-bed reactors.

In this work, the development of a structured catalytic reactor with annular configuration is reported. The reactor is schematically represented in Figure 1.

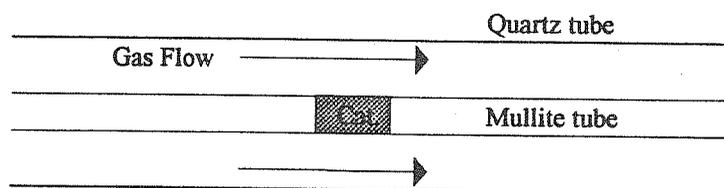


Figure 1 - Reactor section

Small amounts of catalyst (few milligrams) are loaded in the reactor in the form of a thin (50-100 μm) and short (0.5-5 cm) layer deposited onto a tubular ceramic support (O.D. = 4.75 mm), placed internally to quartz tube (I.D. = 7÷9 mm); the catalytic bed is longitudinally contacted by the gas stream which flows in laminar regime across the resulting annular duct. Pressure drop is practically absent, which allows realization of very high space velocities. In principle, this allows to

OP-A-3

test catalytic materials and perform kinetic studies in the range of high temperatures (that is closer to the operating field for industrial application, as in the case of catalytic combustion) without reaching complete conversions. The present design was originally reported by McCarthy (1995) and Papadakis et al. (1997).

The aim of the present paper is to demonstrate on both an experimental and a theoretical basis the performance of an annular reactor. The approach of investigation was of fundamental character; the chemical engineering analysis involved the extent of mass transfer, the performance under chemically controlled regime and the thermal behavior. The catalytic oxidation of CO was chosen as simple probe reaction, due to its suitable characteristics (a unique reaction product, the existence of known catalysts for this reaction).

Analysis of interphase mass transfer

In analogy with the behavior of monolith-structured reactors (Uberoi and Pereira, 1995), also the present annular reactor may be subject to mass transfer control in the presence of very high reaction rate at the catalytic wall. This was observed by running CO combustion tests over a very active Pt/Al₂O₃ catalyst. As shown in Figure 2 reports, CO conversion increased with increasing temperature up to nearly 500°C; at high temperatures mass transfer became the rate-determining step and conversion kept almost constant.

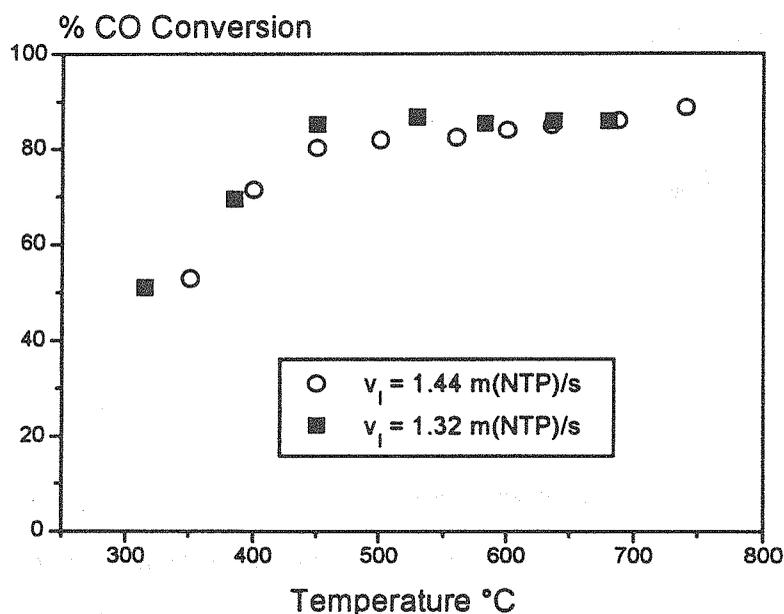


Figure 2 - CO combustion experiments at different linear velocity over a 1.5 cm long Pt/Al₂O₃ catalytic layer.

A systematic analysis of mass transfer was performed by studying the effects of linear velocity and catalyst-layer length. The results were modeled and the following correlation for the local Sherwood number was developed:

$$Sh = 2.845 + 37.64 \exp(-21.57 z^*) (1000 z^*)^{-0.35} \text{ with } z^* = \text{dimensionless axial coordinate}$$

The asymptotic value of Sherwood number was found very close to the typical value of honeycomb monoliths (Tronconi and Forzatti, 1992), but much more pronounced entrance effects were estimated in the present annular reactor. Thus, even if the presence of mass transfer resistances appear a potential limitation to the application of this reactor for high-temperature measurements over very active catalysts, it turned out that such resistances become indeed much weaker when using sufficiently high gas linear velocities ($>1.5 \text{ m(NTP)/s}$).

High-temperature kinetics

The reactor behavior was very different when a less active Ba-Mn-hexa-aluminate catalyst was tested. As illustrated by the results in Figure 3, in that case reaction rate was always the rate controlling step and CO conversion was an increasing function of temperature over the whole wide T-range investigated. The advantages of the present annular reactor could thus be fully appreciated.

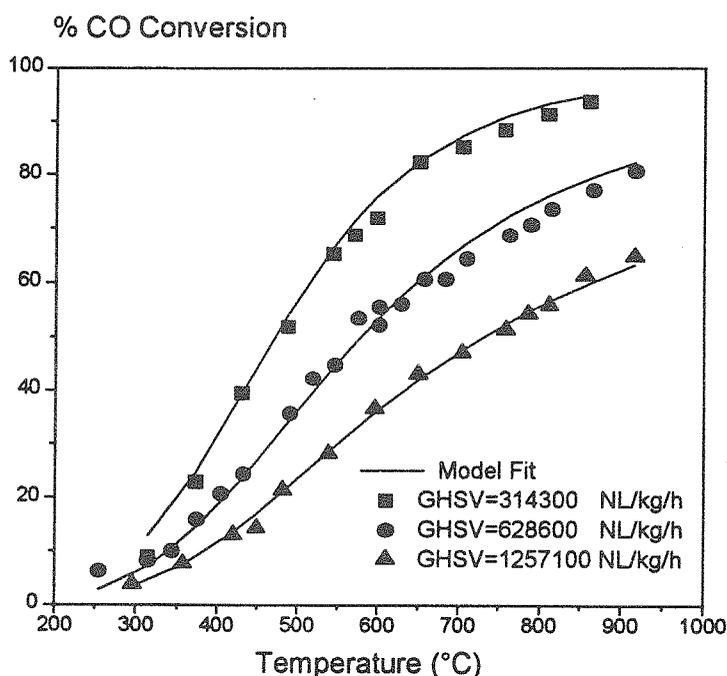


Figure 3 - CO combustion tests over a 5 cm long layer of $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$

The realization of space velocities as high as $10^6 \text{ L(NTP)/kg cat/h}$ allowed to extend towards very high temperatures the range of intermediate conversion values, that is the range which is relevant for

OP-A-3

kinetic measurements. CO conversion was, in fact, still below 70% at temperature close to 900°C. As a comparison, the same reaction was tested over the same catalyst inside a microreactor at standard flow rates (GHSV = 50,000 L(NTP)/kg cat/h); in the packed bed, CO conversion was complete at 350-400°C.

Finally, it is worthwhile noticing that the experiments herein presented were obtained under almost isothermal conditions; a very desirable feature of the present configuration is in fact represented by the geometrical distribution of the catalyst, which allows an efficient heat dissipation via radiation from the catalyst surface towards the oven inlet wall.

Conclusions

The present annular-structured catalytic reactor was found to be a very useful tool for exploring ranges of space velocity and reaction temperature which are far beyond the standards for lab-scale fixed bed reactors.

These features make the present design especially attractive for the study of reactions and/or to measure the activity of catalytic materials which are industrially applied in the field of high space velocity and high temperature, like in the case of methane or bio-gas catalytic combustion; in comparison with standard fixed-bed reactors, the use of the annular configuration allows to carry out the lab-scale investigation under operating conditions which are much closer to those of industrial use with consequent great advantages for scale-up and process design. Also, the present novel reactor seems suitable to study those reaction which suffer from strong selectivity problems and need micro-milli seconds contact times (like in the case of catalytic selective oxidation of alkanes), and/or those reactions which are associated with great thermal phenomena (like in the case of deep oxidations or dehydrogenations).

This work was financially supported by CNR-Roma

References

- McCarty J. G., *Catal. Today*, 26, 283 (1995).
- Papadias D., Johansson E. M., Edsberg L., Bjornbom P., Preprints, Div. Petrol. Chem., ACS Symposium, San Francisco, April (1997).
- Tronconi E, Forzatti P., *AIChE J.*, 38, 201 (1992).
- Uberoi M., Pereira C. J. , *Ind. Eng. Chem Res.* 35, 113 (1995).

**STUDY OF OSCILLATORY AND AUTOWAVE PHENOMENA
IN CARBON MONOXIDE OXIDATION REACTION OVER Pt(100)
BY MEANS OF THE STATISTICAL LATTICE MODELLING**

E.I. Latkin^{a)}, V.I. Elokhin^{b)}

^(a) Novosibirsk State University RIMIBE, Novosibirsk, Russia

^(b) Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

The current knowledge of the $CO+O_2$ reaction mechanism over Pt(100) makes possible to state rather justified theoretical models giving insight to the features of spatio-temporal dynamics of reaction on the platinum surface. It was shown that under certain conditions (partial pressures of reactants and temperature) the adsorbate coverages and the reaction rate undergoes self-oscillations attended by the autowave propagation of CO_{ads} and O_{ads} islands on the surface. The observed phenomena are associated with the reversible adsorbate-induced surface phase transition $hex \leftrightarrow 1 \times 1$. The platinum state in 1×1 phase is catalytically active due to the ease of oxygen molecules dissociation: $S^{1 \times 1}(O_2) \approx 0.3 \div 0.4 \gg S^{hex}(O_2) \approx 10^{-3}$ [1]. As STM-data evidence that upon attaining some critical coverages $\approx 0.05 \div 0.1$ ML, the $hex \rightarrow 1 \times 1$ surface phase transition proceeds with formation of $CO_{ads}/1 \times 1$ islands [1]. When the CO_{ads} coverage falls below a critical value, than the reverse surface phase transition $(1 \times 1) \rightarrow hex$ is initiated. It has been shown recently by molecular beam studies that the (1×1) -CO island growth rate, and therefore, the (1×1) phase, is governed by a strongly non-linear power law $\dot{\Theta}_{1 \times 1} \sim (\Theta_{CO}^{hex})^n$, where $\Theta_{1 \times 1}$ is a part of the surface transformed into (1×1) phase, Θ_{CO}^{hex} is the CO coverage on the hex phase, and $n \approx 4$ [2].

The statistical lattice model based on the Monte Carlo technique for describing of the self-oscillatory and autowave phenomena in the CO oxidation reaction over Pt(100) is studied in this contribution. The model incorporates the modern view on the stages of reaction mechanism $(CO+O_2)/Pt(100)$, primarily the experimental data concerning the local change of catalytic properties under the reversible surface structure transformation $hex \leftrightarrow 1 \times 1$ of Pt(100) surface induced by CO adsorption.

The catalyst surface is modelled by means of the lattice ($N \times N$ square cells, in our simulations N was varied from 60 to 1000) with periodic boundary conditions. Each cell corresponds to

OP-A-4

the active centre (*) of the platinum surface and can exist in one of five states: $*_{hex}$, CO_{ads}^{hex} , $*_{1\times1}$, $CO_{ads}^{1\times1}$ and $O_{ads}^{1\times1}$. The main processes governing the dynamics of the model are:

- 1) $CO + * \rightarrow CO_{ads}$;
- 2) $CO_{ads}^{hex} \rightarrow CO + *_{hex}$;
- 3) $(hex) \rightarrow (1\times1)$: $4CO_{ads} \rightarrow 4CO_{ads}^{1\times1}$;
- 4) $(1\times1) \rightarrow (hex)$: $*_{1\times1} \rightarrow *_{hex}$;
- 5) $O_2 + 2*_{1\times1} \rightarrow 2O_{ads}^{1\times1}$;
- 6) $O_{ads}^{1\times1} + CO_{ads} \rightarrow CO_2 + *_{1\times1} + *$;
- 7) $CO_{ads} + * \rightarrow * + CO_{ads}$.

So-called Monte Carlo step (MCS) consisting from $N \times N$ elementary action was used as a time unit, i.e. on average every MCS calls each cell at least once (except for diffusion and reaction processes, see below). In our model by elementary action it is meant a trial to change a state of the randomly chosen centre in such a manner as it was with the substances named in above mentioned processes 1) - 5). The probability of some particular process w_i is determined by a ratio between the rate coefficients for stages 1) - 5): $w_i = k_i / (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5)$, therewith the rate coefficients for the adsorption processes are multiplied by the relevant partial pressures (the rate coefficients of the elementary processes 1) - 5) were partly taken from the available literature, e.g., [3]). When appropriate process is chosen according to the adjusted w_i ratio then an attempt of its realization is undertaken. Depending on the state of the randomly chosen cell (one - in case of 1st, 2nd and 4th processes; two - in case of 5th; four - in case of 3rd) the chosen process can either occur or not. E.g., if the CO adsorption is chosen then for the success of this attempt the randomly chosen cell ($*_{hex}$ or $*_{1\times1}$) must be empty; in case of the O_2 adsorption two randomly chosen neighboring cells must be in the $*_{1\times1}$ state; if according the adjusted probability w_3 the process of $(hex) \rightarrow (1\times1)$ is chosen, we randomly choose the block from four (2×2) neighboring centers of the lattice, and if all of them are covered with CO_{ads} , then they become state $CO_{ads}^{1\times1}$, etc. Otherwise the state of the chosen cell (cells) remains unchanged. This procedure reflects indirectly the dependence of the stage rates on the surface coverages by adsorbed substances and, in our case, on the surface coverages by the different surface phases. Diffusion is necessary for the spatio-temporal processes synchronization occurring on the different regions of the model surface. In our model after each of $N \times N$ trial to carry out one of the processes (1) ÷ (5) the inner cycle of CO_{ads} diffusion is arranged. The cycle consists of M attempts of random choice of two neighbor lattice cells (in our computations M was varied from 20 to 100). If such pair is $\{CO_{ads}, *\}$, then CO_{ads} and $*$ interchange their position, i.e. diffusion happens (stage 7). For all other pairs except for

$\{CO_{ads}, O_{ads}^{1 \times 1}\}$, an attempt of diffusion is rejected. If the pair is $\{CO_{ads}, O_{ads}^{1 \times 1}\}$, reaction (stage 6) occurs with releasing of active sites and forming of CO_2 (reaction rate counter increased therewith by a unit). The type of active sites remains the same. Thus, the rate of $CO_{ads} + O_{ads}$ interaction is determined by a number of diffusion trials (i.e., by M parameter): at large $O_{ads}^{1 \times 1}$ coverages and sufficiently intensive CO_{ads} diffusion the reaction rate is practically "infinite", while at small $O_{ads}^{1 \times 1}$ coverages the reaction rate is limited by CO_{ads} transfer to small oxygen clusters. Realization of the 6th stage indirectly assumes that for the interaction of surface species the diffusion of mobile CO_{ads} is required to overcome the potential barrier, in such a manner that CO_{ads} faced with O_{ads} .

The synchronous variations of the reaction rate, O_{ads} and CO_{ads} coverages and *hex* and 1×1 surface phases exhibited within the range of the suggested model parameters (under the conditions very close to the experimental observations). These oscillations are accompanied with the autowave behaviour of surface phases and adsorbate coverages. In the course of simulations the distribution of local intensity of CO_2 formation was calculated. The simulation shows that the intensity of CO_2 formation in the CO_{ads} layer is low, and the highest intensity of CO_2 formation is related to a narrow zone between the growing O_{ads} island and surrounding CO_{ads} layer («reaction zone»). The presence of the narrow reaction zone with atomic resolution was found experimentally (field ion probe-hole microscopy technique with 5 Å resolution) in [4]. Inside oxygen island the intensity of CO_2 formation is intermediate. The peak of the integral reaction rate corresponds to the maximal perimeter of the oxygen island. At the sufficiently high rates of CO_{ads} diffusion and $O_{ads} + CO_{ads}$ reaction ($M = 100$) the oscillations are characterized by nearly constant amplitude and period. The shape of oscillations also remains almost unchanged, though the active zones with elevated concentration of free active centres appear every time on new regions of the model lattice. The lowering of M parameter down to 50 does not influence the regularity and uniformity of the oscillations but results in some decrease of period and amplitude. The further lowering of M down to 30 leads to the nonregularity (chaotization) of the period and amplitude of oscillations and even to intermittence phenomena. In this case the adsorbed oxygen is always present on the surface in a shape of moving spots (cellular structure, fragments of spirals, strips, etc.).

The competition of the mechanisms of O_2 and CO adsorption in combination with the processes of the surface structure transition $hex \leftrightarrow 1 \times 1$ are the driving force for self-

OP-A-4

oscillations. At a proper choice of model parameters k_i on the surface regions with elevated concentration of the active centres $*_{1\times 1}$ the oxygen adsorption dominates, needed two neighboring free centers $*_{1\times 1}$. Carbon monoxide adsorption prevails in zones with low local concentration of the active centres. CO_{ads} diffusion and surface reaction represented by M parameter synchronize the situation on different local regions of the surface thus governing the oscillation regularity. The increase of the rate coefficient for structural phase transformation (hex) \rightarrow (1×1) leads to the disappearing of the wave phenomena on the surface, however the reaction rate and surface coverage's continue to oscillate.

The dependencies of oscillation features *versus* reaction parameters (e.g., CO partial pressure) has been studied by means of step-by-step changing of these parameters. The boundaries of oscillatory behavior and hysteresis effects are revealed. Furthermore, the kinetic model, as a system of ordinary differential equations corresponding to the above mentioned detailed mechanism of the reaction, has been studied using the continuation algorithm, which allows to provide the bifurcation analysis of solutions and simultaneous analysis of their stability [5]. The reasons for the similarity and distinctions between dynamics of both models (ODE's system and Monte Carlo) are discussed.

Hence, the statistical lattice model constructed for $(CO+O_2)/Pt(100)$ reaction takes into account the change of surface properties due to the adsorbate-induced reversible surface transformation $hex \leftrightarrow 1\times 1$. The model demonstrates the synchronous variations of reaction rate, O_{ads} and CO_{ads} coverages, hex and 1×1 surface phases under the conditions close to the experimental ones. Self-oscillations of the reaction rate are accompanied by autowave processes on the model platinum surface. The existence of the reaction zone between the moving adsorbate islands has been shown. The results obtained make possible to interpret the surface processes on the atomic scale. The computer movies illustrating the spatio-temporal dynamics of the adsorbed layer distribution and the local intensity of the reaction rate at different rates of reaction and CO_{ads} diffusion are available at <http://ieie.nsc.ru/~latkin/>

1. G. Ertl. *Adv. Catal.*, **37** (1990) 213; *Surface Sci.*, **299/300** (1994) 742.
2. A. Hopkinson, X.C. Guo, J.M. Bradley and D.A. King. *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 8862.
3. R. Imbihl, M.P. Cox, G. Ertl, H. Muller and W. Brenig. *J. Chem. Phys.*, **83** (1985) 1578.
4. V. Gorodetskii, W. Drachsel and J.H. Block. In: *11th Intern. Congr. on Catalysis*, June 30 – July 5, 1996, Baltimore, Maryland, USA. Posters, Catalyst Characterization, Po-138.
5. V.I. Dyatlov, V.V. Konyashkin, V.S. Potapov, S.I. Fadeev. Film Electromechanics, Nauka, Novosibirsk, 1991, p.140-246.

РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ CO НА ДИСКРЕТНО-НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Савченко В.И., Фадеев С.И.*, Березин А.Ю.*, Калинин А.В.,

Ефремова Н.И., Гайнова Н.А.*, Павлова С.Н., Иванов Е.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

**Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН*

Поверхности реальных катализаторов неоднородны в структурном (разные грани металла) и химическом плане (металл на носителе, смесь окислов). Можно предположить, что реакция протекает на межфазной границе и/или разные стадии реакции протекают на разных участках поверхности (фазах), а кинетическое сопряжение стадий осуществляется за счет поверхностной диффузии адчастиц. Необходимо оценить - какие эффекты в кинетике реакции можно ожидать в этом случае.

В работе проведен анализ математических моделей реакции окисления CO на неоднородной поверхности катализатора путем численного исследования соответствующих автономных систем. Рассмотрен случай, когда поверхность катализатора состоит из двух типов участков, сопряженных диффузией CO_{ads} , на каждом из которых реакция идет по одной и той же схеме (трех- или пятистадийной), но с разными константами. Методом гомотопии построены диаграммы стационарных состояний в зависимости от температуры, от давления $P(CO)$ и других параметров. Определена устойчивость полученных стационарных состояний. Показано, что диффузия CO_{ads} с одних участков на другие приводит к существенному изменению бифуркационной картины стационарных состояний, а также к появлению изол (изолированных ветвей решений). Показано, что кинетическое сопряжение разных участков при 3-х стадийных схемах приводит к появлению синергетического эффекта, что открывает путь для создания низкотемпературного катализатора окисления

ОР-А-5

СО. Наиболее важны системы благородный металл// восстанавливаемый окисел (БМВО). Исследование модельных гетерофазных систем Pd/Fe₂O₃, приготовленных в камере РФЭ-спектрометра, показало, что высокая низкотемпературная активность связана с восстановлением окисла до Fe₃O₄. В условиях реакции поверхность Pd покрыта CO_{адс}, Fe₃O₄ - O_{адс}, а реакция протекает на межфазной границе Pd-CO_{адс}//O_{адс}-Fe²⁺(Fe₃O₄) и/или связана с перетеканием адчастиц между фазами. Методом пропитки α-Fe₂O₃ приготовлен катализатор Pd/Fe₂O₃, обладающий высокой активностью в реакции окисления СО при низких температурах (300К).

Для сопряженных пятистадийных схем реакции изучено влияние диффузии CO_{адс} на области существования периодических решений, т.е. автоколебаний скорости реакции. Численные результаты получены с помощью пакета программ "STEP". Построение стационарных решений сопровождается определением их устойчивости по критерию Годунова-Булгакова и знака определителя матрицы Якоби. В таком сочетании появляется возможность выявления значения параметров, при которых возникают автоколебания. Показано, что движение границы реакции по неоднородной поверхности Pt-острия в АЭМ, расширение и смещение области колебаний по P(CO), могут быть объяснены сопряжением разных по свойствам участков поверхности за счет диффузии CO_{адс}. В зависимости от скорости диффузии CO_{адс} между участками возможны сложные колебания, колебания с удвоенным периодом и полная синхронизация колебаний на всех участках.

Данная работа поддерживается Российским Фондом Фундаментальных Исследований, грант N96-03-34002.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

В.С. Бесков, С.В. Гетманцев, А.В. Кравцов*

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва; *ТПУ, Томск*

Сложный состав реагирующей смеси, множество одновременно проходящих реакций и взаимных преобразований реагентов - особенность химическо - технологических процессов нефтепереработки. Использование современных методов химической кинетики наталкивается на принципиальные ограничения:

- Очень большая размерность реагирующей системы, содержащей десятки и сотни веществ. Количество реакций - значительно больше.
- Экспериментальное исследование всех реакций и их взаимовлияния невозможно в течение разумного времени.
- Состав перерабатываемых смесей меняется довольно часто из-за изменения начального сырья и условий его первичной переработки. Необходимость частого полного анализа смеси приводит к невозможности управления процессом в режиме реального времени.

Поэтому необходимы специальные методы математического описания превращений в многокомпонентной смеси. В настоящее время развиты такие подходы к созданию кинетических моделей для сложных смесей.

Статистические методы [1,2] используют полиномиальные модели, объединяющие некоторые обобщенные параметры. Эти модели как метод "черного ящика" плохо обоснованы теоретически, описывают процесс только в узком интервале изменения параметров.

Покомпонентное описание процесса [3] мало полезно для практического использования из-за сложности полного и оперативного анализа смесей.

Агрегирование [4, 5] получило самое большое распространение. В этом методе компоненты объединены в группах по определенным признакам. Эти группы реагируют между собой как псевдокомпоненты. Но этот метод не учитывает изменение внутригруппового состава смесей.

Смесь непрерывного состава [6, 7] рассматривает физико-химические свойства смеси, включая реакционные, не как набор их значений для компонентов смеси, а как непрерывное их распределение по некоторому пара-

ОР-А-6

метру, например, числу С-атомов в компонентах. Этот метод не учитывает различие свойств химических групп (парафины, олефины, ароматические углеводороды и т.д.), что приводит к методическим ошибкам.

Дискретная модель компонентов непрерывного состава [8, 9] была предложена для предсказания протекания технологического процесса (конверсия, селективность, температура) и технологические свойства (температура кипения, теплота сгорания, плотность, октановое число и др.). Этот метод объединяет преимущества агрегирования, в котором выделяются различные группы углеводородов, метода непрерывного состава смеси для предсказания свойств групп и использует дискретное распределение как отражение свойств индивидуальных компонентов. Это позволяет:

- поддерживать физико-химическое обоснование схемы превращений;
- компактно описывать превращения реагирующих компонентов;
- сохранять информацию о превращениях углеводородов при изменении состава перерабатываемого сырья и даже процесса;
- значительно сокращать объем дополнительной информации, необходимой для управления процессом при изменении состава сырья и условий процесса.

Моделирование ряда промышленных процессов показало обоснованность и перспективность использования разработанного подхода к моделированию многокомпонентных процессов в нефтехимии и нефтепереработке.

Литература

1. Бельцов Б.А. Химия и технология топлив и масел, 1967, N 4, с.31
2. Рубекин Б.Ф. Химия и технология топлив и масел, 1966, N 6, с.40.
3. Хутгер Т. и др. - ЖПХ, 1972, N 11, с.2574.
4. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. - Производство высокооктановых бензинов, М., Химия, 1981.
5. Wei J., Kuo J.C.W. - Ind. Eng. Chem., Fundam., 1969, v. 8, N 1, p. 114.
6. Aris R., Gavalas G.R. - Roy. Soc. London, Phil. Trans., 1966, v. 220, p. 351.
7. Flock W., Kuznezov J.I., Hoffman J., Beskov V.S. - Chem. Techn., 1976, N 3, p. 138.
8. Кравцов А.В. и др. - сб. Физико-химические аспекты разработки нефтехимических процессов, М., с. 34.
9. Москвин В.С., Бесков М.С. и др. - Моделирование процесса каталитического риформинга бензинов, М., ЦНИИнефтехим, 1990.

СЕКЦИЯ В.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ В ХИМИЧЕСКИХ
РЕАКТОРАХ**

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОПЕРЕНОСА И ГИДРОДИНАМИКИ ПРИ ЭВОЛЮЦИИ ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ РЕАКТОРА

И.В. Мелихов, А.М. Кутепов, А.Я. Горбачевский, А.Г. Чурбанов

Московский государственный университет, Москва. Gorba@radio.chem.msu.ru

Исследовано образование отложений и инкрустаций на стенках и элементах конструкций химических реакторов, трубопроводов и теплообменников. При эксплуатации аппаратов происходит осаждение солей жесткости на стенках и арматуре теплообменниках, отложение твердых побочных продуктов на стенках каталитических реакторов, образование инкрустаций на арматуре кристаллизаторов. Сформулированы математические модели и численно изучено влияние образовавшихся отложений на гидродинамику и теплообмен в аппаратах. Исследуется модельный реактор, в котором происходит смешение реагентов, гомогенные реакции (эндотермические и экзотермические), течение реагентов. Расчеты могут проводиться для реальных конструкций или их элементов.

Тепло- массоперенос реагентов химически реагирующей среды

Рассмотрены гомогенные реакции второго порядка, смешение реагентов при раздельном вводе реагентов и ламинарном режиме течения. Растворы реагентов имеют одинаковую вязкость, плотность и температуру. Конвективный тепло- массоперенос и перемешивание реагентов описываются уравнением Навье-Стокса с учетом тепло- выделения за счет экзотермической реакции. Источники (или стоки) концентраций определяются кинетикой гомогенных и гетерогенных реакций, а источники тепла - внешними тепловыми воздействиями и тепловыми эффектами реакций.

Кристаллизация на стенках аппарата

На каждом участке стенки, который контактирует с раствором, происходит зарождение и рост кристаллов АВ. Зарождение центров роста на стенке представляется как присоединение или отрыв молекул кристаллизанта до образования (формирования) элемента поверхности, являющегося гранью кристалла инкрустаций. При росте кристаллов, фиксированных на стенке, происходит перекрывание граней, растущих вдоль стенки. Это описывается уравнением

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left[b \frac{\partial}{\partial l} (G_{w0} F_s) - G_{w0} F_s \right] + \frac{\partial}{\partial l_1} \left[b \frac{\partial}{\partial l_1} (G_{w1} F_s) - G_{w1} F_s \right]$$

где $F_s = \partial^2 A / \partial l_1 \partial l_2$, А- число кристаллов, у которых ширина меньше l_1 , а высота l_2 , на единице поверхности стенки, b- средний масштаб флуктуаций l_i , средние скорости G_{w0} по нормали и G_{w1} тангенциально к поверхности.

ТМШ в области с изменяющейся геометрией

При росте или растворении инкрустаций происходит изменение геометрии и свойств области течения реагентов. Наблюдаются характерные для исследования тепло- массопереноса подобласти: чистый раствор, пористая (проницаемая) среда, и непроницаемые стенки. Образование пористой среды возможно при растворении многофазных (с различной растворимостью фаз) инкрустаций, растворения по дефектам, росте дендритных кристаллов и т. д. При этом пористость плавно изменяется во времени и пространстве объема реактора.

Численный эксперимент

Кристаллизационное инкрустирование стенки

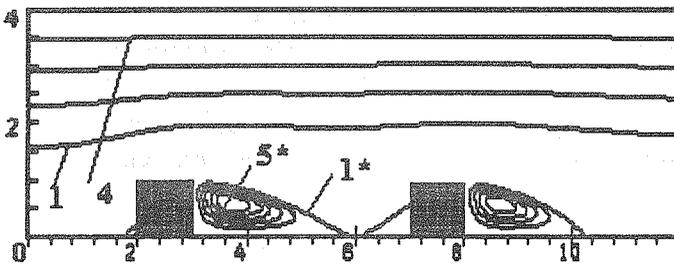
При поступлении пересыщенного раствора на стенке реактора растут кристаллы. Инкрустации имеют две стадии образования: островковые инкрустации и сплошная корка на поверхности. Скорости роста кристаллов инкрустации зависит от

ОР-В-1

пересыщения раствора, и локальной гидродинамики, осаждения примесных частиц из потока и т. д.

Гидродинамика течения около системы препятствий

Рассмотрено несколько препятствий, обтекаемых потоком реагентов (рис. 1). При различных режимах течения исследованы режимы независимого обтекания каждого препятствия и определены параметры перехода к совместному обтеканию, когда система препятствий обтекается как целое. Эти режимы имеют особенности массообмена потока раствора с областью циркуляции.

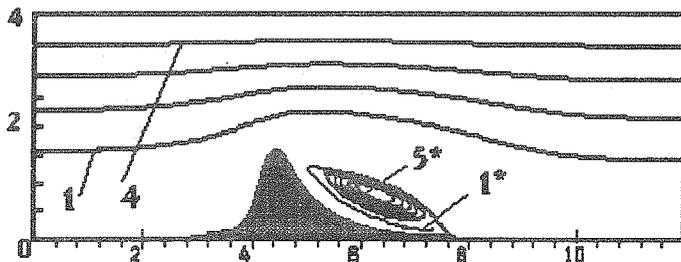


Значения линий уровня функции тока в потоке
0.444 (1), 0.889 (2), 1.334 (3),
1.778 (4), В вихре
-0.006 (1*), -0.012 (2*), -0.019
(3*), -0.025 (4*), -0.031 (5*).

Рис. 1 Картина обтекания системы препятствий для $Re=20$ (по размеру препятствия)

Согласованная задача роста инкрустаций с изменением геометрии канала

На начальной стадии процесса обтекается прямоугольное препятствие. Около препятствия образуются вихри (перед и за препятствием) и происходит рост инкрустаций изменяющих геометрию канала (рис. 2).



Значения линий уровня функции тока в потоке
0.444 (1), 0.889 (2), 1.334 (3),
1.778 (4), в вихре
-0.0001 (1*), -0.0003 (2*),
-0.0005 (3*), -0.0006 (4*),
-0.0008 (5*).

Рис. 2. Обтекание препятствия, заросшего инкрустациями при $Re=20$

Теплоперенос в областях роста инкрустаций

Исследован тепломассоперенос в системе: ⟨движущийся раствор⟩ - ⟨инкрустации переменной толщины⟩ - ⟨конструкционный материал стенки⟩. При известных параметрах определены потоки тепла и поля температуры для различных режимов течения. Количественно определен эффект снижения теплоотдачи при образовании инкрустаций на стенках.

Численный эксперимент позволил проанализировать зависимости:

Характеристика роста инкрустаций: Образование островков, образование сплошной пленки, шероховатость инкрустаций, средняя, минимальная и максимальная толщина инкрустаций.

Гидродинамика. Изменение реакционного объема, изменение характера течения при росте инкрустаций около препятствий.

Динамика изменения теплопереноса через инкрустированную стенку. Моделируется изменение теплового потока через многослойную стенку с переменной геометрией и коэффициентами переноса.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АЭРОТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В АППАРАТАХ С ПОРИСТОЙ ВСТАВКОЙ

Балакаева Г.Т., Жапбасбаев У.К.

Казахский Государственный Университет им. аль-Фараби
Алматы, 480090, ул. Университетская, д.30, кв.76 тел. (3272) 64-59-69

Ряд прикладных задач, например, утилизация отходящих газов промышленности, дожигание выхлопных газов автотранспорта приводит к необходимости исследования полного аэротермохимического процесса на основе совместного рассмотрения уравнений в каждой среде с учетом краевых условий сопряжения на границах раздела сред.

Предлагаемая математическая модель представляет собой систему уравнений гидродинамики и тепломассообмена с учетом химических превращений, записанных для осесимметричного реактора. Уравнения движения решаются совместно с уравнениями тепломассообмена, описывающими перенос тепла по твердой и газовой фазам, перенос реагирующего вещества.

Разработанная численная методика решения позволяет проводить совместное решение системы уравнений в проточных частях аппарата и в зернистом слое с учетом краевых условий сопряжения на границах раздела сред.

Для описания турбулентного движения в проточных частях аппарата используется двухпараметрическая к-е модель, коэффициент эффективной вязкости в пористой среде определяется с помощью алгебраической модели турбулентности.

Проведены расчетно-теоретические исследования при широком варьировании режимных параметров, получены результаты, показывающие распределение гидродинамических и тепловых характеристик в промышленном аппарате.

В результате расчетов выявлено влияние различных режимных конструктивных параметров на аэродинамику аппарата, к ним относятся: интенсивность теплообмена с окружающей средой, пристенная неоднородность и т.д.

Предлагаемая математическая модель и методика расчета аэротермохимического процесса в аппарате с пористой вставкой позволяет раскрыть закономерности аэродинамики и тепломассообмена, произвести оценку эффективности

ОР-В-2

работы аппарата. В результате проведенных расчетов можно получить не только полную картину распределения тепловых и динамических характеристик, но и способы воздействия на них с целью повышения эффективности работы аппарата.

В более сложных конструкциях на указанное добавляется влияние других видов неоднородностей, что приводит к ухудшению выхода целевого продукта. Следовательно, в каждом случае необходимо проводить расчет аэротермохимического процесса и только после этого, получив информацию о характере распределения параметров течения, можно искать способы повышения эффективности работы реактора.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО СРЫВА В ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРАХ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСИ ЭТИЛЕНА

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

НИИ "Синтез", Москва

Получение окиси этилена, одного из важнейших крупнотоннажных продуктов основного органического синтеза, осуществляется в трубчатых реакторах большого диаметра. Высокоэкзотермичный процесс окисления этилена в окись этилена проводится в неподвижном слое серебряного с добавками катализатора на инертном корундовом носителе, расположенного в узких трубках (внутренний диаметр 21-37 мм) с высотой слоя 6-9 метров. Отвод тепла осуществляется кипящей водой или органическим теплоносителем, циркулирующим в межтрубном пространстве реактора.

Теплонапряженность процесса и высокая параметрическая чувствительность реакторов или отдельных трубок к изменению характеристик катализатора, особенно при его неоднородной дезактивации во времени, изменению состояния поверхности теплоотвода и колебаниям технологических параметров в ходе эксплуатации могут приводить к нарушениям работы реакторов, тепловому срыву и аварийной остановке процесса [1,2,6]. Эти остановки продолжительностью от нескольких часов до нескольких дней или более, учитывая большую единичную мощность реакторов (до 60-70 тыс. тонн в год), даже без разрушения оборудования приводят к значительным экономическим потерям.

Проведенный анализ тепловых срывов (thermal runaway) промышленных реакторов показал, что, как правило, сначала возникает "горячее пятно" в одной из трубок, в основном в периферийной области, где преимущественно происходит накопление примесей, ухудшающих характеристики катализатора (потеря промотирующих добавок, накопление каталитических ядов, снижение активности и селективности) [3] и затруднены условия теплоотвода [4]. Затем "горячее" пятно распространяется на соседние трубки и по мере развития передвигается по ходу движения газового потока или даже навстречу, вызывая за счет высокой температуры разложение этилена (decomposition) или превышение пределов воспламенения реакционной газовой смеси за преде-

ОР-В-3

лами слоя катализатора в объеме верхней или нижней крышки реактора. Это приводило к срабатыванию блокировок или к разрушению взрывных мембран.

В этой ситуации приходится останавливать процесс, вскрывать реактор и обследовать состояние катализатора и оборудования. Температура катализатора в этих трубках в зоне "горячего пятна" достигает 700-800°C, он дезактивируется и начинает резко отличаться по своим характеристикам от остального катализатора, а теплоотводящая поверхность может "закоксовываться", что в свою очередь затрудняет дальнейшую эксплуатацию реакторов. Поскольку предотвращение теплового срыва в реакторе является залогом стабильной безопасной эксплуатации промышленных производств окиси этилена, были проведены систематические экспериментальные исследования теплового срыва с целью изучения его возникновения, развития, способов его обнаружения и предотвращения. Для этого были выполнены исследования тепловых срывов в опытных реакторах-элементах промышленного реактора при окислении этилена в окись этилена кислородом или воздухом на различных катализаторах. Сопоставляя результаты натуральных и вычислительных экспериментов, была скорректирована математическая модель процесса и найдены условия, при которых может возникнуть срыв, т.е. прогнозирование и предотвращение тепловых срывов в промышленных реакторах [1,4,5,6].

На опытной установке в реакторах - элементах промышленного реактора, трубках диаметром 21 мм с отводом тепла циркулирующим органическим теплоносителем и с отбором проб газа и замером температуры через каждый метр длины слоя катализатора, была проведена серия экспериментов с катализаторами различной активности и вариацией технологических параметров. Использовалась реальная промышленная газовая смесь при давлении до 20 атм. Анализ газовой смеси и продуктов реакции осуществлялся хроматографическим и масс-спектрометрическим методом.

Инициирование теплового срыва осуществлялось ступенчатым повышением температуры теплоносителя или снижением подачи теплоносителя вплоть до полного прекращения, при сохранении постоянной температуры и количества подаваемой газовой смеси.

При этом и до момента теплового срыва, и по мере его развития фиксировали профиль температур и концентраций компонентов газовой смеси.

ОР-В-3

Контролировали также появление новых, характерных для теплового срыва, примесей - продуктов пиролиза этилена.

При нормальной работе реактора температурный профиль в слое катализатора имеет обычно максимум на длине слоя 3-4 м (из общей длины слоя катализатора около 7 м). По мере повышения температуры теплоносителя и нагрузки (тепловыделения) или уменьшения подачи теплоносителя (теплоотвода) величина T_{\max} возрастает, и при выдержке - остается постоянной. Но в момент начала теплового срыва величина T_{\max} продолжает непрерывно возрастать, с характерной точкой перегиба во времени. Температура в "горячей точке" достигает 600-700°C. В газовой смеси концентрация кислорода падала до нуля (полностью срабатывался кислород) и образовывался пропилен (до 500-750 ppm) и 2-метилпропилен (до 200 ppm).

Установлено, что "горячая точка" смещалась при этом или по ходу движения газовой смеси со скоростью до 5-10 см/мин, или навстречу со скоростью до 50 см/мин. При прекращении подачи теплоносителя "горячий" фронт всегда перемещался навстречу газовому потоку, по направлению к входу в реактор. При повышении температуры теплоносителя - направление перемещения зависело от ряда факторов, как от состояния поверхности теплоотвода (например, закоксованных трубок в области горячего пятна), так и от активности катализатора. Как правило, в трубке со свежим и более активным катализатором "горячее пятно" перемещалось навстречу потоку. Это - более опасный случай, так как перемещение идет в сторону газовой смеси с более высокой концентрацией кислорода и этилена. В любом случае разность температур между выходящим из реактора газовым потоком и входящим в реактор теплоносителем быстро повышается, поэтому эта величина и используется для блокировки при возникновении теплового срыва. При срабатывании блокировки прекращается подача этилена и кислорода.

При тепловом срыве в одной трубке в газовой смеси на выходе концентрация образовавшегося пропилена достигает свыше 700 ppm. В промышленном реакторе, содержащем более 10 тысяч трубок, "горячее пятно" от одной трубки через теплоноситель повышает температуру соседних трубок, зона нагрева расширяется и достигает свободного объема верхней или нижней крышки реактора. Но даже до наступления полного теплового срыва всего реактора содержание пропилена (или 2-метилпропилена) в газовой смеси на

ОР-В-3

выходе из реактора за счет разбавления газом из еще нормально работающих трубок уже составит 0,2-0,3 ppm, что вполне может быть зафиксировано непрерывно работающими газоанализаторами. Оперативное своевременное вмешательство и разгрузка реакторов позволит предотвратить тепловой срыв в реакторе, не допустить срабатывания блокировок и разрыва мембраны.

Математическое моделирование реактора с использованием модели идеального вытеснения с учетом внутренней диффузии в зерне катализатора, скоррелированной с учетом реальных профилей концентраций и температур в опытных трубках, позволило описать реальные режимы в реакторах процесса окисления этилена в окись этилена, условия возникновения и момент начала теплового срыва реактора. При этом реальный запас устойчивости по температуре теплоносителя ($\Delta T = T_{\text{срыв}} - T_{\text{норм}}$) для нормального теплового режима, найденный на основе вычислительного эксперимента, практически совпал с экспериментальным. Это позволило надежно оценивать условия стабильной безопасной работы промышленных реакторов процесса окисления этилена в окись этилена. Наряду с фиксированием общепринятых технологических параметров работы реакторов, оперативный текущий контроль за появлением побочных продуктов позволяет своевременно предотвратить возникновение теплового срыва действующих промышленных реакторов при возникновении и развитии неоднородностей в характеристиках катализатора или состояния самого реактора и его теплоотводящих поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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. Слинко.//Труды международной конференции "Химреактор-13". Новосибирск, 1996 г.
2. D. Klose, P. Kripylo, L. Mogling. / Chem. Techn. 1985, Bd. 37, No 12, s.506.
3. Дезактивация серебряных катализаторов процесса окисления этилена. / Б.Б. Чесноков, В.С. Соколов, Ю.В. Ионов и др.//Химическая промышленность, 1988 г., №5, с.270-271.
4. Анализ работы промышленного реактора синтеза окиси этилена с учетом неоднородностей в системе теплоотвода. /Б.Б. Чесноков, В.Н. Стобецкий, В.С. Колобашкин и др.//Химическая промышленность, 1991 г., №12, с.707-709.
5. Математическое моделирование и экспериментальное исследование реактора синтеза окиси этилена с мелкопористым катализатором. /Б.Б. Чесноков, В.С. Колобашкин, Б.Я. Стуль и др.//Химическая промышленность, 1990 г., №8, с.457-460.
6. Получение оксида этилена каталитическим окислением этилена. / Б.Б. Чесноков. Докторская диссертация, Москва 1996 г.

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ВОЛН В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

А.П. Герасев

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

Явление распространения тепловых волн в неподвижном слое катализатора является одним из ярких примеров образования пространственно-временных диссипативных структур в активных средах. Ключом к пониманию природы этих структур является установление общего принципа согласованного протекания физико-химических процессов, обеспечивающего их пространственно-временную устойчивость.

Простейшая математическая модель неподвижного слоя катализатора строится в приближении двух взаимопроникающих континуумов, заполняющих один и тот же объем. Модель учитывает конвективный поток реакционной смеси, химическое превращение веществ и эффективную теплопроводность продуваемого зернистого слоя. Стационарность характеристик тепловых волн позволяет свести математическое описание существенно нестационарного процесса к системе двух нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений. Задача содержит неизвестный параметр - скорость распространения тепловой волны, который подлежит определению. В [1, 2] строго показано существование множественности автоволновых решений первого и второго рода при протекании в слое катализатора обратимой реакции. Медленные тепловые волны (МТВ) (автоволновые решения второго рода) могут распространяться в слое предварительно разогретого катализатора при подаче холодной реакционной смеси и соответствуют единственному физически разумному решению задачи. Следовательно, для выбора этого единственного решения задачи законов сохранения массы и энергии недостаточно, необходимы дополнительные предположения.

Второе начало термодинамики, отражая необратимость всех реальных макроскопических процессов, выражает закон развития материи. Принимая условие локальной квазиравновесности и используя термодинамические соотношения [3], закон сохранения энергии в слое катализатора можно записать в виде баланса энтропии и выделить члены, соответствующие локальному производству энтропии (σ). Показано, что σ является положительно определенной функцией от температуры и концентраций реагентов, которая в силу граничных условий математической модели

ОР-В-4

МТВ стремится к нулю на плюс и минус бесконечности. Полное производство энтропии в слое катализатора P есть интеграл от σ по длине. Отметим, что в силу принципа симметрии Кюри потоки и термодинамические силы различной тензорной размерности не могут быть связаны между собой [3]. Следовательно, соотношения взаимности Онзагера в рассматриваемом случае не играют роли.

Автоволновое решение модели МТВ соответствует на фазовой плоскости траектории - сепаратрисе седла, соединяющей две особые точки. Первая, определяемая условиями на минус бесконечности, является узловой, вторая - точка пересечения изоклин термодинамического равновесия и теплового баланса на плюс бесконечности - является седловой. Для произвольно выбранного значения скорости распространения МТВ (ω) можно численно построить входящую в седловую точку траекторию, интегрируя систему уравнений в обратном времени. Для каждой траектории рассчитывались значения σ и P . Вычислительный эксперимент показал, что функции распределения σ по длине слоя катализатора имеют ярко выраженный максимум. При уменьшении ω траектории проходят в области более низких температур и σ уменьшается в каждой точке слоя катализатора вместе со своим максимальным значением. В то же время зависимость P от ω носит экстремальный характер. Минимум P соответствует единственной траектории - образу МТВ, для которой концентрации реагентов практически достигают входных значений при более высоких температурах, чем температура на входе в слой катализатора.

Полученные результаты позволили построить формализованную процедуру выбора единственного физически разумного решения задачи из однопараметрического семейства автоволновых решений, дополнив математическую модель МТВ уравнением для расчета полного производства энтропии.

Таким образом, явление распространения МТВ возникает в результате согласованного устойчивого протекания физико-химических процессов в слое катализатора и полное производство энтропии в системе является функционалом этого автоволнового процесса (пространственно-временной диссипативной структуры).

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасев А.П., Чумакова Н.А. // ФГВ. 1997. Т. 33. № 5. С. 53-62.
2. Gerasev A.P., Chumakova N.A., Matros Yu.Sh. // Chem. Eng. Science. 1997. V. 52. № 5. P. 693-701.
3. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.

COMPARATIVE STUDY OF UNSTEADY STATE REACTION PERFORMANCE
CONTROLLED BY SPATIAL REGULATION AND BY PERIODIC OPERATION:
TWO SITES KINETIC SCHEME MODELING

E.A. Ivanov, S.I. Reshetnikov, A.A. Ivanov

Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk 630090, Russia

L. Kiwi-Minsker, R. Doepper and A. Renken

Swiss Federal Institute of Technology Lausanne (EPFL), Switzerland

Experimental and theoretical studies during the last decades have given enough evidence that methods of unsteady state heterogeneous catalysis can lead to improvement in reactor performance compared to optimal steady state operation. Using surface dynamics it is possible to achieve and maintain the catalyst surface in an optimal state in order to increase the selectivity towards a specific product formation. This can result in an increased yield of the desired product.

The catalyst unsteady state can be controlled in two ways:

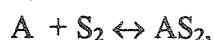
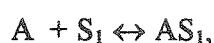
- by forced oscillations of reagents concentrations or flow reversal (regulation by periodic operations) [1-3];
- by spatial regulation when input and output parameters of the reactor do not change with time, but the catalyst moves in a field of variable reagents concentrations and temperature either in a fluidised bed or in a dual-reactor system [4-5].

This work is aimed on the comparative study of reaction unsteady state performance controlled by

- (i) periodic operations of reactor and
- (ii) spatial regulation in a dual-reactor system.

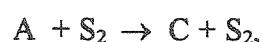
The modelling is based on the two kinetic schemes shown below:

Scheme I



$$[S_1] + [AS_1] = 1, \quad [S_2] + [AS_2] = 1.$$

Scheme II



$$[S_1] + [S_2] = 1.$$

These kinetic schemes are based on two types of active sites (S_1) and (S_2). The first

OP-B-5

scheme assumes that the reaction rate is proportional to the concentrations of occupied sites (AS_1) and empty sites (S_2) [6]. The second scheme assumes that the reaction rate is proportional to the concentrations of both empty sites (S_1) and (S_2) and suggests a transformation of one-type sites into another [7]. This transformation depends on the reaction temperature. At low temperature one type of sites predominates on the surface and at high temperature another. It is therefore possible to control the catalyst surface and consequently the reaction selectivity, since different products (B or C) are formed on the different active sites (S_1) or (S_2).

Based on the schemes of the reaction kinetics, the influence of various parameters like temperature, concentrations of reagents, period of forced oscillations, etc. on the reaction rate and selectivity was studied.

The model of forced concentration oscillations predicts mean reaction rates, which can exceed more than twice the maximum observed under optimal steady state conditions. A single analytical solution was found to describe the mean performance as a function of concentration, length of period and cycle split.

In the model proposed for the dual-reactor and scheme II the catalyst is supposed to circulate between two reactors with different temperatures. In the first reactor, with a low temperature, the catalyst surface would have mostly (S_1) type of sites. In the second reactor, with a high temperature the catalytic reaction takes place, followed by transformation of (S_1) to (S_2) sites. After the reaction the catalyst moves back to the first reactor for (S_1) sites regeneration. During circulation between the reactors the catalyst particles permanently change their catalytic properties, since they are in unsteady state with respect to the surrounding media.

It was shown that the main parameters influencing the state of the catalyst were the reaction temperature, the amount of the catalyst in each reactor and the rate of the catalyst circulation between two reactors. The rate of circulation is mostly determined by the rate of (S_1) to (S_2) sites transformation (see scheme II).

The optimisation of the above mentioned parameters allowed to increase the selectivity towards the desired product from 66.7% up to 83%.

The method of unsteady state regulation in dual reactor system is proposed for reactions of partial oxidation of hydrocarbons.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors gratefully acknowledge the financial support from the European Commission under the INCO-COPERNICUS Programme (Grant N° IC15-CT97-0709).

REFERENCES

1. A. Renken, *Int. Chem. Eng.*, 24, N° 2 (1984) 202.
2. P. L. Silveston, R. R. Hudgins and A. Renken, *Catalysis Today*, 25 (1995) 91.
3. J. A. Moulijn, R. A. Sheldon et. al. in: *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, (eds. J. A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen and R.A. van Santen), Elsevier, Amsterdam, (1993) 23.
4. R.M. Contractor, A. W. Sleight, *Catalysis Today* 3, (1988) 175.
5. A. A. Ivanov, B. S. Balzhinimaev, in *Unsteady State Processes in Catalysis*, (ed. Y.S. Matros), VSP, Utrecht, (1990) 91.
6. J. Thullie, A. Renken, *Chem. Eng. Sci.*, 46, N°4, (1991) 1083.
7. S. I. Reshetnikov, E. A. Ivanov et al., *Chim. Prom.*, 80, (1997) 382.

ОР-В-6

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ЖИДКОЙ ФАЗЫ ВНУТРИ ГРАНУЛЫ ПОРИСТОГО ТЕЛА МЕТОДОМ ЯМР-ТОМОГРАФИИ *IN SITU*

И. В. Коптюг¹, Р. З. Сагдеев¹, В. Н. Пармон², Б. В. Фенелонов²,
Л. Ю. Хитрина², С. И. Кабанихин³, К. Т. Искаков⁴

¹Международный Томографический центр, ²Институт катализа
им. Г. К. Борескова СО РАН, ³Институт математики СО РАН
Новосибирск, 630090, Россия

⁴Карагандинский Государственный Университет, Караганда 470012, Казахстан

Явления переноса в пористых гранулах катализаторов являются процессами фундаментального значения в гетерогенном катализе, поскольку очень часто они определяют поведение реальных промышленных катализаторов и их активность. Обычно для экспериментального определения коэффициентов переноса используют методы, основанные на измерении концентрации (или потоков) вещества на выходе из модельных объектов как функции от времени или на измерении пространственного распределения концентрации внутри образца в конкретный момент времени посредством секционирования образца. Классическим способом получения пространственного распределения концентрации внутри образца является гравиметрический метод. Но этот метод обладает двумя существенными недостатками. Во-первых, он разрушающий и, следовательно, для определения каждого профиля требуется новый образец. Во-вторых, обладает достаточно грубым пространственным разрешением. Вырезаемый слой может иметь толщину порядка 0.5-1 см, в зависимости от исследуемого материала. Очевидно, что экспериментальный метод определения профилей концентрации вещества должен обладать высоким пространственным разрешением и быть неразрушающим. Этим требованиям удовлетворяет метод ЯМР-томографии.

В работе при помощи ЯМР-томографии исследован механизм транспорта модельных флюидов (воды, ацетона и др.) в процессе их испарения из гранул оксидных катализаторов различной пористости (оксида титана и алюминия). В наших экспериментах предварительно насыщенные жидкостью цилиндрические гранулы катализатора (диаметром 3.6 мм) помещались непосредственно в датчик ЯМР-спектрометра. Испарение осуществлялось при комнатной температуре и при различных скоростях потока сухого газообразного азота, обдувающего гранулу. Был разработан и оптимизирован метод для получения одномерных профилей концентрации жидкостей при их испарении из образцов с очень коротким временем T_2^* (0.5-2.5 мс). Для получения надёжной количественной картины изменения

концентрации флюидов внутри пористых гранул было учтено влияние спин-спиновой релаксации на амплитуду получающихся в эксперименте профилей.

Было обнаружено, что в случае ацетона, бензола и циклогексана профили концентрации имеют куполообразный вид уже в начале сушки. Это указывает на то, что сушка от указанных растворителей происходит в так называемом быстром режиме, т. е. перераспределение жидкости под действием капиллярных сил внутри образца недостаточно эффективно, чтобы скомпенсировать потери жидкости на периферии образца. То же самое наблюдается и для воды на последних стадиях сушки, когда удалено более половины первоначального количества воды. На ранних же стадиях сушки в случае воды капиллярные силы справляются с потерями жидкости на периферии образца и устанавливается равномерное распределение жидкости в образце, т. е. наблюдается период постоянной скорости сушки.

В то же время было показано, что данный метод чувствителен к деталям процесса сушки. Было обнаружено, что трансформация профилей концентрации воды зависит от распределения пор по размерам в исследуемом образце. В случае образца с более ярко выраженной "бимодальностью" в распределении пор по размерам это приводит к трансформации формы профиля прямоугольник-купол-прямоугольник-купол. Это указывает на то, что капиллярное течение воды достаточно эффективно. В случае испарения ацетона из-за более низкого поверхностного натяжения капиллярные силы намного менее эффективны.

Для получения количественных параметров массопереноса процесс сушки был рассмотрен как радиальная диффузия в квазигомогенном бесконечном цилиндре. В этом случае проблема сводится к решению дифференциального уравнения с соответствующими начальными и граничными условиями. Было обнаружено, что для жидкостей, характеризующихся низким поверхностным натяжением, таких как ацетон, бензол и циклогексан, трансформация профилей концентрации достаточно хорошо описывается уравнением диффузии с независимым от концентрации флюида коэффициентом. В то же время коэффициент диффузии воды существенно уменьшается с уменьшением содержания воды в образце. Причём для образцов оксида алюминия с ярко выраженной "бимодальностью" в распределении пор по размерам зависимость коэффициента диффузии от концентрации воды в образце является немонотонной. Из этого следует, что для жидкостей с высоким поверхностным натяжением форма профилей концентрации и поведение коэффициента диффузии как функции от содержания жидкости в образце связаны с видом интегрального распределения пор по размерам в исследуемом образце благодаря наличию эффективных капиллярных потоков.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

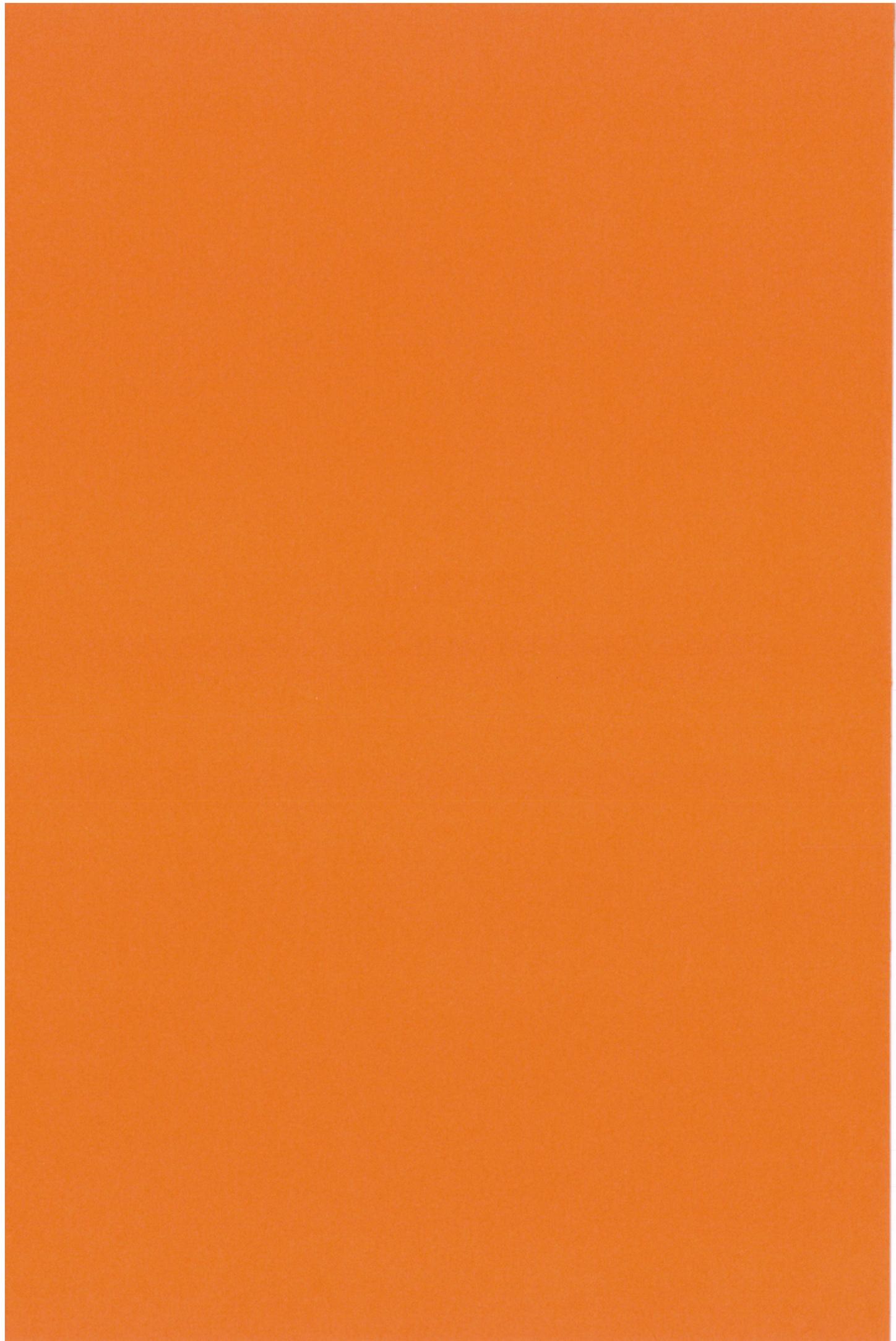
In the second section, the author outlines the various methods used to collect and analyze the data. This includes both primary and secondary data collection techniques. The primary data was gathered through direct observation and interviews, while secondary data was obtained from existing reports and databases.

The third section provides a detailed description of the data analysis process. This involves identifying trends, patterns, and anomalies within the dataset. Statistical tools and software were used to facilitate this process, ensuring that the results are both accurate and reliable.

Finally, the document concludes with a summary of the findings and their implications. The results indicate that there are significant opportunities for improvement in the current system. By implementing the suggested changes, it is expected that efficiency and accuracy will be greatly enhanced.

СЕКЦИЯ С.

**НОВЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И
РЕАКТОРОВ ДЛЯ ИХ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ**



Фотокаталитические реакторы для удаления летучих органических загрязнителей воздуха

А.В.Воронцов и Е.Н.Савинов

*Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН
пр.ак.Лаврентьева 5, Новосибирск 630090, Россия*

Фотокаталитическое окисление газообразных органических загрязнителей является перспективным способом очистки воздуха. Окисление может проходить при комнатной температуре и атмосферном давлении с использованием солнечного света. Наряду с окислением органических загрязнителей, происходит дезинфицирование воздуха [1]. Скорость фотокаталитического окисления ограничивается величиной потока ультрафиолетового света от источника света; поэтому фотокаталитическая технология может быть конкурентоспособной в очистке воздуха с низкой концентрацией загрязнителей, например, воздуха помещений. Однако для успешного использования этой технологии необходимо решить ряд проблем.

Мы проводили исследование фотокаталитического окисления кислородом воздуха легколетучих органических растворителей в статическом реакторе с фотокатализатором диоксидом титана, нанесенном на сотовый носитель. Конечными продуктами окисления являются CO_2 и H_2O . При окислении паров ацетона не образуются газообразные промежуточные продукты. Окисление паров этанола и диэтилового эфира ведет к образованию ацетальдегида. Освобождение в воздух подобных вредных промежуточных продуктов при очистке воздуха совершенно недопустимо.

Его можно избежать, применяя в проточных реакторах длительные времена контакта. Действительно, пропускание смеси паров ацетона и воздуха через кварцевый коаксиальный реактор, оснащенный лампой ДБ-15, с временем контакта более 1 мин. ведет к полному окислению ацетона за один проход. Поток воздуха при этом был менее 1 л/мин.

Обработка больших потоков воздуха требует применения более мощных источников света и изменение геометрии реактора с целью обеспечения хорошего контакта реагентов и света с фотокатализатором.

ОР-С-1

Опытный образец такого реактора был разработан в нашем Институте. Фотокатализатор нанесен на кольцевые сетки из нержавеющей стали, расположенные перпендикулярно и коаксиально цилиндрической лампе ДРТ-1000. Было показано, что наблюдаемая константа скорости окисления ацетона в реакторе прямо пропорциональна интенсивности света лампы при потоке воздуха $14 \text{ м}^3/\text{ч}$. Таким образом, диффузия реагентов к фотокатализатору не лимитирует скорость реакции.

Результаты испытаний этого реактора в окислении паров некоторых органических веществ при потоке $14 \text{ м}^3/\text{ч}$ представлены в таблице.

Вещество	Начальная концентрация, ppm	Конверсия, %
трихлорэтилен	78	45
этанол	65	95
ацетон	28	85

При испытаниях было обнаружено, что концентрация непрореагировавшего вещества неодинакова по радиусу реактора. Это связано с неравномерным поглощением фотокатализатором света лампы. Легко показать, что наибольшая конверсия будет достигаться при равномерном поглощении света по поперечному сечению реактора.

С целью оптимизации распределения света по реактору были созданы математические модели для вычисления средней конверсии в реакторах с тремя геометриями расположения сеток с фотокатализатором: кольцевые сетки коаксиальные и перпендикулярные лампе; сетки в форме усеченного конуса коаксиальные лампе; цилиндрические сетки коаксиальные лампе. Расчеты показали, что максимальная конверсия достигается в реакторе с цилиндрическими сетками.

Литература

1. T.K.Goswami, S.Hingorani, H.Greist, D.Y.Goswami, S.S.Block, Abstracts of The Third International Conference on TiO_2 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Orlando, Florida, USA, September 23-26, 1997, p.32.

АППАРАТ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ахундов А.А., Алимарданов Х.М., Шабанова Ч.М.

ИТПХТ АН Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

Моделирование процессов окислительного дегидрирования углеводородов на поверхности оксидного катализатора

Проведено экспериментальное исследование влияния скорости конвективного и диффузионного тепло-массопереноса в зернистом слое алюмомедного катализатора промышленного типа.

Исследования кинетических закономерностей реакции окислительного дегидрирования (ОД) индивидуальных изомеров метилциклопентена (МЦПЕ) в присутствии каталитических систем Al-Cu-Mo-O, нанесенных на сферические гранулы, средний диаметр которых $d_4 = 0,5-2,0$ мм, проводились в опытных трубках с фиксированной высотой слоя $l = 0,6$ м при различных диаметрах аппарата $d_p = 0,45-1,8$ см.

Результаты отдельных опытов получены в достаточно широкой области изменения параметров процесса (парциальное давление метилциклопентена $P_{\text{МЦПЕ}}$ менялось от 12,7 до 15,5 кПа, удельный объемный расход $V_{\text{МЦПЕ}}$ от 63 до 426 ч⁻¹, парциальное давление кислорода P_{O_2} - от 1,5 до 4,7 кПа, температура реакции T варьировалась от 623 до 723 К.

Модель процесса ОД МЦП ключевых компонент с учетом конвективного и диффузионного тепло-массопереноса решена в виде системы дифференциальных уравнений в частных производных с граничными условиями.

Эффективные коэффициенты диффузии находились в процессе решения обратной задачи, т.е. определялись из условия применимости уравнений диффузии и теплопроводности с учетом химической реакции, для описания процессов тепло-массопереноса на зерне оксидного катализатора.

Численный эксперимент позволил построить профили радиального распределения концентрации и температуры для различных времен контакта и диаметров зерна. Полученные профили можно считать практически постоянными по всему сечению

ОР-С-2

зерна (аппарата) и только достаточно узкий слой поверхности зерна катализатора можно считать ответственным за резкое изменение профилей, что подтверждает предположение, что именно тонкий пограничный слой катализатора ответственен за процесс окислительного дегидрирования углеводородов, в то время как более глубокое проникновение молекул в зерно катализатора - за процессы ароматизации, крекинга и более глубокое окисление.

Получены критериальные оценки толщины концентрационных и тепловых пограничных слоев, которые должны учитываться при проектировании и интенсификации процессов ОД.

Аппаратурное оформление процессов окислительного дегидрирования углеводородов

Окислительное превращение углеводородов принадлежит к перспективному направлению в химической промышленности, классу процессов, для которых достаточно полно разработаны методы математического моделирования, позволяющие решать задачи оптимизации. С этой целью предложена совмещенная система реакторов.

Рассмотрены результаты теоретической оптимизации высокоэкзотермического процесса ОД МЦПЕ, которые на стадии проектирования позволяют выбрать такой реактор, в котором процесс наилучшим образом приближается к теоретически оптимальному режиму, а для действующих реакторов - установить пределы его интенсификации.

Решение задач по теоретической оптимизации температурного профиля /ТОТП/ сводится к определению ТОТП, обеспечивающего максимальный выход целевого продукта с наибольшей избирательностью с единицы объема реактора, с учетом технологических ограничений. Для этого решения был выбран метод поиска ТОТП с использованием принципа максимума Понтрягина. С этой целью разработан программный модуль, являющийся модификацией метода Быкова-Яблонского-Слинько. Получен теоретически оптимальный нелинейный профиль.

Форма ТОТП, вероятно, связана с тем, что скорости реакции по маршрутам парциального окисления МЦПЕ в МЦПД и их деструктивного окисления, с

увеличением времени контакта повышаются. Показано, что такой тепловой режим наиболее полно может быть реализован в многополочном совмещенном реакторе за счет интенсификации съема тепла межсекционными теплообменниками, где квазистационарный участок наиболее оптимально аппроксимируется реактором с организованным псевдооживленным слоем оксидного катализатора. Начальный и хвостовой участки ТОП наиболее оптимально аппроксимируются адиабатическими реакторами с промежуточным теплосъемом и посекционной подачей кислорода.

Окончательный выбор технологического оформления реакционной системы возможен с учетом технико-экономических показателей в процессе испытаний процесса в укрупненном масштабе.

Динамическое моделирование процессов окислительного дегидрирования углеводородов

Исследование переходных режимов замкнутой системы «реактор-теплообменник» (Р-Т) проводилось с целью определения устойчивости процесса окислительного дегидрирования (ОД) метилциклопентена (МЦПЕ) в многополочных адиабатических реакторах с промежуточным теплосъемом и посекционной подачей кислорода при малых отклонениях входных параметров (концентрация, температура) от установившегося состояния.

С этой целью была синтезирована передаточная функция системы (Р-Т), отражающая зависимость выходного вектора состояния системы от векторов состояния (концентрации и температуры) на его входе.

Реакторная система работает в автоматическом режиме, при котором реакционная смесь на входе в реактор предварительно подогревается в теплообменнике, расположенном в промежутках между слоями катализатора.

Подобная каталитическая система обладает положительной обратной связью по температурному каналу, неустойчива, и, следовательно не может функционировать без надежной системы автоматического регулирования (САР), что важно предусмотреть еще на стадии проектирования.

ОР-С-2

Исследование динамических особенностей процесса ОД МЦПЕ, предполагает построение передаточных функций по различным динамическим каналам, решение вопросов динамической устойчивости процесса и синтез систем САР на их основе.

С этой целью, на основе математической модели статики процесса, в предположении, что в реакторе имеет место идеальное вытеснение по сырью и теплу, была построена динамическая модель адиабатического реактора.

Разработан программный модуль численного решения системы нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, определены передаточные функции по различным динамическим каналам и на их основе синтезирована полная передаточная функция системы «реактор-теплообменник», построены амплитудно-частотные характеристики, позволяющие решить вопросы динамической устойчивости адиабатического реактора и синтеза САР.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И РЕАКТОРА

А.Г. Каренгин, И.А. Тихомиров, А.В. Меркулов, С.А. Сосновский
Томский политехнический университет, Томск, Россия

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Г. Каренгин, И.А. Тихомиров, А.В. Меркулов

Ультрадисперсные каталитически активные материалы на основе сложных оксидов переходных и редкоземельных металлов (УДКМ), получаемые в условиях низкотемпературной плазмы, находят практическое применение в процессах термокаталитической очистки газовых выбросов промышленных предприятий [1,2]. Однако, процесс получения таких УДКМ в условиях низкотемпературной плазмы еще мало исследован.

В данной работе представлены результаты термодинамического моделирования процесса практического получения УДКМ из диспергированных водносолевых растворов металлов (Cu, Cr, Ni, Co, Ce) в воздушной и восстановительной плазме. Расчеты проводились при $P=0.1$ МПа, $T=300-6000$ К, для исходных соотношений плазменный теплоноситель : раствор 20 - 80 % при суммарных концентрациях солей металлов 5-20 %. При этом исходная доля восстановителя (H_2 , C_2H_2 , C_4H_{10} , или CH_3COOH , C_2H_5OH) в системе не превышала 15 %.

Проведенный анализ полученных равновесных составов показывает, что в воздушной плазме во всем диапазоне изменение исходных параметров составов УДКМ в конденсированной фазе зависит только от рабочей температуры процесса.

Так, медь при $T=1200-2300$ К находится в конденсированной фазе, в основном, в виде Cu_2O , а при $T<1100$ К - в виде CuO . Никель при $T<1700$ К находится в конденсированной фазе только в виде NiO . Кобальт при $T=1300-1700$ К находится в конденсированной фазе, в основном, в виде CoO , а при $T<1200$ К - в виде Co_3O_4 . Хром при $T<2200$ К находится в конденсированной фазе только в виде Cr_2O_3 . Церий при $T=2300-3200$ К находится в конденсированной фазе, в основном, в виде Ce_2O_3 , а при $T<2200$ К - в виде CeO_2 .

Замена части воздушного теплоносителя на 3% H_2 , 5% C_2H_2 , 5% C_4H_{10} , или ввод в исходный раствор 10 % C_2H_5OH существенным образом меняют состав УДКМ в конденсированной фазе по сравнению с чисто воздушной плазмой.

Так, при $T<1700$ К медь, никель и кобальт находятся в конденсированной фазе только в металлическом виде. Хром при $T<2700$ К находится в конденсированной фазе, как и в воздушной плазме, только в виде Cr_2O_3 . Церий при $T=2100-3200$ К находится в конденсированной фазе, как и в воздушной плазме, в виде Ce_2O_3 , а при $T<2100$ К - в виде CeO_2 .

Снижение в системе доли восстановителей приводит к тому, что в конденсированной фазе одни и те же элементы находятся в виде оксидов и металлов одновременно.

ОР-С-3

Проведенные расчеты теоретических удельных энергозатрат на получение 1 кг целевого продукта в виде УДКМ в воздушной и восстановительной плазме для указанных выше условий показали, что они слабо зависят от типа плазменного теплоносителя, уменьшаются с увеличением концентрации солей металлов в исходном растворе и резко возрастают с повышением рабочей температуры исследуемого процесса выше 2000 °К. В интервале температур 1000 - 1500 °К они составляют 10 - 20 кВт·час на 1 кг. УДКМ.

Таким образом, подбирая тип плазменного теплоносителя, соотношение воздух : восстановитель, рабочую температуру плазмотермического процесса и применяя "закалку" продуктов плазмотермической переработки водносолевых растворов металлов можно целенаправленно получать УДКМ требуемого состава.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРА ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

А.Г. Каренгин, И.А. Тихомиров, С.А. Сосновский

При производстве катализаторов, адсорбентов, особо чистых веществ и делящихся материалов широко распространены термохимические процессы в условиях диспергирования фаз. По принципу химических распылительных реакторов действуют многие аппараты для термического обезвреживания и регенерации промышленных сточных вод металлургических заводов, в частности, во встречных струях, где в качестве высокоэнтальпийного газа-теплоносителя можно использовать плазму высокочастотных факельных (ВЧФ) и дуговых разрядов [3]. В виде примера рассматривается процесс одновременного получения синтетической TiO_2 и регенерированного травильного раствора из отработанных травильных растворов. Полученные оксидные высокодисперсные порошки могут быть широко использованы в качестве катализаторов, пигментов, наполнителей полимерных и резиносодержащих изделий, и в других областях науки и техники. В качестве исходной смеси, подаваемой на вход химического реактора, использовались реальные отработанные соляно-плавиковые смеси после травления титана, имеющие следующий состав: HCl - 6-8 % ; HF - 0,8-1 % ; ΣTi - 20-30 г/л ; H_2O и загрязнения - остальное ; температура - 50-60 °С.

Синтез высокодисперсного порошка TiO_2 и регенерацию соляно-плавиковой смеси проводили на стендовой установке "распылительный реактор" в температурных пределах от 400 до 700 °С с интервалом 100 °С.

Состав оксида титана определялся для каждой температуры опыта. Регенерированная соляно-плавиковая смесь имела следующий состав: HCl - 6-8 % ; HF - 1-1,5 % ; ΣTi - 2-5 г/л ; H_2O - остальное .

Исследуемый процесс можно описать следующим общим уравнением:



Таким образом, полученную регенерированную кислоту возвращают обратно на травление, а высокодисперсный порошок оксида титана реализуется как товарный продукт. Исследования показали, что основными факторами, определяющими свойства продуктов, являются температура в зоне реакции и концентрация раствора. Продукты оценивали по двум показателям : содержанию основного вещества (ж., тв.) и удельной поверхности (тв.).

Результаты работы дают основание полагать, что регенерация соляно-плавиковой смеси из отработанных растворов, образующихся при травлении титана,

путём термохимической обработки в распылительном плазмохимическом реакторе технически возможна. При этом, однако, необходимо решить ряд научно-технических проблем. Во-первых, должны быть разработаны или уточнены известные методы химического анализа, которые позволили бы получать надёжную информацию о химическом составе исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов регенерации. Во-вторых, требуют серьёзной проработки аппаратурные процессы, среди которых наиболее важен выбор типа распылительного термохимического реактора (противоток, с частичным уносом или прямоток с полным выносом). Сюда же следует отнести проблемы пылеулавливания, связанные, с одной стороны, с типом реактора, а с другой стороны, с поиском новых средств, способствующих пылеулавливанию высокодисперсных продуктов. В-третьих, необходима более тщательная научно-техническая проработка вопроса об использовании твёрдых продуктов регенерации.

В работе рассматривается возможность регенерации травильных растворов и получения высокодисперсных порошков оксидов титана и железа из отработанных травильных растворов в условиях низкотемпературной плазмы. Представлены научно-обоснованные рекомендации по реализации этих плазмохимических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каренгин А.Г., Пасько В.Н., Губайдулина Т.А., Арефьева Р.А., Андреева Т.Ф. Катализаторы дожига отходящих газов эмальагрегатов на основе сложных оксидов благородных металлов. Кабельная техника, 1995, N 6, с.41-42.
2. Тихомиров И.А., Каренгин А.Г., Арефьева Р.А., Губайдулина Т.А. Очистка отходящих газов печей эмальагрегатов ультрадисперсными катализаторами. материалы Международной конференции "Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры", Красноярск, 1996, с. 17-19.
3. А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников. Техника защиты окружающей среды. Москва. Химия. 1989г. 512с.

ОР-С-4

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОФИЛЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ГАЗОФАЗНОГО НИТРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

Садовский А.С., Кернерман В.А., Мишенина К.А., Гейман В.Н.,
Аветисов А.К.

ГНЦ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, ГНЦ НИОПиК

По предварительным лабораторным данным процесс нитрования нитробензола парами азотной кислоты в нитробензол на твердых катализаторах кислотного типа можно охарактеризовать следующим набором кинетических параметров:

Наблюдаемый параметр	Порядок			Энергия активации (E/R)
	HNO_3	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	
<u>Значение</u>	1	0,5	≥ 0	8500

В качестве катализатора были испытаны образцы гетерогенизированной на силикагеле толуолсульфокислоты. Опытный реактор представлял собой трубку $D = 25/23$ мм и $L = 3000$ мм, помещенную в жидкий теплоноситель. Реактор был снабжен центральным чехлом ($D = 6/4$ мм) с 26-ю термопарами через 100 мм по всей высоте слоя катализатора.

Реализующийся в реакторе профиль температуры отличается от расчетного более симметричным видом. Как следствие отсутствия шлейфа температуры в хвостовой части слоя, степень превращения сырья в опытном реакторе оказывается несколько ниже ожидаемой по математическому моделированию. Это создает дополнительные осложнения в технологическом оформлении процесса. Изменение профиля $T(L)$ во времени свидетельствует также о дезактивации катализатора, очевидно, вызываемой уносом и термическим разложением сульфокислоты.

Достаточно точную для практического использования математическую модель процесса удастся получить, если скорректировать профиль активности по длине на основании измерений $T(L)$.

**ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ СОЗДАНИЯ
АММИАЧНО-ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ В ТЕХНОЛОГИИ УПРОЧНЕНИЯ
ИЗДЕЛИЙ ИЗ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

(новые перспективы конструкционных изделий из металлов и сплавов)

Сыропятов В.Я., Барелко В.В., Зинченко В.М., Быков Л.А.

*НИИТАвтопром, Москва, ИХФЧРАН Черноголовка, ЗАО "Химфист" Черноголовка,
Россия*

Работа ориентирована на развитие представлений о механизмах и кинетике реакций взаимодействия аммиак-содержащих газовых сред с поверхностями различных металлов и сплавов - реакций, составляющих основу широко известных в технологии машиностроения процессов низкотемпературной химико-термической обработки металлических изделий методом поверхностного азотирования. Несмотря на то обстоятельство, что эта металловедческая область, казалось бы, не имеет прямого отношения к катализу, авторам удалось на основе новых представлений о механизмах азотирующего действия аммиачно-воздушных сред на металлические поверхности теоретически обосновать и подтвердить на практике существенное расширение возможностей процесса азотирования и получения нового качества изделий при введении в муфельную печь каталитического элемента, управляющего превращениями азотирующей аммиачно-воздушной печной атмосферы в режиме *in situ*.

Исходное положение, которое явилось отправной точкой данной работы, представляло собой нетрадиционную для существующей теории азотирования концепцию. В ее основу было положено соображение, в соответствии с которым авторы утверждали, что при азотировании металлов активными компонентами в газовой среде являются не стабильные, равновесные продукты взаимодействия компонентов печной атмосферы (в наиболее типичном случае - это продукты окисления аммиака кислородом воздуха), а промежуточные, лабильные, высокоактивные в химическом отношении образования (азот-, водород-, кислород-содержащие радикалы, ионы, ион-радикалы). Именно эти неравновесные, но достаточно долго живущие "осколки", обладающие высокой активностью, малыми размерами, способностью проникать в твердую металлическую матрицу и реагировать с ней, вносят решающий вклад в реализацию эффекта поверхностного азотирования изделий из металлов и сплавов.

Естественным следующим логическим звеном была мысль о целесообразности введения в процесс каталитического фактора, воздействующего на превращения аммиачно-воздушной среды в ходе ее взаимодействия с металлическими

ОР-С-5

поверхностями (в режиме *in situ*): использование катализатора позволяет целенаправленно и селективно управлять возможными параллельными маршрутами реакции окисления аммиака, т.е. всем спектром образующихся в этом процессе конечных и промежуточных продуктов.

Первые же опыты, реализовавшие эту идею на практике, подтвердили правомерность исходных предпосылок: процесс азотирования очень сильно изменил свой характер по всем режимным параметрам и качеству обрабатываемого изделия. Так, например, при установке в печи на магистрали аммиачно-воздушной смеси реактора с кремнеземным стекловолоконистым тканым катализатором, содержащим 0,1% Pt (разработка и производство ЗАО "Химфист"), каталитическая активация газовой среды при азотировании стальных поверхностей отразилась в реализации следующих особенностей: существенно расширена область альфа-твердого раствора (получен пересыщенный альфа-твердый раствор, содержащий до 1,4% азота с аномально большим параметром решетки); реализована недостижимая при традиционном азотировании возможность управления величиной конечного содержания азота в стали в интервале от 0,1 до 8,5 %; увеличена коррозионная стойкость конструкционных сталей; увеличена твердость обработанного изделия на глубину более 1 мм; в значительной степени подавлен при азотировании процесс разуглероживания; достигнуто значительное ускорение процесса азотирования при многократном сокращении расхода аммиака; каталитическая активация печной атмосферы создала условия для применения операций азотирования к ранее неазотированным материалам (изделия порошковой металлургии, быстрорежущие стали, медные, алюминиевые, титановые сплавы).

Авторами выполнен цикл исследований особенностей процесса азотирования с каталитической активацией аммиачно-воздушной печной атмосферы в зависимости от типа использованного катализатора. Наиболее перспективными представляются созданные авторами новые каталитические системы на основе кремнеземных тканых материалов, легированных Pt, Pd, Cr.

Более детальная информация о данной разработке опубликована в [1-3].

Мы очень благодарны РФФИ за поддержку этой работы.

- [1] V. Zinchenko, W. Siropiatov, O. Safonova, V. Barelko A New Way in Low-Temperature Chemical Heat-Treatment. Book of abstracts, p.175 "10th Congress of the International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering" September 1996, Brighton UK.
- [2] В.М. Зинченко, В.Я. Сыропятов, В.В. Барелко, Л.А. Быков Металловедение и термическая обработка металлов 1997, No 7, с.7-11.
- [3] Патент России по заявке No 97107097/02, 14.05.97.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕВЕРС-ПРОЦЕССА ДОЖИГАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С УЧЕТОМ АДСОРБЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

А.Н. Загоруйко

*Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр.Лаврентьева, 5
тел.(3832)354591, факс(3832)357678, e-mail: zagor@caty.catalysis.nsk.su*

Реверс-процесс каталитического окисления органических соединений, основанный на периодическом изменении направления фильтрации очищаемой смеси в неподвижном слое катализатора, нашел широкое практическое применение в очистке газовых выбросов промышленных предприятий [1,2].

При разработке таких процессов обычно используется стационарная кинетическая модель. Однако, как показали экспериментальные исследования [3], в области низких и умеренных температур (до $\sim 300^{\circ}\text{C}$) окисление органических соединений протекает через промежуточные стадии адсорбции и хемосорбции окисляемого вещества, что порождает существенную нестационарность состояния поверхности катализатора, которая может существенно влиять на технологические параметры процесса окисления.

В настоящей работе рассматривается реверс-процесс окисления органических примесей, химизм которого может быть представлен следующей схемой:



где А - молекула исходного органического соединения, [АО] - вещество А, обратимо адсорбированное на поверхности катализатора, [Р] - необратимо хемосорбированное соединение на поверхности катализатора.

Параметры нестационарной кинетической модели были определены на основании экспериментов [3] по окислению кумола на медно-хромовом катализаторе [4].

Моделирование показало, что при невысоких температурах в слое катализатора, которые могут наблюдаться во входной части слоя в конце цикла перед реверсом потока, может протекать адсорбция примесей, причем существенная их часть сорбируется обратимо. После проведения реверса эта часть слоя становится выходной, а температура в ней начинает возрастать. В результате некоторая часть сорбированного вещества может десорбироваться и, попадая в поток выходящего газа, может заметно снижать общую степень очистки газов.

На рисунке 1 показана зависимость степени очистки газов от соотношения длины слоев инерта к общей длине слоя (при постоянной длине слоя) для циклов различной длительности. Видно, что учет адсорбционных эффектов приводит к снижению расчетной эффективности процесса, причем падение степени очистки особенно ярко выражается при уменьшении длины слоя инертного материала и при увеличении длительности цикла.

Можно заключить, что для предотвращения снижения степени очистки необходимо использовать достаточно длинные слои инертного материала. На основании данных рис.1 можно сделать парадоксальный вывод, что при оптимизации загрузки инерта и катализатора в существующем реакторе, когда общая длина слоев лимитирована существующей конструкцией аппарата, для повышения эффективности процесса в некоторых случаях нужно увеличивать загрузку инерта, снижая загрузку катализатора. Кроме того, инерт должен рассматриваться в процессе не только как дешевый заменитель части катализатора, но и как существенный элемент схемы, от которого зависит эффективность процесса.

ОР-С-6

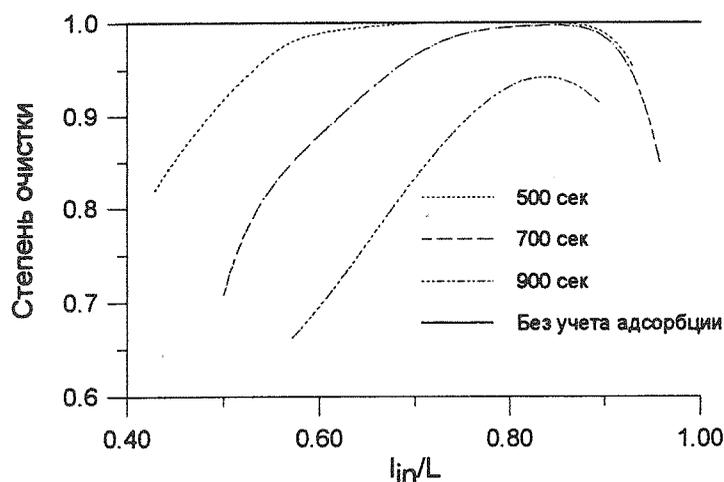


Рис.1
Влияние адсорбционных эффектов на эффективность процесса.

Снижение степени очистки может быть преодолено также за счет выбора разумной стратегии управления процессом. При этом наиболее эффективным способом управления является проведение реверса потока при снижении температуры на входе в слой катализатора до некоторого определенного значения, причем весьма важным является правильный выбор температуры переключения. На рисунке 2 показана зависимость степени очистки от температуры переключения $T_{пер}$ для различных длин слоев инерта. Видно, что во всех случаях достигается практически полная очистка выбросов, если $T_{пер} > 200-250^{\circ}\text{C}$.

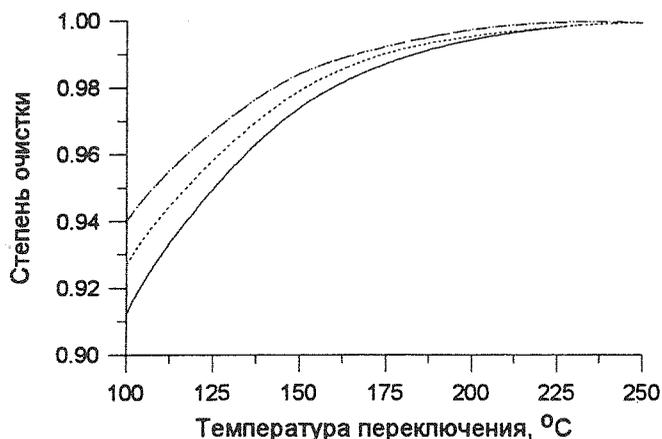


Рис.2
Зависимость степени очистки от температуры переключения для различных длин слоев инерта.

Все вышесказанное может в той или иной степени относиться и к другим каталитическим реакциям, осуществляемым в реверс-процессах.

Литература

1. Ю.Ш. Матрос, А.С. Носков, В.А. Чумаченко. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств. Новосибирск, Наука, 1991, 224 с.
2. Yu.Sh. Matros, G.A. Bunimovich. Reverse-flow operation in fixed bed catalytic reactors. - Catal.Rev.-Sci.Eng., 38(1), 1996, pp.1-68.
3. Ю.А. Качуровский. Глубокое окисление примесей ароматических углеводородов в воздухе на оксидном алюмомеднохромовом катализаторе ИКТ-12-8. Канд.дисс., Новосибирск, 1988.
4. A.N. Zagoruiko. Nonstationary kinetic model of deep oxidation of aromatic hydrocarbons on oxide catalysts. - React.Kinet.Catal.Lett., in press.

SYNTHESIS GAS PRODUCTION BY STEAM REFORMING AND CATALYTIC PARTIAL OXIDATION OF NATURAL GAS

G.F. Froment

Laboratorium voor Petrochemische Techniek Universiteit Gent; B-9000 Gent, Belgium

After an Introduction in which the characteristics and technologies of both types of processes are compared the paper deals with their kinetic modeling and reactor simulation.

The kinetic modeling of steam reforming, derived from extensive experimentation in a bench-scale unit, consists of a number of elementary steps starting from the feed hydrocarbon with gradual abstraction of hydrogen and introduction at a certain level of oxygen from water dissociation, leading to CO and CO₂. The water gas shift and coke formation by methane and ethane cracking are also included. The main pathway contains three rate determining steps leading to three Hougen-Watson type rate equations, one for CO-formation from methane, one for CO₂ formation from methane and one for the water gas shift. The coke formation, studied in an electro-balance unit, accounts for the gradual abstraction of hydrogen from methane, for dissolution/segregation of the carbon on the nickel-surface of the catalyst particle, for diffusion through the particle and for precipitation of the carbon in the form of filaments called whiskers. The kinetic model correctly separates the region in which there exists an affinity for carbon formation from that in which the affinity for gasification is prevalent. The experimental results with higher hydrocarbons were shown to fit into the schemes developed for methane.

The reactor model considered plug flow for the gas phase and accounted for the diffusional limitations inside the catalyst. The heat input for this strongly endothermic process was obtained by considering the heat generated by fuel gas combustion in the furnace containing the row of reforming tubes. The detailed model used for this simulation comprised heat transfer by radiation and convection. The furnace was divided into a number of zones, i.e. volume zones for the gas and surface zones for the tube-and furnace walls. The view factors entering into the radiant heat transfer were obtained by Monte Carlo simulation of the fate of beams emitted from the individual wall burners. Reflection on the wall zones and absorption of radiation by CO₂ and water were accounted for. The agreement between simulated and industrial results was excellent.

OP-C-7

The kinetic model for the catalytic partial oxidation by oxygen or air on a nickel catalyst consisted of two parts: the first describing the combustion of methane into water and CO_2 , the second - the steam reforming. The equation of Trimm and Lamm was adapted to a nickel catalyst, while the rate equations for the steam reforming and coke formation were those described above. Again the simulation of the reactor was based on a heterogeneous model with diffusion limitation inside the catalyst. The effect of operating conditions like the addition of steam, or CO_2 on the C/O and C/H ratio of the syngas and on the coke content of the catalyst along the reactor was simulated. In an attempt to reduce the operating cost the feasibility of catalytic partial oxidation in a reversed flow reactor was also studied. To avoid excessive temperatures at the solid surface and destruction of the catalyst, the flow rate of the feed and the CH_4/O_2 ratio have to be carefully selected. Also, steam should be added. Most of the coke deposited in a semi-cycle is removed after flow reversal.

DESIGN OF CARBON MEMBRANE CATALYTIC REACTOR FOR HOMOGENEOUS LIQUID-PHASE REACTIONS

A.A.Lapkin, S.P.Perera, S.R.Tennison, B.D.Crittenden, R.W.Field, W.J.Thomas

Department of Chemical Engineering

University of Bath, BA2 7AY, UK, fax: (01225) 826894

(E-mail: cesal@bath.ac.uk)

In this paper a carbon membrane catalytic reactor applied to a gas-liquid homogeneous equilibrium reaction is described. A reactor of this type combines the principles of membrane catalysis and the supported liquid phase catalysis (SLP)¹.

The trial reaction is the direct hydration of propylene to 2-propanol catalysed by aqueous phosphoric acid solution. This is a typical example of homogeneous equilibrium reaction involving complex vapour-liquid equilibrium² which is also a major industrial chemical processes. Another potential application for the new reactor is the hydroformylation processes.

Present commercial technologies for the hydration reaction are based on the supported liquid phase (SLP) and trickle-bed reactors. In the SLP hydration process, concentrated phosphoric acid catalyst is distributed on a porous support. Reaction is homogeneous and involves absorption and desorption of vapour phase reagents and products into the liquid film-catalyst³. In the trickle-bed process solid acid catalysts are used, usually ion exchange resins⁴; it is a three-phase heterogeneous process. Being thermodynamically more favourable the trickle-bed process allows one to obtain higher product yields compared to the SLP process, but suffers from liquid phase mass transfer resistance⁵.

In order to combine the thermodynamic advantage of the liquid phase reaction with the more favourable mass transfer of the SLP catalysts a carbon membrane catalytic reactor has been proposed. In the reactor configuration proposed for the hydration process, a porous membrane supports the liquid phase phosphoric acid catalyst, thus simultaneously acting as a catalytic medium and a phase separator. Favourable conditions for reaction and mass transfer are therefore created.

OP-C-8

It was suggested in an early patent⁶ on the direct hydration process that carbon is a suitable stable support for phosphoric acid. Furthermore, its porous structure can serve as a reservoir for the reaction product. Indeed, the flexibility of carbon membrane technology allows the design of a membrane with a porous structure that is required for the particular chemical process. Thus, in the case of the propylene hydration process two different types of carbon support could be suggested. The first possibility is a carbon-carbon composite with a thick macroporous support and a thin mesoporous layer in which the reaction takes place. In this case the liquid-phase resistance is minimum while the gas-phase resistance is complex as it involves diffusion and adsorption-desorption in the porous carbon support. The second possibility is a carbon composite with a microporous layer for which liquid-phase resistance becomes more dominant as it is the liquid phase which is contained in the macroporous support.

Adsorption of the reaction components in the carbon membranes and membrane preparation and characterisation will be covered in this presentation. The effects of gas-phase and liquid-phase resistance coupled with simultaneous reaction are considered in conjunction with carbon surface chemistry and membrane texture. This provides a background for the optimisation and design of a catalytic membrane reactor and evaluation of the process model.

¹ R.Datta, R.G.Rinker, Supported liquid-phase catalysis. I. A theoretical model for transport and reaction, *J.Catalysis*, 95 (1985) 181-192.

² Hancock, E.G., "Propylene and its industrial derivatives", Ernest Benn Ltd., London & Tonbridge, 1973.

³ М.А.Далин, Состояние производства непредельных газообразных углеводородов и синтез этилового спирта прямой гидратацией этилена, *Химическая наука и промышленность*, 1 (1956) 259-272. (M.Dalin, in «Chemical Science and Industry» 1(1956) 259-272.)

⁴ W.Neier, Direct hydration of propylene to isopropyl alcohol, *Ion Exchange Techn.*, 1984, 360-366.

⁵ J.R.Kaiser et al., Direct hydration of propylene over ion-exchange resins, *I&EC Prod. Res. Dev.*, 1:4 (1962) 296-302.

⁶ US Patent 3,232,997 W.Ester, Process for the production of alcohols by catalytic hydration of olefins, Feb. 1, 1966.

**КОЛЬЦЕВОЙ ЯДЕРНО-БЕЗОПАСНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР
ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СМЕШАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ РАДИОНУКЛИДЫ**

З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев, В.Н. Коротких

Б.И. Лунюшкин*, Ю.В. Островский*

Институт катализа СОРАН, Новосибирск, Россия

**НГПИИ ВНИПИЭТ, Новосибирск, Россия*

К настоящему времени на планете накоплено огромное количество опасных радиоактивных отходов. Наиболее опасны так называемые смешанные отходы, содержащие органические вещества: масла, экстрагенты, растворители, загрязненные радионуклидами урана, плутония и продуктов деления. Особая опасность смешанных отходов обусловлена сочетанием пожароопасности, взрывоопасности и радиоактивности. Количество таких отходов в США достигает 200000 т, а в России, в частности на Сибирских предприятиях ядерного цикла в Томске-7, Красноярске-26, Красноярске-45 и Ангарске - тысячи тонн. В Новосибирске на АООТ «Новосибирский завод химконцентратов» (АООТ НЗХК) при получении ядерного топлива для электростанций (ТВЭЛов) каждый год образуется несколько сотен тонн смешанных отходов, большая часть которых накапливается. Часть отходов ранее подвергалась открытому сжиганию или направлялась в хвостохранилище. Очевидно, что такие методы утилизации отходов опасны и приводят к загрязнению окружающей среды радионуклидами.

На основе имеющегося опыта сжигания топлив в каталитических генераторах тепла нами разработан экологически безопасный процесс переработки смешанных органических отходов, основанный на полном окислении органической составляющей отходов в псевдоожигенном слое катализатора и переводе радионуклидов в компактную твердую фазу для последующей переработки или захоронения. Процесс исследован на двух пилотных установках производительностью по отходам 1 кг/час как на модельных отходах, так и на реальных отходах АООТ НЗХК, содержащих радионуклиды. Показано, что разработанный процесс в сочетании с оригинальной комплексной системой газоочистки позволяет снизить выбросы радиоактивной пыли и токсичных газообразных примесей ниже санитарных норм по каждому компоненту.

На основании проведенных исследований разработана проектная документация на изготовление промышленной установки обезвреживания

ОР-С-9

смешанных органических радиоактивных отходов, содержащих природный уран, мощностью 50 т/год. Изготовление и монтаж установки производится на АООТ НЗХК.

В настоящее время нами разрабатывается процесс обезвреживания отходов, содержащих обогащенный уран (обогащение по U^{235} до 90%) и плутоний-249 - радионуклиды, способные к делению. В этом случае, чтобы избежать развитие самоподдерживающейся цепной реакции при вероятном накоплении радионуклидов в узлах установки, на геометрические размеры и форму оборудования для переработки отходов накладываются ограничения ядерной безопасности. В частности, диаметр каталитического реактора единичной мощности не должен превышать определенной величины (около 120 мм). При наращивании мощности установки требуется использование большого числа таких реакторов, либо создание реактора в ядерно-безопасном исполнении с кольцевым сечением определенной ширины. Нами разработана конструкция такого реактора. Реактор выполнен в виде двух коаксиально расположенных полых цилиндров с рабочим кольцевым пространством между их стенками, причем ширина рабочего кольцевого пространства не превышает определенной величины, определяемой требованиями ядерной безопасности. Кроме того, для уменьшения опасности возникновения самоподдерживающейся цепной реакции во внутренний цилиндр может помещаться вставка из нейтрон-поглощающего материала, например, карбида бора. Это позволяет увеличить ширину реакционного пространства и тем самым уменьшить габариты (внешний диаметр) реактора.

Для эффективного отвода тепла из слоя катализатора в верхнюю часть псевдооживленного слоя катализатора помещен трубчатый теплообменник, в который подают воду. Избыточное тепло отводится за счет нагрева или испарения воды. Перед теплообменником установлена неизотермическая насадка, ограничивающая свободную циркуляцию катализатора и разделяющая аппарат по высоте на две зоны: нижнюю с температурой 600-750°C, обеспечивающую полное сжигание органики, и верхнюю зону, в которой расположен теплообменник, температура которой определяется условиями теплоотвода и может быть снижена до 250-400°C. Снижение температуры обеспечивает уменьшение линейной скорости газов в верхней части слоя и следовательно уменьшает унос катализатора с дымовыми газами. Модельная установка с кольцевым каталитическим реактором прошла успешные испытания в Институте катализа СО РАН при сжигании дизельного топлива.

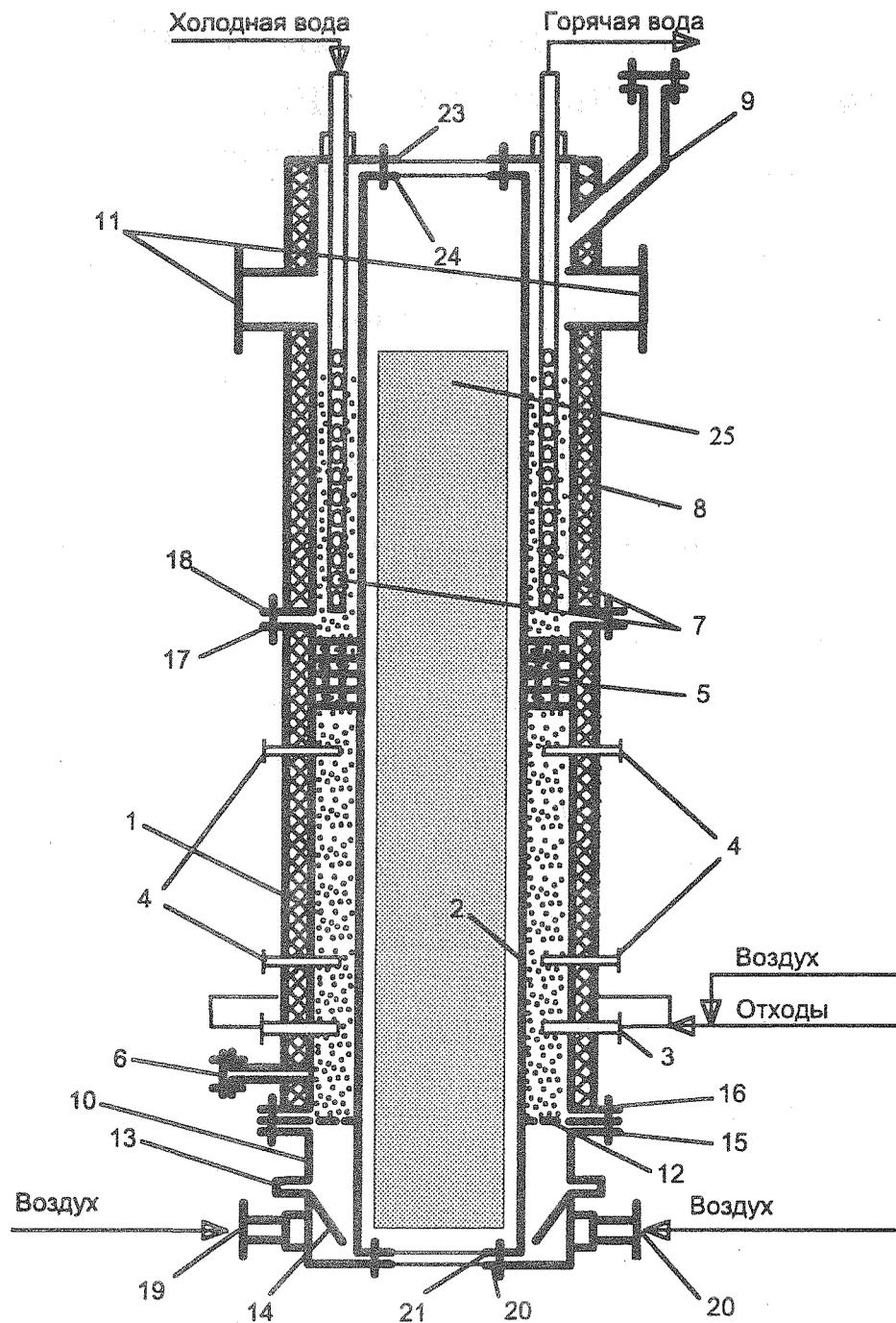


Рис. 1. Продольное сечение реактора каталитического обезвреживания органических отходов, содержащих радионуклиды:

1 - наружная стенка, 2- внутренняя стенка, 3 - форсунки, 4 - термопары, 5- неизотермическая насадка, 6 - патрубок выгрузки катализатора, 7 - теплообменник, 8- теплоизоляция, 9 - патрубок загрузки катализатора, 10 - кольцевой коллектор подачи воздуха, 11 - патрубки вывода дымовых газов, 12 - газораспределительная решетка, 13 - сильфон, 14 - диффузор, 15-24 - фланцевые соединения, 25 - вставка из нейтронпоглощающего материала

ОР-С-10

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ

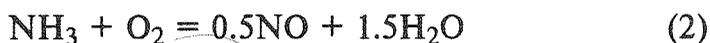
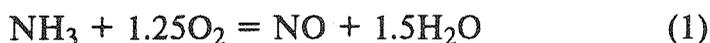
И.А.Золотарский, В.А.Кузьмин, Е.С.Борисова, Л.Н.Боброва, Н.А.Чумакова,
Е.А.Бруштейн¹⁾, Т.В.Телятникова¹⁾, А.С.Носков

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

¹⁾ ОАО "ГИАП", г.Москва, Россия

В последнее время на ряде агрегатов производства слабой азотной кислоты при окислении аммиака применяется разработанный в Институте катализа неплатиновый катализатор сотовой структуры ИК-42-1. Использование катализатора ИК-42-1 в качестве второй ступени окисления аммиака позволяет уменьшить количество используемых платиноидных сеток и безвозвратные потери платиноидов, значительно увеличить время работы сеток без снижения конверсии /1/.

Настоящая работа посвящена моделированию процесса двухступенчатого окисления аммиака с использованием неплатинового блочного катализатора сотовой структуры. На основе литературных данных разработана математическая модель процесса окисления аммиака на платиноидных сетках и сотовом катализаторе с учетом потерь платиноидов в течение пробега сеток. В модели учитывается протекание следующих реакций при окислении аммиака:



Реакции (1) и (2) протекают гетерогенно, их суммарная скорость определяется лимитирующей стадией массообмена между газовым потоком и поверхностью сеток или сотового катализатора. Реакция (3) протекает гомогенно, для ее описания используется кинетика, полученная в работе /2/. В промышленных условиях скорость реакции (4) существенно выше скорости диффузии паров PtO_2 и лимитируется массообменом /3/. Модель

учитывает изменение геометрических характеристик платиноидных сеток по мере уноса платины. При этом предполагается, что механический унос платины пропорционален ее химическому уносу.

Проведен параметрический анализ модели двухступенчатого окисления аммиака с использованием неплатинового катализатора сотовой структуры для условий агрегата УКЛ-7 мощностью 120 тысяч тонн HNO_3 в год. Анализ результатов расчетов показал существенное влияние реакции (3) во второй ступени окисления.

Показано, что существенным фактором работы агрегата является неравномерность поля скоростей газового потока, обусловленная конструкцией реактора. При этом неравномерность газового потока усиливается в течение пробега сеток, так как повышенная скорость газа на локальных участках инициирует повышенный унос платины, снижение гидравлического сопротивления сеток и, следовательно, еще большую скорость газового потока. Показано, что использование сотового катализатора наряду с предотвращением проскока аммиака способствует выравниванию поля скоростей газового потока вследствие присущего сотовой структуре постоянства гидравлического сопротивления во времени и пространстве.

Сопоставление результатов расчета по разработанной модели с промышленными данными при использовании одно- и двухступенчатой схемы окисления аммиака показали удовлетворительное согласие во времени работы пакета сеток с учетом неоднородностей поля скоростей газового потока в реакторе.

Литература:

1. Садыков В.А., Бруштейн Е.А., Исупова Л.А., Телятникова Т.В., Кирчанов А.А., Золотарский И.А., Носков А.С., Кожевникова Н.Г., Круглякова В.Ю., Снегуренко О.И., Гиббадулин, Хазанов А.А., Хим.пром., 12(1997)819.
2. Вашкевич А.М., Интенсификация производства азотной кислоты в замкнутой циркуляционной системе. Автореферат кандидатской диссертации, Днепропетровск, 1967.
3. Nowak E.J., Chem.Engng.Sci., 24(1969)421.

ОР-С-11

НЕПРЕРЫВНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ФИЛАМЕНТАРНОГО УГЛЕРОДА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

Г.Г. Кувшинов, Ю.И. Могильных, Д.Г. Кувшинов

Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Prosp. Ak. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090, Russia

В настоящее время процесс образования каталитического филаментарного углерода (КФУ) при разложении углеводородов рассматривается как нетрадиционный способ получения новых углеродных материалов. Необходимость промышленного производства этого материала обуславливается его свойствами как катализатора, носителя катализатора, адсорбента, материала для электродов.

В работах /1-3/ было показано, что гранулированный КФУ можно получать в реакторе идеального перемешивания с виброожиженным слоем высокопроцентного никелевого катализатора. При этом выяснилось, что процесс образования КФУ идет в условиях дезактивации катализатора, причем исходные частицы катализатора трансформируются в гранулы КФУ, превосходящие их по объему в сотни раз. В /4/ представлены данные по осуществлению этого процесса в пилотном аппарате, в условиях виброожиженного и псевдоожиженного слоя. Было показано, что результаты проведения процесса на пилотных реакторах в значительной степени отличаются от результатов, полученных на лабораторных реакторах идеального перемешивания, что ставит вопрос об учете не идеальности перемешивания газа при расчете крупномасштабных реакторов.

Для математического моделирования процесса образования КФУ на никелевом катализаторе в реакторе с псевдоожиженным слоем приняты следующие допущения:

- 1) реакция описывается уравнением: $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$;
- 2) образование КФУ происходит в соответствии с кинетическим уравнением, учитывающем дезактивацию катализатора;
- 3) реактор работает в стационарном изотермическом режиме с постоянной загрузкой катализатора и выгрузкой КФУ;
- 4) зависимость концентраций газообразных компонентов реакции от высоты псевдоожиженного слоя описывается с помощью двухфазной модели псевдоожиженного слоя:
 - а) идеальное вытеснение газа в плотной и пузырьковой фазах слоя;

б) твердые частицы псевдооживленного слоя идеально перемешаны по высоте его плотной фазы;

в) расход газа в плотной фазе постоянен и равен расходу, необходимому для начала псевдооживления твердых частиц, причем весь избыток газа, возникающий в плотной фазе в результате химического превращения, мгновенно перемещается в пузырьковую фазу;

г) масштабы аппарата настолько велики, что можно пренебречь изменением размеров пузырей по высоте псевдооживленного слоя, считая, что эти размеры достигают максимальных величин сразу же после образования пузырей у газораспределительной решетки;

д) скорость подъема пузырей псевдооживленного слоя рассчитывалась с помощью зависимости, учитывающей их гидродинамическое взаимодействие.

Путем введения функции распределения частиц по содержанию в них КФУ оказалось возможным записать уравнение КФУ для указанных выше условий:

$$d(rf)/dC = (G_0f_0 - Gf)/V \quad (1)$$

где f , f_0 - функции распределения частиц по содержанию в них КФУ внутри и на входе реактора соответственно, $\text{кг}_{\text{кат}}/\text{кг}$; V - объем реактора, м^3 ; G , G_0 - выход КФУ и расход катализатора, соответственно, $\text{м}^3/\text{с}$; C - удельное содержание КФУ, $\text{кг}/\text{кг}_{\text{кат}}$; g - скорость образования КФУ, $\text{кг}/(\text{кг}_{\text{кат}}\text{с})$.

Дополняя (1) уравнениями баланса метана для плотной и пузырьковой фаз псевдооживленного слоя и зависимостями для расчета скорости подъема пузырей в псевдооживленном слое, доли пузырей в псевдооживленном слое, расхода газа в зависимости от степени превращения метана, скорости превращения метана, а так же необходимыми граничными условиями, удалось описать процесс образования КФУ, который соответствует указанным выше допущениям.

В результате реализации предложенной математической модели был осуществлен анализ непрерывного процесса получения КФУ в псевдооживленном слое в условиях, когда в реактор постоянно подается свежий катализатор. Показано, что на основе анализа результатов расчета можно осуществлять выбор оптимальных параметров реактора и режимов его работы с точки зрения максимальной степени превращения метана и максимального удельного количества образующегося КФУ. Кроме того, с помощью модели удалось определять области режимных параметров,

ОР-С-11

опасных с точки зрения образования застойных зон в реакторе и уноса катализатора из него.

Литература

1. Kuvshinov G.G., Avdeeva L.B., Goncharova O.V. and Mogilnykh Yu.I. //Extended Abstracts of International Meeting on Chemical Engineering and Biotechnology. Thermal Process Engineering. , АСНЕМА'94. 1994. p. 96.
2. Avdeeva L.B., Kuvshinov G.G., Goncharova O.V., Mogilnykh Yu.I. and. Likholobov V.A. //Proceedings of the 1st World Congress Environmental Catalysis, Pisa (Italy). 1995. p. 459.
3. Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И., Кувшинов Д.Г., Зайковский В.И., Авдеева Л.Б. //Хим. пром. 1997. № 4. С. 270.
4. Заварухин С.Г., Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И., Кувшинов Д.Г. // Хим. пром. (в печати).

ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПУТЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Носков А.С.

Институт катализа им. Г.К.Борескова, Новосибирск -90, 630090, Россия

Факс: + 7 (3832) 341878 Электронная почта: noskov@catalysis.nsk.su

В связи с возросшим за последние годы интересом к проблемам охраны окружающей среды, актуальной задачей является разработка экономичного и экологически безопасного способа очистки сточных вод различных производств. Одним из наиболее эффективных методов очистки сточных вод от растворенных в них органических соединений является процесс так называемого "мокрого" окисления кислородом, проводимый при $T=473-598$ К и $P=50-150$ бар. Данный метод успешно применяется при очистке сточных вод с содержанием органических примесей 10-100 г/л. В этом интервале концентраций применение методов, основанных либо на сжигании, либо на применении сильных окислителей, таких как озон или хлор, является неэкономичным. Использование биологических методов не позволяет осуществлять глубокую очистку высококонцентрированных органических примесей, кроме того, данный метод не применим для удаления токсичных соединений. Проведение "мокрого" окисления органических веществ кислородом с использованием катализаторов позволяет не только существенно снизить давление и температуру проведения реакции, но также осуществлять нереализуемые в отсутствие катализатора процессы. Так, применение каталитического "мокрого" окисления для утилизации кислород и азотсодержащих стоков открывает возможности для полного окисления O-содержащих органических соединений в CO_2 и воду, и N-содержащих органических веществ в N_2 , CO_2 и воду, исключив при этом образование токсичных оксидов азота, образующихся при обычном сжигании сточных вод, или аммиака,

ОР-С-12

являющегося основным продуктом "мокрого" окисления в отсутствие катализатора.

Данная работа посвящена созданию высокоэффективных катализаторов "мокрого" окисления O- и N-содержащих органических веществ кислородом, а также определению оптимальных условий проведения процесса очистки промышленных стоков с использованием разрабатываемых катализаторов.

Эксперименты проводились в статической установке полного перемешивания с реактором высокого давления с использованием нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и уголь, катализаторов на основе Ru, Pt, Pd и оксидов переходных металлов.

В качестве O-содержащих органических веществ нами использовалась смесь легкокипящих ($\text{C}_1\text{-C}_5$) спиртов и альдегидов, так называемая "лютерная" вода, основными компонентами которой являлись изо-амиловый спирт (0.009 об.%) и этанол (0.005 об.%).

В качестве N-содержащих органических соединений использовались растворы карбамида, ацетонитрила и диметилформамида.

В результате проведенных экспериментов установлено, что наибольшей активностью в реакции "мокрого" окисления O- и N-содержащих органических соединений обладают нанесенные на углеродные носители катализаторы на основе Ru. Так, изменение содержания общего органического углерода (ΔTOC) в ходе реакции окисления "лютерной" воды с использованием Ru/C катализатора составляет 97.5% при $T=473\text{ K}$ и $t_{\text{реакции}}=1\text{ ч}$. Кроме того, использование Ru/C и Ru/C/ Al_2O_3 в качестве катализаторов позволяет проводить практически полное окисление N-содержащих органических соединений до CO_2 , N_2 и H_2O (Таблица).

Каталитическое окисление N-содержащих органических соединений кислородом.

	Кат-р	T, К	t _{реакции} , ч	Конверсия, %	Выход CO ₂ , % от теор.	Выход N ₂ , % от теор.
CO(NH ₂) ₂	Ru/C	473	2	100	100	71
(CH ₃) ₂ CONH ₂	Ru/C/Al ₂ O ₃	493	1	100	61	100
CH ₃ CN	Ru/C	493	1	100	100	75

С целью определения оптимальных условий проведения процесса установлены зависимости образования конечных и промежуточных продуктов окисления ацетонитрила, диметилформамида и низкокипящих (C₁-C₅) спиртов и альдегидов, растворенных в воде, от температуры, давления и времени проведения реакции с использованием Ru/C и Ru/C/Al₂O₃ в качестве катализаторов.

Заключение. В результате проведенных исследований созданы устойчивые в воде твердые катализаторы, позволяющие эффективно осуществлять утилизацию промышленных стоков методом "мокрого" окисления в сравнительно мягких условиях: T= 493-513 К, P_{O₂}= 10 бар, без образования токсичных веществ. Полученные результаты могут быть использованы для очистки сточных вод азотной, химической и спиртовой промышленности.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОЖИДКОСТНОГО ПРОЦЕССА
В НЕПРЕРЫВНОМ РЕАКТОРЕ ЭЖЕКТОРНОГО ТИПА

Стефогло Е.Ф., Жукова О.П., Романов Ю.В., Альбрехт С.Н.*, Нагирняк А.Т.*

СО РАН Институт Угля, г. Кемерово, 650025, Россия.

*КАООТ "Азот", Кемерово, 650099, Россия

Одним из способов интенсифицировать газожидкостные процессы является поддержание высокой концентрации газа в жидкости (суспензии катализатора) во время реакции. Это ведет к увеличению производительности реактора и срока работы катализатора. Одним из перспективных аппаратов для газожидкостных процессов является реактор эжекторного типа (loop-ventury reactor - LVR). Было разработано математическое моделирование для расчета процессов, протекающих в LVR. Нами представлена новая модель, позволяющая рассчитывать концентрацию растворенного газа и жидких компонентов в жидкости во время реакции.

Обычно эжектор работает как насытитель для реакционной массы перед реакцией в главном нижнем аппарате. Обычно исходный реагент превращается в главном аппарате. В таком случае возможно прокачивать жидкость непрерывно через реактор с объемной скоростью, равной величине скорости циркуляции внутри контура. В этом случае периодический LVR начинает действовать как непрерывный реактор. Математическая модель является более сложной, чем предыдущие модели, которые были опубликованы ранее [1]. Новая модель была проанализирована для промышленного процесса нитрозирования дифениламина (ДФА) в растворе трихлорэтилена. Эксперименты были проведены в пилотном реакторе, объемом 18 л. Отдельно была измерена концентрация растворенного N_2O_3 в растворителе, кроме того, изучение кинетики позволяет адекватно описать экспериментально полученные данные по предложенной модели. Было найдено, что чем выше скорость циркуляции во внутреннем контуре жидкости и чем выше давление, тем более эффективным является использование LVR.

С учетом стехиометрии реакции, было рассчитано количество молей N_2O_3 , израсходованных на реакцию нитрозирования, и определена концентрация растворенных нитрозных окислов в жидкости. Полученная величина составляет 0,54; 1,05 и 1,9 кмоль/ m^3 для 10, 20 и 30°C соответственно. Константа Генри составила: $H_e = 2.4 \cdot 10^9 \exp(-33070/RT)$, Па· m^3 /кмоль. Во время кинетических экспериментов в периодическом реакторе было обнаружено, что скорость нитрозирования ДФА не зависела от ее концентрации и была первого порядка по газовому компоненту $r = k \cdot C_{GL}$. Константа реакции: $k = 296.5 \cdot 10^5 \exp(-E/RT)$, $E = 41500$ кДж/кмоль. (r , k и C_{GL} представлены на Рис. 1.) Характеристики LVR: $V_E = 2.30 \cdot 10^{-5} m^3$, $L_E = 0.281 m$, $V_R = 0.018 m^3$, $d_{nozzle} = 2.6 mm$.

Эксперименты проводились при значениях параметров: $Q_{Lc} = (0.55 \div 9.72) \cdot 10^{-4} m^3/c$, $Q_G = (1.83 \div 4.17) \cdot 10^{-4} m^3/c$, $Q_{Lo} = (1.67 \div 3.33) \cdot 10^{-6} m^3/c$, $u_l = (10.46 \div 18.3) m/c$, $u_g = (8.45 \div 18.3) m/c$, $(k_{La})_E \approx 2 c^{-1}$ и $(k_{La})_R \approx 0.01 c^{-1}$. (E-эжектор, R-основной реактор, Q_{Lc} -циркуляционный расход, Q_G -расход по газовому компоненту, Q_{Lo} -расход по жидкому компоненту, u -линейная скорость)

На Рис.2. показаны данные экспериментов в пилотном реакторе объемом 0,010 m^3 . Отношение $Q_{Go}/Q_{Lc} \approx 3 \div 5$ не равно оптимальному, равному 1 и значение k_{La} было меньше обычно существующего в системе LVR (5...10 $сек^{-1}$). Тем не менее, расчеты по модели отражают реальное изменение концентрации газа и жидкости в LVR контуре.

Затем после завершения опыта в периодическом реакторе узел функционирует как непрерывный с заданной степенью превращения.

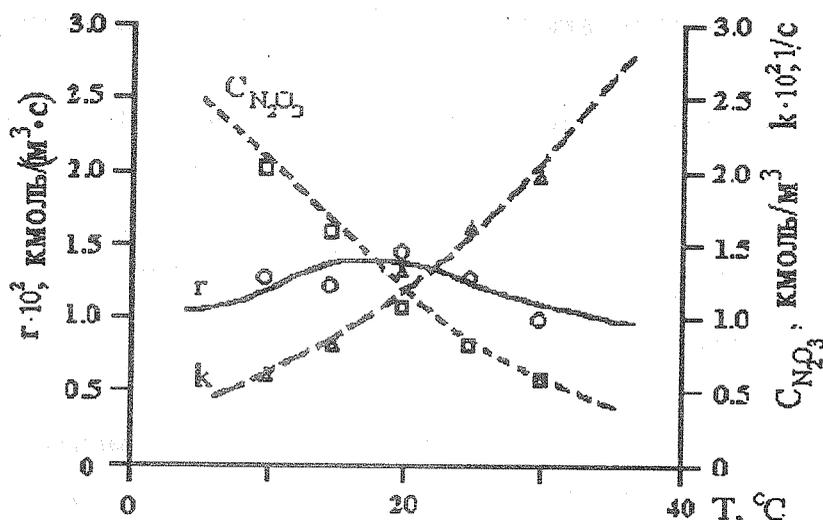


Рис.1. Зависимость скорости реакции нитрозиования дифениламина, константы реакции и концентрации N_2O_3 в трихлорэтилене от температуры.

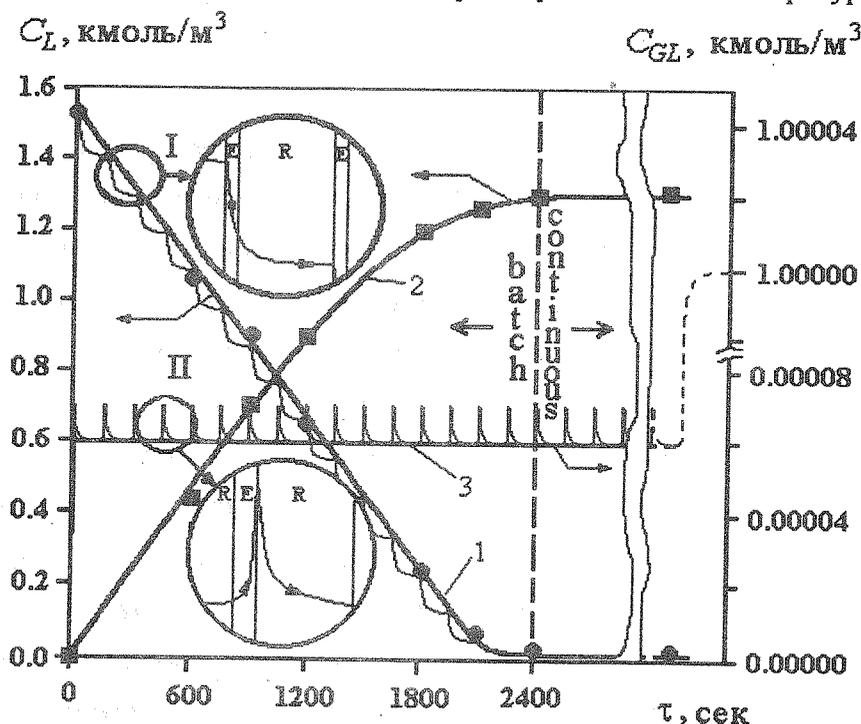


Рис.2. Экспериментальные и рассчитанные с помощью математической модели данные нитрозиования дифениламина нитрозными газами.

I - изменение концентрации жидкого компонента (эжектор-основной реактор).
 II - изменение концентрации газового компонента (эжектор-основной реактор).

1 - ДФА; 2 - НДФА; 3 - N_2O_3 .

$Q_{Lo}=2.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$; $Q_{Lc}=5.55 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$; $Q_G=1.67 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$; $(k_{La})_E=2 \text{ с}^{-1}$; $(k_{La})_R=0.01 \text{ с}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stefoglo E., Bortnikova I., Zhukova O. (1994) Pilot testing and mathematical simulations of loop-reactors in comparison with stirred vessel operations. European Symposium: Catalysis in Multiphase Reactors. Lyon, France: pp.41-48.

Математическое моделирование комбинированного реактора получения формальдегида на железомолибденовом катализаторе

В.Н. Бибин, Н.А. Чумакова, И.А. Золотарский, В.И. Дробышев¹⁾,
А.С. Смирнов²⁾

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

¹⁾Институт вычислительной математики и математической геофизики
СО РАН, г. Новосибирск,

²⁾ОАО «Сибхимпроект», г. Новосибирск

Ряд промышленных трубчатых реакторов окисления метанола в формальдегид с использованием железомолибденового катализатора были модернизированы в комбинированные реакторы с адиабатическим слоем, размещаемым внутри трубчатого реактора после трубчатой части [1]. Опыт их эксплуатации показал высокую параметрическую чувствительность адиабатического слоя.

В данной работе на основе более детализированных математических моделей неподвижного слоя катализатора проведено моделирование различных вариантов аппаратного оформления двухступенчатой схемы окисления метанола в формальдегид на железомолибденовом катализаторе с использованием трубчатого реактора на первой ступени и адиабатического слоя на второй. На основании проведенных расчетов выполнено сопоставление показателей работы различных вариантов и разработаны предложения по повышению надежности промышленного процесса.

Математическое описание процесса в трубке с катализатором учитывает тепло- и массоперенос по радиусу и изменение температуры теплоносителя вдоль слоя катализатора в режимах противотока и прямотока. Процесс в адиабатическом слое катализатора описывался моделью идеального вытеснения. Во всех случаях учитывалось изменение давления вдоль слоя катализатора и объема реакционной смеси в ходе реакции, использовалась модель наблюдаемых скоростей реакций для зерен промышленного катализатора [2-3] с учетом дезактивации катализатора в процессе эксплуатации.

Для проведения численного анализа математической модели проведена модификация диалогового пакета программ для моделирования

процессов и аппаратов с неподвижным слоем катализатора «РЕАКТОР» [4], разработанного в ИВМиМГ СО РАН.

В качестве примера рассмотрен комбинированный реактор мощностью 15 тыс.т/год формалина. Проведенный численный анализ модели показал:

- учет изменения температуры теплоносителя приводит к увеличению температуры горячей точки на $\sim 15^{\circ}\text{C}$ и значительному увеличению параметрической чувствительности процесса;
- режим противотока теплоносителя в трубчатой части реактора предпочтительнее режима прямотока с точки зрения параметрической чувствительности;
- учет реального профиля давления в реакторе приводит к увеличению температуры горячей точки на 15°C и повышению температуры на выходе из трубки с катализатором.

В работе представлено сопоставление двух основных вариантов аппаратурного оформления промышленного процесса:

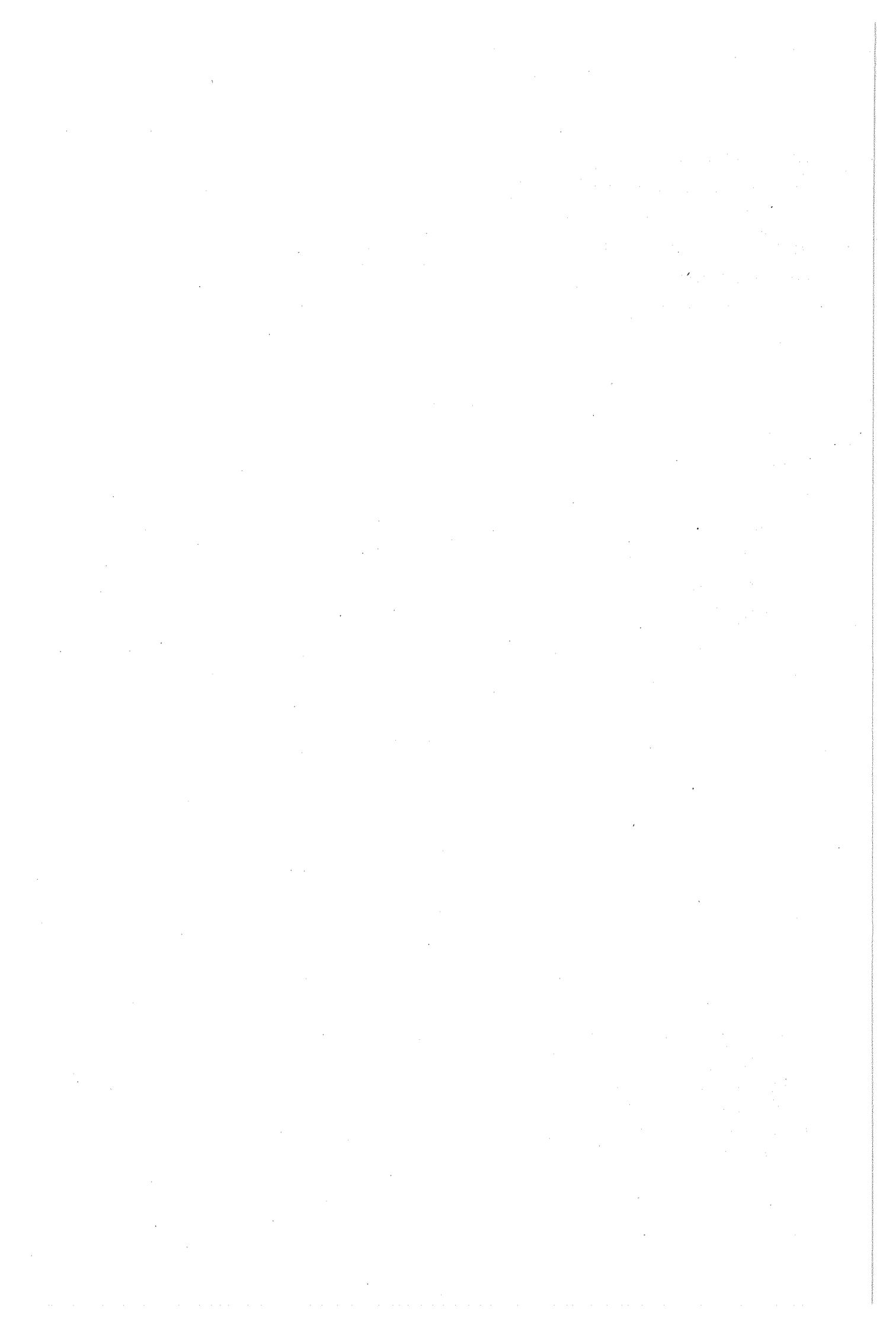
1. Размещение трубчатой части и адиабатического слоя в одном реакторе. Температура на входе в адиабатический слой равна температуре на выходе из трубок.

2. Температура на входе в адиабатический слой катализатора регулируется с помощью дополнительного теплообменника.

Проведенные расчеты показали, что второй вариант характеризуется существенно меньшей параметрической чувствительностью, а значит и большей надежностью, позволяет работать при более высоких входных концентрациях метанола (увеличить мощность агрегата) либо при более низких температурах горячей точки (продлить срок службы катализатора).

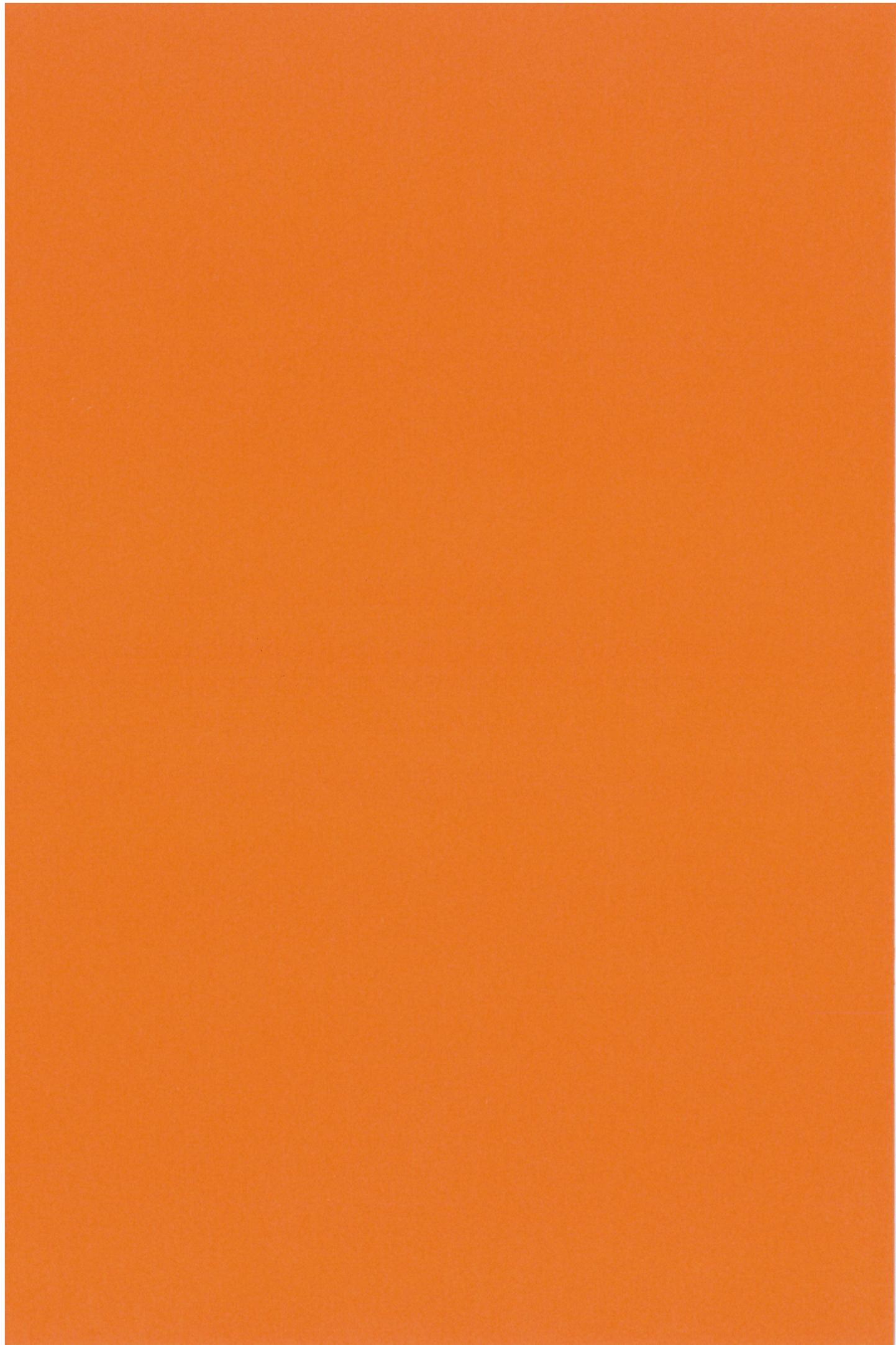
Литература

1. Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Накрохин В.Б., Попов Б.И., Воробьев Ю.А. Хим. пром-сть, 1977, № 1, 48.
2. Бибин В.Н., Попов Б.И. Кинетика и катализ, 1969, 10, № 6, с.1826.
3. Бибин В.Н., Попов Б.И., Луговской В.И. В сб.: Парциальное окисление углеводородов. Методические и математические вопросы кинетики. - Новосибирск, СО АН СССР. - 1973. - С.56.
4. Дробышев В.И., Рапацкий Л.А., Яушева Л.В. Хим. пром-сть, 1989, № 6, с.460.



СЕКЦИЯ D.

**ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ В РЕШЕНИИ
ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ.
ДОБЫЧА И ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА**



Разработка процесса термохимического воздействия на продуктивный нефтяной пласт и его моделирование

Аншиц А.Г., Быков В.И., Низов В.А.

Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск)

Институт вычислительного моделирования СО РАН (г. Красноярск)

Секция химические технологии СО РАН (г. Красноярск)

Повышение степени извлечения нефти и увеличение производительности эксплуатируемых месторождений в настоящее время является одной из приоритетных проблем России, связанных с ее технологической безопасностью.

Для повышения нефтеотдачи применяются три основных типа методов: тепловые, газовые и физико-химические. Анализ мировой структуры использования разных методов повышения нефтеотдачи показывает, что отечественная практика имеет явный акцент на применение физико-химических методов обработки заводненных пластов.

Переход на тепловые методы повышения нефтеотдачи, широко используемые за рубежом, ставит перед отечественными нефтяниками новые серьезные проблемы, так как действующие скважины не проектировались под тепловой метод добычи и, в подавляющем большинстве случаев, не выдерживают требований по конструкции обсадных колонн, устьевой арматуре и т.д. Поэтому стратегически важным является вопрос о разработке источника тепловой энергии с локальной сферой воздействия, что позволило бы отказаться от установки специального теплового оборудования на поверхности и стволе скважины и устранить термические напряжения в обсадной колонне труб.

К источникам энергии с локальной зоной воздействия относятся химические источники, основанные на взаимодействии некоторых металлов с водой.

Основной новой технологии повышения нефтеотдачи является использование реакции металлов щелочно-земельной группы (литий, натрий, алюминий, магний и др.) с водой, что позволяет создать компактные и полностью автономные устройства для генерации высокопараметрической парогазовой смеси в призабойной зоне. Ниже приведены величины теплового эффекта и удельного газообразования для некоторых гидрореагирующих металлов.

Название	Плотность,	Температура	Тепловой эффект, 10^7		Удельное газообразование	
			Дж/кг	Дж/м ³	м ³ /кг	м ³ /м ³
металла	кг/м ³	плавления, °С				
Литий	534	186	2,83	154,5	1,61	860
Натрий	970	96	0,61	60,7	0,49	470
Калий	860	62	0,36	32,9	0,29	245
Кальций	1500	850	1,03	163,2	0,56	870
Алюминий	2750	660	1,55	426	1,24	3220
Магний	1740	651	1,39	248	0,92	1600

ОР-D-1

Для сравнения, тепловой эффект конденсации водяного пара, широко используемого в тепловых методах воздействия на пласт, составляет 2 - 2,5 10 Дж/кг.

Основным достоинством предлагаемого способа является локализация теплового воздействия непосредственно в реакционной зоне без транспортных коммуникаций и промежуточных рабочих сред, что позволяет избежать существенных потерь тепла, скоростных напоров и энергии генерируемых колебаний. При этом возникает возможность создания в реакционной зоне суб- или суперкритических условий, где резко возрастает растворимость углеводородов в водных средах.

Результатом такого воздействия являются:

- реализация процесса растворения и гидрокрекинга углеводородов в суб- и суперкритических условиях;
- повышение давления в призабойной зоне до 10,0-15,0 Мпа за счет образующейся парогазовой смеси;
- интенсивный прогрев вмещающих пород, обеспечиваемый, помимо пара, диффузией высокопроницаемого водорода, образующегося в ходе реакции;
- генерация импульсов давления вертикального столба жидкости в скважине путем его модуляции выбросом смеси (гидротаран).

К другим преимуществам метода относятся:

- высокая экологичность и интенсивность рабочих процессов;
- простота эксплуатационного обслуживания и минимальные затраты на транспортировку технологического оборудования;
- независимость от внешних энергоисточников.

С целью оценки эффективности воздействия на пласт термических зарядов разработана математическая модель, которая основана на представлении пласта как дисперсной среды, где протекают процессы фильтрации, теплопереноса и физико-химические процессы экстракции углеводородов. Основным этапом моделирования является расчет характерной скорости распространения теплового фронта в объеме продуктивного пласта. Прогрев пласта сопровождается интенсивным физико-химическим воздействием на него других факторов, обеспечивающих повышение нефтеотдачи. Модель позволяет оценить оптимальные значения частоты сброса зарядов в скважину и мощности единичного заряда для заданной структуры пласта.

КОМПЬЮТЕРНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РЕАКТОРНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНОВ

А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина

Томский политехнический университет, Россия

E-mail: TPU@TPU.EDU.RU. Факс 22-39-95

Нефтеперерабатывающая промышленность в настоящее время испытывает давление со стороны защитников окружающей среды. Производители должны правильно и достаточно быстро оценивать текущие и потенциально возможные варианты производства моторных топлив, чтобы удовлетворить требованиям экологов и сохранить объем производства. Системный анализ с использованием компьютерных методов и искусственного интеллекта позволяет оперативно и правильно определить оптимальные технологические решения в области производства, которые должны быть правильными и эффективными. В связи с этим в последние годы интенсивно внедряются новые информационные технологии, основанные на знаниях и приемах искусственного интеллекта, что определило качественно иной уровень систем моделирования, проектирования, прогнозирования и управления технологическими процессами, а также открыло путь к созданию компьютерных тренажеров. В итоге новые информационные технологии, научной основой которых является сочетание метода математического моделирования и искусственного интеллекта, превращают компьютер в основной инструмент для непрограммирующего пользователя при решении важных технологических задач.

Предложенный нами подход к разработке интеллектуальных систем представляет собой последовательную совокупность этапов формирования адекватной схемы механизма химико-технологического процесса с последующим его кинетическим описанием, на базе которого формируется нестационарная обобщенная модель контактных аппаратов и всей химико-технологической системы в целом, позволяющая не только оперативно оценить оптимальные режимы процессов для данного сырья, но и прогнозировать активность катализатора в течение межрегенерационного периода и общего срока службы, решать задачу комплексной переработки нефтяного сырья на НПЗ и модернизации действующих промышленных установок.

ОР-D-2

При этом необходимо учитывать, что преобладающая часть промышленно важных процессов переработки углеводородного сырья протекает на катализаторах, которые под воздействием окружающей среды изменяют свою активность. Физико-химические закономерности изменения активности катализатора, которые устанавливаются на первом этапе работы, являются основой для построения нестационарных моделей промышленных процессов.

Второй этап построения интеллектуальных систем заключается в разработке кинетической модели гетерогенного процесса и оценке кинетических параметров углеводородов на различных катализаторах в зависимости от их адсорбционных свойств. На данном этапе необходимо совместное рассмотрение основного механизма и реакций дезактивации катализатора, что позволяет рассматривать работу промышленных агрегатов в динамике.

Третий этап — составление моделей контактного аппарата, проведение расчетов конкретных промышленных установок, оценка адекватности математических моделей реальным процессам с учетом временного фактора.

Четвертый этап — расчеты комплексных технологий переработки углеводородного сырья с оптимизацией не только выходных технологических параметров, но и технико-экономических показателей ХТС.

Пятый этап моделирования сложных технологических процессов — прогнозирование эффективных режимов функционирования предприятий в течение длительного периода времени с учетом изменяющегося исходного состава сырья и активности катализатора.

Таким образом, при прогнозировании производственного процесса, как системы совокупных явлений, вся информация, полученная на лабораторных и промышленных установках, постепенно накапливается, обогащается и реализуется в виде обобщенной математической модели ХТС данного промышленного процесса.

В докладе представлены примеры практического применения интеллектуальных систем для анализа и прогнозирования производства экологически чистых моторных топлив на НПЗ.

ОПЫТ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ.
ТЕРМОСТАТИКА, КИНЕТИКА, ДЕЗАКТИВАЦИЯ, КОНСТРУИРОВАНИЕ
КАТАЛИЗАТОРА

Н.М. Островский, А.С. Белый

Омский филиал Института катализа СО РАН, г. Омск

Процесс риформинга - один из наиболее "наукоемких" в современной химии.

Его отличительными чертами являются:

1. - сложный состав сырья и продуктов (30-40 веществ);
2. - многообразие одновременно протекающих реакций (дегидрирование, изомеризация, циклизация, крекинг) скорости которых различаются в 10-100 раз;
3. - полифункциональное устройство активных центров катализаторов (Pt/Al_2O_3 , $Pt-Re/Al_2O_3$, $Pt-Sn/Al_2O_3$);
4. - исключительное влияние дезактивации на технологический режим процесса.

Неудивительно, поэтому, что процесс риформинга чрезвычайно сложен для физического и математического моделирования и оптимизации.

С другой стороны, многообразие проблем и сложная их взаимосвязь служат причиной большого числа работ по катализаторам и процессу риформинга, что способствует непрерывному его развитию. Особый интерес представляют проблемы, анализ которых способствует решению более общих научных и методических вопросов. В докладе представлены примеры решения нескольких подобных проблем.

Равновесие агрегированных смесей. Основные реакции риформинга протекают вблизи равновесия. При агрегировании смеси бензиновых фракций возникает проблема вычисления констант равновесия агрегированных компонентов (K_p^*). Ее анализ позволил вывести простое правило вычисления K_p^* в терминах теории графов через константы равновесия для исходной смеси (K_p).

Кинетика реакций. Для создания кинетической модели реакций риформинга потребовались исследования кинетики индивидуальных реакций в безградиентных условиях, опыты по превращению модельных и реальных смесей в интегральном реакторе, агрегирование компонентов и синтез модели на основе описания пилотных испытаний. Только такие комплексные исследования позволили получить модель инвариантную к масштабу реактора и пригодную для анализа процесса.

ОР-D-3

Роль состояния платины. Принципиальное значение для понимания природы катализаторов риформинга имело раскрытие роли ионной платины (Pt^{σ}) наряду с металлической (Pt^0) и кислотными центрами (H^+ , Al^{3+}). Для количественного измерения Pt^{σ} разработан адсорбционный метод, что позволило получить ряд фундаментальных характеристик Pt^{σ} . Для определения роли Pt^0 и Pt^{σ} в сложном механизме реакций риформинга применен метод математического моделирования. Сочетание кинетических (импульсных и интегральных) и вычислительных экспериментов позволило определить реакции в которых Pt^{σ} играет ключевую роль.

Распределение активного компонента. Определено оптимальное распределение Pt по радиусу зерна носителя (макрораспределение). Установлено, что оно может влиять на истинную кинетику реакции вследствие изменения поверхностной концентрации Pt. В свою очередь это влияет на адсорбционные свойства и удельную активность Pt. Предложена новая характеристика нанесенных катализаторов - микрораспределение (по порам разного размера) и разработан метод ее количественного измерения. Методами моделирования определены области влияния этого параметра на активность, селективность и стабильность катализаторов.

Деактивация катализаторов. В процессе риформинга она сильно усложнена из-за полифункционального характера катализаторов, одновременного влияния нескольких явлений дезактивации, а также саморегенерации катализатора водородом. Экспериментальные и теоретические исследования позволили установить природу и создать модели дезактивации каждого типа активных центров.

Одновременно разработан метод вывода уравнений дезактивации, получены достаточно общие уравнения для линейных и нелинейных механизмов дезактивации, в том числе вследствие коксообразования.

Испытания катализаторов. Пилотные испытания катализаторов для большинства процессов осуществляются в интегральных изотермических реакторах. При оценке стабильности возникают большие погрешности из-за отсутствия информации о профилях активности по длине слоя. На основе испытаний катализаторов риформинга разработана методика и система моделей, корректно оценивающих стабильность катализаторов. Она позволяет рассчитывать параметры дезактивации на основе данных интегрального реактора, независимо от профиля активности в слое.

ИНФОРМАЦИОННО - МОДЕЛИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРВИЧНОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

А.В. Кравцов, Н.В. Ушева, О.Е. Мойзес, В.И. Рейзлин, В.И. Чудинов

Томский политехнический университет, Томск, Россия

Для решения задач анализа, оптимизации, повышения эффективности действующих УПН и разработки САПР наиболее перспективным направлением является применение методов математического моделирования процессов первичной подготовки нефти и создание информационно - моделирующих систем (ИМС). В основу разрабатываемых ИМС должны быть положены общие принципы построения гибридных экспертных систем и знания о технологии процессов первичной подготовки нефти.

Основными модулями разрабатываемой нами ИМС УПН являются процессы сепарации, каплеобразования, отстаивания и другие. При этом, математические модели данных процессов основаны на их детальных физико - химических закономерностях. Только в этом случае математическое моделирование является источником новых знаний и эффективным средством прогнозирования процессов первичной подготовки нефти.

Нами разработаны математические модели, позволяющие рассчитывать процессы одно - и многоступенчатой сепарации, каплеобразования, отстаивания и прогнозировать влияние технологических параметров (температуры, давления, состава сырья, числа ступеней сепарации) на основные показатели процессов первичной подготовки нефти.

Математические модели процесса сепарации, отражающие физико-химические закономерности, строятся на сочетании теоретически выведенных уравнений и зависимостей, полученных путем обработки экспериментальных данных. Такое сочетание неизбежно, так как по своей физико-химической сущности процесс сепарации является сложным многокомпонентным процессом.

ОР-D-4

Для разработки математических моделей и проверки моделей на адекватность были использованы экспериментальные данные, полученные с месторождений АО «Томскнефть» : Лугинецкого, Игольско - Талового, Западно - Полуденного. Кроме того, нами проведены исследования физико-химических свойств нефти и состава газа на установке первичной подготовки нефти Васюганского НГДУ п. Пионерный.

При составлении математических моделей каплеобразования и отстаивания в основу были положены уравнения, характеризующие кинетику процессов массообмена и коалесценции, а также эмпирические уравнения по расчету параметров течения жидкости, определению размеров глобул воды и др.

На разработанной информационно - моделирующей системе исследовано влияние различных параметров : температуры, давления, числа сепараторов в установке, физико-химических свойств сырья, обводненности, концентрации химического реагента на технологические показатели установок первичной подготовки нефти.

При этом установлено, что температура и давление являются основными управляющими параметрами процесса сепарации. Комбинируя режимы проведения процесса на многосепараторных установках, можно добиться требуемого качества нефти и газа.

Информационно - моделирующая система имеет модульную структуру с удобным для пользователя интерфейсом (система меню, диалоговый ввод данных с клавиатуры и магнитных носителей, получение результатов расчетов как в электронной форме – файлом, так и в печатном виде, вывод графических изображений на экран).

Для эффективной обработки экспериментальных данных в ИМС включены средства работы с базами исходных параметров и получаемых результатов, позволяющие хранить большой объем информации, упорядочивать ее, вести поиск, выборку необходимых данных и пополнять новыми значениями с целью включения в алгоритмы в качестве исходного набора и последующего анализа получаемых результатов расчетов.

Таким образом, разработана комплексная информационно-моделирующая система, предназначенная для расчета материальных потоков, оптимизации и прогнозирования работы УПН и создания САПР.

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА АРОМАТИЗАЦИИ
УГЛЕВОДОРОДОВ C₂-C₄ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ
ПЕНТАСИЛСОДЕРЖАЮЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

О.Ю. Белоусова, А.В. Балаев, Б.И. Кутепов, Н.Н. Хуснутдинов, А.Ф. Ахметов

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Институт нефтехимии и катализа Академии наук Республики Башкортостан

450062, Уфа, ул. Комонатов, 1, УГНТУ

Телефон: 347 2 43 15 35 Факс: 347 2 43 15 35 E-mail: root @ink. Ufanet.ru

Одним из вариантов рационального использования газообразных углеводородов является их переработка в ароматические углеводороды C₆-C₉ на пентасилсодержащих катализаторах.

В работе проведены исследования кинетических закономерностей ароматизации углеводородов C₂-C₄ на пентасилсодержащем катализаторе на основе НЦВМ, модифицированном цинком.

Все экспериментальные результаты по изучению кинетики этого процесса проводились в изотермическом режиме на лабораторной установке проточного типа. В ходе опытов варьировали следующие параметры: температуру, объемную скорость подачи и состав сырья. Проводились также эксперименты с подачей в реактор водорода и инертного газа (азота). Для всех видов сырья качественный состав продуктов реакции одинаков. Анализ полученных продуктов реакции проводился хроматографическим методом и показал, что газообразные продукты содержат водород, метан и углеводороды C₂-C₄ различных гомологических рядов. В жидких продуктах реакции присутствуют ароматические углеводороды C₆-C₉ и выше.

Из анализа экспериментальных кинетических зависимостей и имеющихся литературных сведений выделены следующие химические реакции, протекающие в изучаемом процессе: гидрирование - дегидрирование, крекинг, олигомеризация, дегидроциклизация, изомеризация, диспропорционирование и гидрокрекинг ароматических углеводородов. На основе выбранных химических реакций разработана кинетическая модель ароматизации низкомолекулярных углеводородов C₂-C₄, включающая 26 основных стадий превращения. Помимо них, в схему химических превращений включена стадия образования кокса из непредельных углеводородов.

ОР-D-5

Экспериментальные исследования показали, что для получения выхода ароматических углеводородов C_6-C_8 порядка 35-40 (%масс.) и выше необходимо проводить процесс в интервале температур 520-550 °С. При снижении температуры резко уменьшается конверсия сырья и образования целевых продуктов, при повышении температуры - возрастает доля легких алканов C_1-C_2 , ароматических углеводородов C_9 и выше и уменьшается селективность процесса.

Снижение объемной скорости способствует увеличению степени превращения сырья, образованию ароматики C_6-C_8 , метана, водорода и уменьшению концентрации олефинов.

Анализ влияния состава сырья показал, что использование бутана предпочтительнее, чем пропана или этана, так как при этом расширяется диапазон варьирования значений технологических параметров и достигаются более высокие выходы целевых продуктов.

Поиск кинетических параметров - предэкспонент и энергий активации - проводился на основе математической модели идеального вытеснения. Система уравнений математического описания учитывает также, что процесс ароматизации протекает с изменением реакционного объема (числа молей реакционной смеси). Тогда уравнения материального баланса имеют вид:

$$dN/dt = F_N = \sum \delta_j W_j, \quad \delta_j = \sum v_{ij}$$

$$dX_i/dt = (\sum v_{ij} W_j - X_i F_N) / N, \quad i = 1, \dots, n; \quad j = 1, \dots, m \quad (1)$$

$$t = 0: X_i = X_i^0, N = 1$$

где: X_i, X_i^0 - концентрации компонентов и их начальное содержание; W_j - скорости химических реакций; N - относительное изменение числа молей реакционной смеси; t - время; n, m - число компонентов и стадий химического превращения.

С помощью математического описания (1) решена обратная кинетическая задача и найдены численные значения кинетических параметров.

Сравнение экспериментальных и расчетных значений концентраций компонентов показывает, что предложенная кинетическая модель адекватно описывает кинетические закономерности протекания процесса ароматизации низкомолекулярных углеводородов C_2-C_4 на цинксодержащем цеолитном катализаторе.

Компьютерный анализ химико-технологической системы производства метанола на основе природного газа

А.В. Кравцов, А.А. Новиков, П.И. Коваль, Д.В. Иволгин

Томский политехнический университет, Томск, Россия

Производство метанола на основе природного газа - это химико-технологическая схема, состоящая из отделений конверсии природного газа и синтеза метанола. Соответственно взаимодействуют в компьютерном анализе модули «Конверсия» и «Синтез», специально сформированные авторами на базе адекватных детерминированных моделей основных процессов и настроенные по текущим данным реальной эксплуатации агрегатов М-750.[1,2].

Основная задача анализа и оптимизации технологии производства метанола в целом формулируется следующим образом: определить технологические параметры работы отделений конверсии и синтеза, соответствующие максимуму выхода метанола на единицу использованного сырья - природного газа,

$$k = G_{MC} \cdot H_M / (G_{ПГ} + G_{ТПГ}) \Rightarrow \max$$

де

G_{MC} - выход метанола - сырца, кг/час,

H_M - массовая доля метанола в метаноле - сырце, % масс.

$G_{ПГ}$ - природный газ на конверсию, $\text{нм}^3/\text{час}$,

$G_{ТПГ}$ - топливный природный газ, $\text{нм}^3/\text{час}$.

Решение этой задачи возможно во многих вариантах ее постановки, определяемых технологами завода. В докладе приведены результаты компьютерного анализа количественного влияния на параметр k важнейших факторов: расхода топливного природного газа, общей нагрузки, состава исходного природного газа.

Проведенные расчеты показывают, что максимальная температура стенки трубы (по проектным данным и данным реальной эксплуатации) меньше предельно допустимой, т.е. существует определенный резерв ее повышения. Результаты расчета показывают, что увеличение расхода топливного природного газа до определенного предела (до $10\,000 \text{ нм}^3/\text{ч}$) приводит к более полной переработке исходного сырья - к уменьшению концентрации метана в конвертированном газе и увеличению производительности печи. Это в свою очередь приводит к улучшению показателей работы отделения синтеза: увеличивается выход метанола - сырца, повышается

ОР-D-6

массовая доля метанола в метаноле - сырце, уменьшается доля оксидов углерода в отдуве, и в целом степень переработки природного газа в метанол (k) увеличивается до максимума с 1.195 до 1.235 кг_{метанола}/м³ природного газа. Однако дальнейшее уменьшение концентрации метана в конвертированном газе (ниже 1%) невыгодно, поскольку

- уменьшается степень переработки природного газа в метанол, для чего требуются более значительные затраты топливного природного газа,
- резко повышается и выходит за допустимые пределы максимальная температура стенки труб печи конверсии.

Поскольку активность катализатора достаточно велика, то одним из вариантов увеличения эффективности работы установки является увеличение общей нагрузки. При увеличении нагрузки по природному газу ($G_{\text{ПГ}}$) свыше 90000 м³/час выход метанола ($G_{\text{МС}}$) увеличивается, а степень переработки природного газа в метанол (k) уменьшается. Значительно увеличивается перепад давления в трубах печи конверсии. Увеличение нагрузки по природному газу с проектных 85 216 м³/час до 90 000 м³/час кроме экономического эффекта за счет уменьшения расходных норм по природному газу (~2.5%) дает общее увеличение производительности агрегатов с 750 000 до 870 000 т метанола в год.

Результаты компьютерного анализа количественного влияния состава природного газа на эффективность работы производства метанола показывают, что уменьшение содержания метана (концентрации остальных углеводородных компонентов пропорционально увеличены) в полном соответствии с физико-химическими и термодинамическими основами процесса конверсии приводит к уменьшению содержания остаточного метана и, следовательно, к повышению эффективности (выход метанола - сырца, $G_{\text{МС}}$) в целом. При этом (в допустимых пределах) повышается температура стенки труб печи конверсии.

На основании приведенного анализа можно рекомендовать углубленную проработку проекта по направленному изменению состава исходного метан содержащего газа с целью повышения эффективности производства метанола.

1. Коваль П.И., Новиков А.А., Кравцов А.В. Оптимизация процесса синтеза метанола в агрегатах большой единичной мощности // Химическая промышленность.—1995. №3, с. 139-145.

2. Новиков А.А., Коваль П.И., Кравцов А.В. Оптимизация процесса конверсии природного газа в производстве метанола // 13 Международная конференция по химическим реакторам, г. Новосибирск – 1996. Т 2.с 114-118.

НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА В РОССИИ В СРАВНЕНИИ С МИРОВЫМИ ТЕНДЕНЦИЯМИ

Н.М. Островский, В.К. Дуплякин

Омский филиал Института катализа СО РАН, г. Омск

Нефтяная и нефтеперерабатывающая промышленности России переживают значительный спад добычи и переработки нефти. В меньшей степени изменения затрагивают структурную перестройку. Это касается глубины переработки, ассортимента основной продукции и, особенно, развития каталитических процессов и катализаторов.

Основными мировыми тенденциями в развитии нефтепереработки за последние 5-10 лет являются:

1. Рост глубины переработки за счет увеличения доли процессов, перерабатывающих тяжелые фракции.
2. Устойчивое повышение производства экологически чистых моторных топлив и их компонентов.
3. Увеличение доли нефтехимической продукции в суммарном объеме производимых нефтепродуктов.
4. Снижение удельных затрат энергии на переработку.

В докладе представлен анализ объемов переработки нефти в России за последние 10 лет, выпуска основных видов продукции, спроса и предложения по моторным и котельным топливам. Даны сопоставления спроса и предложения нефтепродуктов по другим регионам мира.

Проанализирована структура нефтеперерабатывающих мощностей СНГ, России и Сибирского региона. Характерно значительное ее отличие от таковой в Европе, Юго-Восточной Азии и США по ключевым процессам нефтепереработки: гидроочистке, риформингу и каталитическому крекингу. Важным показателем является доля вакуумного газойля, перерабатываемая в каталитических процессах, которая достигает в СНГ лишь 30-35% от потенциально возможной.

Представлен сопоставительный анализ качества моторных топлив, выпускаемых в России и в мире по таким показателям, как октановое число бензинов, содержание в них свинца, содержание серы в дизтопливах и др.

ОР-D-7

Проанализированы типичные схемы переработки нефти (набор основных процессов, их взаимосвязь и т.п.) на заводах России и других стран. Рассмотрены возможные варианты совершенствования схем с учетом тенденций переработки вакуумных газойлей и остатков.

Показано, что наиболее экономичными схемами являются такие которые включают процессы гидроочистки мазута с последующей его переработкой в каталитическом крекинге или замедленном коксовании.

Проведен анализ структуры бензинового фонда в России и за рубежом. Главное отличие российских бензинов заключается в низком удельном весе бензинов крекинга и алкилирования, а также в практически полном отсутствии бензинов изомеризации легких фракций. Наибольшую долю в бензиновом фонде России составляют бензины риформинга.

Положительной тенденцией является повышение доли неэтилированных бензинов, а также расширение выпуска малосернистых дизельных и реактивных топлив. Для ее закрепления необходимо значительное развитие мощностей процессов алкилирования, изомеризации, селектоформинга и производства кислород-содержащих добавок к бензинам. Приведены данные о нынешнем уровне производства в России октаноповышающих добавок - заменителей тетраэтилсвинца.

Представлен краткий анализ состояния дел в области производства и использования катализаторов для основных процессов нефтепереработки - крекинга, риформинга и гидроочистки. Отмечено обвальное падение производства отечественных катализаторов, составляющих основу дальнейшего развития нефтепереработки.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СТЕПАНОВЕ ДОКЛАДИ

СЕКЦИЯ А.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ
КАТАЛИЗАТОРА**

A REVIEW

BY
THE
REDACTED

**ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКИХ
МОДЕЛЕЙ РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ**

В.И. Быков, Т.П. Пушкарева

*Красноярский Государственный Технический Университет, Красноярск, Россия
Институт вычислительного моделирования, Красноярск, Россия*

Проведен детальный параметрический анализ моделей реакций $nA \rightarrow B$ и $A + O_2 \rightarrow B$, протекающих в реакторе идеального смешения. В явном виде получены бифуркационные кривые. Проанализированы фазовые портреты и временные зависимости.

Рассмотрим следующую схему реакции:



Безразмерная математическая модель Вольтера Сальникова [1] соответствующая (1), имеет вид:

$$\begin{aligned} x' &= -x \exp(-1/y) + \lambda(x_0 - x), \\ y' &= x \exp(-1/y) + \mu(y_0 - y), \end{aligned} \quad (2)$$

где x и y фазовые переменные: $0 \leq x \leq 1$, $1 \leq y < y^\infty$, λ , μ , x_0 , безразмерные параметры.

Стационарные состояния (ст. с.) системы (2) определяются как решения системы

$$P(x, y, \lambda, \mu) = Q(x, y, \lambda, \mu) = 0$$

или
$$G(y, \lambda, \mu) = 0 \quad (3)$$

где, кроме y выделено еще два параметра, например, λ и μ ; P, Q – правые части системы (2), G – уравнения стационарности после исключения переменной x .

Используя специфику уравнения (3) (линейность относительно параметров λ и μ) можно получить зависимости ст. с. от параметров λ и μ :

$$\lambda g_1(y, \mu) = g_2(y, \mu) \quad \text{или} \quad \lambda(y, \mu) = g_2(y, \mu) / g_1(y, \mu) \quad (4)$$

Аналогичный результат получен для других параметров. Для построения бифуркационной кривой кратности ст.с. в плоскости (μ, λ) необходимо решить систему:

$$G(y, \mu, \lambda) = 0, \quad D(y, \mu, \lambda) = 0, \quad (5)$$

где Δ определитель матрицы Якоби правых частей системы (2) в ст.с. Подставляя явное выражение $\lambda(y, \mu)$ из (4) во второе уравнение (5), получим уравнение границы области кратности ст.с. в плоскости параметров (μ, λ) :

PP-A-1

$$L_{\Delta}(\mu, \lambda): \quad \mu = \mu_{\Delta}(y) \quad \lambda = \lambda(y, \mu_{\Delta}(y)).$$

Кривая нейтральности ст.с. $L_{\sigma}(\mu, \lambda)$ позволяет анализировать смену типа устойчивости ст.с. Она определяется системой:

$$G(y, \mu, \lambda) = 0, \quad \sigma(y, \mu, \lambda) = 0, \quad (6)$$

где σ след матрицы Якоби системы (2). Аналогично описанному выше можно получить в явном виде уравнение кривой нейтральности L_{σ} :

$$L_{\sigma}(\mu, \lambda): \quad \mu = \mu_{\sigma}(y) \quad \lambda = \lambda(y, \mu_{\sigma}(y)).$$

Бифуркационные кривые разбивают плоскость параметров на шесть областей, различающихся числом и типом устойчивости ст.с. Для каждой из этих областей построены соответствующие фазовые портреты.

Проанализированы временные зависимости. Исследовано влияние параметров на амплитуду и период колебаний.

Аналогично проведен параметрический анализ модели типа Ариса-Амудсена [2] для общей схемы $nA \rightarrow B$:

$$\begin{aligned} x' &= f(y)(1-x)(1-\alpha x)^n - x, \\ y' &= \beta f(y)(1-x)(1-\alpha x)^n - (s+1)(y-y^*), \quad f(y) = Da \exp(y(1-1/y)). \end{aligned} \quad (7)$$

Рассмотрена также реакция окисления $A + O_2 \rightarrow B$. По изложенной схеме проведен параметрический анализ одной из базовых моделей теории горения – модели Зельдовича-Семенова [3]:

$$\begin{aligned} x' &= (1-x) \exp(y/(1+\beta y)) - x/Da, \\ \gamma y' &= (1-x) \exp(y/(1+\beta y)) - y/Se, \end{aligned} \quad (8)$$

где Da , Se , β , γ – безразмерные параметры.

Использование явного вида бифуркационных кривых L_{σ} , L_{Δ} , построенных в различных комбинациях безразмерных параметров, позволяет проводить наиболее полный анализ бифуркаций ст.с. без трудоемких вычислений.

Литература.

1. Б.В. Вольтер, И.Е. Сальников. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М., Химия, 1981.
2. R. Aris. Introduction to the analysis of chemical reactors. Prentice-Hall, INC., New Jersey, 1965.
3. Д.А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 3-е изд., испр. и доп. М., Наука, 1987 publ., М., Наука, 1987.

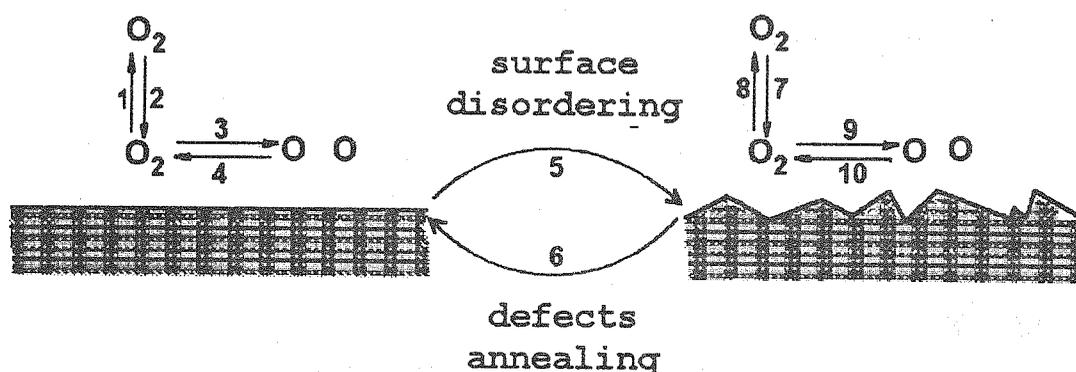
MECHANISM OF THERMALLY STABLE OXYGEN STATES FORMATION ON SILVER

E.A. Ivanov, A.I. Boronin, S.V. Koshcheev, G.M. Zhidomirov

Borshkov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

Different adsorption forms of oxygen on silver are discussed. Four main types of oxygen forming at different temperatures and oxygen pressures have been discriminated: (α - O_2) - molecular oxygen ($E = 530.0$ eV, $T_{des} = 380 - 400$ K) [1], (β - O_2) - atomic oxygen ($E = 528.4$ eV, $T_{des} = 580 - 600$ K), (α^1 - O_2) - quasi-molecular thermally stable oxygen ($E = 530.5$ eV, $T_{des} = 800 - 900$ K) [2], (O_γ) - atomic thermally stable oxygen ($E=529.0$ eV, $T_{des} > 900$ K) [3]. A kinetic model describing the formation and transformations of the oxygen forms and taking into account the surface amorphization have been proposed.

The mechanism of the formation of adsorbed oxygen forms depending on temperature can be presented by the following general scheme.



From the kinetic point of view, the mechanism of the oxygen interaction with the silver surface can be divided into three blocks. Two blocks determine adsorption-desorption and dissociation of oxygen on regular and disordered surfaces, respectively. The third block determines the transformation of the surface from the regular to the disordered state and vice versa, representing the processes of surface amorphization and annealing of defects. The kinetic model also includes stages of the reversible oxygen diffusion into the bulk. However, this process does not make any changes in the oxygen adsorption kinetics under equilibrium conditions.

PP-A-2

The case when the adsorption and formation of different oxygen forms on the silver surface takes place under equilibrium conditions at a constant oxygen pressure in the gas phase is considered. All the unknowns have been defined through constants of stages. This is one of few cases when a non-linear system of equations can be solved in a final form through the system parameters, i.e. constants of stages. Note that all constants are used as ratios of constants of forward and reverse reaction stages. The oxygen pressure was varied in the calculations in a wide range from 0.01 to 1000 mbar.

The calculated curves are described changes in the concentrations of oxygen adsorption forms depending on temperature under the equilibrium between the gas phase oxygen and surface oxygen at oxygen pressures of 10 and 1000 mbar. One can see that all four forms have typical temperature intervals of existence. In the temperature range of 300-500 K molecularly bound and atomic oxygen is observed on the regular ordered surface, whereas at $T > 700$ K similar forms exist on the defect surface. In the intermediate region at $T = 500-700$ K, a quasi-molecular thermally stable form is formed together with the atomic forms on the silver surface. Also an experimental effect of the oxygen pressure, which consists in the fact that the (α - O_2) -form and thermally stable states are observed only after oxygen treatments at elevated pressures, is described quite well.

Acknowledgement. The present work was supported by Russian Foundation for Basic Research (grants 95-03-09676, 96-03-34200 and 96-15-97571).

REFERENCES

1. R. B. Grant and R. M. Lambert: *Surf. Sci.*, **146**, 526 (1984).
2. A. I. Boronin, S. V. Koscheev, V. F. Malakhov, G. M. Zhidomirov: *Catal. Lett.*, **47**, N2, 111(1997).
3. X. Bao, M. Muhler, Th. Schedel-Niedrig and R. Shlogl, *Phys. Rev. B.* **54**, N3, 54 (1996).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАНА И ЭТАНА НА УГЛЕРОДНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

Кашкин В.Н., Мельгунов М.С., Золотарский И.А., Покровская С.А.,
Чумакова Н.А., Фенелонов В.Б., Баронская Н.А.

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

При разработке процесса PSA (pressure swing adsorption) первым этапом исследований является подбор адсорбента и определение его адсорбционных свойств [1]. В данной работе приведены результаты исследований адсорбционных характеристик ряда углеродных микропористых адсорбентов по отношению к модельной системе метан-этан. Выбор системы обусловлен привлекательностью идеи выделения гомологов метана из природного газа методом PSA с целью их использования в качестве химического сырья.

Серии экспериментов по определению адсорбционных свойств метана и этана на углеродных микропористых адсорбентах WS45, TOG, TL830 фирмы Chemviron Carbon и СКТ-6А (АООТ «ХМЗ», г. Электросталь) были выполнены на импульсной хроматографической установке при низких давлениях и температурах 50 - 120°C. Импульс газовой смеси с концентрацией метана или этана, варьировавшейся от 1 до 8% об., подавался в поток газа-носителя (гелий), который продувался через стеклянную колонку с адсорбентом. Высота слоя адсорбента варьировалась от 10 до 40 см, диаметр колонки - от 0.4 до 1.5 см. На выходе из колонки газовая смесь анализировалась пламенно-ионизационным детектором.

Математическое моделирование хроматографических пиков на выходе из слоя адсорбента было проведено для оценки адсорбционных характеристик из экспериментальных данных. Для моделирования была использована программа IMPULS, разработанная для расчета параметров нелинейных изотерм адсорбции и коэффициентов внутренней диффузии. В качестве начального приближения для расчетов использованы наблюдаемые константы Генри, соответствующие линейной изотерме адсорбции. Эти величины были определены из первого момента хроматографического пика [2]. Расчетные кривые по динамике выходных концентраций хорошо согласуются с экспериментальными хроматографическими пиками.

Анализ зависимости наблюдаемых констант адсорбционного равновесия от температуры позволил оценить теплоты адсорбции метана Q_{CH_4} и этана $Q_{C_2H_6}$ на исследованных адсорбентах. Текстуальные характеристики были определены по адсорбции азота (77 К).

PP-A-3

Совокупность полученных данных: текстурные характеристики адсорбентов, константы адсорбционного равновесия и коэффициенты внутренней диффузии метана и этана - свидетельствует о том, что разделение смеси метан – этан в процессе PSA будет протекать в равновесном режиме: адсорбенты обладают микропористой структурой, скорости диффузии метана и этана в пористой структуре гранул адсорбентов близки между собой.

При температуре 50°C определен коэффициент разделения смеси метан-этан $K_p = K_{C_2H_6}/K_{CH_4}$, где K_{CH_4} и $K_{C_2H_6}$ - константы адсорбционного равновесия метана и этана, соответственно. Рассчитанные значения приведены в таблице 1. Для исследованных адсорбентов коэффициент разделения при 50°C находится в пределах 23 - 42.5.

Таблица 1

Образец	Объем пор, см ³ /г	Q_{CH_4} , кдж/моль	$Q_{C_2H_6}$, кдж/моль	K_p
WS45	0.51	20.1	32.7	23
TOG	0.39	19.3	31.7	42.5
TL830	0.554	18.9	31.0	28
СКТ-6А	0.99	14.6	32.1	30.6

Данные по объему пор и коэффициент разделения k позволяют сделать оценки перспективности использования адсорбента при разделении смеси методом PSA. Как следует из таблицы, самый высокий коэффициент разделения - у микропористого адсорбента TOG. У отечественного адсорбента СКТ-6А объем микропор больше, но меньше коэффициент разделения.

Авторы выражают благодарность Альперну В.Д. (Chemviron Carbon) и Куликову Н.К. (АООТ «ХМЗ», г. Электросталь) за предоставленные образцы адсорбентов.

Литература

1. D.M. Ruthven, «Pressure swing adsorption», VCH Publishers, Inc., 1994.
2. K.Kawazoe, M.Suzuki, K.Chihara. Chromatographic study of diffusion in molecular-sieving carbon, J.Chem.Eng.Japan, vol. 7, № 3, с.151-157, 1974.

ПРОГРАММА МОДЕЛИРОВАНИЯ МНОЖЕСТВЕННОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Кожевников И.В., Алексеев Б.В., Кольцов Н.И.

Чувашский государственный университет, 428015 Чебоксары, Россия

Ранее [1] была разработана программа исследования множественности стационарных состояний (МСС) для изотермических каталитических реакций в условиях постоянства концентраций основных и изменения концентраций промежуточных веществ. Однако в реальных условиях необходимо учитывать также изменения температуры и концентраций основных веществ. В связи с этим нами разработана компьютерная программа, учитывающая изменения температуры, а также концентраций всех веществ - участников каталитической реакции и позволяющая автоматизировать поиск МСС для конкретных реакций. Базовая идея критерия сводится к тому, что необходимым условием МСС является наличие двух различных стационарных состояний (СС) [2]. Это эквивалентно разрешимости системы линейных по предэкспонентам констант скоростей стадий уравнений стационарности, записанных отдельно для каждого из этих СС. Эта задача приводит к системе линейных неравенств. Для того, чтобы необходимому условию МСС придать критериальную силу, вводится достаточное условие в виде требования знакопеременности вектора, компоненты которого связаны с координатами (температурой, концентрациями основных и промежуточных веществ) двух различных СС. Для автоматизации поиска МСС с помощью этого критерия разработана программа на языке Maple V. Программа позволяет по стадийным схемам реакций анализировать возможность существования для них МСС. Программа включает три подпрограммы: генерацию всех систем линейных неравенств, связывающих стехиометрию реакции с координатами разных СС; решение систем неравенств; вычисление предэкспонент констант скоростей и энергий активации стадий. Программа применена для анализа МСС в реакциях окисления монооксида углерода и водорода на металлах восьмой группы.

Литература

1. Алексеев Б.В., Кожевников И.В., Кольцов Н.И.//Межд. конф. "Химреактор-13". Тезисы докл., Новосибирск, 1996, ч.2, с.196-197.
2. Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В.// ДАН, 1991, т.317, N2, с.401-406.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАССИФИКАЦИИ
УВЛАЖНЕННЫХ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ**

Критонов Д.В., Москвин В.С., Самборская М.А.

Томский Политехнический Университет, Томск, Россия

Процесс классификации сыпучих материалов является важной подготовительной стадией в различных отраслях химической и пищевой промышленности. Основная роль процесса классификации заключается в быстром и эффективном разделении материала на классы, качество которых существенно влияет на дальнейшее их технологическое применение. Поэтому выбор оптимального аппаратурно-технологического оформления стадии классификации составляет важную практическую задачу.

Наиболее эффективным способом разделения сыпучих материалов является процесс разделения на просеивающих ситах. Существует множество видов конструкций сит и аппаратов грохочения сыпучих материалов.

Анализ существующих публикаций показал, что в настоящее время отсутствует математическое описание процесса грохочения, с помощью которого можно учесть большинство факторов влияющих на процесс и проанализировать возможные пути оптимизации процесса. Это затрудняет расчет оптимальных технологических параметров, проектирование необходимых конструкций, позволяющих эффективно использовать площадь сит, уменьшать их износ и т. д.

В работе, на примере процесса грохочения узкого класса на наклонных вибрационных ситах, предложена математическая модель процесса грохочения, учитывающая зависимость эффективности процесса от динамического режима работы сит, основных физико-геометрических свойств материала и технологических параметров процесса.

При грохочении сыпучего материала на любом аппарате грохочения наблюдается следующая закономерность кинетики процесса грохочения - эффективность (E) грохочения в первый момент времени растет согласно:

$$E = 1 - \exp(-k_1 * t)$$

Параметр k_1 учитывает влияние конечных параметров процесса-скорости просеивания материала через сито ($V_{пр}$) и толщину слоя материала на сите(h):

$$k_1 = V_{пр} / h$$

На основании обобщенных результатов исследований скорость просеивания может быть, определена из уравнения:

$$V_{пр} = V_{тр} (1 - (d / n) ^ k_2)$$

$V_{тр}$ - скорость продвижения материала по ситам, d -диаметр зерна , n -размер отверстия сита, k_2 - коэффициент, определяющий грохотимость материал, рассчитываемый из уравнения характеристики крупности.

Тогда для периодического процесса:

$$E = 1 - \exp(- V_{тр} (1 - (d / n) ^ k_2) * t / h),$$

для непрерывного процесса производительности $Q_{исх}$, при плотности материала ρ и площади сита S :

$$E = 1 - \exp (-V_{тр} (1 - (d / n) ^ k_2) * S * \rho / Q_{исх})$$

При разработке кинетики процесса использовались следующие допущения:
а) частица материала имеет шарообразную форму; б) материал равномерно

PP-A-5

распределен по поверхности сита; в) толщина слоя и гранулометрическая характеристика не меняются со временем; г) скорость просеивания постоянна.

Скорость продвижения материала по ситам задается и определяется динамическим режимом работы аппарата. Поэтому для различных конструкций аппаратов, при расчете скорости продвижения материала по ситам необходимо учитывать динамические факторы, влияющие на неё. На основании экспериментальных данных для наклонного вибрационного грохота предложено следующее уравнение расчета скорости:

$$V_{тр} = k_3 \cdot A_m \cdot Ch \cdot \sin(\alpha),$$

параметр k_3 учитывает влияние трения, влажности материала и для конкретного материала имеет свое значение.

При задании скорости продвижения материала по ситам учтена вероятность проскока зерна через отверстие сита. Предложено следующее условие, ограничивающее чрезмерное задание скорости продвижения материала по ситам, основанное на условии прохождения одиночного зерна:

$$V_{max} = [n - 1/2 \cdot d(1 + \operatorname{tg} \alpha)] \sqrt{\frac{g}{d(\cos \alpha + \sin \alpha \operatorname{tg} \alpha)}}.$$

При задании механического режима работы сита необходимо соблюдать условие $V_{тр} \leq V_{max}$.

Результаты исследования приведены на рисунках.

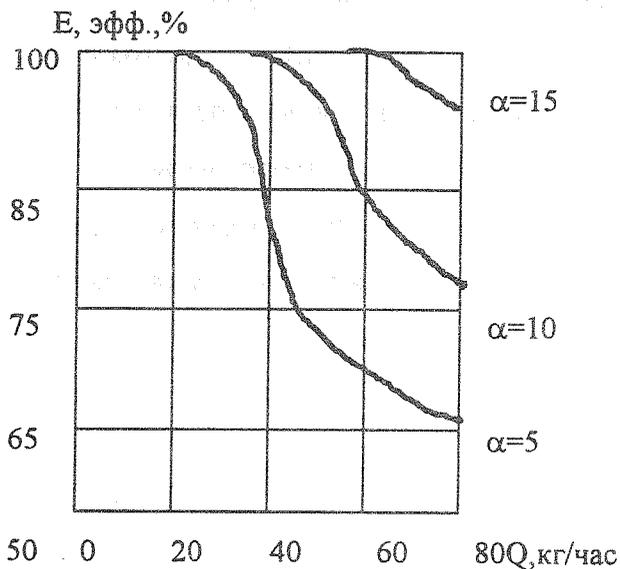


Рис. 1 Влияние производительности на эффективность.

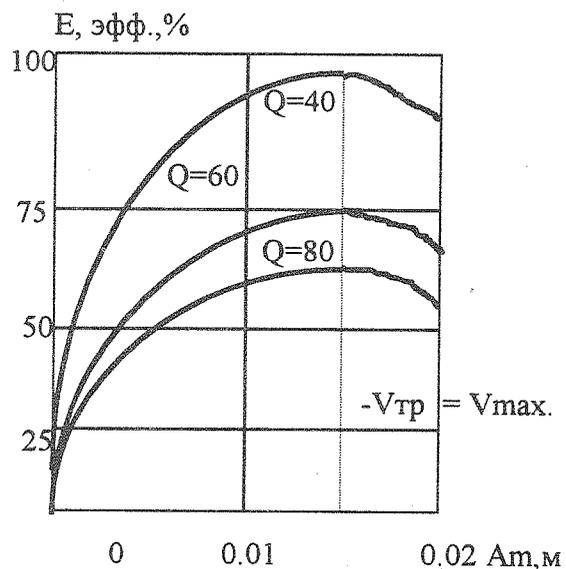


Рис. 2 Влияние амплитуды на эффективность

Исследование процесса грохочения на наклонном вибрационном грохоте позволило определить оптимальную скорость продвижения материала по ситам, при которой достигается максимальная эффективность процесса при заданных ограничениях.

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ
МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКЦИИ NO+CO/Pt(100)**

Куркина Е.С., Малых А.В.

*Московский Государственный Университет, факультет Вычислительной
Математики и Кибернетики (ВМК), Москва, 119899, Россия.*

Современные экспериментальные исследования с помощью фотоэмиссионного электронного микроскопа (ФЭЭМ) обнаружили образование пространственно-временных структур в реакции NO+CO на поверхности монокристалла Pt(100) [1]. Для описания множества явлений самоорганизации была построена распределенная четырехкомпонентная математическая модель типа реакция-диффузия. Эта модель основана на пространственно-независимой модели, которая была разработана ранее [2] для описания изменения динамики системы NO+CO/Pt(100) со временем и которая дает хорошее соответствие результатов моделирования имеющимся экспериментальным данным, измеренным на макроскопическом уровне [2,3]. В основе точечной модели лежит система четырех обыкновенных дифференциальных уравнений следующего вида:

$$\begin{aligned} d\theta_{NO}/dt &= V_1 - V_3 - V_5 + V_9 = f_1, \\ d\theta_{CO}/dt &= V_2 - V_4 - V_6 = f_2, \\ d\theta_O/dt &= V_5 - V_9 - V_7 - V_8 = f_3, \\ d\theta_N/dt &= V_5 - V_9 - V_8 = f_4, \end{aligned} \tag{1}$$

Переменными модели являются плотности покрытия поверхности адсорбированными частицами NO, CO, O и N. Скорости элементарных поверхностных процессов (V₁)-(V₉) вычисляются по формулам:

$$V_1 = P_{NO}K_1 \theta_s, \quad V_2 = P_{CO}K_2 \theta_s,$$

$$\begin{aligned}
 V_3 &= K_3 \Theta_{NO} I_3, & V_4 &= K_4 \Theta_{CO} I_4, \\
 V_5 &= K_5 \Theta_{NO} \Theta^2 I_5, & V_6 &= K_6 \Theta_O \Theta_{CO} I_6, \\
 V_7 &= 2K_7 \Theta_O^2 I_7, & V_8 &= 2K_8 \Theta_N^2 I_8, \\
 V_9 &= K_9 \Theta_N \Theta_O I_9;
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 \Theta^* &= 1 - \Theta_{NO} - \Theta_{CO} - \Theta_O - \Theta_N; \\
 k_\alpha &= v_\alpha \exp(-E_\alpha / (RT)), \quad \alpha = 3, \dots, 9;
 \end{aligned}$$

$$I_\alpha = [\Theta^* + \sum_{p=1}^4 \Theta_p \exp(\varepsilon_{\alpha p} / (RT))]^{m_\alpha}.$$

Сомножители I_α характеризуют влияние латеральных взаимодействий на скорости элементарных актов. Это влияние учитывается с помощью энергетических параметров $\varepsilon_{\alpha p}$ (m_α - число первых соседей). Латеральные взаимодействия являются существенной чертой модели и играют решающую роль для адекватного описания экспериментальных данных.

Для изучения условий образования пространственных структур на поверхности катализатора в систему (1) были включены диффузионные члены, которые учитывают влияние занятых мест на скорость диффузии. Распределенная модель может быть представлена в векторной форме :

$$\partial \Theta / \partial t = f(\Theta) + D \cdot S(\Theta) \nabla^2 \Theta. \quad (2)$$

Здесь $D = \text{diag}(D_1, \dots, D_4)$ - постоянная матрица диффузии; $S(\Theta)$ - матрица размера 4×4 , элементы s_{mn} которой задаются следующим образом:

$$s_{mn} = \delta_{mn} \Theta^* + \Theta_m, \quad (\delta_{mn} \text{ означает символ Кронекера}).$$

Упор делался на описание явления возникновения устойчивых пространственно-неоднородных структур в однородной среде. Для возбуждения пространственных структур были использованы неоднородные начальные условия. Определены условия существования неустойчивости Тьюринга для класса четырехкомпонентных систем типа реакция-диффузия. Выяснено, какими свойствами должны обладать матрицы Якоби и диффузии,

чтобы устойчивый в точечной системе стационар потерял устойчивость при наличии диффузии. Показано, что стационарные диссипативные структуры могут возникнуть в рассматриваемой системе в определенных диапазонах параметров (парциальные давления, температура). Другим типом устойчивых пространственно-неоднородных структур, обнаруженных и исследованных в этой модели, являются локализованные стационарные структуры. Эти пространственные структуры сосуществуют наряду с устойчивым пространственно-однородным решением и не ответвляются от него.

Моделирование проводилось посредством численного интегрирования системы (1)-(2) для одномерного и двумерного случаев при различных внешних параметрах: давлении P_{No} , давлении P_{Co} и температуры T .

Линейный анализ устойчивости однородных стационарных состояний в совокупности с большим количеством численных расчетов одномерной задачи позволил построить фазовые диаграммы в плоскостях внешних параметров (P_{No} , T) и (P_{No} , P_{Co}), показывающие области существования различных типов структур.

Рассматриваемая модель также допускает существование пространственно-временных структур в возбудимых и бистабильных средах, таких как бегущие импульсы, автоволны и волны переключения. Для возбуждения этих структур необходимо задать начальное возмущение с амплитудой, превышающей определенный порог.

Показано, что новая реакционно-диффузионная модель реакции $NO+CO/Pt(100)$ описывает основные особенности экспериментальных наблюдений. Кроме того, она предсказывает существование новых интересных явлений, таких как локализованные импульсы (стационарные, дышащие и хаотические), которые требуют экспериментального подтверждения.

Литература

1. G. Vesper and R. Imbihl, J. Chem. Phys. **100** (11), 8483 (1994).
2. Макеев А. Г., Журнал «Математическое Моделирование» **8** (2), 115 (1996).
3. Куркина Е. С., Макеев А.Г., в книге «Обратные задачи естествознания»: Учебное пособие /Под ред. Д.П. Костомарова, В.И. Дмитриева. -Москва.: Факультет ВМК МГУ, 52(1997).

«MIXED-MODE», КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИЕ И ХАОТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ В МОДЕЛИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА Pd-ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Е.С. Куркина⁽¹⁾, Н.В. Песков⁽¹⁾, М.М. Слинко⁽²⁾, Е. Д. Толстунова⁽¹⁾

⁽¹⁾ МГУ, факультет ВМК, Москва, 119899, Россия.

⁽²⁾ Институт химической физики, Косыгина - 4, 117334, Россия.

Для описания экспериментально наблюдаемых автоколебаний скорости реакции окисления СО на Pd-цеолитном катализаторе, описанных в работе [1], была построена распределенная математическая модель [2]. Модель учитывает реакцию на поверхности кластеров Pd, которые считаются равномерно распределенными в кристаллитах цеолита, и диффузию СО в порах цеолита (реакция проводилась в избытке O₂). В ее основе лежит система уравнений типа реакция-диффузия:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_0 \Delta p - \sigma G(X, p), \quad \dot{X} = F(X, p), \quad p(R_{cr}, t) = P_{CO}, \quad (1)$$

где $p = p(r, t)$ – давление СО в цеолите, D_0 – коэффициент диффузии СО, $X = X(r, t)$ – вектор динамических переменных точечной модели реакции, P_{CO} – внешнее давление СО, функция G учитывает изменение давления СО вследствие реакции. Система (1) рассматривалась в случае, когда все кристаллиты считались одинаковыми и имели форму шара, а также для случая однородного плоского слоя цеолита. В первом случае R_{cr} – радиус кристаллита, во втором – полутолщина слоя. Точечная модель построена на основе механизма колебаний, учитывающего окисление-восстановление поверхности Pd-катализатора так, чтобы описать регулярные колебания, которые наблюдались в эксперименте.

Дискретный вариант модели (1) представляет собой систему ОДУ, которая описывает цепочку локально связанных осцилляторов. Каждый осциллятор представляет собой колебательный процесс, протекающий в соответствующем шаровом или плоском слое кристаллита. Особенность этой системы состоит в том, что связь между осцилляторами параметрическая, поскольку осуществляется посредством диффузии СО в газовой фазе.

В результате численного анализа была построена фазовая диаграмма системы (1) на плоскости двух основных внешних параметров P_{CO} и $D = D_0/R_{cr}^2$. Область колебаний ограничена двумя линиями $P_H(D)$ и $P_S(D)$ сверхкритической

PP-A-7

бифуркации Андронова-Хопфа. В области колебаний можно выделить четыре района с различными типами колебаний. При больших значениях D ($> 10^7 \text{ с}^{-1}$) связь между осцилляторами слабая, и колебания осцилляторов независимы с очень близкими частотами. При уменьшении D ($\sim 10^5 \div 10^7 \text{ с}^{-1}$) связь усиливается, собственные частоты колебаний расходятся, колебания глобальной скорости реакции имеют вид квазипериодических колебаний с амплитудной модуляцией. При малых D давление в центре кристаллита (или слоя) уменьшается настолько, что там прекращаются собственные колебания, и процесс происходит в режиме вынужденных колебаний, вызванных колебаниями во внешних слоях. При D близком к нулю колебания прекращаются. Вблизи правой границы $P_b(D)$ при $D \sim 10^5 \text{ с}^{-1}$ наблюдаются хаотические колебания. При уменьшении давления P_{CO} при переходе через $P_b(D)$ возбуждаются колебания во внутренних слоях цеолита, затем постепенно - во внешних. Хаотические колебания объясняются сложной динамикой реакции во внешних слоях и большой чувствительностью колебаний в точечной модели к изменению давления вблизи точки бифуркации P_b .

Квазипериодические и хаотические колебания наблюдались в цепочке состоящей как из большого ($N=40$), так и из малого числа осцилляторов ($N=2$). Резонансные явления были обнаружены только при $N < 15$, при этом колебания отдельных осцилляторов имеют вид, типичный для «mixed-mode» колебаний.

Предложенная модель показала, что возникновение сложных и хаотических колебаний может быть обусловлено неоднородностью концентрации CO в кристаллите цеолита. Она качественно описала усложнение колебаний и переход к хаосу при повышении давления P_{CO} , наблюдаемые в эксперименте.

Литература

- [1] M.M. Slinko, N.I. Jaeger, P. Svensson, J. Catal., 118 (1989) 349-359.
- [2] Е.С. Куркина, Н.В. Песков, М.М. Слинько, М.Г. Слинько, Доклады РАН, 351 (1996) 497-501.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ
 СЕРОВОДОРОДА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ
 КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ

А.Г. Кувшинов, Ю.И. Могильных, М.Ю. Лебедев

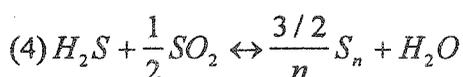
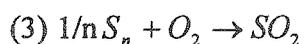
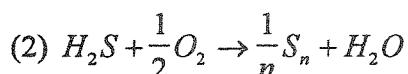
Институт Катализа им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск

Рассматривается проточный по частицам каталитический реактор псевдооживленного слоя, в котором процесс селективного окисления сероводорода сопровождается отложением жидкой серы на катализаторе. Активность частицы катализатора зависит от содержания в ней серы φ ($0 < \varphi < \varphi_m$). Состояние частиц в слое характеризуется некоторой функцией их распределения по содержанию серы, которая зависит от расхода частиц катализатора через реактор и функции распределения частиц по содержанию серы на входе в реактор. Распределение частиц по содержанию серы в сечении x реактора можно задать с помощью функции [1]:

$$(1) \rho(x, \varphi) = \frac{\partial(n/n_x)}{\partial\varphi}, \int_0^{\varphi_m} \rho(\varphi) d\varphi = 1$$

где n - число частиц в единице объема слоя на высоте x , имеющих содержание серы от $\varphi - 1/2d\varphi$ до $\varphi + 1/2d\varphi$, $n_x = n_x(x)$ - число частиц в единице объема слоя на высоте x , $\varphi = V_s/V_s^{\max}$ -отношение реального содержания серы в частице катализатора к максимально возможному.

Для случая изотермической двухфазной системы, в предположении, что свойства псевдооживленного слоя изменяются лишь в продольном направлении [2], модель представляется уравнением баланса частиц, уравнением материального баланса i -го компонента для фазы пузырей и эмульсионной фазы, соотношением для скорости изменения содержания серы в частице, граничными и начальными условиями. В качестве наиболее существенных реакций[3,4] приняты следующие:



PP-A-8

Реакции (2) и (3) протекают со скоростями, подчиняющимися закону действующих масс с коэффициентами k_1 и k_2 соответственно, а обратимая реакция (4) со скоростью, определяемой соотношением [5]:

$$(5) w_3 = \frac{k_{31} c_{eH_2S} c_{eSO_2}^{1/2} - k_{32} c_{eH_2O} c_{eS}^{3/2n}}{(1 + k c_{eH_2O})^2}$$

где k_{31}, k_{32} - коэффициенты прямой и обратной реакций соответственно, c_e - концентрации веществ в эмульсионной фазе.

В предположении, что реактор работает в стационарном режиме, перемешивание газа и частиц в плотной фазе - идеальное, изменение объема газа в результате реакции мало, уравнения модели преобразуются к виду:

$$(6) \frac{d(\phi\rho)}{d\phi} = \frac{(\rho_o - \rho)}{\theta}, \quad \int_0^{\phi_m} \rho(\phi) d\phi = 1$$

$$(7) U \frac{d(c_b^i)}{dx} + \beta_g (c_b^i - c_e^i) = 0, 0 < x < L / (1 - f_b), x = 0: c_b^i = c_{bo}^i$$

$$(8) \int_0^L \beta_g (c_b^i - c_e^i) dx = \bar{W}^i L$$

где U - приведенная к полному сечению реактора скорость газа, c_b^i, c_e^i - концентрации i -го вещества в фазе пузырей и эмульсионной фазе, W^i - скорость изменения концентрации i -го вещества, W_j - скорость j -ой реакции, β_g - коэффициент массообмена, L - высота неподвижного слоя (м), индекс o - вход в реактор, f_b - доля пузырей в слое.

Считая, что индекс 1 - H_2S , 2 - O_2 , 3 - S_2 , 4 - SO_2 , можно записать $\bar{W}^1 = -\bar{W}_1(x) - \bar{W}_3(x)$, $\bar{W}^2 = -1/2 \bar{W}_1(x) - \bar{W}_2(x)$, $\bar{W}^3 = 1/n(\bar{W}_1(x) - \bar{W}_2(x) + 3/2 \bar{W}_3(x))$, $\bar{W}^4 = \bar{W}_2(x) - 1/2 \bar{W}_3(x)$

Полученная модель позволяет проводить анализ влияния на характеристики процесса (конверсия, селективность, выход продукта) таких параметров как расходы газа и катализатора, коэффициенты массообмена, концентрации реагентов, коэффициенты скоростей реакций и т.д. Численные решения системы получены с использованием квазиньютоновского, градиентного метода. Найдены зависимости селективности процесса от кинетических характеристик. Получены значения кинетических характеристик, коэффициентов массообмена и величины расходов газа и катализатора, соответствующие экстремальным значениям селективности процесса.

При варьировании k_1 уменьшение константы скорости приводит к более медленному выгоранию кислорода и к менее резкому падению селективности. Это согласуется с теоретическими предположениями, однако полученные графики показывают, что в обоих случаях происходит монотонное изменение функций и не удается достичь превышения над равновесным значением выхода продукта, хотя селективность на начальном этапе выше равновесной, что объясняется относительно низкими скоростями побочных реакций. При увеличении k_2 наблюдается более интенсивное возрастание конверсии кислорода и сероводорода, но при этом за счет связанной с большой константой k_1 плохой селективностью, которая на начальном этапе ниже своего равновесного значения, выход продукта не увеличивается. Наблюдается, что уменьшение коэффициента массообмена приводит к замедлению протекающих процессов, а это в свою очередь ведет к более равновесному характеру поведения функций. Уменьшение расхода катализатора приводит к резкому ухудшению конверсии и выхода продукта, что связано с повышением величины отложения серы на частицах. Качественно получаемые кривые соответствуют наблюдаемым в экспериментах.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке процесса очистки природного газа на основе прямого селективного окисления при высоких давлениях, характеризующегося высокой интенсивностью тепловыделения и отложением серы на катализаторе.

Литература

- [1] Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И., Кувшинов А.Г. и др. Перспективные экологические технологии, 1998, Новосибирск, НГТУ, с.21 – 27.
- [2] Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук., 1990, вып. 2, с.17- 24.
- [3] Alkhasov T.C., Virzoev I.M. //Soviet-French seminar on catalysis, 1990, Novosibirsk, с.9-11.
- [4] Алхазов Т.Г., Амиргулян Н.С. //Кинетика и катализ, 1982, т.23, №5, с.1130-1134.
- [5] Загоруйко А.Н., Носков А.С., Дробышев В.И.и др. // ТОХТ, 1989, т.23, №2, с.209-215.

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

И.В. Мелихов, А.Я. Горбачевский*Московский Государственный Университет им. Ломоносова, Москва, Россия**Phone 7 095 9393449, FAX 7 095 9328846, Gorba@radio.chem.msu.ru*

Предложена математическая модель растворения полидисперсного твердого вещества с распределенной дефектностью кристаллов в кинетическом режиме при флуктуирующей скорости растворения и зависимости средней скорости от дефектности кристаллов. В результате вычислительного эксперимента выявлена связь дефектности кристаллов со скоростью их растворения. Кинетика растворения неоднократно анализировалась в литературе, но применительно к частным условиям растворения. Среди дефектов основное влияние на растворение оказывают дислокации, поэтому модель конкретизируется применительно к дислокациям.

В аппарат для растворения вводят растворитель и дисперсное вещество, кристаллы которого различаются по размеру L и по количеству дислокаций χ . Растворение является медленным марковским процессом. Состояние суспензии определяется локальной концентрацией раствора $C(t)$ и распределением $\varphi(L, \chi, t)$ кристаллов по свойствам $\varphi(L, \chi, t) = \partial^2 N / \partial L \partial \chi$, где N - концентрация кристаллов, у которых размер и дефектность меньше L и χ . Изменение функции $\varphi(L, \chi, t)$ происходит [8] по уравнению

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\text{div } \mathfrak{Z}_k + \frac{\partial}{\partial L} \left[G_L \varphi + \frac{\partial}{\partial L} (D_L \varphi) \right] - \frac{\partial}{\partial \chi} \left[G_\chi \varphi + \frac{\partial}{\partial \chi} (D_\chi \varphi) \right] \quad (1)$$

где $\mathfrak{Z}_k = v_k \varphi - \text{grad } \varphi$, - перенос частиц потоком суспензии, D_L и D_χ - уменьшение размера кристалла и изменение количества дислокаций за время Δt . Каждый кристалл ограничен, так что $G_L = 2 \sum_j G_j \alpha_j$, где G_j - скорость растворения j - грани (смещения ее параллельно самой себе к центру кристалла), $\alpha_j = S_j / \pi L^2$. Скорость G_L определяется частотами ω_k перехода молекул из кристалла в раствор. Молекулы, занимающие положения на вершинах ($k=0$), ребрах ($k=1$), в приповерхностном слое граней ($k=2$), в местах выхода дислокаций ($k=3$), на мономолекулярных ступенях ($k=4$) и на изломах ступеней ($k=5$) отличаются частотой ω_k , в основном, из-за разного числа n_{k1} ближайших и n_{k2} следующих за ближайшими соседями по решетке кристалла. При этом $\omega_k = \omega_k^0 \exp[-E_k / RT]$. Если в качестве реперного положения выбрать ступень и поставить

$$\omega_k = \omega_4 \exp \left[- \frac{E_1^0 (n_{k1} \gamma_k - n_{41}) + E_2^0 (n_{k2} \gamma_k - n_{42})}{RT} + \ln \frac{\omega_k^0}{\omega_4^0} \right] \quad (2)$$

При условии (2) и при обычных значениях $E_1^0/RT > 10$, $E_2^0/RT > 2$, $\omega_k^0 \sim \omega_4^0$ и $\gamma_k \sim 1$ кристаллы растворяются послойно. Уход каждой молекулы с ребра кристалла резко повышает частоту перехода ее соседей по ребру. С ребра уходит вереница молекул и образуется ступень мономолекулярной высоты, вытянутая вдоль ребра. Ступени образуются одна за другой и у ребра формируется грань растворения. Вдали от ребра после того, как первая молекула приповерхностного монослоя перешла в раствор, одна за другой переходят ее соседи и образуется углубление, которое разрастается тангенциально к поверхности. У изначально кубических кристаллов помимо основных граней (100) ($j=1$) при растворении появляются реберные ($j=2$) и вершинные ($j=3$) грани растворения. Грани (100) у небольших кристаллов ($l < a\omega_4/\omega_2$) растворяются без наложения углублений друг на друга, так что

$$G_1 \equiv A_1 = \alpha \left\{ 4\omega_0 q_0 + 4l_1 \omega_1 q_1 / a + \omega_2 q_2 \left[\left(\frac{l_1}{a} \right)^2 - \chi_1 \right] + \omega_3 q_3 \chi_1 \right\} \quad (3)$$

У крупных кристаллов каждое углубление распространяется до соприкосновения с соседними углублениями, а на дислокациях могут развиваться ямки травления. В этом случае имеем

$$G_1 \equiv G_0 \left[1 + \left(\frac{\alpha q_3 \omega_3 \alpha_T}{G_0} - 1 \right) \left(\frac{1 - e^{-t/\tau}}{1 + e^{-t/\tau}} \right)^2 \right] \equiv B_1 \quad (4)$$

где $G = \Gamma^{2/3} (\alpha q_2 \omega_2)^{1/3}$, $f = \alpha q_4 \omega_4$, α_T - отношение площади склонов ямок к площади их оснований, $t = l_1 / (2\alpha q_3 \omega_3 \sqrt{2})$. Интерполяционная формула, учитывающая случаи (3) и (4):

$$G_1 = A_1 + (B_1 - A_1) \exp \left(- 2\alpha f / G_0 L \right) \quad (5)$$

Скорость G_2 определяется появлением и движением изломов на мономолекулярных ступенях. У кристаллов малого размера изломы преимущественно образуются на вершинах ($\omega_0 \gg \omega_4$) и уходят от вершин со скоростью $\alpha \omega_5 q_5$, так что скорость перемещения грани $A_2 = \sqrt{2} \alpha \omega_5 q_5$. У крупных кристаллов вдали от вершин, т.е. почти всюду, изломы образуются с частотой $2\omega_4 q_4$. Каждый излом перемещается вдоль ступени со скоростью $f_u = \alpha \omega_5 q_5$ до тех пор, пока не сблизится с соседним изломом и не аннигилирует. За время τ_1 , удовлетворяющее условию $f_u \tau_1 = (2\omega_4 q_4 \tau_1)^{-1}$, аннигилируют все изломы, образо-

РР-А-9

вавшиеся в пределах данной мономолекулярной цепи (их число на единице длины ступени равно $2\omega_4 q_4 \tau_1 / \alpha$). В результате скорость смещения бесконечно большой грани растворения равна $B_2 = \sqrt{2} \alpha \tau_1^{-1} = 2\alpha(\omega_4 q_4 \omega_5 q_5)^{1/2}$. Интерполяционная формула, учитывающая скорости A_2 и B_2 , имеет вид

$$G_2 = A_2 + (B_2 - A_2) \exp(-\alpha^2 \omega_5 q_5 / G_0 L). \quad (6)$$

Вероятности q_k связаны с концентрацией C раствора, так как грани не только отдают молекулы раствору, но и принимают их в количестве, зависящем от C . Если зарождение и разрастание слоя происходит за счет последовательного ухода одиночных молекул, то

$$q_k = q_k^0 \left(1 - \frac{C}{C_L}\right) \quad \text{при} \quad C_L = C_\infty \exp\left(\frac{L_k}{L + \alpha_0}\right) \quad L_k = \alpha V_m \sigma / RT \quad (7)$$

Формулы (1)-(7) характеризуют среднюю скорость растворения кристаллов $G_L = G - \Delta G$, которая отличается от мгновенной скорости G из-за флуктуаций частот ω_k .

Изменение локальной концентрации C раствора определяется балансным уравнением

$$-\frac{\partial \varepsilon C}{\partial t} = \text{div}[\varepsilon(vC - D_s \text{grad} C)] + \pi V_m^{-1} \int_0^\infty \int_0^\infty G_L \varphi d\chi dL, \quad \text{где} \quad \varepsilon = 1 - \pi/6 \int_0^\infty L^3 \int_0^\infty \varphi d\chi dL \quad (8)$$

Для аппарата полного перемешивания, проинтегрировав уравнения (1) и (8) по объему V суспензии и учтя, что объемный интеграл от дивергенции потока равен интегралу от потока по поверхности суспензии, получим:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial L} \left[G_L \Psi + \frac{\partial D_L \Psi}{\partial L} \right] + \frac{\partial}{\partial \chi} \left[G_\chi \Psi + \frac{\partial D_\chi \Psi}{\partial \chi} \right] - \oint_S J_\Psi dS \quad \frac{\partial M}{\partial t} = \pi V_m^{-1} \int_0^\infty \int_0^\infty G_L \Psi d\chi dL \quad (9)$$

Уравнения (1)-(10) следует решить при наличии данных о параметрах a , ω_k^0 , E_1^0 , q_k^0 , $\bar{\kappa}_1$, $\bar{\kappa}_2$, Ω_1 , Ω_2 . Однако эти параметры в общем случае не известны, хотя определен их порядок. Разработаны специальные методы их экспериментально определения. Данная модель использована для расчета растворения в аппаратах полного перемешивания при меняющейся температуре. Развита способы изменения гранулометрического состава дисперсной фазы методом частичного растворения

КИНЕТИКА ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

И.В. Мелихов, А.Я. Горбачевский, И.С. Сирота, С.В. Дорожкин

Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
Тел 7 095 9393449, FAX 7 095 9328846, Gorba@radio.chem.msu.ru

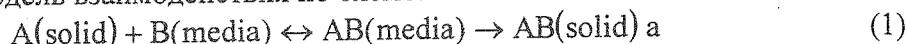
Многие процессы получения дисперсной фазы многостадийны. Ранее рассмотрен перекристаллизационный маршрут при образовании дисперсного продукта [1] и исследована модель изменения маршрута фазового превращения твердой фазы под влиянием малого количества примеси. При взаимодействии твердой фазы с реагентом, растворенным в среде, реализуются следующие процессы: твердая фаза растворяется в среде а реагент адсорбируется на поверхности твердой фазы и диффундирует в ее объем; среда и твердая фаза пересыщаются по продукту взаимодействия; в объеме среды, твердой фазы и на ее поверхности зарождаются центры кристаллизации продукта которые растут вплоть до завершения превращения.

Обычно некоторые из этих процессов протекают значительно быстрее и превращение идет по одному из маршрутов:

- если доминирует растворение исходной фазы и кристаллизация продукта в объеме среды (перекристаллизационный маршрут)
- кристаллы продукта зарождаются и растут преимущественно на поверхности исходной твердой фазы (топохимический маршрут)
- кристаллизация локализована в объеме твердой фазы (твердоразный маршрут)

Показано, что маршрут превращения можно изменить, вводя в среду малые количества примеси.

Рассмотрим модель взаимодействия по схеме:



Твердый реагент А, состоящий из кристаллов одного состава и формы, помещен в раствор реагента В. При этом кристаллы А растворяются в растворе В, в результате чего раствор насыщается по продукту АВ. После достижения насыщения раствора в его объеме и на поверхности кристаллов А зарождаются кристаллы АВ, которые растут до завершения процесса. В любой момент времени после насыщения раствора в системе имеются кристаллы двух типов: зародившиеся в объеме среды и зародившиеся на поверхности кристаллов А и растущие без потери связи с поверхностью. Кристаллы обоих типов имеют одинаковый состав, но различную форму.

Кристаллы А и каждый тип кристалла АВ имеют собственную функцию распределения по размерам

$$N_i = \int_0^{\infty} \varphi_i dL, \quad v_i = \int_0^{\infty} \alpha_i L^3 dL, \quad V_i = \int_0^{\infty} \alpha_i L^3 dL, \quad (2)$$

где N_i - число кристаллов веществ А ($i=1$), АВ в объеме раствора ($i=2$) или АВ на поверхности фазы ($i=3$), $\varphi_i = \partial N / \partial L$, N - число кристаллов размер которых меньше L , V_{01} - исходный объем твердого реагента, V_i - объем всех кристаллов i -го типа в любой момент процесса, α_i - фактор формы, φ_i - распределение исходных кристаллов реагента по размеру.

Изменение состава среды определяется из баланса вещества:

PP-A-10

$$-\frac{dC_1}{dt} = \Phi + \frac{3}{Vv_1} \int_0^{\infty} \alpha_1 G_1 L \varphi_1 dL, \quad -\frac{dC_2}{dt} = \Phi, \quad -\frac{dC_3}{dt} = \Phi - 3 \sum_{i=2}^3 \frac{1}{Vv_i} \int_0^{\infty} \alpha_i G_i L \varphi_i dL \quad (3)$$

$\Phi = k_1 C_1 C_2 - k_2 C_3$, где C_j - концентрация А в среде ($j=1$), В ($j=2$) и АВ ($j=3$), V - объем среды, v_i - мольный объем i фазы, k_1, k_2 - константы скорости прямой и обратной реакций в среде. Функции распределения определяются уравнением Фоккера-Планка

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial L} \left[G_i \left(\varphi_i - p_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial L} \right) \right] \left[G_i \left(\varphi_i - p_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial L} \right) \right]_{L \rightarrow 0} = J_i, \quad (4)$$

где G_i, J_i - скорости роста (растворения), и зарождения кристаллов, p_i - флуктуационная длина, C_0 - исходная концентрация реагента В в среде.

Для примеси, сорбированной на поверхности фазы А по изотерме Лэнгмюра имеем

$$G_i = \left[\beta_{i0} - (\beta_{i\infty} - \beta_{i0}) \frac{K_{A_i} C_{im}}{1 + K_{A_i} C_{im}} \right] (\xi_i - 1) \chi_i, \quad (5)$$

где $\beta_{i0}, \beta_{i\infty}$ - кинетические коэффициенты роста в отсутствии примеси и при насыщении ею поверхности кристаллов, K_{A_i} коэффициент адсорбции, C_{im} концентрация примеси в среде, $\xi = C_i / C_{i\infty}$, $C_{i\infty}$ - растворимость кристаллов i типа, χ_i - фактор стесненности роста кристаллов. Зарождение в среде спонтанное и на частицах коллоидной примеси

$$J_i = \gamma_i (\xi_i^{m_i} - 1) \Delta + N_{in} f_i(t) \quad (6)$$

где γ_i и m_i - кинетический коэффициент и порядок спонтанного зарождения, $\Delta=0$ при $\xi_i < 1$ и $\Delta=1$ при $\xi_i \geq 1$, N_{in} - число примесных частиц в среде или на поверхности кристаллов, $f_i(t)$ - интенсивность превращения коллоидных частиц в центры превращения фаз. Условия сохранения числа атомов имеют вид

$$\frac{V_{01}}{v_1} = \sum_{i=1}^3 \frac{V_i}{v_i} + V \sum_{j=1,3} C_j, \quad C_0 V = \sum_{i=2}^3 \frac{V_i}{v_i} + V(C_2 + C_3) \quad (7)$$

Соотношения (2)-(7) определяют степень реализации перекристаллизационного и топохимического процессов, описываемое значением маршрутного фактора

$$q = V_2 / (V_2 + V_3). \quad (8)$$

Изучены свойства модели (2)-(8) применительно к частным случаям: ингибирование перекристаллизации, локального перекристаллизационного процесса и промежуточным смешанным процессам.

Результаты исследования модели проверены на примере превращения дигидрата сульфата кальция по реакции



проводимой в условиях, близких к условиям получения экстракционной фосфорной кислоты [2]. Эксперимент с порошками, приготовленными из сырья с различным количеством примесей, показал возможность реализации как процесса с ингибированием перекристаллизации, так и локального перекристаллизационного процесса.

1 I.V.Melikhov, A.Ya. Gorbachevski, P.N. Vabishchevich. Mechanism of successive formation of phase during crystallization in multiphase system // Theoretical foundations of chemical engineering, 1994, Vol. 28, No. 6, 1994, pp. 578-581.

2 Becker P. Phosphates and phosphoric acid. Fertilizer Science and technology series. V6, N. Y.: Dekker, 1989, P. 156

МНОГОРЕАКТОРНАЯ АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ХИМИКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АКТИВНОСТИ
КАТАЛИЗАТОРОВ

В.А. Расулов, А.М.Алиев, Р.М. Касимов, Э.М. Мамедов

Институт теоретических проблем химической технологии

Академии Наук Азербайджана, г. Баку

Оптимальность в подборе и проведении ёмких по содержанию исследований активности каталитических систем технологических процессов определяет необходимость формирования автоматизированных испытательных стендов, сопряжённых с ЭВМ.

В этих целях в ИТПХТ АН Азербайджана разработана автоматизированная многореакторная установка. Она предназначена для исследования активности катализаторов, используемых в процессах окислительного превращения низших парафиновых углеводородов. Установка содержит десять однотипных интегральных проточных реакторов, размещённых в общем термостате и укомплектованных устройствами дозирования и измерения расхода реагентов; в качестве последних применены струйные расходомеры, отличающиеся высокой точностью, надёжностью и допускающие передачу измерительной информации.

В качестве анализаторов состава продуктов реакции применены хроматографы ЛХМ-80; при этом ввод продукта на анализ от каждого реактора производится последовательно с помощью временного программирующего устройства. Обработка данных анализов обеспечивалась на персональном компьютере типа IBM. Для сопряжения его с хроматографом, датчиками температуры и расхода использовалась система модульных блоков, содержащих накопители, локальную память и аналого-цифровые преобразователи.

При необходимости предусматривалась автоматическая смена режима работы реакторов; она выполнялась при поступлении кодов установок на регуляторы температуры и расхода выбранного реактора.

Разработанные технические средства применены для подбора оптимальных составов синтезированных металлцеолитных катализаторов, которые были использованы в реакции окислительного сочетания метана в этилен и окисления пропана в ацетальдегид и формальдегид.

Обсуждаются результаты проведенных исследований и экономическая эффективность примененных средств по сравнению с существующими методами подбора активного катализатора.

PP-A-12

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПЕРЕНОСА ИЗОТОПНОЙ МЕТКИ В РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

Е.М. Садовская, Б.С. Бальжинимаев

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. e-mail:

iccct@catalysis.nsk.su

Изучение динамики переноса изотопной метки при стационарном протекании реакции (Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis - SSITKA) один из перспективных методов исследования механизмов каталитических реакций [1,2]. Идея метода заключается в следующем: при замене изотопного состава одного из исходных реагентов регистрируется изменение изотопного состава продуктов реакции во времени. В отсутствие кинетических изотопных эффектов, концентрации реагентов в газовой фазе и на поверхности катализатора, а также скорости элементарных стадий реакции остаются неизменными. Скорость переноса изотопной метки выражается линейной зависимостью от концентрации изотопной метки в соответствующих реагентах, что и определяет специфику изотопных кривых отклика и методы их анализа. При известном составе газовой фазы по изотопным кривым отклика можно определить схему реакции и концентрации промежуточных веществ [3,4].

Особый интерес к изотопным исследованиям по методу SSITKA в реакторах вытеснения обусловлен тем, что при отсутствии обратного перемешивания в слое катализатора, можно выделить функцию собственно изотопного отклика, не искаженную газодинамическими эффектами [5]. Проблемы численного анализа изотопных кривых отклика в этом случае связаны с изменением концентраций реагентов по длине реактора и неопределенностью их значений в каждой точке слоя.

В работе показано, что для заданной схемы реакции изотопные кривые отклика имеют один и тот же вид, вне зависимости от профиля

концентраций реагентов и промежуточных веществ по длине реактора. При постоянных среднеинтегральных значениях концентраций эти кривые практически совпадают. Таким образом, в достаточно широкой области условий проведения эксперимента, не зная реального распределения концентраций по длине слоя реактора, можно определить механизм реакции, используя при этом технику линейного моделирования.

Процесс переноса изотопной метки в реакторе идеального вытеснения описывается уравнениями вида:

$$\frac{\alpha_k^{st} Z_k}{\alpha} + \frac{1}{\tau} \frac{\alpha_k^{st} Z_k}{\partial \xi} = \beta \sum_{i=1}^{N_i} r_i^{st} Z_i$$

$$\theta_j^{st} \frac{\partial Z_j}{\alpha} = \sum_{i=1}^{N_i} r_i^{st} Z_i$$

Здесь Z_i – изотопная доля, C_k^{st} , θ_j^{st} – стационарные концентрации веществ в газовой фазе и на поверхности катализатора, r_i^{st} – скорости стадий, τ – время продувки, β – отношение концентрации активных центров к концентрации реагентов в газовой фазе, ξ – безразмерная координата по длине слоя.

При $r_i = const$ решение системы уравнений ведет себя как сумма экспонент. В общем случае, при произвольных функциях $r_i = f(\xi)$, решение асимптотически приближается к экспоненциальным зависимостям при больших временах. Чтобы оценить влияние вида функций $r_i = f(\xi)$ на поведение решение во всем временном интервале, мы провели численное исследование ряда каталитических механизмов, задавая для каждого из них различные кинетические зависимости стадий. На Рис.1 приведены расчетные изотопные кривые отклика для простейшей каталитической схемы



При довольно больших градиентах концентраций промежуточных веществ (степень превращения порядка 70%) различие этих кривых составляет

PP-A-12

несколько процентов. Обычно это не превышает экспериментальную погрешность. Аналогичные результаты получены и для более сложных механизмов.

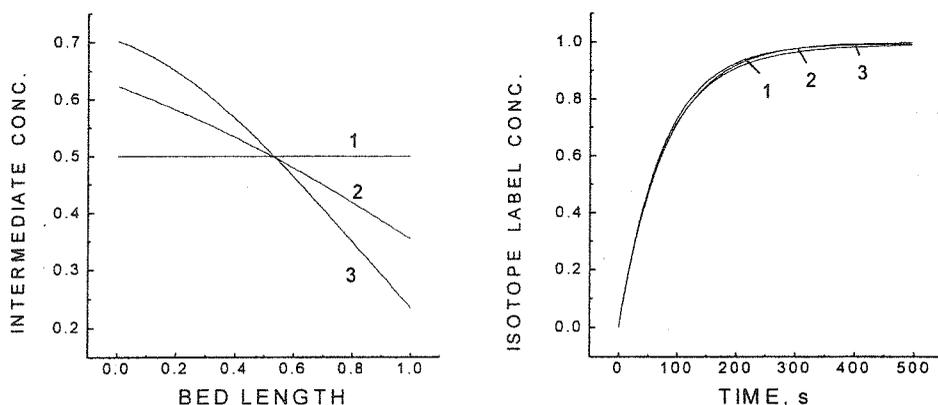


Рис.1а) - Расчетные профили концентраций промежуточных веществ и б) – изотопные кривые отклика. Кривые 1 и 2 – Лэнгмюровская кинетика (различные значения концентраций), 3 – произвольно заданная.

Таким образом, изотопные кривые отклика, полученные в реакторе вытеснения в широкой области степеней превращений, представимы в виде суммы экспонент и сохраняют особенности поведения присущие каждому конкретному механизму. Для анализа изотопных кривых отклика разработан пакет программ, позволяющий выбрать наиболее адекватную схему реакции и оценить усредненные по длине слоя покрытия промежуточных веществ.

Литература

- 1) *Tamaru K.* // Adv. Catal. 1964. V. 15. № 1. P. 65.
- 2) *Happel J.* // Isotopic Assessment of Heterogeneous Catalysis. Academic Press. Orlando, FL. 1986.
- 3) *Mirodatos. C.* // Catal. Today. 1991. V. 9. № 1. P. 83.
- 4) *Happel J., Walter E., Lecourtier Y.J.* // Catal.Today. 1990. V. 123. № 1. P. 12.
- 5) *Shannon S., Goodvin J.* // Chemical Reviews. 1995. V. 95. № 3. P. 679

ПЛАНИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДАМИ ЛИНЕЙНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ

Салимоненко Д.А., Спивак С.И., Салимоненко Е.А.

Уфимский Государственный Авиационный Технический Университет, Россия

Башкирский Государственный Университет, Россия

Цель работы - разработка методики планирования кинетических измерений с целью уточнения параметров кинетической модели.

Обработка экспериментальных данных, результатов измерений по кинетике каталитических реакций представляет собой решение обратной задачи. Последнее связано с тем, что в настоящее время неизвестны все элементарные процессы, участвующие в этой реакции, неизвестны величины их скоростей. Поэтому выбранную реакцию удобно аппроксимировать моделью, в которую входят только "макроскопические" параметры - исходные концентрации реагирующих веществ, константы скоростей (для всей реакции в целом) по каждому веществу в отдельности и суммарная скорость реакции [1]. Предполагается линейная зависимость модели от неизвестных параметров.

Модель реакции записывается в виде: $r_i = k_1 c_{i1} + k_2 c_{i2} + \dots + k_M c_{iM}$, где r_i - скорость химической реакции, c_{ij} - исходная концентрация реагирующего вещества, k_j - константы скоростей реакции для j -го вещества для i -го измерения; $j=1, \dots, M$; $i=1, \dots, N$, где N - число измерений, M - число участвующих в реакции веществ.

С учетом погрешности эксперимента Δr_i скорость реакции r_i^0 лежит в интервале $r_i - \Delta r_i \leq r_i^0 \leq r_i + \Delta r_i$, $i=1, \dots, N$. Численный расчет на ЭВМ на примере реакции окисления полипропилена на основе значений c_{ij} и Δr_i , $i=1, \dots, N$, $j=1, \dots, M$ показал, что эксперимент описывается вышеупомянутой линейной моделью.

Определяются интервалы $(k_j^{\min}; k_j^{\max})$ по каждой из искомым констант. Сужение интервалов, уменьшение неопределенности возможно достичь двумя путями: либо снижением погрешности эксперимента Δr_i , либо планированием дополнительных измерений. Снижение погрешности эксперимента в силу технологических причин не представляется возможным.

РР-А-13

Введем в рассмотрение фиктивную погрешность эксперимента $\Delta r_i^* = \delta \cdot \Delta r_i$ $i=1, \dots, N$ из условия минимума δ . (Отметим, что в первоначальной постановке задачи δ равнялось 1). При этом интервалы значений для констант сузятся. Очевидно, существуют несколько измерений, которые обуславливают разброс значений $k_j, j=1, \dots, M$ в пределах от минимального значения k_j^{\min} до максимального k_j^{\max} .

Это будут измерения, у которых вычисленное значение скоростей реакции при $\delta = \delta_{\min}$ близко к граничным значениям r_i^0 ($r_i - \Delta r_i^*$, либо к $r_i + \Delta r_i^*$). Так что дальнейшие эксперименты следует проводить при любых наборах исходных параметров (концентраций c_{ij}), кроме вышеупомянутых (которые могут привести к граничным значениям r_i).

Нами показано, что для случая трех переменных (значений констант) таких измерений будет не менее шести. Для примера, была рассмотрена реакция окисления полипропилена, где участвуют три вещества. Проведено 20 измерений; число измерений, дающих граничные значения r_i , получилось равным семи.

Данная методика позволяет также решить еще один вопрос. Некоторые из констант могут получить (при поиске минимального значения) нулевую величину; это означает, что соответствующее вещество (быть может) не участвует в реакции. Сужение интервалов (k_j^{\min}, k_j^{\max}) позволяет узнать это более корректно.

Литература:

1. Спивак С.И., Тимошенко В.И., Слинько М.Г. // Химическая промышленность, 1979, №3, с.33-36.

**THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF n - BUTANE OVER Ti - P
CATALYSTS**

Ioan Sandulescu, Aura Matei, Cezar Ioan Marcu

*University of Bucharest, Faculty of Chemistry, Department of Chemical Technology and
Catalysis, Bd. Carol I No. 13, Bucharest, Romania*

Several $TiO_2 - P_2O_5$ catalysts, with different Ti:P molar ratios, were prepared by impregnation of TiO_2 with phosphoric acid 85 %. The catalysts were characterised by physico-chemical methods: XRD, thermal analysis, acidity, texture, etc.

The Ti:P catalysts were tested in the oxidative dehydrogenation reaction of n - butane with air at atmospheric pressure. The influence of the reaction parameters on the conversion of n - butane and the selectivity to butene and butadiene was studied.

The catalytical properties, determined by the Ti: P molar ratio are shown in the table:

Molar ratio Ti : P	Conversion (%)	Molar ratio C_2'/C_2	Selectivity $C_4'+C_4''$	Selectivity CO_2
1:2	34.0	3.2	27.0	10.5
1:1	17.0	1.0	55.0	23.0
3:2	16.0	1.0	39.0	22.5

The selectivity in n - butane oxidation reaction is determined by the composition of the catalysts. At low Ti concentrations, higher conversions are obtained, but the selectivity to butenes and butadiene is low.

It is interesting to observe the fact that the ethene/ethane molar ratio of 3.4 suggests a possible oxidative cracking reaction on the Ti: P = 1: 2 catalyst.

A higher selectivity for the oxidative dehydrogenation of the n - butane was observed for the Ti: P = 1.0 : 1.0 catalyst.

The selectivity of the catalysts is also determined by the temperature, space velocity, molar ratio n - butane: air, steam.

We tried some correlations between the chemical composition, the physico - chemical properties of the catalysts and their selectivity in the selective oxidation of n- butane.

РР-А-15

ПОВЕРХНОСТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С МЕДНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

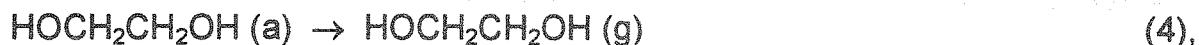
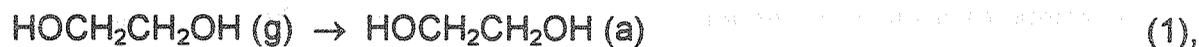
Водянкина О.В., Изатулина Г.А., Курина Л.Н.

Томский государственный университет, Томск, 634050, пр.Ленина, 36

Глиоксаль - ценный продукт нефтепереработки - широко используется в промышленности для получения поликонденсационных материалов, смол, лаков, клеев, лекарственных препаратов, гетероциклических соединений и др. Наиболее перспективным способом получения глиоксаля является каталитическое парофазное окисление этиленгликоля. Для реализации этого процесса в промышленности необходимо знание физико-химических закономерностей процесса, механизма образования глиоксаля и побочных продуктов. Анализ литературы показывает отсутствие работ по изучению механизма процесса синтеза глиоксаля, отсутствие исследований по установлению и устранению причин, приводящих к дезактивации катализаторов в этом процессе.

Настоящая работа посвящена изучению поверхностных закономерностей процесса окисления этиленгликоля в глиоксаль на массивном медном катализаторе методами температурно-программированной десорбции (ТПР) и температурно-программированной реакции (ТПР) с целью детализации механизма образования глиоксаля и других продуктов реакции.

Показано, что в отличие от Ag на поверхности неокисленного медного катализатора наблюдается при $T_{адс}ЭГ \sim 200^\circ\text{C}$ хемосорбция и превращение этиленгликоля. ТПД спектр содержит 3 пика с $T_{max} \sim 250^\circ\text{C}$ (десорбция физадсорбированного этиленгликоля), 410°C (десорбция глиоксаля и водорода), 550°C (десорбция этиленгликоля). Согласно полученным данным можно предположить, что на поверхности неокисленного Cu катализатора происходит процесс дегидрирования этиленгликоля по схеме:



Обработка поверхности Си кислородом резко меняет десорбционную картину. ТПР спектр при $T_{\text{адс}} \text{ O}_2$ и ЭГ = 200°C содержит 4 пика с $T_{\text{макс}} \sim 220^\circ\text{C}$ (вода), 330°C (формальдегид), 410 °C (глиоксаль), 440 °C (CO₂). В этом случае образование глиоксаля происходит преимущественно по окислительному маршруту. Одновременно, диссоциативная адсорбция этиленгликоля приводит к образованию побочных продуктов.

При увеличении $T_{\text{адс}} \text{ ЭГ}$ до 300, 400°C наблюдается переход реакции с поверхности медного катализатора в объем. Анализ продуктов превращения этиленгликоля в момент адсорбции показал наличие большого спектра соединений, среди которых формальдегид, гликолевый альдегид, CO, CO₂ и др, что свидетельствует об объемном пути их образования.

Таким образом, взаимодействие этиленгликоля с неокисленной поверхностью медного катализатора ведет к образованию глиоксаля по реакции дегидрирования; на окисленной поверхности катализатора наблюдается образование глиоксаля по окислительному маршруту и, одновременно, диссоциативная адсорбция этиленгликоля способствует протеканию побочных реакций до формальдегида и CO₂. Увеличение $T_{\text{адс}} \text{ ЭГ}$ до 300, 400°C вызывает гетерогенно - гомогенные превращения этиленгликоля в объеме с образованием большого числа побочных продуктов.

РР-А-16

Математическое обеспечение задач редукции систем дифференциальных уравнений химической кинетики

Вайман А.М., Спивак С.И.

Институт нефтехимии и катализа Академии наук Республики Башкортостан

Проблема редукции систем дифференциальных уравнений химической кинетики к системам меньшей размерности является одной из классических задач математического моделирования механизмов сложных химических реакций.

Известны различные подходы к решению этой задачи:

- прямое исключение промежуточных веществ, в том числе в моделях нестационарной химической кинетики [1];
- объединение веществ в групповые компоненты (lumping) [2-3];
- методы редукции, основанные на теории асимптотических приближений [4].

Цель настоящей работы - автоматизация последнего из перечисленных подходов, создание соответствующего математического обеспечения. Работа базируется на методе редукции, предложенном в [4].

Пусть существует некоторая схема реакций, заданная стехиометрической матрицей Γ ($M \times N$), где M - количество реакций, N - количество веществ, участвующих в реакциях, и построена система дифференциальных уравнений :

$$\frac{dX_j}{dt} = \sum_{i=1}^M \gamma_{ij} \omega_i \quad j=1..N.$$

где $X=(X_1 \dots X_N)$ - концентрации веществ; $\omega=(\omega_1 \dots \omega_M)$ - скорости реакций; γ_{ij} - элементы матрицы Γ .

Рассмотрим матрицу размерности $\{N \times (M+1)\}$: $F(t) = \left(\frac{X_j(t)}{t}; \gamma_{ij} \omega_i \right)$, $i=1..M$; $j=1..N$.

Здесь первый столбец матрицы состоит из отношений модулей концентраций ко времени, остальные столбцы - скорости элементарных стадий или ноль, если какая-либо скорость не присутствует в одном из уравнений.

Нормируя $F(t)$ в каждый момент времени t по строкам, получим матрицу $F^*(t) = I(t) * F(t)$, где $I(t) = 1/\max[F_{ij}(t)]$ при $i=j$ и $I(t)=0$ при $i < j$; $i=1..M$, $j=1..N$;

При каждом t матрица $F^*(t)$ определяет некоторый уровень значимости соответствующих членов в системе дифференциальных уравнений в момент времени t :

чем ближе компонента f^*_{ij} матрицы $F^*(t)$ к единице, тем больше вклад j -й реакции в i -е уравнение. Алгоритм упрощения системы дифференциальных уравнений строится на предположении о том, что, если компонента f^*_{ij} мала в некотором интервале времени, то отбрасывание соответствующего члена в системе дифференциальных уравнений мало повлияет на ее решение в этом интервале времени.

Рассматривается матрица значимости $F^*(t)$ в момент времени t , и приравниваются нулю все члены исходной системы дифференциальных уравнений, соответствующие компоненты которых в матрице значимости $F^*(t)$ меньше порога малости. В результате выделяются временные интервалы, на каждом из которых исходная система приближается системой меньшей размерности. Моменты времени, в которые происходит переход от одной подсистемы к другой, определяются как точки переключения.

Разработана программа, реализующая изложенный подход. Программа работает в среде Windows 3.1/95.

Входные данные :

- значения констант скоростей элементарных стадий реакции
- стехиометрическая матрица
- начальные значения концентраций веществ
- начальное $t_{\text{начальное}}$ и конечное $t_{\text{конечное}}$ время протекания реакции
- порог значимости

Выходные данные :

- графическое представление процесса протекания реакции,
- численные значения концентраций веществ с каждый момент времени
- временные интервалы, на которые редуцируется исходная система
- вид редуцированной системы на каждом из интервалов.

1. Асадуллин Р.М., Спивак С.И. // Кинетика и катализ, 1995, т.36, №6, с.926-929; 2. Лебедева С.Л., Островский Н.М., Спивак С.И. // Кинетика и катализ, 1993, т.34, №1, с.171-175; 3. Лебедева С.Л., Спивак С.И., Яблонский Г.С. // Кинетика и катализ, 1993, т.34, №6, с.1102-1107; 4. Тропин А.В., Масленников С.И., Спивак С.И. // Кинетика и катализ, 1995, т.36, №5, с.658-664.

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА В
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ**

Сю Юнлун, А.С. Савенков, М.А. Сибирцева
*Харьковский государственный политехнический университет,
г. Харьков, Украина*

Каталитическое разложение оксидов азота на катализаторах, приготовленных на основе оксидов переходных металлов в нестационарном хемосорбционно-регенерационном режиме, является наиболее простым и экономически выгодным методом. Ранее была установлена высокая активность оксидов железа и алюминия в процессе разложения оксидов азота в отходящих газах промышленных установок. Кроме этого, эти оксиды обладают достаточно высокой термической стойкостью и устойчивостью к отравлению кислородом. Исходя из этого нами была проведена серия исследований по уточнению состава катализаторов, влияния технологических параметров и кинетики процесса разложения NO_x в окислительной среде.

Активность катализаторов изучалась под атмосферным давлением при концентрации оксидов азота 0,1-3 %об.; отношении $\text{NO}/\text{NO}_2=0,5-2$; содержании кислорода 3-18 %об.; паров воды 5-10 %об. Эксперименты проводили на установке проточного типа в кварцевом реакторе. Катализаторы готовились путем мокрого смешения соответствующих оксидов с последующим формованием, сушкой и обжигом. Технология приготовления катализаторов максимально была приближена к промышленным условиям.

Кинетические исследования проводили на катализаторе $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Исследовалось влияние размера зерна катализатора, линейной скорости газового потока, температуры, концентрации NO_x и времени контакта. С точки зрения практического катализа было исследовано влияние кислорода и паров воды на каталитическую активность. Исследования по влиянию кислорода (см. рис.1) показали, что увеличение его концентрации в газе с 3 до 10 %об. резко снижает степень разложения. При этом кислород больше влияет на CuO , чем на Fe_2O_3 . Но в то же время наличие в каталитической системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ оксидов меди повышает как активность катализатора, так и устойчивость его работы в сильно окислительной среде. Ввод паров воды в реакционный газовый поток не снижает каталитической активности. В таблице 1 приведены некоторые результаты проведенных исследований.

На основании кинетических исследований выведено кинетическое уравнение, выбран оптимальный технологический режим каталитического разложения NO_x : размер зерен катализатора менее 0,25-0,5 мм; линейная скорость потока выше 74 мм/с; температура в пределах 350-400 °С; время контактирования 0,2-1,5 с.

Для построения кинетической модели использовались следующие маршруты реакций, имеющих место в данном процессе:



Расчет полученных данных кинетических исследований с учетом стехиометрических маршрутов позволил предложить следующую модель:

$$R_{\text{NO}_x} = -K \cdot \frac{C_{\text{NO}_x}}{C_{\text{O}_2}^2}$$

Полученная кинетическая модель достаточно хорошо описывает данные проведенных экспериментов.

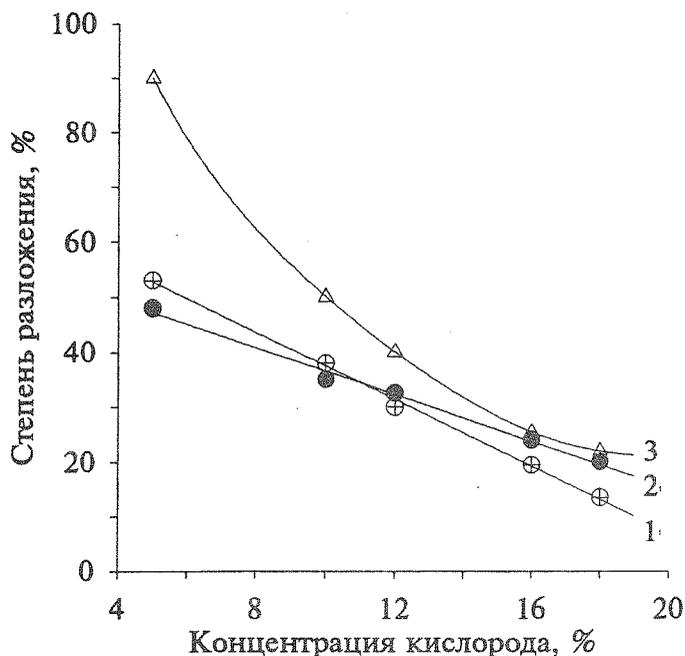


Рис. 1 - Зависимость степени разложения NO_x от концентрации кислорода на различных катализаторах:
 $C_{\text{NO}_x} = 1$ %об., $d_z = 0,25-0,5$ мм,
 1 - CuO ($t = 400$ °С, $\bar{w} = 15750$ ч⁻¹);
 2 - $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($t = 700$ °С, $\bar{w} = 1250$ ч⁻¹);
 3 - $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO-Al}_2\text{O}_3$ ($t = 400$ °С, $\bar{w} = 2160$ ч⁻¹).

PP-A-17

Таблица 1 - Данные лабораторных экспериментов по исследованию кинетики процесса разложения окислов азота

Температура, К	Состав исходной смеси, %		Время конт., с	Степень конверсии NO _x , ед.		Константа скорости	
	O ₂	NO _x		факт.	расч.	k, %/с	k _{эф} , 1/с
473	5	0,993	0,63	0,697	0,803	64,9	2,59
473	5	1,206	0,18	0,372	0,373	64,9	2,59
473	5	2,011	0,09	0,245	0,208	64,9	2,59
573	5	1,120	0,18	0,440	0,403	72,3	2,89
573	5	1,255	0,79	0,864	0,899	72,3	2,89
573	10	1,114	0,79	0,596	0,437	72,3	0,72
573	12	1,147	0,79	0,343	0,329	72,3	0,50
653	16	0,734	1,20	0,168	0,304	77,1	0,30
653	18	1,335	1,20	0,203	0,249	77,1	0,24
673	5	0,403	0,68	0,859	0,879	78,1	3,12
723	5	1,492	0,63	0,890	0,868	80,5	3,22
823	10	1,421	1,00	0,518	0,569	84,6	0,84

НЕСТАЦИОНАРНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ
АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОКСИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ

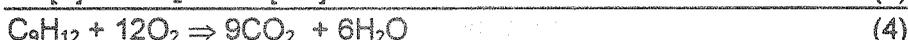
А.Н. Загоруйко

*Институт катализа им.Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр.Лаверньева, 5
тел.(3832)354591, факс(3832)357678, e-mail: zagor@caty.catalysis.nsk.su*

В настоящей работе рассматривается нестационарная кинетика окисления органических примесей на примере окисления кумола на алюмомеднохромовом катализаторе ИКТ-12-8 [1]. Как показали экспериментальные исследования [1], в области низких и умеренных температур (до ~300⁰С) окисление органических соединений протекает через промежуточные стадии адсорбции и хемосорбции окисляемого вещества, что порождает существенную нестационарность состояния поверхности катализатора.

Ранее для описания процесса была предложена двухстадийная схема [2], включающая стадию хемосорбции углеводорода с образованием поверхностного соединения (ПС) и стадию окисления ПС кислородом с одновременным реокислением поверхности катализатора. Однако, как показал более детальный анализ экспериментальных результатов, для более адекватного описания процесса необходимо учитывать скорость стадии реокисления поверхности катализатора.

С учетом этих факторов кинетическая схема реакции может быть представлена в следующем виде:



где $[P_n]$ - необратимо хемосорбированное соединение на поверхности катализатора, $[ZO]$, $[Z]$ - соответственно окисленные и восстановленные активные центры на поверхности катализатора, n - количество активных центров, участвующих в реакции хемосорбции. Разумеется, схема (1-4) не претендует на представление детального механизма процесса, поскольку в реальности каждая предложенная стадия сочетает в себе последовательность элементарных актов.

На основании схемы (1-4) был предложен ряд нестационарных кинетических моделей. Оптимальное описание достигается при использовании следующих уравнений скоростей стадий:

$$W_1 = k_1 C_c^{1/n} \theta_o \quad (5)$$

$$W_2 = k_2 \theta_p \theta_o \quad (6)$$

$$W_3 = k_3 (1 - \theta_p - \theta_o) C_{O_2} \quad (7)$$

где θ_o и θ_p - доли поверхности катализатора, занятые, соответственно, центрами $[ZO]$ и $[P]$; k_i - константы скоростей стадий; W_i - скорости стадий (1-3) соответственно; C_c и C_{O_2} - концентрации кумола и кислорода в реакционной смеси.

Модель (5-7) также дополняется алгебраическими (для газовых концентраций) и дифференциальными (для поверхностных переменных) уравнениями материального баланса.

Обработка результатов эксперимента и определение параметров модели производилась численно с помощью алгоритма наискорейшего спуска. Наилучшее описание достигается при $n=2$ и энергиях активаций стадий (1-3) порядка 5-6, 8-10 и 12-14 ккал/моль соответственно. Любопытно, что расчеты показали увеличение емкости катализатора по кислороду с ростом температуры, что может быть связано с увеличением доли реакционно-способного кислорода на поверхности при повышении температуры.

PP-A-18

На рис.1 приведены сравнительные расчетные и экспериментальные данные по концентрациям кумола и диоксида углерода на выходе из реактора при подаче реакционной смеси (кумол+воздух) на предварительно окисленный катализатор.

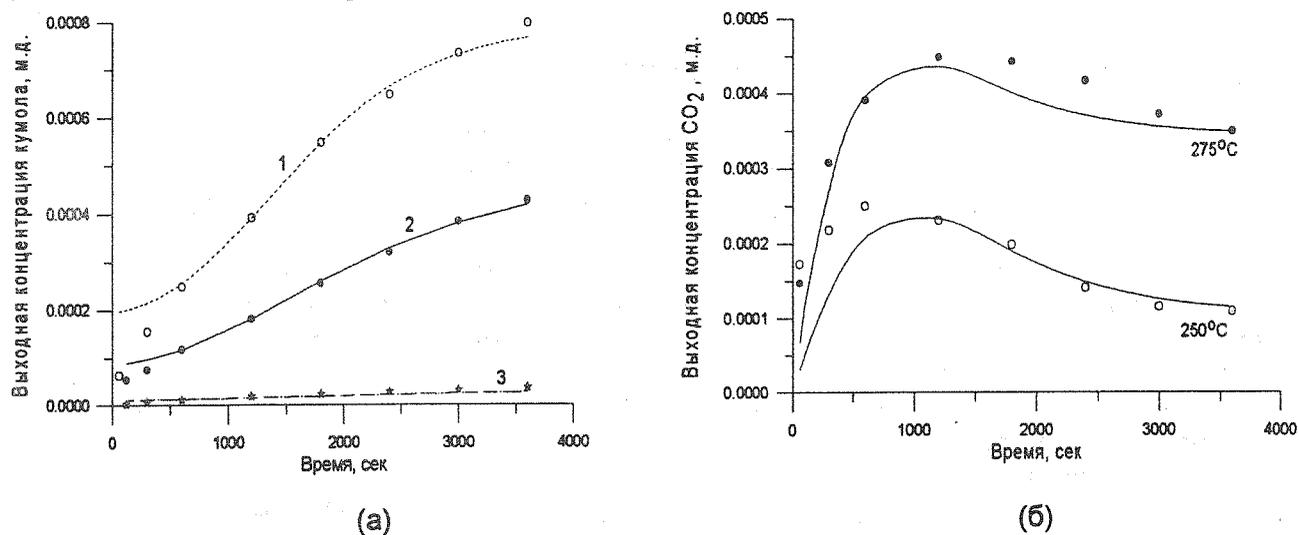


Рис.1

Изменение выходных концентраций кумола (а) и углекислого газа (б) во времени.
Линии - расчет, точки - эксперимент.

Видно, что достигается хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными результатами. Важно отметить, что описание максимума на кривой концентрации CO_2 на рис.1б возможно только при учете реальной скорости реокисления катализатора.

Для тестирования адекватности модели были проведены расчеты по моделированию экспериментов других типов экспериментов. В частности, на рис.2 приведены результаты моделирования реакции, когда на катализатор, работающий в стационарном режиме начинают вместо реакционной смеси подавать воздух.

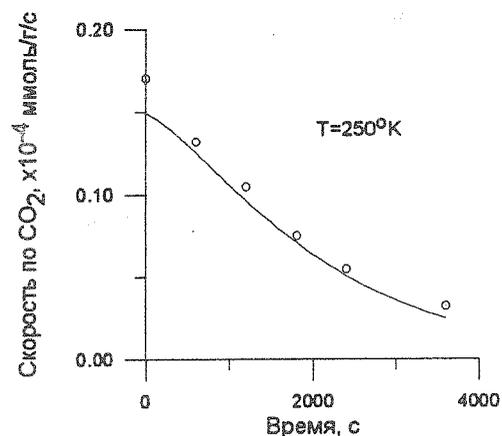


Рис.2

Изменение скорости выделения CO_2 при прекращении подачи кумола в реакционную смесь.
Линия - расчет, точки - эксперимент.

Видно, что и в этом случае достигается хорошее соответствие. Также было проведено моделирование режимов термо-программированной реакции и стационарных экспериментов, показавшее хорошее качественное и количественное совпадение расчетных и экспериментальных данных.

Литература

1. Ю.А. Качуровский. Глубокое окисление примесей ароматических углеводородов в воздухе на оксидном алюмомеднохромовом катализаторе ИКТ-12-8. Канд.дисс., Новосибирск, 1988.
2. A.N. Zagoruiko. Nonstationary kinetic model of deep oxidation of aromatic hydrocarbons on oxide catalysts. - React. Kinet. Catal. Lett., in press.

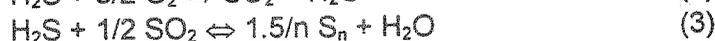
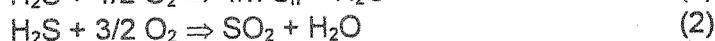
КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В СЕРУ НА ВАНАДИЙ-ТИТАНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ИК-27-40

А.Н. Загоруйко, В.В. Мокринский

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр.Лаверентьева, 5
тел.(3832)354591, факс(3832)357678, e-mail: zagor@caty.catalysis.nsk.su

Процесс прямого окисления сероводорода вызывает весьма существенный интерес исследователей и практиков как перспективная технология извлечения серы из серосодержащих газов. Естественно, разработка процессов прямого окисления H_2S возможна только на основе точных кинетических данных. Настоящая работа была посвящена экспериментальному исследованию кинетики реакции прямого окисления сероводорода в серу на ванадий-титановом катализаторе ИК-27-40, разработанном в ИК СО РАН им.Борескова [1], который является весьма перспективным катализатором для этой технологии в связи с его высокими активностью, стабильностью и механической прочностью.

Процесс прямого окисления сероводорода кислородом может быть описан системой трех реакций:



Кинетические эксперименты проводились на проточной установке. Специальными экспериментами были определены границы области внутридиффузионного торможения. В связи с очень высокой активностью катализатора отсутствие торможения наблюдалось только на фракциях катализатора порядка 0.004-0.008 мм. По этой же причине эксперименты проводились при очень маленьком времени контакта - порядка 0.001-0.003 сек, при котором достигалась конверсия H_2S не выше 50%. Отдельно исследовалась кинетика более медленной реакции Клауса (реакция (3)).

Для описания экспериментальных результатов был предложен ряд кинетических моделей. Дискриминация моделей и определение их параметров производилось с помощью алгоритма, основанного на процедуре наискорейшего спуска. Наилучшее описание было достигнуто при использовании следующей модели:

$$W_1 = \frac{k_1 C_{H_2S} C_{O_2}}{(C_{H_2S} + k_4 C_{O_2} + k_5 C_{O_2}^2)(1 + k_{H_2O} C_{H_2O})} \quad (4)$$

$$W_1 = \frac{k_2 C_{H_2S} C_{O_2}}{(C_{H_2S} + k_6 C_{O_2})(1 + k_{H_2O} C_{H_2O})} \quad (5)$$

$$W_1 = \frac{k_3 C_{H_2S} C_{SO_2}}{(C_{H_2S} + k_7 C_{SO_2})(1 + k_{H_2O} C_{H_2O})} \left(1 - \frac{\Pi}{K_p}\right) \quad (6)$$

где W_i - скорости реакций (1), (2) и (3) соответственно, C_i - концентрации веществ, k_i - константы, K_p - константа равновесия реакции Клауса, Π - произведение концентраций в реакции Клауса:

$$\Pi = \frac{C_{H_2O} C_{S_6}^{1/6}}{C_{H_2S} C_{SO_2}^{1/2}} \quad (7)$$

PP-A-19

На рисунках 1а-1г приведено сравнение расчетных и экспериментальных результатов.

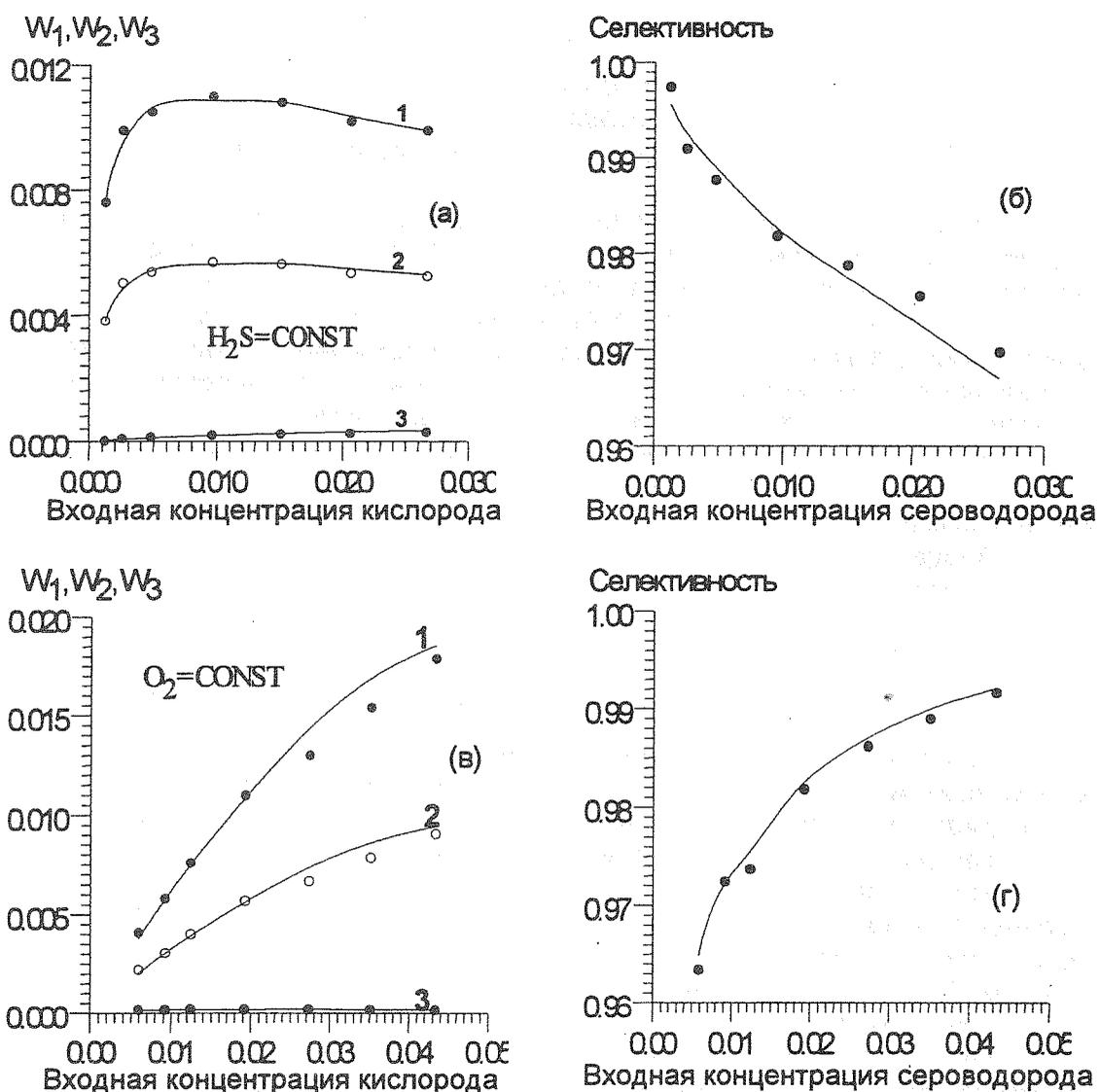


Рис.1 Сопоставление расчетных и экспериментальных данных. Скорости стадий W_1, W_2, W_3 (в с^{-1} , (а) и (в)) и селективность ((б) и (г)) в зависимости от входных концентраций кислорода ((а) и (б), в мольных долях при постоянной входной концентрации сероводорода) и сероводорода ((в) и (г), в мольных долях при постоянной входной концентрации кислорода). Точки - эксперимент, линии - расчет. $T=230^\circ\text{C}$.

Видно, что достигается хорошее качество описания экспериментальных данных, что позволяет использовать модель для разработки различных процессов окисления сероводорода. Обработка результатов экспериментов при различных температурах в диапазоне $230-300^\circ\text{C}$ позволила определить энергии активации стадий.

Литература

1. Маршнева В.И., Мокринский В.В., Дубков К.А. и др. Авторское свидетельство СССР №1398304, 1986.

**ETHYLENE DIMERIZATION ON Pd AND Ni ORGANOMETALLIC COMPLEXES
ENCAPSULATED IN Na(H)Y ZEOLITES**

R. Zavoianu*, E. Angelescu*, C. Nenu**

* *University of Bucharest, Dept. of Chemical Technology and Catalysis, bd. Carol I no. 13,
Bucharest, Romania*

** *ZECASIN S.A., Spl. Independentei, No 202A, Sect. 6, Bucharest, Romania*

The study of zeolite encapsulated metal - complexes is of great and current interest [1-5]. This paper presents the results concerning Pd(bipy)Cl₂, Ni(2,2' bipy)Cl₂, NiCl₂-AlCl(C₂H₅)₂, NiCl₂-P(C₆H₅)₃, NiCl₂-P(C₆H₅)₃-AlCl(C₂H₅)₂, NiCl₂-P(nC₄H₉)₃-AlCl(C₂H₅)₂ and NiCl₂-2,2' bipy-AlCl(C₂H₅)₂ complexes encapsulated in Na(H)Y zeolite and their application in ethylene dimerization.

The catalysts were prepared using the "ship in bottle" technique reported for Ni (salen) encapsulation in zeolite [6].

The catalysts were characterised by diffuse-reflectance UV-VIS spectroscopy, IR spectroscopy, and TGA analysis. Their spectra presented the maxims characteristic of complexes. The TGA analysis revealed the instability of Ni complexes at the increase of temperature.

The dimerization of ethylene to n-butenes was carried out in continuous reactant flow at normal pressure in the range of temperature 20 – 150°C and WHSV = 2 h⁻¹ in the case of Pd encapsulated complex catalysts and in the range of temperature 20 - 60°C and same conditions in the case of Ni encapsulated complexes. The best results on Pd complex catalysts were obtained at 80°C and in the case of Ni complex catalysts at 20°C. The activity of Ni binary complexes was lower than that of Ni ternary complexes.

NiCl₂-2,2' bipy-AlCl(C₂H₅)₂ presented the highest activity among ternary complexes. In Table No. 1 and Table No. 2 we present the performances of the studied catalysts.

Table No. 1

The results for ethylene dimerization on Pd encapsulated complex catalysts

Catalyst Pd (wt. %)	T (°C)	C ₂ H ₄ conversion (%)	Selectivity to C ₄ H ₈ (%)	Molar ratio 2-C ₄ H ₈ /1-C ₄ H ₈	Molar ratio 2-t-C ₄ H ₈ /2-c-C ₄ H ₈
0.8	20	24.82	78.80	1.55	0.69
0.8	80	60.68	72.45	3.92	1.08
0.8	150	65.70	67.20	4.28	1.36
1.8	20	12.76	94.21	1.20	0.46
1.8	80	41.01	88.76	0.71	0.63
1.8	150	47.71	81.12	0.63	0.71

PP-A-20

Table No. 2

The results for ethylene dimerization on Ni encapsulated complex catalysts

Catalyst	T (°C)	C ₂ H ₄ conversion (%)	Selectivity to C ₄ H ₈ (%)	Butenes concentration in the reaction product		
				1-C ₄ H ₈ (%)	2-t-C ₄ H ₈ (%)	2-c-C ₄ H ₈ (%)
Ni (2,2' bipy)Cl ₂ - Y	60	12.31	7.35	1.48	0	0
NiCl ₂ -AlCl(C ₂ H ₅) ₂ - Y	60	59.71	15.47	4.99	3.84	0.97
NiCl ₂ -P(C ₆ H ₅) ₃ - Y	60	19.83	9.09	1.43	0.54	0.36
NiCl ₂ -P(C ₆ H ₅) ₃ -AlCl(C ₂ H ₅) ₂ - Y	60	21.41	10.19	1.57	0.72	0.60
NiCl ₂ -P(nC ₄ H ₉) ₃ -AlCl(C ₂ H ₅) ₂ - Y	60	19.51	14.77	1.07	2.15	1.08
NiCl ₂ -2,2' bipy-AlCl(C ₂ H ₅) ₂ - Y	60	49.20	35.53	9.56	6.00	3.41
NiCl ₂ -2,2' bipy-AlCl(C ₂ H ₅) ₂ - Y	20	69.27	77.22	18.00	5.40	4.73

In this work, ethylene conversion and selectivity to 1- and 2-C₄H₈ (cis and trans) as a function of reaction temperature is analysed. Correlation between the nature of encapsulated complex species and the catalytic activity and the selectivity to ethylene dimerization are established.

REFERENCES

- [1] E. Derouane, J. Catal., 72 (1981), p.177
- [2] T. N. Huang, J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982), p. 5445
- [3] N. Herron, Inorg. Chem., 25 (1986), p. 4714
- [4] T. N. Huang, J. Schwartz, N. Kitajima, J. Mol. Catal., 22 (1984), p. 389
- [5] D. E. DeVos, F. Thibault-Starzyk, P. P. Knops-Gerritis, R. F. Parton, P. A. Jacobs, Macromol. Symp., 80 (1984), p. 157- 184
- [6] D. Chatterjee, H. C. Bajaj, A. Das, K. Bhatt, J. Mol. Catal., 92 (1994), L 235

СЕКЦИЯ В.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ В ХИМИЧЕСКИХ
РЕАКТОРАХ**

MEMORANDUM

MEMORANDUM FOR THE RECORD
SUBJECT: [Illegible]

**ОБ УСЛОВИЯХ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ
РЕАКТОРОВ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА В
НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ**

В.В. Андреев

Чувашский Государственный Университет, Чебоксары, Россия

В работах [1,2] для отдельных пористых гранул катализатора были установлены условия, при выполнении которых средний за период выход целевого продукта при проведении каталитической реакции в нестационарном режиме выше по сравнению со стационарным режимом.

Целью данной работы является исследование возможности увеличения выхода целевого продукта в нестационарном режиме при прохождении реакционной смеси через неподвижный слой пористых гранул катализатора. Для упрощения анализа, как и в работах [1,2] предполагается, что выполнены условия квазистационарности. В этом случае процессы в пористых гранулах катализатора могут быть описаны на основе стационарной квазигомогенной модели [3]. Моделирование прохождения реакционной смеси через неподвижный слой катализатора также производится на основе стационарной квазигомогенной модели.

На основе модели проанализированы особенности осуществления процесса в нестационарном режиме. Получены простые для применения соотношения при выполнении которых средний за период выход целевого продукта при осуществлении реакции в нестационарном режиме выше по сравнению со стационарным режимом.

1. V.V. Andreev, N.I. Koltsov, A.F. Ivanova and N.V. Konstantinova, *Mendeleev Communications*, 1995, 152.
2. V.V. Andreev, *Mendeleev Communications*, 1997, 35.
3. R. Aris, *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*, Clarendon Press, Oxford, 1975.

РР-В-2

МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ДИФфуЗИЯ В ГЕТЕРОГЕННОМ ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА

В.С. Бесков, М.Г. Давидханова

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Гетерогенные взаимодействия конденсированных и газообразных веществ сопровождаются явлениями тепло- и массопереноса между фазами. Протекание химической реакции вызывает дополнительные потоки тепла и массы - стефановский поток, термодиффузию, диффузионную теплопроводность [1]. Ранее рассматривались общие подходы к описанию такого рода процесса [1], которые были развиты в работе [2] для каталитических процессов. При разложении твердого или жидкого вещества газовую фазу составляют только продукты реакции. Поэтому модель разложения можно построить, используя иную систему отсчета, чем при описании каталитического процесса:

$$j_i = -\frac{PD_i}{RT} \text{grad } x_i - \frac{P}{RT} D_i k_{Ti} \frac{\text{grad } T}{T} + v_i x_i \quad (2)$$

$$q = -\lambda \text{grad } T + \sum_i j_i H_i - \frac{P}{\sum_v} \sum_{ii} \left[v_i \frac{\text{grad } x_i}{x_i} \sum_i \bar{D}_i k_{Ti} \right], \quad (3)$$

где j_i , q - потоки веществ и тепла; $D_i = 1 / \sum_k \frac{x_k}{D_{ik}}$;

$$k_{Ti} = \sum_k x_i x_k \frac{M_i - M_k}{\sum_l x_l M_l} (2 - m_{ik}); \quad v_i = j_i \frac{D_i}{v_i} \sum \frac{v_k}{D_{ik}}; \quad \bar{D}_i = D_i / \left(1 - \frac{D_i x_i}{v_i} \sum_k \frac{v_k}{D_{ik}} \right).$$

Продукты реакции отводятся от поверхности конденсированного реагента в основном за счет гидродинамического потока.

Тепло реакции не только отводится от поверхности в объем газа, но и идет на прогрев разлагаемого вещества. В этом случае уравнение (2) преобразуется к виду:

$$V_{y0} c_{pi} \frac{\partial T_{ii}}{\partial t} + \alpha \frac{\partial T}{\partial \xi} = [Q_p(T^*) + \bar{c}_p(T - T^*)] r(T^*) \quad (3)$$

где T , T_{ii} - температура газа и поверхности; \bar{c}_p - теплоемкость продуктов реакции; $r(T^*)$, $Q(T^*)$ - скорость и тепловой эффект реакции; V_{y0} - отноше-

ние объема к поверхности конденсированного вещества; ξ - безразмерная толщина пограничного слоя.

В процессе разложения расходуется исходное вещество, и если оно находилось в виде капли, то изменения его размера d_c

$$\frac{\partial d_c}{\partial t} = 2 \frac{M}{\gamma} r(T_{II}), \quad (4)$$

где M , γ - молекулярная масса и плотность капли.

Принимая, что прогрев капли - более инерционный процесс, чем изменение температуры в газовой фазе, уравнение (3) можно проинтегрировать по толщине пограничного слоя:

$$\ln \frac{Q_p(T^*) + \bar{c}_p(T_0 - T^*)}{Q_p(T^*) + \bar{c}_p(T_{II} - T^*)} = \frac{\bar{c}_p}{\alpha} c_c r(T_{II}) \quad (5)$$

Полученная модель разложения конденсированного вещества была использована для расчета процесса и разработки реакционного аппарата для промышленного процесса получения медицинской закиси азота термическим разложением аммиачной селитры:



Реакцию осуществляют при 270 °С. Для предотвращения образования побочных продуктов реакция должна протекать в довольно узком интервале температур, что потребовало детального обоснования математической модели для более точного расчета процесса.

Литература.

1. Д.А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, изд. 3-е, М: Наука, 1987.
2. В.С. Бесков, Ю.Л. Вяткин, Л.С. Зеленьяк. Математическое описание внешнедиффузионного процесса с произвольным числом реакций и компонентов. В сб. Управляемые системы. ИМ, ИК СО АН СССР, 1970 г., вып. 4-5. С. 108-122.

РР-В-3

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ РЕВЕРС-ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЮМОМАРГАНЦЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ИК-12-40

Л.Л. Гогин, И.А. Золотарский, Ю.В. Малоземов, П.Г. Цырульников, В.С. Сальников

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

Одним из возможных применений реверс-процесса является его использование для получения тепла из метансодержащих газов угольных шахт с применением алюмомарганцевого катализатора ИК-12-40, обладающего высокой термостабильностью [1]. При каталитическом окислении метана в режиме реверса потока газа максимальные температуры в слое катализатора достигают 700-1000°C. При таких температурах возможно ожидать протекания не только гетерогенного, но и гомогенного процесса окисления. Причем известно, что катализатор сам способен генерировать радикалы, приводящие к гомогенному продолжению гетерогенного процесса [2]. В случае наличия газофазной реакции ее необходимо учитывать при математическом моделировании реверс-процесса окисления метана.

Целью настоящей работы было исследование протекания реакции не только на поверхности катализатора, но и в газовой фазе при высокотемпературном (500-850 °C) окислении метано-воздушных смесей на алюмомарганцевом катализаторе ИК-12-40. Кроме того, предполагалось раздельное определение вклада гомогенной реакции как за счет инициирования поверхностью катализатора, так и за счет собственно газофазной реакции. Была использована методика Гороховатского [2], заключающаяся в варьировании свободного объема реактора за счет изменения размера зерен катализатора и использования дополнительной инертной засыпки разных размеров. Вклад собственно гетерогенной составляющей оценивался экстраполяцией кинетических данных, полученных на мелком зерне катализатора при температурах 450-570 °C, на область более высоких температур. Изучалась также реакция в пустом реакторе (600-850 °C).

Эксперименты проводили: а) до 600 °C - в безградиентной печи с обдувом, в проточно-циркуляционном режиме со скоростью циркуляции 800 л/ час, скоростью подачи смеси 4 -50 л/час, концентрации метана в смеси -0.2-2.5%об.; в реакторе из молибденового стекла внутренним диаметром 16 мм.; брался катализатор в виде

фракции 0.4-0.8 мм и черенков 4-5 мм; б) при 600-850°C - в безградиентной муфельной печи с внутренней циркуляцией; в кварцевом реакторе диаметром 15 мм, со змеевиком для предварительного нагрева газов; интервал измерения циркуляции составлял 300-1300 л/час, скорость подачи смеси в контур 4-65 л/час, концентрация метана 0.4-4.5%об.; катализатор - черенки 4-5 мм, инерт -микросферическая (250 мк) Al_2O_3 и кварц фракции 1.6-2.5 мм. Температура измерялась термопарой, расположенной непосредственно в слое катализатора; анализ газовой смеси производился хроматографически.

В результате экспериментов показано, что:

- 1) реакция окисления метана на катализаторе ИК-12-40 при температурах до 600 °С имеет первый порядок по метану (энергия активации для фракции 0.4-0.8 мм составляет примерно 25 ккал/моль);
- 2) окисление метана в пустом реакторе начинается с 700 °С; при этом наблюдается сильная зависимость степени превращения метана X от скорости циркуляции, а также своеобразная зависимость X (при постоянной скорости подачи смеси в контур) от концентрации C - с ростом C величина X сначала возрастает, а затем уменьшается; кроме углекислоты и воды, наблюдаются другие продукты реакции (вероятно, этилен или CO);
- 3) окисление метана на катализаторе при температурах выше 600 °С протекает с образованием только углекислоты и воды, зависимость степени превращения от скорости циркуляции отсутствует, наблюдается монотонная зависимость X от C ; лишь при очень большом уменьшении навески катализатора (с 4.6 г до 0.3 г - катализатор при этом занимает незначительную долю объема реактора) и температуре выше 700°C наблюдаются перечисленные выше признаки гомогенной реакции. Добавление инертной засыпки слабо сказывается на протекании реакции в присутствии катализатора.

Таким образом, проведенные нами эксперименты позволяют заключить, что при окислении метана в изученной нами области температур в присутствии катализатора ИК-12-40 газофазная реакция не протекает.

Литература:

1. A.S. Noskov, L.L. Gogin, O.P. Klenov, V.S. Lakhmostov. Catalytic heat units to process coalbed methane vented emissions \ In: Coalbed methane: forecasting, monitoring, utilization. Preprint of Russian Coalbed Methane Center. -1995. -N1-3-p.21.
2. Я.Б. Гороховатский. Изучение роли объемных стадий в гетерогенном катализе методом различного зернения контакта. \Кинетика и катализ, 1969, т.10, вып.3, с.552.

РР-В-4

**ИССЛЕДОВАНИЕ МНОЖЕСТВЕННОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ
ДЛЯ ЦИРКУЛЯЦИОННОЙ МОДЕЛИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ МЕТОДОМ
ГОМОТОПИИ**

Е.А.Иванов, А.В.Кажихов*, С.И.Фадеев**

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

**Институт гидродинамики им. М.А.Лаврентьева, Новосибирск, Россия.*

***Институт математики им С.Л.Соболева, Новосибирск, Россия.*

Рассматриваются свойства стационарных решений для циркуляционной модели реактора с кипящим слоем катализатора, в котором протекает экзотермическая реакция первого порядка. Более точное описание динамического поведения режимов в реакторе достигается использованием циркуляционной модели слоя, в котором имеется поток частиц, поднимающихся с пузырями, и поток опускающихся в плотной фазе частиц [1]. Целью исследований являлось изучение области параметров, при которых имеется множественность стационарных решений, а также определение устойчивости этих решений, выделение ключевых факторов, определяющих поведение системы. Мы рассматриваем кипящий слой, охлаждаемый внутренним теплообменником. В модель введены параметры скорости обмена газом и твердыми частицами между пузырями и плотной фазой. Рассматриваемая модель с циркуляцией твердых частиц в слое является начально-краевой задачей для системы уравнений гиперболического типа.

Для численного исследования стационарных решений этой модели мы использовали вариант метода гомотопии (продолжение решения по параметру), предложенный в [2]. Метод гомотопии успешно применялся для численного исследования нелинейных задач. Используемый в процессе продолжения решения по параметру метод Ньютона содержит контроль невязок на итерациях и способ адаптации шага по параметру. Численное исследование включало бифуркационный анализ решений с одновременным определением их устойчивости.

Данная работа частично поддержана Фондом Сибирского отделения РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sheplev V.S., Luss D. Chem. Engng Sci. 1979. V.34, 1 3, p.515-520.
2. Дятлов В.Л., Коняшкин В.В., Потапов В.С., Фадеев С.И. Пленочная электромеханика, Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние., 1991.- 248 п.

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ ЭКСПЕРТНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА

А.А. Новиков, П.И. Коваль, С.В. Навоенко

Томский политехнический университет, Томск, Россия

Производство метанола - одно из крупнотоннажных производств современной химической промышленности. Потребность в метаноле постоянно растет, поэтому проблема совершенствования и повышения эффективности действующих производств очень актуальна.

Для успешного решения задач моделирования, проектирования, прогнозирования и управления технологическими процессами наиболее перспективным направлением является использование интеллектуальных экспертных систем (ИЭС).

Разрабатываемая ИЭС реализуется на примере действующей установки М-750 Томского Нефтехимического Комбината. и выполняется в рамках химико-технологической системы (ХТС) :

- конверсия природного газа
- синтез метанола

Основными модулями разрабатываемой нами ИЭС являются база данных (БД), база знаний (БЗ) и блок прикладных программ (БПП).

В состав БПП входят программы, моделирующие процессы конверсии метана и синтеза метанола и позволяющие вести балансовые и оптимизационные расчеты, а так же предварительную статистическую обработку данных.

PP-B-5

Для эффективного использования разработанного нами ранее БПП оболочка и управляющая программа БД сконфигурирована и реализована на языке программирования Borland Pascal с использованием модуля Turbo-Vision. Основу БД составляют технологические параметры производства М-750 (температура, давление, массовые и объемные скорости, концентрации компонентов и т. д.), которые фиксируются с определенным интервалом времени на центральном пункте управления процессом (ЦПУ) и местных источниках. Для лучшей наглядности и удобства ввода/вывода информации в статическом тексте БД введены номера технологических потоков и позиции приборов контроля и автоматизации. Сформированная БД является динамической, т. е. возможно обновление, корректировка, расширение ее элементов.

В системах интеллектуального типа знания о предметной области представлены в виде описательной модели, которая хранится в БЗ независимо от процедур ее обработки. Наличие БЗ необходимо для оперативного проведения диагностики отклонений в работе промышленных установок, выбора оптимального варианта технологической схемы и нахождения оптимальных режимных параметров. Структура БЗ функционально увязывается с конкретными задачами, решаемыми технологами производства метанола. Используются систематизированные экспертные знания (ЭЗ) , накопленные в результате научно-исследовательских работ и опыта эксплуатации промышленных установок.

Таким образом, разрабатываемая нами интеллектуальная экспертная система позволяет поставить процесс совершенствования и увеличения эффективности промышленных производств метанола на качественно новый уровень.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ СПОСОБОВ ОРГАНИЗАЦИИ
МНОЖЕСТВЕННОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ
АДИАБАТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ**

Писаренко В.Н., Писаренко Е.В.

*Российский Химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия*

Одним из эффективных способов интенсификации каталитических процессов является такая их организация, при которой оказывается возможным возникновение в каталитическом реакторе множественности стационарных состояний. Это обстоятельство открывает перед исследователем новые возможности, ибо есть выбор различных технологических режимов. Естественно реализуется тот технологический режим, при котором получаются наилучшие результаты по производительности и селективности. При этом необходимо иметь в виду две альтернативы в организации химико-технологического процесса: первая состоит в определении уже существующей множественности стационарных состояний, вторая состоит в целенаправленном создании области множественности стационарных состояний режимов работы каталитического реактора (за счет изменения физико-химических свойств реакционной среды и регуляризации каталитических слоев в промышленном реакторе). Целью данного сообщения является изложение новых эффективных методов анализа и целенаправленной организации установления множественности стационарных состояний работы реакторов, в которых протекают одно- или много- маршрутные каталитические реакции, а также методов моделирования каталитических процессов, обеспечивающих такую реализацию режимов эксплуатации реакторов, при которой имеет место совокупность стационарных состояний, характеризующихся высокой экономической эффективностью. Рассматриваются новые методы моделирования каталитического процесса на зерне катализатора при предположении, что квазигомогенная модель зерна при граничных условиях Дирихле и Неймана адекватно отражает химические превращения в зерне. Часто оказывается, что каждая стационарная точка в кинетической области может соответствовать нескольким точкам в диффузионной области протекания реакции (т.е. на зерне катализатора или на

РР-В-6

поверхности раздела фаз). Последние в свою очередь могут способствовать возрастанию количества стационарных состояний в каталитическом или химическом реакторе. Выведены уравнения диффузионной стехиометрии для одно- или много-маршрутных химических реакций. На их основе разработаны вычислительные методы расчета режимов работы зерна и определения множественности стационарных состояний. Их общее число устанавливается в зависимости от физико-химических свойств гранулы катализатора и реакционной среды. Показывается возможность воздействия на переменные, характеризующие стационарное состояние, геометрией и физико-химическими характеристиками гранулы. Их целенаправленное изменение приводит к перемещению каждой конкретной стационарной точки (стационарного состояния) в фазовом пространстве. Показана на конкретных примерах эффективность данного способа проведения каталитического процесса. Излагаются новые методы моделирования каталитических процессов в адиабатических реакторах. Выведены уравнения реакторной стехиометрии для одно- или много- маршрутных реакций, протекающих в каталитических реакторах. С их использованием разработаны методы расчета на ЭВМ режимов работы промышленных аппаратов. При этом значительно упрощается как расчет каждого стационарного состояния, так и определение областей множественности стационарных состояний. Устанавливается их общее число в зависимости от конструкции реактора, физико-химических свойств катализатора и реакционной среды. Показывается возможность регулирования количества стационарных состояний и значений переменных характеризующих каждое конкретное стационарное состояние, в частности, регулированием физико-химических свойств каталитического слоя в реакторе. Т.о. доказывається возможность перемещения стационарных точек каталитического процесса по фазовому пространству. Это обстоятельство открывает принципиально новые возможности в интенсификации каталитических процессов. Результаты данной работы иллюстрируются на примере промышленных процессов - синтезе метанола, бутанола, высших спиртов, очистке этилена и пропилена в пирогазе, этан-этиленовой и пропан-пропеновой фракциях пирогаза.

НОВЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА КИНЕТИКИ ОЗОНИРОВАНИЯ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ

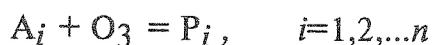
Пряхин А.Н., Кастерин К.В., Бенько Е.М., Мамлеева Н.А.,
Митрофанова А.Н., Лунин В.В.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
химический факультет, г. Москва*

Предложены методы решения обратных задач для реакций озонирования, проводимых в барботажном реакторе. Проанализирована математическая модель барботажного реактора для случая, когда лимитирующей стадией является химическая реакция. Эта модель для большинства реакций озонлиза содержит нелинейные дифференциальные уравнения, не имеющие аналитического решения в явном виде.

Нами разработан метод, позволяющий для данной кинетической модели находить решения исходных систем дифференциальных уравнений в неявном виде. Это, в свою очередь, дает возможность проверить адекватность используемой кинетической модели барботажного реактора, провести дискриминацию предполагаемых кинетических механизмов и определить соответствующие константы скорости.

Рассмотрены различные кинетические схемы окисления химических соединений озонем. Процесс окисления можно представить как совокупность n -параллельных бимолекулярных реакций:



где A_i - i -ая функциональная группа вещества А, либо A_i - индивидуальное вещество смеси, состоящей из n компонентов.

Озоно-воздушная смесь с концентрацией озона C_0 со скоростью W поступает в барботажный реактор ($W = \omega/V$, где ω -объемная скорость подачи газовой смеси в реактор, V -объем реактора). В реакторе устанавливается квазиравновесное распределение O_3 между жидкой и газовой фазами



с константой равновесия K .

Озонирование A_i происходит в жидкой фазе по реакции



PP-B-7

с константой скорости k_i .

Полная кинетическая кривая в этом случае описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dC}{dt} = U(\varphi - C) - \sum_{i=1}^n k_i C A_i, \quad (1)$$

$$\frac{dA_i}{dt} = -K C k_i A_i, \quad i=1,2,\dots,n, \quad (2)$$

где $U=W/K$; φ , C - концентрация озона в момент времени t на выходе из реактора, заполненного, соответственно, растворителем и исследуемым раствором.

Решение системы уравнений (1), (2) имеет следующий вид:

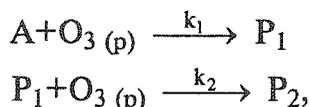
$$y = y_{\infty} \left(1 - \sum_{i=1}^n \frac{A_i 0}{y_{\infty}} e^{-k_i K x} \right), \quad (3),$$

где
$$y \equiv W \int_0^t (\varphi - C) dt - K C(t), \quad (4),$$

$$x \equiv \int_0^t C dt, \quad (5)$$

y_{∞} - максимальный расход озона.

Аналогичный подход использован для анализа кинетической схемы, состоящей из ряда последовательных реакций. Например, для простейшей схемы:



когда исходное вещество A взаимодействует с растворенным озоном, образуя промежуточное соединение P_1 , которое далее окисляется до конечного продукта P_2 . Решение соответствующей системы дифференциальных уравнений имеет вид:

$$y = y_{\infty} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{2k_2 - k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 K x) - \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_1 - k_2} \exp(-k_2 K x) \right] \quad (6)$$

Предложенный метод использован для изучения кинетики и механизма реакций озонирования лигнина, его модельных соединений (фенол, гваякол, вератрол и т.д.), ионов переходных металлов (Fe^{+2} , Mn^{+2}). Определены соответствующие кинетические параметры и получены сведения о механизме исследованных процессов.

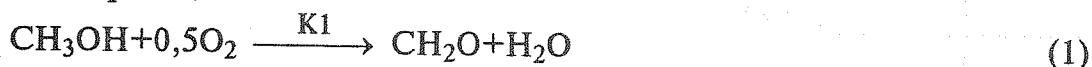
МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД НА СЕРЕБРЕ

А.И. Русинов, А.Н. Бутенко, А.С. Савенков

Харьковский государственный политехнический университет, г. Харьков, Украина

При производстве формалина используют катализатор СНП («серебро на пемзе»), массовая доля серебра в котором около 40%. Для разработки эффективных катализаторов с меньшим содержанием серебра необходимо иметь информацию о кинетике процесса.

Известны работы, в которых авторы определяли наблюдаемые кинетические параметры без учета массопереноса реагентов или же отмечали факт диффузионного торможения, но не оценивали его количественно. Общеизвестно, что данный процесс может быть описан следующими реакциями:



Обозначим текущие концентрации в ядре потока каждого из семи участвующих в превращениях веществ соответственно: C1 - CH₃OH, C2 - O₂, C3 - CH₂O, C4 - CO₂, C5 - CO, C6 - H₂, C7 - H₂O. Запишем систему уравнений изменения концентрации каждого вещества с учетом изменения объема системы:

$$\frac{dC1}{dt} = -K1 \cdot C1_s \cdot C2_s^{0,5} - K2 \cdot C1_s - 0,082 \cdot T \cdot C1 \times \\ \times (K1 \cdot C1_s \cdot C2_s^{0,5} + K2 \cdot C1_s + K3 \cdot C3), \quad (5)$$

$$\frac{dC2}{dt} = 0,5 \cdot K1 \cdot C1_s \cdot C2_s^{0,5} - K4 \cdot C2 \cdot C3 - 0,082 \cdot T \cdot C2 \times \\ \times (K1 \cdot C1_s \cdot C2_s^{0,5} + K2 \cdot C1_s + K3 \cdot C3), \quad (6)$$

$$\frac{dC3}{dt} = K1 \cdot C1_s \cdot C2_s^{0,5} + K2 \cdot C1_s - K3 \cdot C3 - K4 \cdot C2 \cdot C3 - 0,082 \cdot T \cdot C3 \times \\ \times (K1 \cdot C1_s \cdot C2_s^{0,5} + K2 \cdot C1_s + K3 \cdot C3), \quad (7)$$

$$\frac{dC4}{dt} = K4 \cdot C2 \cdot C3 - 0,082 \cdot T \cdot C4 \cdot (K1 \cdot C1_s \cdot C2_s^{0,5} + K2 \cdot C1_s + K3 \cdot C3), \quad (8)$$

$$\frac{dC5}{dt} = K3 \cdot C3 - 0,082 \cdot T \cdot C5 \cdot (K1 \cdot C1_s \cdot C2_s^{0,5} + K2 \cdot C1_s + K3 \cdot C3), \quad (9)$$

$$\frac{dC6}{dt} = K2 \cdot C1_s + K3 \cdot C3 - 0,082 \cdot T \cdot C6 \times \\ \times (K1 \cdot C1_s \cdot C2_s^{0,5} + K2 \cdot C1_s + K3 \cdot C3), \quad (10)$$

$$\frac{dC7}{dt} = K1 \cdot C1_s \cdot C2_s^{0,5} + K4 \cdot C2 \cdot C3 - 0,082 \cdot T \cdot C7 \times \\ \times (K1 \cdot C1_s \cdot C2_s^{0,5} + K2 \cdot C1_s + K3 \cdot C3), \quad (11)$$

PP-B-8

где C_{1s} , C_{2s} - приповерхностные концентрации метанола и кислорода соответственно.

C_{1s} , C_{2s} рассчитывали по известной формуле:

$$1 - \frac{C_{is}}{C_i} = \frac{2,32 \cdot W_s \cdot d_0}{D \cdot C_i \cdot Re^{0,7} \cdot Sc^{0,33}} \quad (12)$$

Наблюдаемую скорость конверсии W_s определяли по скорости превращения кислорода в проточном реакторе на катализаторе СНП с диаметром зерен 0,13 см; объем катализатора 2,0 мл; расход воздуха 1,4 л/мин.; $O_2/CH_3OH=0,3$ моль/моль; площадь сечения реактора 1,72 см²; и рассчитывали по кинетическому уравнению 1-го порядка по кислороду. Результаты кинетических опытов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Показатели процесса в кинетических опытах

Температура, К	Конверсия метанола, мол. %	Селективность по формальдегиду, мол. %	Степень превращения кислорода, %	$W_s \cdot 10^5$ моль/(с·см ²)
753	53,0	93,7	88,4	1,107
773	54,8	93,7	89,5	1,158
803	57,0	93,6	90,8	1,226
833	58,8	93,5	92,0	1,298
863	60,0	93,4	92,8	1,352

Необходимые данные для нахождения D , Re , Sc взяты из справочной литературы.

Решение системы уравнений (5) - (11) методом Рунге-Кутты с учетом найденных выражений C_{1s} и C_{2s} позволило определить истинные константы скоростей (таблица 2). Данные таблицы 2 в координатах $\ln K$ от $1/T$ группируются вдоль прямых, тангенсы угла наклона которых дают истинные энергии активации реакций (1), (2) и (4), соответственно равные 30,3; 50,0 и 21,4 кДж/моль. Расчеты скорости конверсии метанола по истинным константам скоростей и энергий активации показали, что явление массопереноса тормозит скорость процесса в 5 раз. То есть, достаточно 20% рабочей поверхности катализатора для переработки всего подводимого метанола, что полезно учесть при разработке малосеребряных катализаторов.

Таблица 2 - Истинные константы скоростей отдельных реакций на катализаторе СНП

Температура, К	K1	K2	K3	K4
753	6015	18,0	-	17960
773	6700	22,4	-	19540
803	8225	29,2	-	22580
833	9670	38,4	0,36	24830
863	11150	49,9	0,60	27800

Исходя из полученных данных нами разработан катализатор с массовой долей серебра 20-15%, с высокой активностью и селективностью.

FLOW STRUCTURE IN MONOLITH CHANNELS

F.P.L. Magne and J.J. Witton*

Combustor Heat Transfer Technology Group
Department of Propulsion, Power, Energy and Automotive Engineering
School of Mechanical Engineering
Cranfield University Cranfield Bedford MK43 0AL England
Tel. No. +44-(0)-1234-754636, Fax No. +44-(0)-1234-750728
Email: j.j.witton@cranfield.ac.uk

Introduction

The use of monoliths in catalytic reactors is well-established in numerous areas, notably in exhaust gas clean-up for power and process plant and automobiles. The flow rates and reactor sizing are often such as to make the hydrodynamic flow regime laminar, where numerical and analytical solutions exist to predict the flow and transport characteristics. In other cases, designs may require a higher reactant throughput and the flow regime becomes nominally turbulent, with Reynolds numbers greater than 3000.

Channel surfaces have high relative roughness and are often unsymmetrical in cross section. Reynolds Numbers may be between 7-1500. Flow characteristics in these circumstances are not covered in the general database, where Reynolds Numbers above about 40000 have been examined but little work exists below this to guide design.

Experimental Study

The work arose from a study of catalytic combustion for gas turbines. In many gas turbine catalytic combustion systems the flow is transitional in Reynolds number and, with a restriction on channel aspect ratio set by the installation, the flow is not fully developed over most of the monolith length. The simulation was of a typical 400 cells per square inch cordierite extrudate that had been wash coated with catalyst in a conventional manner. The study was conducted using two component laser doppler anemometry on a superscale (x 15) metal channel, assuming Reynolds similarity. The walls of the channel were roughened randomly using electro discharge machining and optical access provided through the wall at intervals along the channel. The corners of the channel were radiussed to produce typical extrusion/coating dimensions. Nominal dimensions were:

PP-B-9

channel side wall width	15 mm
corner radius	3 mm
hydraulic diameter	15.85 mm
aspect ratio (length/hydraulic diameter)	70
nominal roughness height, (specified as peak to valley difference)	40 μm
relative roughness (experiment)	2.53×10^{-3}
maximum relative roughness (monolith)	5×10^{-3}

The channel could be heated electrically to simulate the thermal boundary layer produced during heterogeneous catalytic reaction. Experiments were performed cold and hot but only the cold results are reported in the poster.

Two component laser doppler anemometry was used with beam expansion and a 120mm focal length lens. This gave sufficient spatial resolution and an optical probe volume of $560 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ dia. In order to obtain measurements close to the wall the channel could be rotated about its lengthwise axis so that one beam could be at grazing incidents to the wall. High seeding rates were necessary to produce adequate data rates and signal/noise ratios in the near wall region. Wall pressure taps were fitted along the channel length.

Air flow into the channel was fed from a metered system into a bell mouth and tripped at the channel leading edge, to simulate a plug flow approach velocity profile to the monolith.

Results

Data on the development of axial velocity profile, centreline maximum velocities and flow structure will be shown. Alterations in structure between flow cross sections with radiussed and sharp corners will be illustrated.

**ПРОМЫШЛЕННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ АНЕСТЕЗИНА
КАТАЛИТИЧЕСКИМ ГИДРИРОВАНИЕМ В РЕАКТОРЕ С МЕШАЛКОЙ**

Жукова О.П., Стефогло Е.Ф.

Институт Угля и Углекислоты СО РАН, Рукавишниковая, 21, Кемерово, 650025, Россия

Изучен новый газо-жидкостной процесс на суспендированном катализаторе в периодическом реакторе. Разработан метод гидрирования пара-нитробензойной кислоты (ЕЕрНВА) в анестезине в периодическом реакторе с мешалкой. Для получения анестезина была использована новая установка с двумя соединенными реакторами. Первый реактор работает как насытитель суспензии катализатора водородом в растворе изопропанола. Во втором реакторе исходный раствор предварительно насыщается водородом при тех же условиях (Т и р).

После того, как суспензия переводится избыточным давлением из верхнего в нижний реактор, включается мешалка и открывается клапан подачи водорода и реакция начинается. При этом в реакторе создаются такие условия, при которых начальная скорость реакции определяется величиной концентрации газа, близкой к её равновесному значению. Этот метод позволяет определить величины параметров уравнения исходя из найденных значений начальных скоростей в реальном кинетическом режиме.

Процесс гидрирования ЕЕрНВА в анестезине протекал в изопропиловом спирте на 5% Pd/C порошковом катализаторе ($d_p=10 \mu\text{м}$). Было изучено влияние температуры на растворимость водорода в изопропаноле и растворах ЕЕрНВА и анестезина в этом растворителе. Концентрация растворённого водорода в суспензии измерялась хроматографически. Условия опытов $T=40-120^\circ \text{C}$ и $p=1-6 \text{ бар}$. Учитывая механизм восстановления нитроароматических соединений и адсорбцию обоих компонентов предложен следующий вид уравнения скорости реакции:

$$R_{cat} = \frac{k K_H C_{HL}}{1 + K_H C_{HL}} \cdot \frac{K_L C_L}{1 + K_L C_L + K_P C_P}, \quad \frac{\text{к мол}}{\text{кг}_{pd} \cdot \text{с}} \quad (1)$$

Температурная зависимость констант:

$$K_H = 5.38 \cdot 10^{-9} \exp(66.58 / RT), \quad K_L = 8.186 \cdot 10^{-4} \exp(25.23 / RT), \\ K_P = 0.025 \exp(19.7 / RT), \quad k = 1544 \cdot 10^{11} \exp(-81.7 / RT).$$

PP-B-10

Константа Генри для исходного раствора нитроэфира в изопропиловом спирте: $C_{NE_0} = 0.73$ кмоль/м³, $He_{NE} = 1.708 \cdot 10^6 \exp(7.15 / RT)$ Па м³/кмоль; для анестезина $C_{AN_0} = 0.64$ кмоль/м³, $He_{AN} = 1.681 \cdot 10^6 \exp(6.85 / RT)$ Па м³/кмоль.

Специально предложенная методика обработки результатов позволяет, шаг за шагом представляя найденные значения скоростей реакции в соответствующих координатах, графически рассчитать параметры ур.(1). Представляя $1/R_0$ от $1/C_H^*$ и $1/C_L$ для разных T и p , из отрезков, отсекаемых на оси ординат и угла наклона линейной зависимости этих функций, можно определить параметры уравнения предложенной скорости реакции (1). Зависимости R_{cat} от C_H^* и C_L были получены экспериментально при разных T (Рис.1,2) и сопоставлены с рассчитанными значениями из ур.(1), используя полученные константы (Рис.3). Разработан оптимальный режим промышленного адиабатического процесса в аппарате с мешалкой.

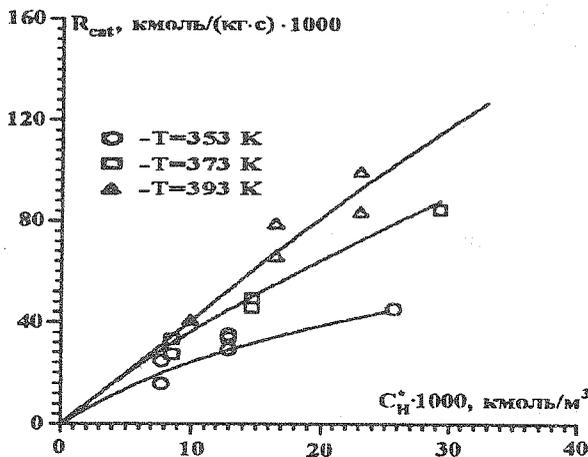


Рис.1 Зависимость R_{cat} от C_H^* (экспериментальные и расчетные данные из ур.(1))
 $C_{cat}=0.02$ кгPd/м³, $C_{Lo}=0.73$ кмоль/м³.

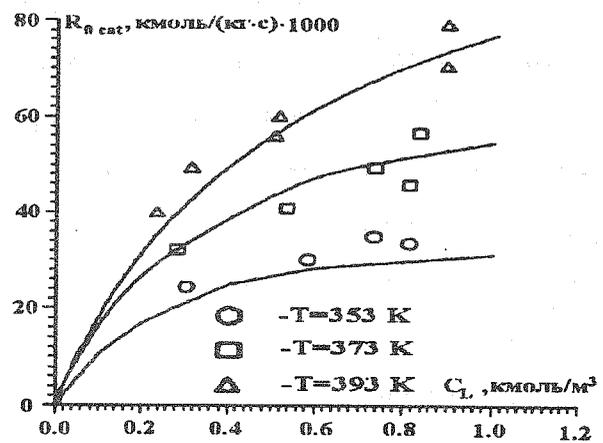
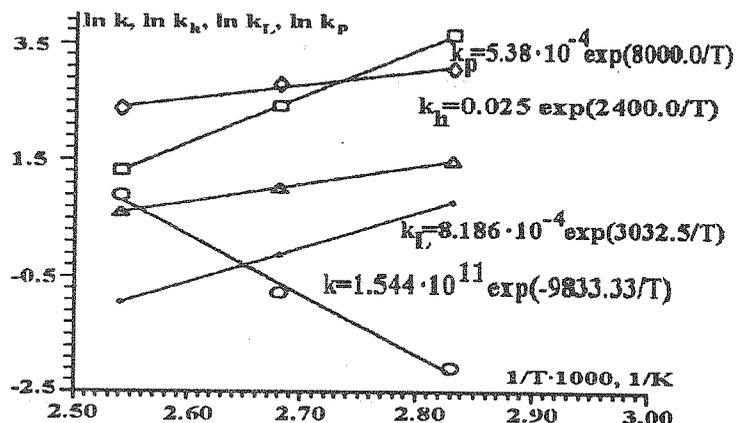


Рис.2. Экспериментальные значения R_{0cat} из ур.(1) для различных T
 $(P_{H_2}=2.5$ бар, $C_{cat}=0.02$ кгPd/м³).

Рис.3 Температурная зависимость констант ур.(1).



СЕКЦИЯ С.

**НОВЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И
РЕАКТОРОВ ДЛЯ ИХ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ**

MEMORANDUM

TO : THE PRESIDENT

FROM : THE SECRETARY OF DEFENSE

SUBJECT: [Illegible]

ЗЕМНАЯ КОРА КАК ГИГАНТСКИЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР

(о каталитических подходах к механизмам геохимических процессов во флюидных фазах земной коры)

Барелко В.В., Жариков В.А., Закиров И.В., Гольдшлегер У.И.

ИХФЧ РАН, ИЭМ РАН Черноголовка, Россия

В работе развит принципиально новый для современной геохимии подход к анализу механизмов химической эволюции вещества во флюидных фазах земной коры - подход, отводящий особую роль гетерогенно-каталитическому фактору в цепи превращений образующих флюидные полости компонентов.

На основе классических представлений теоретического и прикладного катализа показано, что флюидная полость представляет собой высокоэффективный естественный каталитический реактор. Это обусловлено следующими обстоятельствами: во-первых, флюидные полости окружены и заполнены очень активными в каталитическом отношении пористыми земными породами (это породы глинозема, кремнезема, модифицированные различными ионами металлов – аналоги традиционных, созданных человеком в земных условиях, каталитических систем); во-вторых, во флюидных полостях поддерживаются весьма благоприятные для известных каталитических процессов режимные параметры (температуры - до 1000 и выше градусов, давления - в сотни атмосфер); и, в-третьих, сквозь полости непрерывным потоком прокачиваются входящие в состав геологического "флюида" реакционно-активные компоненты (водяной пар, монооксид и диоксид углерода, водород, азот, углеводороды), способные образовывать широчайший спектр различных продуктов превращения.

Термодинамический и кинетический анализ возможных маршрутов каталитических реакций во флюидных полостях показал, что в ряду возможных превращений особое значение с точки зрения эволюции земных пород должны иметь следующие процессы: синтеза углеводородов и их кислород-производных на основе H_2O , CO , CO_2 и H_2 (реакции, близкие по своему механизму к известным реакциям Фишера-Тропша); пиролиз тяжелых компонентов нефти (аналоги рукотворных процессов из класса реакций каталитического крекинга, платформинга, риформинга), каталитическая переработка легких фракций нефти (аналогично хорошо известному в технологии синтеза аммиака процессу получения азото-водородной смеси в реакции конверсии водяного газа), габеровский синтез аммиака, превращения углеводородов с образованием твердой фазы углерода.

Развиваемые представления создают основу для выделения самостоятельного направления в геохимии, которое следует обозначить как "каталитическая геохимия". Сформулированные подходы позволяют с новых позиций рассмотреть такие важные для геохимиков вопросы, как вопросы о химическом составе флюидных фаз земной коры, о кинетике и динамических характеристиках их образования, о роли флюидных процессов в процессах формирования геологических пород. Авторы проводят моделирование процессов "каталитической геохимии" в лабораторных условиях.

CATALYTIC INCINERATION OF GASEOUS WASTE

Freiria Candara, M.J. and Freiria Candara, M.C.

Faculty of Sciences

University of Vigo. Vigo, Pontevedra, Spain

Many gaseous wastes are characterized by odor or color. Often these characteristics result from the presence of organic compounds which, when properly incinerated, will destruct.

Catalytic incinerators normally destruct gaseous waste at low concentrations. Heated gas passes through a perforated plate to straighten the flow and then passes through a catalytic material prior to discharge. The catalyst has the property of increasing the rate of oxidation at lower temperatures (i.e., use of a catalyst promotes destruction of gaseous waste at lower temperatures).

The actual steps in the catalytic reaction are as follows:

- Diffusion of the reactants within the gas stream, plus the gas stream, through the stagnant fluid surrounding the surface of the catalyst.
- Adsorption of the reactants on the catalyst surface.
- Reaction of the reactants to form products (usually oxides).
- Desorption of the products from the catalytic surface.
- Diffusion of the products from the catalyst pores and surface film to the vapor or gaseous phase outside (downstream) of the catalyst.

Catalyst materials normally used are the noble metals, i.e., platinum, palladium, rhodium, etc. Other materials which function as catalyst are copper chromite and oxides of copper, chromium, manganese, nickel and cobalt.

Catalytic incineration systems must effect intimate mixing of the combustibles within the system. The gas must be brought to the required ignition temperature for the combustible to be burned, and good temperature control throughout the catalyst bed is essential. Sufficient oxygen must be present in the gas stream or must be added to it to ensure oxidation of the contaminants.

The gas stream must be free of particulate matter to protect the catalyst from fouling. If particulate matter is present, pretreatment of the gas, such as cyclonic separation or electrostatic precipitators, may be necessary upstream of the catalyst.

PP-C-2

The catalytic incinerator chamber is constructed of steel or refractory, depending on the temperature developed. From 750 to 1100 °F heat-resistant steel can be used, stainless steel from 1100 to 1300 °F, and refractory materials above 1300 °F. Steel is normally protected with 4 to 6 in of insulation.

PP-C-3

УСТАНОВКА С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев,

Б.И. Лунюшкин*, Ю.В. Островский*, J.V.M. Wouters**

Институт катализа СОРАН, Новосибирск, Россия

*НГПИИ ВНИПИЭТ, Новосибирск, Россия

WEET B.V., Eersel, The Netherlands

Совместно с голландской фирмой WEET B.V. начат проект по разработке технологии переработки биологических отходов, в частности свиного навоза, в псевдоожигенном слое катализатора. Эта проблема является актуальной для Западной Европы, так как такие отходы приводят к загрязнению атмосферы, почвы и воды токсичными соединениями. Предлагаемый процесс обеспечивает полное окисление органической части отходов при низкой температуре 600-750°C с отделением минеральной части. Процесс является автотермическим при содержании органических веществ в отходах более 15-20%, т.е. не требует подачи дополнительного топлива. Разработанная оригинальная система газоочистки позволяет очистить отходящие газы от пыли и токсичных газообразных примесей. Для исследования процесса разработана и изготовлена пилотная установка мощностью 10 кг/час. Установка смонтирована в Голландии, выполнены пуско-наладочные работы и начаты испытания по переработке отходов в Научно-исследовательском институте свиноводства (Голландия, г. Стерксель).

Установка (Рис. 1.) содержит: каталитический реактор (1) со встроенным в его верхней части водяным теплообменником (2) и пусковым электронагревателем (10) для первоначального нагрева катализатора до температуры зажигания (300-400°C) при запуске реактора; циклон (3) для улавливания пыли; струйный скруббер (4), предназначенный для комплексного улавливания пыли и газообразных загрязняющих веществ, абсорбер-конденсатор (5) и аэрозольный фильтр (6).

Установка работает следующим образом. Сжатый воздух подается в необходимом количестве в нижнюю часть каталитического реактора для псевдоожигения слоя катализатора и окисления органических веществ; жидкие биологические отходы подаются на окисление в реактор насосом (7) из емкости (9).

В каталитическом реакторе происходит глубокое окисление органических компонентов отходов. Температура газов и катализатора достигает 700-760°C. Для

снижения температуры отходящих газов до 350-370°C используется водяной теплообменник (2), размещенный в верхней части реактора.

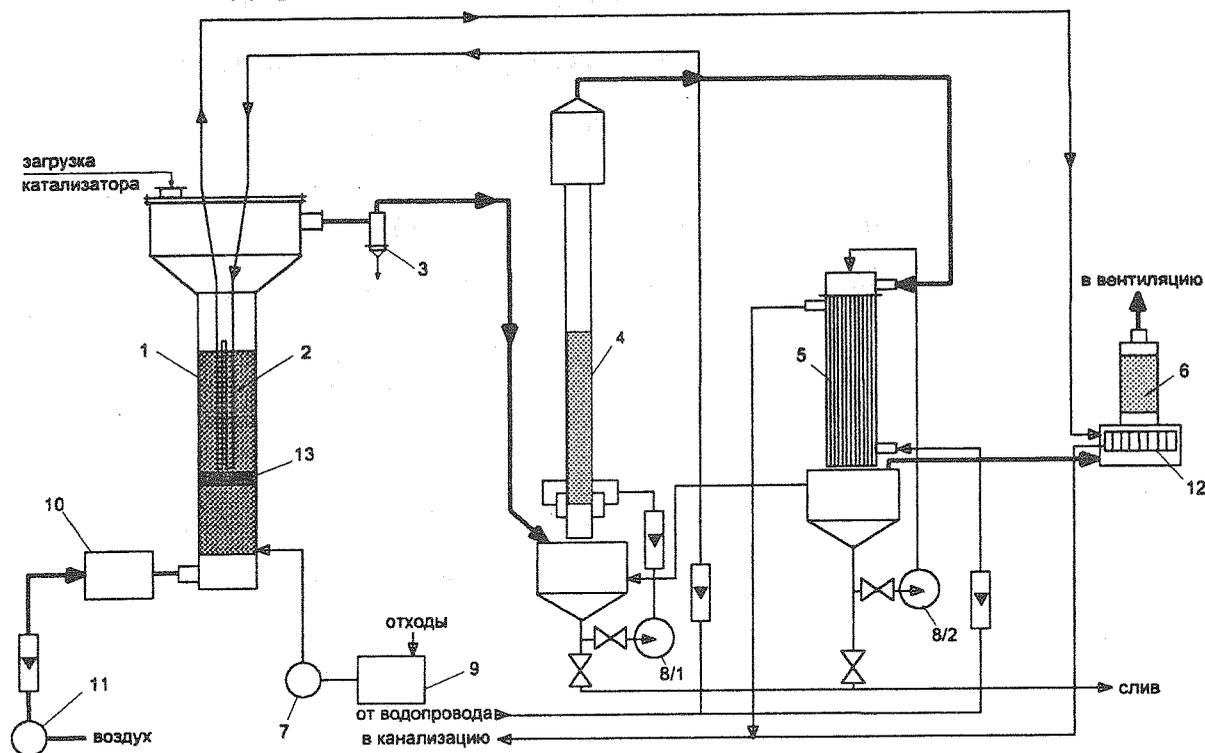


Рис. 1. Схема пилотной установки каталитической переработки биологических отходов:

1 - каталитический реактор; 2 - теплообменник; 3 - циклон; 4 - электронагреватель; 4 - струйный скруббер; 5- абсорбер-конденсатор; 6- фильтр; 7 - насос; 8/1, 8/2 - циркуляционные насосы; 9 - бак с отходами, 10 - пусковой электронагреватель; 11 - газодувка; 12 теплообменник нагрева фильтра, 13 - неизотермическая насадка.

Отходящие газы каталитического реактора (1) содержат пыль, состоящую в основном из зольного остатка, образующегося при сжигании отходов. Для улавливания крупной фракции пыли используется циклон (3), температура газов после циклона перед подачей их в струйный скруббер (4) снижается до 300°C. В струйном скруббере (4) в зоне пенообразования практически полностью улавливается пыль размером более 3 мкм и большая часть газообразных загрязняющих веществ, таких как оксиды серы, фосфора. Температура газов в струйном скруббере снижается с 300 до 60°C. Подача воды (или скрубберных растворов) на создание струйной решетки осуществляется насосом (8/1).

Абсорбер-конденсатор предназначен для очистки газов от мелкодисперсной пыли размером менее 3 мкм и окончательной очистки газов от кислых компонентов. Температура газа в нем снижается от 60 до 20-25°C. Распыление воды (растворов) осуществляется форсункой, установленной в верхней части скруббера. Орошающий раствор в форсунки подается насосом 8/2. Окончательная очистка отходящих газов от мелкодисперсной пыли осуществляется на волокнистом фильтре (6)°C.

РР-С-4

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ АКТИВАТОРЫ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОМВЫБРОСАХ ТОПОЧНЫХ УСТРОЙСТВ КОТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ

Каренгин А.Г., Тихомиров И.А., *Арефьева Р.А.,
Губайдулина Т.А., Меркулов А.В., Сосновский С.А.
Томский политехнический университет, г. Томск

**АОЗТ "Сибкабель", г. Томск*

Топочные устройства ТЭЦ, технологических котельных и печей, сжигающих газовое, жидкое и твердое топливо являются одним из основных источников загрязнения воздушного бассейна городов России. Их газовые выбросы характеризуются большими объемами, сильной запыленностью, невысокими температурами, содержанием сажи, оксидов углерода, азота, серы, ванадия и других соединений. Установка каталитических фильтров в этих случаях технически и экономически неэффективна и необходим иной подход. Он состоит в том, что в топочное устройство непосредственно с топливом вводится каталитический активатор горения топлива (КАГТ) на основе ультрадисперсных каталитических материалов (УДКМ), прошедших предварительную специальную обработку. УДКМ, благодаря очень малым размерам частиц (менее 0.01 мкм), большой удельной поверхности (50 - 500 м²/г) и особому фазовому состоянию обладают требуемыми каталитическими и химическими свойствами /1/. Введение КАГТ в топочное устройство вместе с топливом позволит постоянно иметь в каждой точке топочного устройства каталитически и химически активные частицы УДКМ. Это дает возможность с самого начала управлять механизмами горения топлива, образования и ликвидации вредных веществ и обеспечит более полное сгорание топлива /2/.

В таблице приведены результаты испытаний КАГТ на технологической котельной АОЗТ "Сибкабель", работающей на жидком топливе (котлы –

ДЕ-10, давление мазута - 5ати, давление пара на форсунке – 1,0-1,2 атм, расход воздуха – 3,87 м³/с).

Марка мазута	Соотношение мазут:КАГТ кг/кг	Температура в дымоходе С	Концентрация вредных веществ в дымоходе			
			СО, г/с	NOx, г/с	SO ₂ , г/с	Дымность, %
М-100	1000:0	160	0,15	0,48	1,76	16
	1000:2	160	0,2	0,48	1,26	10
	1000:2	160	0,22	0,5	1,26	9
М-40	1000:0	180	7,06	0,243	0,244	8
	1300:1	160	0,296	0,255		3
М-40	1000:0	190	10,837	0,239	0,24	11
	1300:0,25	180	5,656			9

Таким образом, результаты проведенных технологических испытаний показывают высокую эффективность и принципиальную возможность использования КАГТ для снижения и ликвидации вредных веществ в газовых выбросах различного рода топочных устройств.

Литература.

1. Каренгин А.Г., Губайдулина Т.А., Андреева Т.Ф., Савин Б.П. "Способ получения катализатора для очистки отходящих газов технологических процессов и выхлопных газов автотранспорта". Патент Российской Федерации № 2017524, БИ № 15 от 15.08.94г.

2. Каренгин А.Г., Тихомиров И.А., Губайдулина Т.А., Меркулов А.В., Арефьева Р.А. Ультрадисперсные каталитические материалы для снижения вредных веществ в промвыбросах топочных устройств, котельных установок и технологических печей. Материалы 2-ой международной научно-практической конференции "Безопасность жизнедеятельности в Сибири и на крайнем Севере". Тюмень 1997. с.97-98.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ РАЗНЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ

В.В. Колесник, В.Н. Орлик, В.Г. Кульбачный, В.Н. Проскудин*

Институт газа НАН Украины, г.Киев, Украина

**Институт электросварки НАН Украины, г.Киев, Украина*

Производство карбида кальция относится к энергоемким процессам вследствие значительной эндотермичности и высокого температурного уровня химического превращения. Поэтому вопросы энергосбережения для этого процесса особенно актуальны, и важно сравнить энергозатраты при получении карбида кальция из разных видов исходного сырья: известняка, оксида кальция и гидроксида кальция.

В качестве показателя энергетической эффективности процесса рассматривались два критерия: - удельный расход электроэнергии на килограмм произведенного технического карбида кальция и удельный расход электроэнергии на литр ацетилена, который может быть затем получен из произведенного карбида кальция. Варьируемыми параметрами были концентрация оксида кальция в карбиде кальция и степень предварительного подогрева исходной шихты.

Расчеты производились на основе построенной математической модели процесса производства карбида кальция, учитывающей наличие в исходном сырье различных примесей заметно влияющих на энергетические и экологические показатели процесса.

В процессе производства карбида кальция на основе оксида кальция получена экстремальная зависимость удельного расхода электроэнергии на литр ацетилена в функции концентрации содержания оксида кальция в техническом карбиде кальция. Объясняется это тем, что при повышении концентрации CaO в диапазоне от 0 до 29% - точки эвтектики, происходит снижение температуры плавления, и поэтому совместное снижение энергозатрат на нагрев шихты и на проведение реакции получения карбида кальция превалирует над снижением литража производимого карбида кальция. Предварительный подогрев шихты снижает общие энергетические затраты на получение карбида кальция, однако не влияет на характер экстремальной зависимости энергозатрат от концентрации оксида кальция в производимом карбиде кальция.

Эффективность любого процесса зависит от возможности и степени утилизации энергии выходящих потоков, при этом желательна непосредственная рекуперация

энергии для нужд самого технологического процесса. В производстве карбида кальция энергия уносится двумя высокотемпературными потоками - расплавом карбида кальция и отходящими газами, состоящими, в основном, из оксида углерода. Утилизация тепла расплава, выделяющегося в процессе кристаллизации и охлаждения, по-прежнему является трудной и малоисследованной технической проблемой и в данной работе не рассматривается. В то же время утилизация тепла и химической энергии отходящего оксида углерода не представляет принципиальной сложности. Расчеты показывают, что при производстве 1 кг технического карбида, содержащего 20% оксида кальция, образуется 0.35 кг оксида углерода, нагретого до температуры 1820 °С, при сжигании которого в стехиометрическом соотношении в атмосфере воздуха образуется такое количество тепла, которого достаточно для нагрева исходной шихты в режиме идеального смешения с дымовыми газами до 1500 °С. При этом образуется 1.25 кг высокотемпературных (1500 °С) продуктов сгорания (смесь из 45.5% мас. диоксида углерода и 54.5% мас. азота), энергия которых не может быть непосредственно утилизирована в рамках только рассматриваемой технологии, и требуется дополнительный потребитель этой энергии.

Таким образом, утилизация энергии отходящих газов позволяет обеспечить нагрев шихты до 1500 °С, что для производства карбида кальция с 20% оксида кальция эквивалентно экономии 2362 кДж электроэнергии на 1 кг карбида кальция.

В процессе получения карбида кальция на основе непосредственного использования известняка удельные затраты энергии приблизительно в два раза превосходят затраты на производство карбида кальция на основе оксида кальция (при этом максимальная температура подогрева шихты была ограничена обычно принятой температурой разложения известняка - 1000 °С). Это объясняется не только затратами на термическое разложение известняка, но и затратами на образование дополнительного количества оксида углерода химическая энергия которого в рамках только рассматриваемого процесса не может быть использована. Кроме того, имеет место увеличение расходного коэффициента по углероду. Как и в предыдущем случае, предварительный подогрев шихты обеспечивает снижение удельных затрат электроэнергии. Так, в процессе получения карбида кальция с 20% оксида кальция при подогреве шихты до температуры начала разложения известняка это снижение составляет 2754 кДж/кг. Ограничение на максимальную температуру подогрева шихты снижает возможности утилизации энергии отходящих газов на внутренние потребности.

PP-C-5

Процесс получения технического карбида кальция из гидроксида кальция по энергозатратам находится между процессом получения карбида кальция на основе оксида кальция и процессом на основе известняка. Предварительный подогрев шихты до 500 °С (температура кипения и начала разложения - 580 °С) дает возможность снизить затраты электроэнергии на 1195 кДж/кг (для карбида кальция с 20% содержанием оксида кальция). Т.е. и в этом случае физические особенности исходного сырья ограничивают возможности непосредственного использования энергии отходящих газов на внутренние потребности самого процесса.

Следует отметить, что в отличие от случая получения карбида кальция из оксида кальция, в последних двух случаях (использование известняка или гидроксида кальция) не наблюдается экстремальной зависимости удельного расхода электроэнергии на литр ацетилена от содержания оксида кальция в готовом продукте. Это объясняется общим ростом энергозатрат, как следствие, снижением удельного веса затрат энергии на подогрев шихты, величина которых в явном виде зависит от температуры расплава - функции содержания оксида кальция в получаемом карбиде кальция. Несмотря на существенное различие в удельных затратах электроэнергии и сырья на единицу произведенной продукции (карбид кальция, ацетилен), окончательный выбор между рассмотренными вариантами может быть сделан только с учетом дополнительных технико-экономических показателей: близость сырьевой базы и потребителя готовой продукции; соотношение цен на исходное сырье, электроэнергию и готовый продукт; стоимость капитальных и эксплуатационных затрат и др.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ИНИЦИИРОВАННЫХ МОЩНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

Н.А. Кондратьев¹, В.А. Красильников², Ю.А. Медведев³, Б.И. Соколов⁴,
А.Н. Прилепин⁵, Г.Е. Ремнев⁵, В.И. Сметанин⁵

¹Восточная Нефтяная Компания, Томск

²Томский Политехнический Университет, Томск

³Сибирский физико-технический институт, Томск

⁴Томскгаз, Томск

⁵НИИ Ядерной Физики Томского Политехнического Университета, Томск

Мощные электронные пучки, обладающие большим энергозапасом, представляют интерес с точки зрения использования их для инициирования накачки плазмо-химического реактора, при осуществлении ряда газофазных химических процессов. Использование сильноточных электронных пучков, распространяющихся в рабочем объеме реактора, позволяет значительно увеличить рабочий объем реактора, повысить давление в нем, а также достигать высокой степени неравновесности возбуждения среды.

В Инженерно-физическом центре НИИ Ядерной Физики на базе ряда технологических сильноточных ускорителей проводятся исследования по изучению возможностей ПХР на электронных пучках.

В работе приводятся результаты исследования процесса восстановления металлов из их гексафторидов в ПХР при воздействии мощных электронных пучков с использованием пучково-плазменного разряда. На ускорителе "ТОНУС", работающем в электронном режиме, осуществлены процессы восстановления рения (Re) и вольфрама (W) из их галогенидов, находящихся в газофазном состоянии. Указанные металлы осаждались на стенках реактора в виде УДП с размером зерен до 10^{-7} м. Обнаружена зависимость дисперсности порошков от количества импульсов. Достигнутая эффективность от восстановления металлов составляет ~30%.

В другой серии исследований, также с использованием сильноточных релятивистских электронных пучков, изучалась возможность получения высших олефинов и парафиносодержащих соединений при наполнении реактора пропан-бутановыми смесями. Полученные результаты являются оптимистичными для дальнейшего проведения работ в этом направлении.

В докладе анализируются возможности и проблемы использования мощных электронных пучков в приведенных выше направлениях.

РР-С-7

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ СИНТЕЗА И МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

А.А.Ламберов, Р.Г.Романова, С.Р.Егорова, А.Г.Лиакумович

*Казанский государственный технологический университет
420015, Казань, ул. К. Маркса, д. 68, тел.365892*

Получению высокоэффективных носителей и катализаторов переработки нефти и нефтепродуктов в последнее время уделяется огромное внимание. Перспективными являются технологии экологически безопасные и экономически эффективные.

Нами разработан электрохимический реактор, позволяющий проводить процессы синтеза гидроксида алюминия и модифицирования цеолитов.

Известно, что свойства активного оксида алюминия, используемого в качестве носителей и катализаторов процессов химического и нефтехимического синтеза, полностью зависят от его предшественника - гидроксида алюминия. Наиболее распространенной технологией его синтеза является переосаждение тригидрата алюминия (глинозема). Несмотря на широкое использование этого метода в промышленности, он имеет существенные недостатки, заключающиеся в невозможности получать гидроксид алюминия с воспроизводимыми свойствами, что связано с непостоянством режима осаждения. Полученный осадок представляет собой смесь продуктов различного состава. Кроме того, такая технология характеризуется большой металло- и энергоемкостью, образованием огромного количества сточных вод (до 240 т/т Al_2O_3).

Сущность получения гидроксида алюминия в электрохимическом реакторе заключается в осаждении гидроксида в анодной, либо катодной камере мембранного электролизера посредством использования электрохимически генерированных гидроксил- и гидроксоний- ионов. Преимуществом электрохимического осаждения гидроксида алюминия является возможность автоматизации и регулирования подачи реагента-осадителя, вследствие чего продукт может иметь заданные качественные показатели.

Изучена зависимость морфологии, пористой структуры, размеров частиц, содержания примесных ионов гидроксида алюминия от условий электрохимического осаждения. Установлено, что основными параметрами, формирующими структуру гидроксида алюминия, является рН и температура осаждения. Выявлены оптимальные

режимы электрохимического осаждения гидроксида алюминия, приводящие к получению конкурентоспособного продукта.

Одним из достоинств электрохимического способа получения гидроксида алюминия является одновременная очистка осадка от примесных ионов, которые вследствие электромиграции концентрируются в катодной камере. Исследованы процессы переноса ионов натрия из анодной камеры в катодную в процессе осаждения гидроксида.

Остаточное содержание натрия можно существенным образом снизить, не прибегая к трудоемким и дорогостоящим операциям промывки, если проводить финишную электрохимическую обработку гидроксида алюминия непосредственно в камере осаждения. Суть финишной обработки состоит в том, что после окончания дозирования алюмината электрохимический процесс не прекращается и токовые параметры поддерживаются в таком режиме, чтобы в результате электромиграции носителей зарядов добиться наиболее эффективного их распределения в камерах электролизера. В результате финишной обработки гидроксида алюминия содержание Na_2O уменьшается до значений 0,08 % Na_2O .

Оптимизация условий осаждения позволила получить гидроксид, состоящий на 99,8% из псевдобемита, имеющий удельную поверхность до 400 $\text{см}^2/\text{г}$. При этом энергетические затраты составили 8000 кВт ч/т, а объем промывочных вод не превышал 25 т/т Al_2O_3 .

Нами было проведено модифицирование цеолитов в электрохимическом реакторе, заключающееся в обработке водной суспензии цеолита в анодной камере электролизера. Генерируемый на аноде ион H_3O^+ при взаимодействии с цеолитом приводит к его декатионированию и изменению кислотно-основных свойств. В результате электродиализа ионы натрия диффундируют в катодную камеру электролизера и концентрируются с образованием гидроксида натрия. При обработке цеолита в анодной камере происходит его декатионирование до остаточного содержания Na_2O менее 0,1 % масс. Проведена оптимизация режима декатионирования по следующим параметрам: природа и концентрация электролита, гидромодуль, длительность обработки, материал межкамерной перегородки. Данный способ экологически безопасен, позволяет значительно уменьшить количество используемых реагентов, сокращает время проведения процесса. Для высококремнистых и низкокремнистых цеолитов степень декатионирования составила 0,05% и 1,1 - 2,0 % Na_2O соответственно.

РР-С-8

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛЛАМЫ ЛИТИЯ

Орлов А.А.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

Разработаны конструкция реактора для осуществления процесса непрерывного получения галламы лития и математическая модель, описывающая данный процесс.

Получение галламы лития в реакторе происходит в процессе диффузии лития в галлий при непрерывном прохождении капель жидкого галлия, под действием силы тяжести, сквозь слой расплавленного лития.

В основу математической модели процесса непрерывного получения галламы лития прямым растворением лития в галлии в расплавах металлов были положены известные представления [1-4] о процессах формирования и отрыва капли жидкости при прохождении ее сквозь отверстие, падения капли жидкости под действием силы тяжести в атмосфере газа, движения капли жидкости под действием силы тяжести в другой жидкости, диффузии в жидких металлах. Процесс непрерывного получения галламы лития рассматривался как последовательность вышеперечисленных физических процессов, происходящих с одной отдельно взятой каплей.

При разработке математической модели процесса непрерывного получения галламы лития, указанным способом были сделаны следующие допущения:

1. Капля галлия (галламы лития) имеет шарообразную форму и не меняет ее при соударении с поверхностью расплавленного лития, а также при дальнейшем движении в слое лития (не деформируется).
2. Траектория движения капли галлия (галламы лития) в атмосфере аргона и в слое расплавленного лития прямолинейна.
3. При диффузии лития в галлий изменяется лишь радиус (объем) капли получаемой галламы лития пропорционально количеству (объему) внедрившегося в галлий лития.
4. Обратная диффузия (галлия в литий) не учитывается.

5. Внедряющийся в каплю галлия литий образует сначала сплошной слой на границе раздела полученной капли галламы лития и жидкого лития, а затем перераспределяется по всему объему капли галламы лития.

С учетом данных допущений составлен алгоритм расчета параметров физических процессов, протекающих с каплей галлия с момента начала её образования до получения галламы лития заданной концентрации.

Алгоритм расчета включает в себя последовательное определение следующих характеристик процесса:

1. Определение радиуса капли галлия.
2. Нахождение скорости капли галлия в момент ее вхождения в литий, при различных значениях высоты падения капли (расстоянии между перфорированной пластиной и слоем лития).
3. Уточнение значения скорости капли галлия при ее входе в слой лития.
4. Определение коэффициента диффузии лития в галлий.
5. Определение времени движения капли галлия в слое лития, необходимого для насыщения капли галлия до заданной концентрации по литию.
6. Нахождение толщины слоя лития.

В соответствии с данным алгоритмом составлена программа "DROP" расчета основных параметров процесса непрерывного получения галламы лития на ЭВМ.

Математическая модель и программа расчета могут быть использованы для других жидкометаллических систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутателадзе С.С., Стырикович М.А. Гидродинамика газожидкостных систем. - М., Энергия, 1976. - 296с.
2. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л., Наука, 1975. - 592с.
3. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. - М., Наука, 1964. 848с.
4. Сивухин Д.В. Термодинамика и молекулярная физика: Учеб. пособие для вузов. - 3-е изд., испр. и доп. - М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990. - 592 с.

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ АППАРАТ "КАРТ"

Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, А.А. Шпак

*Новосибирский проектно-изыскательский институт ВНИПИЭТ,**Новосибирск, Россия**тел.: (3832) 76-96-35, e-mail: ost @ pri.sib.ru*

Стационарные каталитические аппараты, несмотря на то, что их эффективность близка к 100%, способ имеет один существенный недостаток. При малом содержании окисляемых веществ, для нагрева смеси до температуры начала реакции каталитического окисления требуется либо дополнительный подвод тепла, либо чрезмерно большая поверхность регенератора тепла отходящих газов, что ведет к удорожанию процесса газоочистки. Автотермический процесс в этих аппаратах возможен при достаточно большом ($5-7 \text{ г/м}^3$) содержании органических веществ в очищаемых газах. Другим обязательным условием является относительное постоянство во времени содержания этих примесей, что несколько ограничивает применение этого метода.

Альтернативным способом является нестационарный каталитический процесс, суть которого заключается в циклическом изменении направления потока газа в слое катализатора, расположенного между двумя теплообменниками [1]. Благодаря высокой удельной поверхности регенеративного теплообменника, газ на достаточно коротком участке слоя разогревается до таких температур, при которых химические реакции протекают со значительной скоростью и тепловыделением. В слое катализатора формируется движущийся тепловой фронт, для удержания которого производят переключение направлений потоков. Из-за высокой теплоаккумулирующей способности этих аппаратов появилась возможность обеспечения автотермического режима работы при концентрациях значительно меньших чем в стационарном слое.

Нашим предприятием совместно с сотрудниками лаборатории математического моделирования Института катализа РАН разработан и спроектирован каталитический аппарат КАРТ-720 производительностью по газу $720 \text{ м}^3/\text{час}$ (см. рис.).

Аппарат содержит камеру переключения направления потока газов - 1, регенеративные теплообменники 2 и 3, 4, 5 - слои катализатора; 6 - электронагреватель; 7 - патрубок подачи топлива; 8 - термодатчики, патрубки входа и выхода газов 9, 10 и слой теплоизоляции - 11.

Это горизонтальный аппарат с поверхностью регенеративных теплообменников 1500 м^2 , мощностью электрических нагревателей 15 кВт и габаритными размерами $640 \times 640 \times 4200 \text{ мм}$. Регенеративный теплообменник выполнен из пластин гофрированной нержавеющей стали, собранных в секции, с воздушными зазорами между ними. Степень очистки находилась в пределах $92-94\%$ при исходной концентрации паров растворителей лакокрасочных материалов $0,6-0,8 \text{ г/м}^3$.

Аппарат КАРТ-720 прошел два тура опытно-промышленных испытаний по очистке вентиляционных газов малярного производства ПО "СЕВЕР" (г. Новосибирск) и в целом показал свою работоспособность, но оказался более сложным в эксплуатации по сравнению со стационарными реакторами из-за наличия движущихся частей в запорной арматуре, а также более низкими степенями очистки по сравнению с аппаратами со стационарным слоем катализатора, из-за принципиальной невозможности достижения 100% степеней очистки. В таблице 1 приведены максимально возможные расчетные степени очистки в аппарате КАРТ в зависимости от активности катализатора и времени переключения

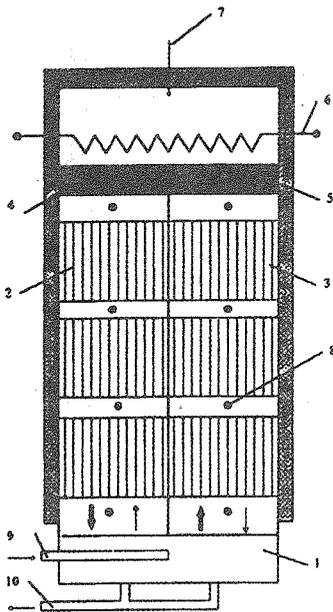


Схема аппарата КАРТ-720 потоков газа.

Для очистки от низкоконцентрированных паров органических веществ с минимальными затратами потребляемой электроэнергии предусмотрена подача жидкого или газообразного органического топлива (отходы производства) в слой катализатора [2]. Этот прием предотвращает выброс неочищенного воздуха с повышенным содержанием паров органических веществ из подконтактного пространства, что в целом повышает степень очистки газов аппаратом на $2-3\%$.

Аппарат устойчиво работал в автотермическом режиме при концентрации паров органических веществ в газах $1,0-1,5 \text{ г/м}^3$.

В процессе испытаний алюмомеднохромовый катализатор ИКТ-12-8, производства СКТЬ "Катализатор" (г. Новосибирск), проявлял высокую активность в реакциях глубокого окисления углеводородов и практически не потерял своей первоначальной активности. Однако в режиме периодического изменения направления движения теплового фронта механические свойства катализатора претерпели некоторые изменения (таблица 2), т.е. катализатор стал более прочным.

Расчетная степень очистки газов аппаратом КАРТ-720 при различной активности катализатора.

Время переключения потоков, τ	Активность катализатора, $\alpha\%$			
	100	90	80	70
	Степень очистки %			
3	27,3	24,6	23,1	20,2
5	56,4	50,8	45,8	40,1
10	78,0	70,2	62,9	55,0
20	89,1	80,2	71,5	62,5
30	92,7	83,5	74,3	65,0
50	95,6	86,1	76,6	67,0
100	97,8	88,0	78,3	68,5
500	99,5	89,6	79,6	69,7

Изменение механической прочности катализатора ИКТ-12-8 в процессе испытаний в аппарате КАРТ-720.

Образец	№ п/п	Прочность на раздавливание, P кг/см ²			Удельная поверхность, см ² /г
		P min	P max	P средн.	
Свежий					
Отработанный	№1	13	30	21	198
по высоте карзины катализатора	№2	16	53	31	170
	№3	11	42	24	200
	№4	12	39	21	172
		13	44	25	197

Полученные результаты легли в основу конструирования каталитического аппарата КАРТ производительностью 3000 м³/час [3], предназначенного для очистки газов с концентрацией загрязняющих веществ от 150 до 1500 мг/м³.

Работа выполнена в 1985-1987гг.

Литература

1. Матрос Ю.Ш., Чумаченко В.А. Нестационарный способ каталитического обезвреживания промышленных газовых выбросов // Химическая технология, Киев: Наукова думка.- 1986.- № 4.-С.66-73.
2. А.с. 1418957 СССР, МКИ В01053/36. Способ очистки кислородсодержащих газов от примесей органических веществ Заборцев Г.М., Островский Ю.В., Поповский В.В., Сазонов В.А., Смирнов А.А., Шпак А.А. (СССР).- № 4118204/23-26; Заявлено 15.09.86.
3. Говор В.В., Островский Ю.В., Пигалов И.П., Шпак А.А. Каталитический аппарат с регенеративными теплообменниками (КАРТ) // Информационный листок о научно-техническом достижении № 91-2053.-ВИМИ.-1991.

СТАЦИОНАРНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР «КРОТ»

Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев

Новосибирский проектно-изыскательский институт ВНИПИЭТ,

Новосибирск, Россия

тел.: (3832) 76-96-35, e-mail: ost@pri.sib.ru

Для очистки вентиляционных газов сушильного оборудования участка литографии Завода бытовой химии г. Новосибирска от паров органических соединений разработан и изготовлен стационарный каталитический реактор типа "КРОТ" производительностью 2500 $\text{нм}^3/\text{час}$ по очищаемому газу. Внешний вид реактора показан на рис. 1.

Реактор представляет собой моноблочную вертикально расположенную конструкцию [1], содержащую двухканальный спиральный рекуператор тепла 1, внутри которого размещены каталитическая секция 2 и электронагреватель 3, патрубки для ввода и вывода газов (рис. 2). По сравнению с аналогами реактор типа "КРОТ" имеет более низкие теплотери и высокий коэффициент рекуперации тепла на уровне 80-85%. Поверхность теплообмена достигает 180 м^2 . Расчет аппарата производили с использованием усовершенствованной методики [2].

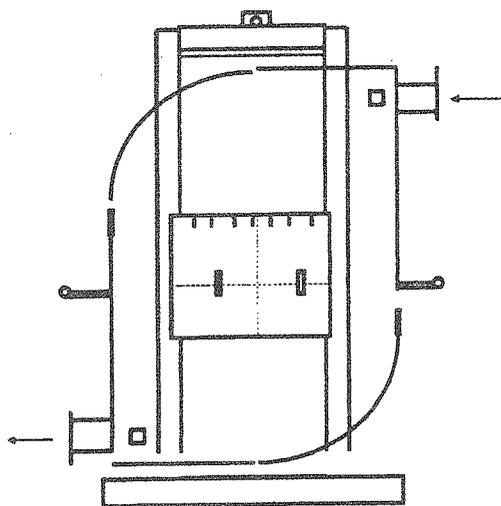


Рис. 1. Внешний вид реактора

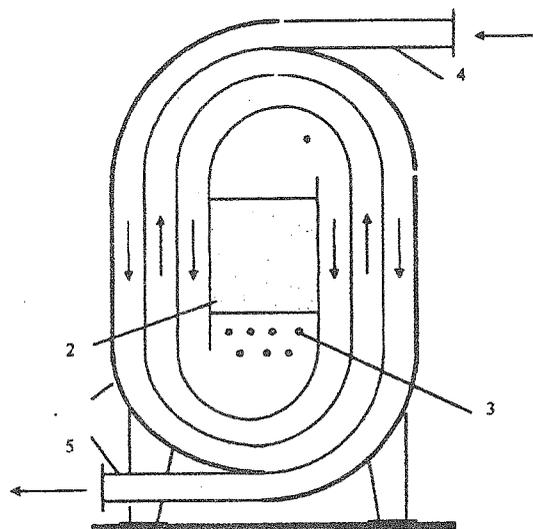


Рис. 2. Схема каталитического реактора «КРОТ»

В качестве катализатора окисления паров органических соединений в реакторе "КРОТ" использовали алюмомеднохромовый контакт ИКТ-12-8 производства СКТБ "Катализатор" (г. Новосибирск), на котором была

РР-С-10

изучена кинетика глубокого окисления паров толуола, ксилола, ацетона, этилцеллозольва, циклогексанона и уайт-спирита, являющихся основными компонентами растворителей лакокрасочных материалов участка литографии.

Окисление изучали на зерне катализатора размером 1,0÷1,6 мм в интегральном лабораторном реакторе при температурах 370-600 °С. Процесс удовлетворительно описывался уравнением первого порядка по окисляемому веществу (табл. 1).

Таблица 1.

Значения энергий активации и предэкспоненциальные множители реакций глубокого окисления паров углеводородов.

Вещество	Температурный интервал, °С	Энергия активации E, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, k_0
Толуол	563-603	$79,4 \pm 3,5$	$1,787 * 10^8$
Ксилол	512-578	$100,6 \pm 12,0$	$2,420 * 10^{10}$
Ацетон	480-580	$62,8 \pm 4,6$	$8,920 * 10^6$
Этилцеллозольв	373-473	$58,8 \pm 2,5$	$1,086 * 10^8$
Циклогексанон	453-528	$45,1 \pm 3,2$	$5,390 * 10^5$
Уайт-спирит	490-563	$48,2 \pm 6,5$	$2,838 * 10^5$

Кроме того, был проведен эксперимент по окислению модельной смеси углеводородов, моделирующей реальный состав газов на катализаторе промышленного зернения при температуре $t = 430$ °С и объемной скорости $W = 10000$ час⁻¹ (табл. 2.). В этих условиях обеспечивается практически полное окисление углеводородов.

Разработан алгоритм сводного расчета, написана и отлажена программа для ПЭВМ. В качестве исходных вводятся следующие данные: начальная температура газа и температура газа на выходе из слоя катализатора, объемный расход газа, начальная ширина аппарата, первоначальная поверхность теплообмена, теплоемкости конструкционного материала и катализатора, эквивалентный диаметр последнего, его масса в слое и порозность, максимальное давление в аппарате. Для расчета времени запуска аппарата вводится установленная мощность ТЭНов.

PP-C-10

Таблица 2

Результаты окисления смеси паров углеводородов на катализаторе ИКТ-12-8 промышленного зёрнения при $T=430\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $W = 10000\text{ час}^{-1}$.

Компонент смеси	Концентрация, мг/м ³		Степень окисления, %
	Входная	Выходная	
Толуол	821	0.8	99.9
Ксилол	562	1.1	99.8
Ацетон	293	0.3	99.9
Этилцеллозольв	452	0.9	99.8
Циклогексанон	152	0.0	100.0
Уайт-спирит	128	0.4	99.7

В процессе работы программы в первую очередь вычисляется критерий Re и при его малой величине, когда вариант экономически нецелесообразен, программа возвращается к исходным данным. Затем выполняется проверочный расчет параметров теплообменника и при его несоответствии также происходит возврат на начало расчета. Далее выполняется расчет падения давления в слое катализатора и сравнение его с максимальным значением. В случае, когда рассчитанное давление выше, происходит изменение параметров корзины с катализатором и расчет выполняется заново. В таблице 3 приведены результаты на примере расчета реактора производительностью $1000\text{ м}^3/\text{час}$ с поверхностью теплообмена 75 м^2 при различной температуре входных газов.

Таблица 3.

Тепловой расчет каталитического аппарата КРОТ-1000.

Показатели работы аппарата	Температура входных газов, $^{\circ}\text{C}$						
	10	20	50	100	150	200	250
Температура процесса, $^{\circ}\text{C}$	400	400	400	400	400	400	400
Температура выходных газов, $^{\circ}\text{C}$	90,3	97,1	118	154	192	232	272
Степень рекуперации тепла	0,794	0,797	0,805	0,818	0,829	0,839	0,847
Мощность эл. нагревателей, Вт	22890	21495	17880	13230	9730	6990	4770
Время запуска аппарата, час	0,675	0,635	0,542	0,429	0,340	0,263	0,193

Расчетное гидравлическое сопротивление реактора не выше 800 Па.

Разработана конструкторская документация на реакторы этого типа производительностью 150, 200, 800, 1000, 1800 и 2500 нм³/час [3].

Работа выполнена в 1990 г.

Литература

1. А.с. 1762459 СССР, МКИ В01J8/02. Каталитический аппарат / В.В. Говор, Г.М. Заборцев, И.Е. Маев, Н.Б. Малыгин, Ю.В. Островский, И.П. Пигалов (СССР). № 4833073/26; Заявлено 12.04.90.
2. Губайдуллин Р.З., Трескова А.С., Лиманский Г.М. Инженерный расчет аппаратов каталитической очистки промышленных газов. -Обзорная информация.-Промышленная и санитарная очистка газов. -Серия ХМ-14.-ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ.-1987.
3. Говор В.В., Заборцев Г.М., Островский Ю.В., Пигалов И.П. Каталитический аппарат с рекуперативным теплообменником (КРОТ) // Информационный листок о научно-техническом достижении 92-1499.-ВИМИ.-1992.

РР-С-11

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОЗДУШНОЙ
ГАЗИФИКАЦИИ БИТУМИНОЗНОГО УГЛЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В
РЕАКТОРЕ - ГАЗОГЕНЕРАТОРЕ ПИЛОТНОЙ ДЕМОНСТРАЦИОННОЙ
УСТАНОВКИ В ДВИЖУЩЕМСЯ СЛОЕ**

В.П. Пацков

*Научно-технический центр угольных энерготехнологий Национальной академии
наук и Министерства энергетики Украины, Киев*

Настоящая работа - продолжение исследований [1,2] по поэтапному созданию общей методологии математического моделирования, расчета и оптимизации сложных технологических схем для термохимической переработки (пиролиза, сжигания и газификации) низкосортных, в том числе и высокосольных, энергетических углей Украины в циркулирующем кипящем слое под давлением. Она посвящена рассмотрению математической модели, алгоритма, программы и некоторых результатов расчета процесса воздушной газификации полифракционного коксозольного остатка высокосольного каменного угля марки ГСШ (донецкий газопламенный семечковый штыб) под давлением в реакторе - газогенераторе пилотной демонстрационной установки для двухстадийной газификации углей в ЦКС, разрабатываемой в настоящее время в НТЦУЭТ НАН и Минэнерго Украины [3].

Данная установка состоит из трех основных структурных элементов:

- 1) пиролизера с медленно опускающимся зернистым плотным слоем топлива [2];
- 2) реактора - газогенератора;
- 3) циклона-сепаратора.

Реактор - газогенератор пилотной демонстрационной установки [3] является длинным цилиндрическим аппаратом ($H \approx 17$ м), в котором в нижней части в режиме развитого псевдооживления (зона кипящего слоя), а в верхней (зона надслоевого пространства) - в режиме пневмотранспорта протекает процесс воздушной газификации полифракционного коксозольного остатка угля ГСШ при давлениях до 2.5 МПа. Процесс включает гетерогенные химические реакции горения кокса и газификации с CO_2 , а также гомогенную реакцию окисления СО.

Одномерная нестационарная математическая модель процесса в зоне кипящего слоя, рассмотренная в [4], построена на основании двухфазной теории псевдооживления с учетом продольной эффективной диффузии и теплопроводности, фильтрации газа, циркуляции частиц, межфазного тепло- и массообмена между пузырями и плотной фазой, конвективного и лучистого теплообмена между газовым потоком, коксозольными и золовыми

частицами, пристеночного теплообмена, теплопроводности в стенках, поверхностных гетерогенных реакций горения-газификации коксозольного остатка, гомогенной реакции окисления CO.

Одномерная нестационарная математическая модель в зоне надслоевого пространства построена на основании теории многоскоростных взаимнопроникающих континуумов. Рассматривается восходящее прямоточное движение двухфазной гетерогенной химически реагирующей многокомпонентной смеси в режиме пневмотранспорта. Учитываются поверхностные гетерогенные реакции горения-газификации топлива, гомогенная реакция окисления CO, конвективный массообмен между фазами, силы гравитации, вязкого трения, перепада давления, межфазного трения, трения о стенки, конвективный и лучистый теплообмен между фазами и стенками реактора, нестационарная теплопроводность в стенках.

Связь между зонами в реакторе осуществляется при помощи эмпирических корреляций, отражающих унос твердых частиц в надслоевое пространство.

Алгоритм расчета процесса в реакторе базируется на конечно-разностных методах с использованием процедур автоматического выбора шага по времени при помощи экстраполяции Рундса. Аналогичен методу Зейделя.

Программа расчета процесса в реакторе реализована на ПЭВМ IBM PC AT 386/387 и языке FORTRAN-90 (version 1.0 Microsoft for Windows).

При расчетах показано, что разработанная математическая модель, алгоритм и программа расчета являются эффективными и устойчивыми, позволяют получать информацию в виде полей основных характеристик процесса по высоте реактора в различные моменты времени, пригодную для использования в инженерно-технологической практике для отработки режимов испытаний и планирования экспериментов в установке, прогнозирования оптимальных режимов ее функционирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корчевой Ю.П., Майстренко А.Ю., Пацков В.П. и др. // Хим.пром.-1995.-№1. -с.23-29.
2. Пацков В.П. // XIII межд. конф. по хим. реакт., Новосибирск, ИК СО РАН, 18-21.06.1996. -ч.I. -с.251-257.
3. Технологии газификации углей для парогазовых установок/ Майстренко А.Ю., Дудник А.Н., Яцкевия С.В. -Киев: Знание, 1993. - 68с
4. Пацков В.П., Корчевой Ю. П., Майстренко А.Ю. // Хим. физ. пр. гор. и взр.: XI симп. По гор. и взр., Черногловка, ИХФ (Ч) РАН, 18-22.11.1996. -ч.I. -с.138-140.

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КАТАЛИЗАТОРА ТСФК В ЦЕНТРОБЕЖНО-БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ**

С.Г. Заварухин, Г.Г. Кувшинов, Л.В. Гогина, Н.Н. Кундо

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

Сероводород содержится в сточных водах предприятий топливной, целлюлозной, кожевенной и нефтеперерабатывающей промышленности [1]. В связи с большими объемами сточных вод и низким содержанием соединений серы в них актуальной задачей является разработка интенсивных технологий сероочистки таких растворов. Один из подходов к решению этой проблемы развивается в настоящей работе и состоит в создании технологии каталитической окислительной очистки растворов на базе катализатора ТСФК (тетрасульфонат фталоцианина кобальта $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$) [2-4] и центробежно-барботажного аппарата [5,6], являющегося одним из современных теплообменных аппаратов и характеризующегося высокой эффективностью и малыми габаритами.

Для исследования процесса был разработан центробежно-барботажный реактор (ЦБР) и создана на его основе установка проточная по воздуху, циркуляционная по раствору и с возможностью подогрева раствора и воздуха. Эксперименты проводились при следующих параметрах:

- расход раствора	40 л/ч
- объем раствора	3 - 5 л
- состав раствора:	
H_2S (Na_2S)	0.05 моль/л
$\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	30 г/л (в пересчете на NaHCO_3)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0; 106 г/л
ТСФК	1 - 10 мг/л
- pH раствора	9.4 - 9.5
- температура раствора	15; 25°C
- расход воздуха	50 м ³ /ч

Сероводородсодержащий раствор моделировался раствором сульфида натрия. Во время опытов проводился анализ раствора с интервалом в несколько минут до полного его окисления.

В результате экспериментов обнаружено, что изменение параметров в указанных пределах не влияет существенно на скорость окисления раствора.

На основании полученных экспериментальных данных оценена объемная скорость окисления сероводорода в ЦБР в начальный момент (при концентрации H_2S 0.05 моль/л), которая составила 20 моль/л·ч.

Для сравнения были проведены опыты по окислению аналогичных растворов чистым кислородом и воздухом в лабораторном интенсивно встряхиваемом реакторе.

Было проведено сравнение ЦБР с лабораторным реактором и барботажным реактором, испытанным на Новокуйбышевском НПЗ, по объемной скорости реакции и было получено, что ЦБР существенно превосходит эти реакторы по данному параметру, что указывает на перспективность использования ЦБР в процессах жидкофазной окислительной очистки растворов.

Предложенная технология может использоваться также в процессе жидкофазной каталитической окислительной очистки газов от сероводорода на стадии регенерации циркулирующего раствора.

Литература

1. Пономарев В.Г., Иоакимис Э.Г., Монгайт И.Л. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М.: Химия, 1985.
2. А.с. 246487 СССР // Открытия. Изобретения. 1969. № 21.
3. Кундо Н.Н., Кейкер Н.П. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. В. 1. С. 91.
4. Кундо Н.Н. // Российский химический журнал. 1993. Т. 37. № 4. С. 97.
5. Бурдуков А.П., Гольдштик М.А., Дорохов А.Р., Казаков В.И., Ли Т.В. // ЖПМТФ. 1981. № 6. С. 129.
6. Бурдуков А.П., Дорохов А.Р., Казаков В.И., Кувшинов Г.Г., Петин Ю.М. // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. 1985. № 4. Вып. 1. С. 99.

СЕКЦИЯ D.

**ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ В РЕШЕНИИ
ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ.
ДОБЫЧА И ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА**

СЕРИИ D.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ
ТОЛДОН-СЕРИИ ДИЭТИЛОВОГО
СОЛОНА И ДИЭТИЛОВОГО АММОНИА

**ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Nd-Fe-B
ВНЕПЕЧНЫМ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИМ
ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ С
РАЗЛИВКОЙ МЕТАЛЛА В КРИСТАЛЛИЗАТОР**

**А.С. Буйновский, П.А. Буйновский, А.Н. Качуровский,
В.В. Скрипников, В.Л. Софронов, Ю.П. Штефан
Северский технологический институт Томского
политехнического университета, г. Северск**

Использование фторидной металлургии для получения различных металлов и сплавов является достаточно перспективным. Поэтому наряду с традиционными процессами получения металлических урана, плутония восстановлением их фторидов, фторидная металлургия используется для получения индивидуальных РЗМ, циркония, титана и других металлов, а также сплавов на их основе. Расширение области применения фторидов объясняется меньшей склонностью их к гидролизу и большими тепловыми эффектами при их металлургическом восстановлении по сравнению с другими галогенидами, что позволяет вести процессы восстановления в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Нами разработан способ получения магнитных сплавов на основе системы Nd-Fe-B путем внепечного кальций-термического восстановления фторидов металлов, который используется на Сибирском химическом комбинате. Операцию восстановления проводят в герметичных реакторах. При этом шихту, состоящую из фторидов металлов, легирующих добавок, ферробора и других компонентов загружают в металлический тигель, футерованный путем свободной засыпки фторидом кальция. Инициирование процесса восстановления осуществляют с помощью электрической спирали. Продукты восстановления фторидов металлов нагреваются, расплавляются, перегреваются за счет теплоты реакций и формируются в слитки сплавов. Однако этот способ имеет ряд недостатков, например, различные скорости охлаждения слитка сплава по его радиусу и высоте, приводящие к неравномерности распределения компонентов по слитку и, соответственно, к нестабильности химического и фазового состава в разных точках слитка. При этом суммарная концентрация РЗМ в слитке может отвечать требуемому составу для изготовления высокоэнергетических постоянных магнитов. Кроме того формирование слитков при восстановительной плавке (ВП) происходит на поверхности засыпанного на дно тигля шпата (фторида кальция), поэтому нижние поверхности слитков имеют неровности, раковины, покрытые слоем проплавленного фторида кальция, что ухудшает товарный вид продукции.

PP-D-1

Из литературы известно, что для получения сплавов с равномерным фазовым и химическим составом необходимо получать слитки металлов путем разлива расплава металла в металлические изложницы, обеспечивающие быстрое и достаточно равномерное со всех сторон охлаждение сплавов и уменьшающие тепловое воздействие шлака.

В связи с этим для улучшения качества поверхности слитков нами предложен и разработан способ получения магнитных сплавов, совмещающий операции ВП и разливки металла в изложницу, для чего используется проплавленная пробка (мембрана). Для реализации этого процесса на практике необходимо соблюдение следующих условий:

- расплав металла или сплава вначале должен сформироваться в верхнем тигле, т.е. практически «отделиться» от шлака;

- состав материала проплавленной мембраны не должен отличаться от состава металла или сплава, или соответствовать одному из компонентов сплава;

- материал кристаллизатора должен быстро поглощать тепло, отдаваемое при охлаждении металлом и сплавом;

- нежелательно попадание в кристаллизатор расплавленного шлака, ибо это загрязняет металл и увеличивает теплосодержание системы металл-шлак;

- шлак лучше всего собирать в отдельную емкость, расположенную над кристаллизатором, или оставлять в тигле после слива расплава металла.

При разливе расплава сплава в металлическую изложницу в него не попадает шлак, поэтому поверхности слитков являются чистыми, а слитки имеют товарный вид и только место «прилива» металла отличается от всей поверхности слитка. В этом случае практически полностью исключается необходимость в операции пескоструйной зачистки поверхностей слитков и тем самым образование одной из категории отходов.

Нами исследованы процессы получения следующих типов сплавов и лигатур в новом типе реактора восстановления:

- 1) лигатур с содержанием (60-70) % (мас.) Nd и остальное Fe;
- 2) сплавов - (35-38) % (мас.) Nd, (1,2-1,3) % В и остальное Fe;
- 3) сплавов - (12,5-13) % (мас.) Nd, (4,2-4,3) % В и остальное Fe;
- 4) сплавов составов 2 и 3, синтезированных при ВП с добавлением в шихту лигатуры неодим-железо.

При исследованиях определены оптимальные условия проведения процесса ВП в комбинированном реакторе, проверены различные размеры и материалы мембран, порядок и методика шихтовки, тепловые условия процесса ВП и ряд других факторов, а также разработана методика теплового и конструктивного расчета этих реакторов.

PP-D-2

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ МАГНИТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.С. Буйновский, А.Ю. Макасеев, Ю.Н. Макасеев, В.Л. Софронов,
С.Г. Сулима, В.В. Хлебенков, Ю.П. Штефан
Северский технологический институт
Томского политехнического университета, г. Северск

В современных условиях потребность различных отраслей промышленности в высокоэнергетических постоянных магнитах (ВЭПМ) на основе редкоземельных элементов непрерывно возрастает. Использование этих магнитов в двигателях постоянного тока, генераторах, сепараторах и во многих других изделиях позволяет значительно уменьшить их массогабаритные и улучшить энергетические характеристики.

Однако, производство ВЭПМ по методу порошковой металлургии связано с образованием значительного количества отходов (10-40 % от массы готовых изделий), содержащих ценные РЗМ. Причем наибольшая доля отходов образуется при шлифовании заготовок магнитов в размер - 15-30 % от массы готовой продукции, так называемые шлифотходы.

Шлифотходы, кроме основной металлической фазы, представляющей собой магнитный материал $Nd_2Fe_{14}B$, содержат 5-14 % мас. кислорода, 5-7 % углерода (в виде масел, составляющих смазывающе-охлаждающую жидкость - СОЖ), 10-30 % влаги и небольшое, до 1.5 %, примесей кремния и алюминия, последние попадают в отходы из шлифинструмента. Типичный химический состав сухих шлифотходов, полученных на магнитном участке Сибирского химического комбината (СХК) следующий: Nd 19-24; Fe 45-50; B <1.0; C 5-7; Ni 0.4; Ca 0.09; Cu 0.09; Pr 0.50; Co 3.03; Al 0.6; Si 0.3; O 12-14 % мас.

В настоящее время шлифотходы от производства магнитов на основе РЗМ в России практически не перерабатываются из-за остановки производств РЗМ.

Ведущая среди производителей редкоземельной продукции французская фирма Рон-Пуленк имеет возможность перерабатывать шлифотходы, как и природное редкоземельное сырье, с использованием технологии экстракционного разделения элементов и получения чистых металлов. При этом стоимость РЗМ, полученных после переработки шлифотходов, сопоставима со стоимостью исходных РЗМ.

В Северском технологическом институте (СТИ) совместно с Сибирским химическим комбинатом проведены комплексные исследования по переработке различных отходов производства постоянных магнитов. На основе полученных результатов разработана принципиально новая безводная фторидная технология переработки шлифотходов от производства ВЭПМ.

PP-D-2

Предлагаемая технология позволяет перерабатывать шлифотходы практически не меняя состава металлической фазы. Удаляются только органические составляющие СОЖ в виде CO_2 , а также бор и кремний из окисленных отходов при их фторировании в виде SiF_4 , BF_3 . Большая часть СОЖ удаляется из шлифотходов путем их декантации, а очищенную СОЖ можно использовать повторно при шлифовании магнитов.

Сушка и окисление необходимы для удаления избыточного количества воды и термического обезуглероживания шлифотходов. Подбор тепловых режимов позволил объединить эти два процесса в одном аппарате без внешнего нагрева.

После окисления комплексный оксид, содержащий Fe_2O_3 , $\text{PЗМ}_2\text{O}_3$, Fe(PЗМ)O_3 и $\alpha\text{-Fe}$, подвергается магнитной сепарации для удаления кремния, алюминия и других немагнитных примесей на барабанном сепараторе, в котором используются постоянные магниты Nd-Fe-B.

Магнитную фракцию окисленных шлифотходов далее подвергают фторированию элементарным фтором. Низкая степень окисления отходов позволяет проводить эту операцию при более низких температурах по сравнению с фторированием чистых оксидов РЗМ и железа, что позволяет значительно снизить энергозатраты на обогрев реактора фторирования. Бор и кремний, как было сказано выше, в процессе фторирования удаляются из шлифотходов в виде летучих BF_3 , SiF_4 .

Полученные фториды подвергают внепечному кальциетермическому восстановлению в герметичных реакторах. При этом в случае необходимости в шихту кроме FeB вводят легирующие добавки.

Полученный вторичный магнитный сплав может быть либо сразу использован для получения ВЭПМ, либо дополнительно переплавлен в индукционной печи для очистки от летучих примесей и получения более равномерной кристаллической структуры и затем направлен на получение магнитов.

По разработанной нами технологии переработки шлифотходов от производства магнитов на основе РЗМ на СХК была переработана опытно-промышленная партия шлифотходов и получены магнитные сплавы и лигатуры.

Полученные материалы по основным примесям отвечали существующим на СХК техническим условиям. Из экспериментальной партии полученных нами вторичных магнитных сплавов (без индукционного переплава) с содержанием Nd-34 % были изготовлены постоянные магниты по методу порошковой металлургии. Образцы магнитов имели следующие характеристики: остаточную индукцию B_r - 1.0-1.1 Тл; коэрцитивную силу $H_{сш}$ - 15-18 кЭ, что находится на уровне характеристик серийно выпускаемых на СХК магнитов.

Нами разработаны, рассчитаны и спроектированы ряд типов реакторов, предназначенных для процессов сушки, окисления, фторирования и восстановления шлифотходов магнитного производства.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ ПРОВОДНИКОВ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ильин А.П., Назаренко О.Б., Ушаков В.Я.

НИИ высоких напряжений, г. Томск, Россия

Проблемы разработки химических технологий для получения новых материалов ставят задачи исследования сильно неравновесных процессов, позволяющих достигать экстремальных значений давления, температур, скоростей реакций и других физических параметров. Одним из таких процессов является электрический взрыв проводников (ЭВП). Электрический взрыв проводников - это резкое изменение физического состояния металла в результате интенсивного выделения в нем энергии при пропускании импульсного тока большой плотности ($j > 10^6$ А/см²), приводящее к нарушению металлической электропроводности и сопровождающееся генерацией ударных волн и электромагнитного излучения. Одно из применений ЭВП - это использование электрического взрыва как химического реактора. Продукты электровзрыва при достаточном энергоотводе представляют собой ультрадисперсные порошки (УДП). Порошки, образующиеся в результате ЭВП, обладают рядом уникальных свойств, совокупность которых определяет области применения УДП в современной технике и технологиях — использование УДП в качестве катализаторов, сорбентов, компонентов керамики т.д.

В НИИ высоких напряжений работы по получению УДП начаты в 70-х годах Котовым Ю.А., Ивановым Г.В., Мельниковым М.А., Яворовским Н.А. Развитие работ было направлено на исследование ЭВП в газах и получение в основном металлических порошков. Большинство работ по ЭВП в жидкостях связано с применением возникающих при этом мощных гидродинамических импульсов в различных технологических процессах. Особенности взаимодействия диспергированного металла с окружающей средой при ЭВП в конденсированных средах можно использовать для получения новых видов УДП различных химических соединений, что расширяет технологические возможности ЭВП как химического реактора.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию электрического взрыва проводников как метода синтеза химических соединений, изучению влияния параметров ЭВП, индивидуального состава окружающей среды и некоторых технологических факторов на показатели процесса. В качестве жидкой окружающей среды нами выбраны дистиллированная вода и предельный углеводород декан-жидкости, значительно отличающиеся по своему химическому составу и по

PP-D-3

физическим свойствам. Взрывались проводники из алюминия, вольфрама, титана, железа, меди. Для исследования особенностей воды как окислительно-восстановительной системы были выбраны металлы, которые имеют продукты реакций с набором степеней окисления: железо, титан, медь. По данным рентгенофазового анализа, электрический взрыв железных проводников в воде приводит к образованию оксида железа FeO , титановых проводников - оксидов титана Ti_2O_3 , $\gamma-Ti_2O_3$, Ti_4O_7 , медных проводников - оксида меди Cu_2O , в отличие от взрыва в кислородсодержащих газах, где получаются Fe_2O_3 , TiO_2 , CuO , соответственно. При взаимодействии частиц металла с протонами образуется водород, являющийся активным восстановителем, наличие которого и приводит к смещению химического равновесия в сторону исходных веществ. Электрический взрыв алюминиевых проводников в воде, в зависимости от введенной энергии, состояния воды и геометрических размеров реакционной камеры приводит к образованию устойчивой суспензии гидроксида алюминия, низко- и высокотемпературным модификациям γ -оксида алюминия и α -оксида алюминия. Частицы образующихся порошков имеют сферическую форму и среднеповерхностный диаметр 0,02-0,04 мкм. ЭВП в среде жидких углеводородов изучался ранее в НИИ ВН с целью пиролиза Вишневецким И.И. Рентгеноструктурный анализ твердофазных продуктов реакции углеводород-металл показал наличие карбидов металлов. Однако зависимости состава и свойств образующихся порошков от параметров электровзрыва установлены не были. Исследование продуктов ЭВП из различных металлов в декане показало, что при повышении величины вводимой в проводник энергии наблюдается общая для ЭВП в любой среде тенденция уменьшения размеров частиц порошков, повышается содержание карбидов и снижается доля остаточных металлов. Проведен термодинамический анализ образования химических соединений на различных стадиях ЭВП. Относительное содержание карбидов сильно зависит от величины верхней границы их термической устойчивости. Более высокая температура начала стабилизации карбидов вольфрама и титана объясняет более высокое их содержание в сравнении с карбидом алюминия в условиях одинаковой вводимой энергии. При ЭВП в конденсированных средах возможно получение нескольких соединений в качестве конечных продуктов при условии близких величин верхней температурной границы их стабильности и наличия многокомпонентной окружающей среды. При электровзрыве алюминиевых проводников в суспензии гексаметилентетрамина в декане были получены карбид и нитрид алюминия.

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ В РЕАКТОРЕ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

З.Р.Исмагилов, М.А.Керженцев,

Б.И.Лунюшкин*, Ю.В.Островский* Г.М.Заборцев*

Институт катализа СОРАН, Новосибирск, *НГПИИ ВНИПИЭТ, Новосибирск

Одной из важных природоохранных задач является разработка экологически безопасной технологии переработки нефтяных шламов, образующихся в емкостях для хранения нефтепродуктов. Для хранения извлеченного из резервуаров осадка требуются значительные земельные площади, при этом создается серьезная угроза загрязнения окружающей среды углеводородами. Как в отечественной, так и зарубежной практике наибольшее распространение находит метод термического обезвреживания нефтешламов. В результате их сжигания в атмосферу попадают оксиды азота и серы, оксид углерода и сажа [1].

В данной работе предложена новая экологически безопасная технология для обезвреживания нефтяных шламов, основанная на их переработке в псевдоожигенном слое катализатора. Технологическая схема включает каталитический реактор и систему очистки отходящих газов. Применение катализатора позволяет полностью сжигать шламы при низких температурах (600-750°C), при которых подавляется образование оксидов азота [2]. Процесс исследован на стендовой установке каталитического сжигания с образцами нефтешлама резервуарного парка пос.Торгили (Тюменская обл.).

Установка (Рис.1.) включает: каталитический реактор (1) со встроенным в его верхней части водяным теплообменником (2) и пусковым электронагревателем (11) для первоначального нагрева катализатора до температуры зажигания (300-400°C); циклон (3) для улавливания крупнодисперсной пыли; реактор с сотовым катализатором для дожигания СО и органики в отходящих газах (4), струйный скруббер (5) и абсорберы-конденсаторы (6), предназначенные для комплексного улавливания пыли и газообразных загрязняющих веществ, фильтр (7).

Стенд работает следующим образом. Сжатый воздух подается в необходимом количестве в нижнюю часть каталитического реактора для псевдоожигения слоя катализатора и окисления органических веществ; нефтешламы подаются в реактор насосом (8) из обогреваемой емкости (10).

PP-D-4

В каталитическом реакторе происходит глубокое окисление органических компонентов отходов. Температура газов и катализатора достигает 700-760°C. Для снижения температуры отходящих газов до 300-350°C и утилизации тепла используется водяной теплообменник (2), размещенный в верхней части реактора.

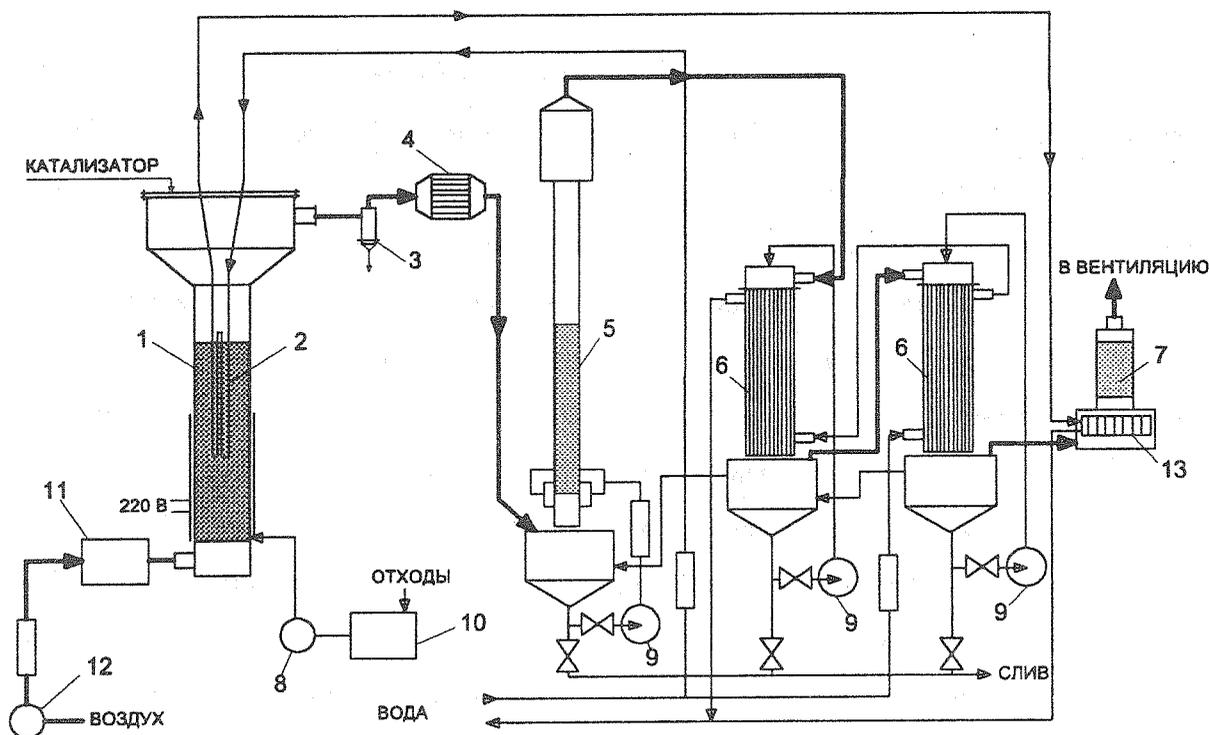


Рис. 1. Схема экспериментального стенда: 1 - каталитический реактор; 2 - теплообменник; 3 - циклон; 4 - дожигатель CO с сотовым катализатором, 5 - струйный скруббер; 6 - абсорберы-конденсаторы; 7 - фильтр; 8 - насос подачи нефтешлама; 9 - циркуляционные насосы; 10 - бак с нефтешламом, 11 - пусковой электронагреватель; 12 - газодувка; 13 теплообменник подогрева фильтра.

Отработаны режимы каталитического сжигания и процессов очистки газов. В оптимальных режимах концентрации на выходе из установки не превышают (мг/м^3): CO - 1; оксиды азота - 21, диоксид серы - 1; пыль - 1. На основании проведенных исследований разработан проект опытно-промышленной установки.

Литература

1. Фрязинов В.В., Бонз Б.И., Купцов А.В, Расветлов Б.А. Сжигание нефтешламов и активных илов. - Тематический обзор-Серия: Охрана окружающей среды. - М.: ЦНИИТЭнефтехим.-1985.
2. Z.R.Ismagilov, M.A.Kerzhentsev. Catal. Rev. - Sci. Eng. , 1990, 32, 51.

ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ АКТИВНОСТИ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ РИФОРМИРОВАНИИ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ

Э.Д. Иванчина, О.Г. Асадчий, А.В. Корниенко

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: TPU@TPU.EDU.RU. Факс 22-39-95.

Топливо-энергетические потребности Томской области создают необходимость получения высокооктановых моторных топлив в северных промышленных центрах (г.Стрежевой, г.Кедровый и т.д.). Из практики нефтеперерабатывающей промышленности известно, что себестоимость снижается, а рентабельность растет при увеличении объемов производства. При строительстве НПЗ малой мощности (менее 1 млн. т.г.) возникает ряд осложнений:

1. Высокая себестоимость продукции.
2. Малая глубина переработки нефтяного сырья и узкий ассортимент вырабатываемых продуктов.

Это приводит к нерациональному использованию сырья.

В связи с изложенным, несмотря на объективную необходимость строительства модульных НПЗ для производства высокооктановых топлив в отдаленных районах с неразвитой транспортной схемой, остро встает вопрос оценки эффективности вновь создаваемого промышленного комплекса. В 1998 году планируется ввод в эксплуатацию мини - НПЗ г.Стрежевой по технологии фирмы «Petrofac».

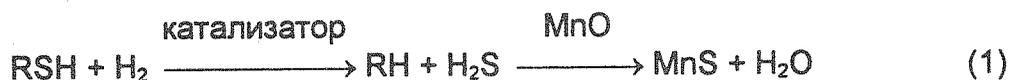
Для оценки эффективности технологии производства высокооктановых бензинов предложен подход, который ранее был использован нами для крупнотоннажных НПЗ.

В основу подхода положена физико-химическая нестационарная модель, учитывающая дезактивацию катализатора.

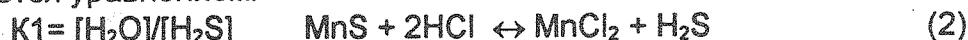
Под уровнем активности катализатора принято принимать выход целевого продукта (ароматические углеводороды), который определили как эффективностью технологии, так и режимами эксплуатации катализаторов. Нами выполнены расчеты уровня активности катализатора процесса риформинга установки «Petrofac» завода стабилизации конденсата подразделения Сургутгазпром при переработке углеводородного сырья фракции 85-170⁰С на платино-ренивом катализаторе (газовый конденсат с высоким содержанием нафтенов - 40% и более). На установке используется катализатор, чувствительный к сере, и поток поступающий в реактор риформинга должен содержать не более 1 мг/кг. С этой целью в схеме установки риформинга предусмотрен реактор для удаления сернистых соединений R-204, в который загружен катализатор сероочистки HRD-264.

Активным компонентом катализатора сероочистки является монооксид марганца (MnO). Этот катализатор совмещает каталитические и адсорбционные свойства. Он разлагает сероорганические соединения и одновременно поглощает серу.

PP-D-5



В первом случае HRD-264 выступает как катализатор, во втором как адсорбент. Реакция (1) обратима. Константа равновесия этой реакции - K1 выражается уравнением:



Константа равновесия K2 реакции (2) выражается уравнением:

$$K2 = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HCl}]^2}$$

За счет повышения температуры в реакторе сероочистки и при снижении содержания хлоридов равновесное содержание сероводорода можно снизить.



Реакция (3) имеет важное значение, т. к. она определяет соотношение влаги и хлора в системе риформинга, необходимое для поддержания заданного уровня содержания хлора на платиновом катализаторе.

Выполнена оценка активности платино-ренивого катализатора фирмы Энгельхард установки «Petrofac». Катализатор имеет низкий уровень активности в течение межрегенерационного цикла. Это является следствием того, что данный катализатор был разработан для сырья с высокой влажностью среды (100ppm) и низким содержанием серы в сырье (по проекту не выше 20 мг/кг).

На дезактивацию катализатора большое влияние оказывает также основной регулируемый параметр процесса - температура. Оперативное изменение температуры необходимо при варьировании производительности установки для поддержания постоянного уровня октанового числа. Процесс риформинга на установке «Petrofac» протекает при очень больших температурах 508-530 °С, и для повышения октанового числа на один пункт температура должна быть повышена на 2-4°С.

Дополнительно проведены модельные расчеты сравнения эффективности эксплуатации катализаторов фирмы «Энгельхард» установки «Petrofac» и КР-110 Киришского НПЗ результаты приведены в таблице 1.

При переработке сырья конденсата Уренгойского месторождения на установке ЛГ-35-8/300Б (г.Кириши) можно получить катализат с содержанием ароматических углеводородов всего лишь 51%, в то время как переработка западно-сибирских нефтей в условиях установки «Petrofac» обеспечивает выход ароматических углеводородов -34%. Переработка этого же сырья на катализаторе фирмы Энгельхард -23%.

Таким образом расчеты показали низкую активность работы катализатора фирмы Энгельхард. Следовательно, можно рекомендовать замену катализатора фирмы Энгельхард на катализатор КР-110.

СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ РАЦИОНАЛЬНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Э.Д. Иванчина, В.Н. Решетников, А.В. Сгибнев

Томский Политехнический Университет, Томск, Россия

E-mail: TPU@TPU.EDU.RU. Факс 22-39-95

Используемые в нефтепереработке катализаторы изготовлены, как правило, на основе драгоценных металлов и имеют высокую цену. Их стоимость в большинстве случаев сопоставима со стоимостью технологического оборудования установок, на которых они применяются.

Только оптимальная эксплуатация катализатора позволяет использовать его с более высокой эффективностью, удлиняя межрегенерационный пробег, увеличивая «жесткость» ведения процесса и т.п.

Применительно к установке каталитического риформинга бензинов задачу интенсификации процесса, с точки зрения использования катализаторов, можно условно разделить на два направления:

- 1) разработка высокоэффективных каталитических систем;
- 2) повышение эффективности действующих катализаторов за счет обеспечения оптимальных режимов их эксплуатации и регенерации.

Действенным способом обеспечения оптимальной работы алюмоплатиновых катализаторов риформинга является регулирование содержания в них хлора путем добавления хлорорганических соединений в сырье, что непосредственно влияет на эффективность протекания процесса в целом. В то же время это приводит к снижению адсорбции серы на катализаторе, и уменьшению количества образующегося кокса.

Несмотря на важность рассматриваемой проблемы, до сих пор не предложено надежной методики управления каталитическим процессом на действующей установке. В основу предлагаемого подхода положены физико-химические и технологические закономерности превращения углеводородов на Pt-катализаторах. Основные этапы управления производительностью катализатора состоят из формализации механизма превращения углеводородов, построения кинетической модели процесса с оценкой параметров по экспериментальным данным и, наконец, в представлении полного математического описания технологии переработки с учетом нестационарности.

PP-D-6

Предложенные ранее способы управления производительностью катализатора неэффективны, так как в них не учитывается изменение активности катализатора и состава исходного сырья. Так, управление реакторным блоком установки каталитического риформинга осуществляется исходя из влажности ВСГ и содержания хлористого водорода [1]. Такое управление не позволяет обеспечить высокий выход целевого продукта в течение всего времени эксплуатации катализатора, так как не учитывается степень закоксовывания, старения и отравления катализатора. Управление процессом по критерию C_{H_2} / C_{Ar} также не обеспечивает нужной информации из-за постоянно меняющегося состава сырья. По этой же причине приращение концентрации ароматических углеводородов не обеспечивает оценку уровня активности катализатора с учетом временного фактора. При грубой оценке и при одинаковой влажности подают хлор из расчета оптимального соотношения $H_2O : HCl$.

Нами показано, что содержание хлора на монометаллических и полиметаллических катализаторах различается и составляет 0,7 и 0,9 % масс., соответственно. Однако, избыток или недостаток хлора диагностируют по анализу ряда фактов, которые могут быть следствием совсем других явлений.

В свою очередь изменение концентрации водорода в ВСГ может из-за неполного дегидрирования нафтенев, однако, также может быть следствием интенсивного протекания реакций на кислотных центрах, к чему может привести чрезмерное высушивание ВСГ.

Облегчение сырья и уменьшение концентрации нафтенев приводит к снижению концентрации водорода в ВСГ, а также перехлорированию катализатора и его закоксовыванию.

Компьютерная экспресс-оценка уровня кислотной и металлической активности позволяет по ежедневному анализу ВСГ, с учетом состава исходного сырья и технологических параметров, рассчитывать текущую активность катализатора. Методика внедрена на ряде НПЗ России.

Литература

1. П.1693025, Россия.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Интеллектуальные системы в химической технологии и инженерном образовании. - Новосибирск, -Наука. - 1996.-200 с.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНОВ

Э.Д. Иванчина, К.А. Молотов, С.С. Ковыршин

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: TPU@TPU.EDU.RU. Факс 22-39-95

К концу 1990-х годов нефтеперерабатывающая промышленность будет и далее испытывать давление со стороны защитников окружающей среды и потребителей бензинов. Для того, чтобы удовлетворить требованиям экологии и при этом сохранить конкурентную способность на рынках сбыта продукции производители должны постоянно оценивать существующие и потенциально возможные варианты производства моторных топлив. Поскольку потребности в нефтепродуктах не определены на длительный срок, нефтепереработке потребуются оперативно определять оптимальные технологические решения в области производства, которые должны быть гибкими и эффективными с точки зрения затрат.

Чтобы производитель мог удержаться на местном рынке, он должен постоянно совершенствовать технологию. И даже в этом случае в условиях постоянно меняющихся ограничений требований отслеживания оптимальных путей развития всего лишь обеспечивает минимум риска для производства.

Основные проблемы производства бензинов на протяжении 10 - 20 лет вытекают из специфики всех существующих в мировой практике технологий:

- октановое число и объем производства;
- октановое число и экология среды;
- октановое число и себестоимость продукта.

По мере совершенствования автомобильного парка, растет потребление высокооктановых бензинов.

Наметилась общая тенденция к изменению состава бензина и снижения концентрации ароматических углеводородов, бензола, остаточной серы, процентного содержания кислородсодержащих добавок, а также упругости паров, в связи с чем технология производства товарных бензинов совершенствуется как по пути развития и внедрения новых процессов на НПЗ, так и посредством использования более эффективных добавок.

Растущий спрос на бензин в сочетании с более высоким октановым числом привели к замене фракции $C_5 - C_6$ изомеризатом или алкилатом в сочетании с кислородсодержащими добавками, чаще всего МТБЭ и его производными. Наметилась тенденция к снижению содержания риформата в высокооктановом бензине при одновременном увеличении мощностей каталитического крекинга в псевдоожиженном слое. Каждая часть мира самостоятельно решает задачу компаундирования товарных бензинов. Сравнивая товарный бензин, производимый в разных странах, можно отметить, что содержание продуктов каталитического крекинга, алкилирования, полимеризации и изомеризации в суммарном бензине гораздо выше, чем в России. А в бензине, производимом в Японии и Западной Европе содержание риформата самое высокое.

В основе развития и внедрения на НПЗ новых процессов составляют физико-химические и технологические закономерности превращения углеводородов в многостадийном производстве товарных бензинов:

PP-D-7

1. Каталитический риформинг.
2. Каталитический крекинг.
3. Гидрокрекинг.
4. Алкилирование.
5. Изомеризация.

На современном уровне развития науки и техники расчет комплексных технологий производства моторных топлив невозможен без использования методов компьютерного моделирования и искусственного интеллекта. Поскольку производство моторных топлив технологически происходит в ряду взаимосвязанных этапов, компьютерный анализ должен выполняться поэтапно, а именно:

1. Рассмотрение проблемы производства моторных топлив.
2. Анализ существующих ГОСТов на выпуск бензинов и других топлив.
3. Возможные технологии производства топлив (в рамках данного НПЗ и в плане необходимой реконструкции).
4. Выбор и обоснование наиболее эффективного варианта технологий.

Поэтому, целью данной работы является выбор и технико-экономическое прогнозирование выбранного направления производства высокооктановых бензинов, что возможно только при использовании методов математического моделирования и составленных физико-химических моделей процессов.

Основным источником получения высокооктановых бензинов на Ачинском НПЗ является секция 200, включающая процесс риформинга и селективного гидрокрекинга (соответственно реакторы Р-202,203,204 и Р-205).

Действующая на сегодняшний день схема секции 200 является недостаточно эффективной с точки зрения использования как катализатора селективного гидрокрекинга реактора Р-205, так и полиметаллических катализаторов риформинга серии КР.

Действующая технологическая схема является неоптимальной, т.к. требуется дополнительный расход ВСГ для «захолаживания» Р-205 и нарушается оптимальное соотношение углерод/водород.

Преимущества предложенной нами схемы заключаются в возможности дополнительной переработки фр. С5-С6 и частичной оптимизации состава сырья Р-205. Выполненные компьютерные расчеты показали, что эффективность захолаживания фр. С5-С6 зависят от ее углеводородного состава.

Наибольший эффект прироста октанового числа достигается при использовании 2-х реакторной установки среднетемпературной изомеризации.

Разработанная нами система позволила просчитать и третий вариант реконструкции с выделением Р - 205 в отдельную установку с включением в её состав дополнительной печи подогрева.

Очевидно, что окончательный выбор технологии изомеризации должен быть определен по результатам технико-экономических расчётов и сопоставления конкурентных условий рынка при реализации бензинов в регионе.

Основываясь на обширном литературном материале, а также используя наш опыт по исследованиям данных процессов, в ходе работы предложены варианты модернизации действующей установки.

ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПЕЧЕЙ ЭМАЛЬАГРЕГАТОВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Каренгин А.Г., Тихомиров И.А., *Арефьева Р.А., Губайдулина Т.А., Меркулов А.В.

Томский политехнический университет, г. Томск
**АОЗТ "Сибкабель", Томск*

В современных условиях предприятия вынуждены снижать выбросы вредных веществ в атмосферу и искать резервы по снижению себестоимости выпускаемой продукции. Таким резервом, на наш взгляд, является изготовление новых и восстановление бывших в употреблении катализаторов с применением более дешевых и эффективных ультрадисперсных каталитически активных материалов на основе сложных оксидов переходных и редкоземельных металлов (УДКМ). В АОЗТ "Сибкабель" с 1990 г. ведутся работы по регенерации БУК дешевыми и эффективными материалами и накоплен положительный опыт по их применению /1/.

Проведенные ранее лабораторные и стендовые испытания катализаторов на основе УДКМ позволили определить их оптимальный состав применительно к условиям работы эмалиагрегатов /1-3/.

В таблицах 1 и 2 представлены результаты эксплуатационных испытаний блоков катализаторов (600x300x80мм) и (500x500x144мм) соответственно, на эмалиагрегате типа PGZ 15/40 и HE-1000/8, в которых на новый носитель, высокопористый стружечный материал (ВПСМ), нанесен УДКМ.

Таблица 1

Время, Сутки	Коэффициент эффективности каталитической очистки, %	Концентрация трикрезола, мг/м ³		диаметр провода, мм	марка лака	Количество ходов
		до ката- лизатора	после катализатора			
0	98,5	2240	32,1	0,335	теребек	18
32	99,3	5783	36,4	0,335	монэстер	15
40	99	8194,4	30,1	0,335	монэстер	8
46	99	9938,2	34,7	0,38	монэстер	12
86	99,7	2277,7	28	0,4	теребек	8
127	99,3	1727,7	27,8	0,335	теребек	8
196	99,5	8200	34,7	0,4	F-35	18
224	99,2	4355,5	33,6	0,315	ПЭТВ-2	7

Таблица 2

Время Сутки	Концентрация трикрезола, мг/м ³		Коэффициент эф- фективности ката- литической очист- ки %	Диаметр провода, мм	Марка лака	Коли- чество ходов
	до ката- лизатора	после ката- лизатора				
0	94.9	763.3	38.8	0.335	Теребек	4
1	98	608.8	11.4	0.335	Теребек	3
2	98	402	10.2	0.6	Теребек	4
7	98.5	763.3	11	0.6	Теребек	4
8	98.6	763.3	10.1	0.6	Теребек	4
114	97.4	859.9	22	0.45	МТ-533	6
133	95.5	327.8	14.7	0.3	МТ-533	2
157	96.6	812	27.1	0.6	МТ-533	4
188	94.5	593.7	32.4	0.5	ПЭТВ-2	2

Таким образом, длительные эксплуатационные испытания показали, что эффективность каталитической очистки на основе УДКМ не уступает катализаторам на основе платины и палладия и лежит в пределах 94-99%, слабо зависит от диаметра провода, марки лака и количества ходов. При этом стоимость катализаторов на основе УДКМ оказалась значительно ниже стоимости катализаторов на основе платины и палладия (в 5-7 раз). Это подтверждает перспективность и экономическую целесообразность использования катализаторов на основе УДКМ для эффективной очистки отходящих газов эмальагрегатов от вредных органических соединений.

Литература

1. Каренгин А.Г., Губайдулина Т.А., Арефьева Р.А. Катализаторы дожигания отходящих газов эмальагрегатов на основе сложных оксидов неблагородных металлов. Кабельная техника, № 6, 1995, с.41-42.
2. Тихомиров И.А., Каренгин А.Г., Арефьева Р.А., Губайдулина Т.А. Очистка отходящих газов печей эмальагрегатов ультрадисперсными катализаторами. Материалы конференции "Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры. Получение, свойства и применение." Красноярск, 1996, с.209-211.
3. Тихомиров И.А., Каренгин А.Г., Губайдулина Т.А. Катализаторные покрытия на основе ультрадисперсных порошков сложных оксидов переходных и редкоземельных металлов. Материалы конференции "Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры. Получение, свойства и применение." Красноярск, 1996, с.143-145.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА

В C_2 - УГЛЕВОДОРОДЫ

Курзина И.А., Галанов С.И., Белоусова В.Н., Пастухова Н.В.

Томский Государственный Университет, г. Томск, Россия

Ограниченность запасов нефти выдвигает проблему поиска альтернативного сырья для химической промышленности. Таким сырьем может быть природный газ, основным компонентом которого является метан. Проблема разработки процессов превращения метана в жидкое топливо и ценные химические продукты является актуальной. Одним из наиболее перспективных является процесс окислительной димеризации метана в этан и этилен. Однако вопрос о роли в этом процессе состава и свойств сложных оксидных систем остается до конца не выясненным. В настоящей работе изучено влияние состава, поверхностных свойств, способа приготовления оксидных свинецоловянных катализаторов на каталитические свойства в реакции окислительной димеризации метана.

Исследуемые Sn-Pb-O образцы получали прокаливанием на воздухе при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ смеси гидроксидов олова(II) и свинца. Каталитические свойства изучены на проточной каталитической установке при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, при атмосферном давлении и времени контакта 0,5 с. Основность поверхности характеризовали количеством бензойной кислоты, адсорбирующейся на единице поверхности контакта из бензольного раствора.

На свинецоловянных контактах наблюдается рост выхода C_2 углеводородов с увеличением содержания PbO в катализаторах. Наиболее селективна композиция с соотношением $\text{PbO}:\text{SnO}_2 = 80:20$ ($S_{\text{сумм.}} = 51,4\%$). Значительную селективность Sn-Pb-O образцов можно связать с образованием многофазных систем.

PP-D-9

Замечено, что в жестких условиях процесса окислительной димеризации метана активность катализаторов со временем падает, вследствие сильного спекания. Для увеличения стабильности система состава $PbO:SnO_2 = 80:20$ была нанесена на различные носители. Замечено, что каталитические свойства образцов сильно меняются в зависимости от природы носителя. Конверсия метана увеличивается с уменьшением содержания SiO_2 в носителе, вероятно, в связи с образованием силикатных структур, понижающих активность катализаторов. Наибольшим выходом этана и этилена характеризуется образец, полученный нанесением влажной смеси $Pb(OH)_2$ и $Sn(OH)_2$ на корунд. Этот катализатор стабилен и не теряет своей активности в течение длительного времени.

На свинецоловянных катализаторах с увеличением содержания свинца, наблюдается рост концентрации основных центров, в роли которых могут выступать нуклеофильные ионы O^{2-} .

Наиболее селективный в отношении окислительной димеризации метана катализатор состава ($Pb:Sn=80:20$), характеризуется наибольшим содержанием на поверхности основных центров. Наблюдаемая зависимость может свидетельствовать в пользу гетеролитического механизма активации метана под действием нуклеофильного кислорода поверхности для свинецоловянных оксидных катализаторов.

Найденные закономерности позволяют проводить целенаправленный поиск активных и селективных систем для этого процесса.

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЛАМЕНТАРНОГО УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ
КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В СЕРУ

Г.Г. Кувшинов, Ю.И. Могильных, М.Ю. Лебедев

*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Prosp. Ak.
Lavrentieva 5, Novosibirsk 630090, Russia*

В настоящее время существует большой интерес к использованию каталитического процесса прямого окисления сероводорода в серу для очистки газов с большим избытком кислорода. Необходимость в таком процессе возникает, например, при очистке газов горения битумных месторождений. Обычно процесс прямого окисления сероводорода в серу проводится в присутствии активированных углей и катализаторов на основе оксидов металлов. Главными проблемами, возникающими при использовании этих катализаторов, являются их высокая стоимость, наличие высоких расходов на транспортировку, низкая активность либо низкая селективность в условиях больших избытков кислорода. В данной работе исследуется возможность замены указанных катализаторов каталитическим волокнистым углеродом (КВУ) /1/.

Процессу образования КВУ посвящено значительное число публикаций. В /2/ указывается, что этот материал можно получать в виде гранул, что важно при использовании КВУ в качестве катализатора. В /3/ приведены данные о производстве КВУ в процессе разложения природного газа на установке пилотного масштаба.

Исследованию, с целью возможности их использования в качестве катализаторов процесса прямого окисления H_2S в серу, были подвернуты гранулы КВУ полученные при разложении природного газа (CH_4 - 95 % об., C_3H_8 - 5 % об.) в кварцевом проточном микрореакторе идеального перемешивания с виброожиженным слоем катализатора. После восстановления при температуре $500^\circ C$ частиц катализатора, содержащего 87 % вес. NiO , 10 % Al_2O_3 , 3 % CuO , проводился процесс получения КВУ при температуре $550^\circ C$ и удельном расходе природного газа - 120 литров в час на грамм катализатора.

Испытание полученных образцов в процессе прямого окисления в серу проводили в микрореакторе идеального перемешивания с виброожиженным слоем гранул КВУ при температурах 160 - $220^\circ C$. Концентрация H_2S в исходном газе 1 - 2 %. Концентрация кислорода - 5-15 %.

PP-D-10

Сравнение результатов испытания образцов КВУ при температуре 175⁰С с результатами испытаний образцов активированного угля Hydrodargo /4/ в сходных условиях показало, что активность КВУ близка активности активированного угля, а по селективности КВУ превосходит активированный уголь. И это при том, что величина удельной поверхности КВУ (200 м²/г) значительно ниже удельной поверхности этого типа активированного угля (~ 500 м²/г). В результате сравнения с катализаторами на основе оксидов металлов (ИК-27-40, ИКТ-12-8 и КУ-16) при температуре 200⁰С и расходе газообразной смеси 36 л/ч на 1 грамм катализатора КВУ по активности и селективности оказался лучшим.

Для того, чтобы установить, является ли активной фазой КВУ содержащийся в нем Ni исходного катализатора, производилась отмывка образцов КВУ от Ni азотной и соляной кислотой (при этом содержание Ni снижалось с 0,6 до 0,25 % вес). Было показано, что активность КВУ не зависит от содержания Ni. Кроме того, было установлено, что активность КВУ зависит от величины поверхности его мезопор, причем поверхность мелких пор (диаметром до нескольких нанометров) не активна в отношении реакции прямого окисления сероводорода.

Процесс окисления сероводорода в серу на КВУ можно проводить и в условиях конденсации серы, поскольку удалось определить режимы его эффективной регенерации. После нескольких десятков часов работы в качестве катализатора процесса образцы КВУ испытывали в циклическом режиме «получение серы - регенерация КВУ». Показано, что качество КВУ как катализатора процесса после осуществления нескольких циклов не меняется.

Оценочные расчеты показали, что стоимость производства КВУ по крайней мере на порядок меньше стоимости производства катализаторов взятых для сравнения. Это объясняется тем, что при производстве КВУ отсутствуют такие дорогостоящие операции, как активация или нанесение активного компонента. Преимущество КВУ заключается и в том, что имеется возможность его производства именно из тех углеводородсодержащих газов, которые необходимо очищать от сероводорода, например, имеется возможность производить КВУ из газов горения битумных месторождений и здесь же использовать его для очистки от сероводорода этих же газов. Проведение процесса очистки по такой схеме позволит значительно снизить затраты на нее, в том числе и за счет снижения затрат на транспортировку катализатора.

В результате исследований можно сделать вывод о том, что КВУ является перспективным катализатором прямого окисления сероводорода в серу в условиях избытка кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И., Лебедев М.Ю., Кувшинов Д.Г., Заварухин С.Г. Положительное решение на заявку № 97103804 от 29.09.97. Приоритет 12.03.97.
2. Kuvshinov, G.G., Avdeeva, L.B., Goncharova, O.V. and Mogilnykh, Yu.I., *Extended Abstracts of International Meeting on Chemical Engineering and Biotechnology, Thermal Process Engineering,ACHEMA '94*, Frankfurt on Main, 1994, 9.6.
3. Avdeeva, L.B., Kuvshinov, G.G., Goncharova, O.V., Mogilnykh Yu.I. and Likholobov, V.A. *Proceedings of the 1st World Congress Environmental Catalysis, Pisa (Italy)*, 1995, pp. 459 - 462 .
4. Chowdhury A.I., Tollerson E.L., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1990, 68, pp. 449-454.

ПРИМЕНЕНИЕ АДИАБАТИЧЕСКОГО И ТРУБЧАТОГО РЕАКТОРОВ В ПРОЦЕССЕ "ЦЕОФОРМИНГ".

Малозёмов Ю.В., Степанов В.Г., Ионе К.Г.

Конструкторско-технологический институт "Цеосит" СО РАН, г. Новосибирск, 630090, Россия. (Факс: (007)-3832-355-763. E-mail: zeosit@batman.ict.nsc.ru)

В настоящее время, в связи с отказом от использования этилированных автобензинов усилился интерес к процессам, позволяющим получать высокооктановые бензины в одну стадию и без каких-либо присадок и компаундирования. Одним из таких процессов, позволяющим перерабатывать выкипающее до 200-220°C углеводородное сырье без предварительной серо- или гидроочистки, является процесс Цеоформинг, основанный на применении нового цеолитсодержащего катализатора [1-2]. Процесс позволяет получать неэтилированные бензины с любыми октановыми числами (ОЧ), вплоть до бензина Eurosuper-95 (ОЧ - 85 ММ и 95 ИМ), и прошел стадию промышленной апробации на опытно-промышленной установке (5 тыс. т/г) на Нижневартовском ГПЗ и на промышленной установке (40 тыс. т/г) на НПЗ «Glimar» (г. Горлице, Польша) [3]. В настоящее время процесс Цеоформинг активно развивается как в области создания новых типов катализаторов, так и в области разработки и строительства новых установок мощностью от 5 до 300 (тыс. т/г). Последнее требует оптимизации технологического осуществления процесса, в т.ч. по конструкции реакторов и аппаратурному оформлению реакторного узла в целом.

В данной работе проведен сравнительный анализ работы адиабатического и трубчатого реакторов в процессе Цеоформинг. На примере превращения модельного и промышленного сырья проведено моделирование суммарного теплового эффекта химического процесса и профиля температуры в реакторе по слою катализатора для промышленного процесса при использовании трубчатых и адиабатических реакторов.

В результате работы установлена линейная зависимость между адиабатическим разогревом реакции и селективностью образования ароматических углеводородов (рис. 1). При этом прямые проходят практически параллельно. Последнее может быть объяснено тем, что во всех случаях независимо от природы сырья, арены образуются по одинаковому реакционному пути. Профиль температуры по слою катализатора как в лабораторном (рис. 2), так и в

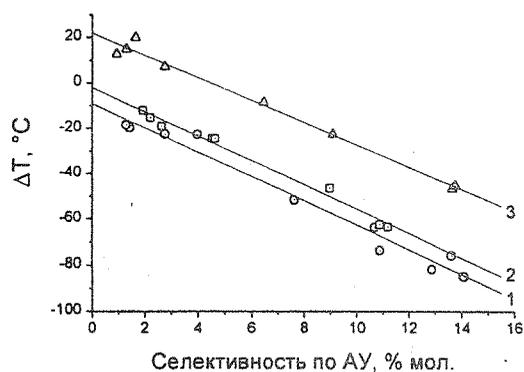


Рис. 1. Зависимость ΔT реакции превращения углеводородов от селективности по аренам для ц-гексана (1), н-гептана (2), смеси н-гептана + ц-гексена-1 (90 + 10% мас.) (3) при $T = 380^\circ\text{C}$; $P = 10$ атм.

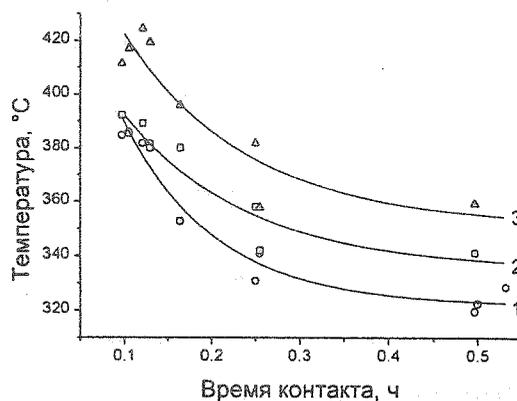


Рис. 2. Расчитанный для адиабатического реактора профиль температуры по слою катализатора, по данным изотермического лабораторного реактора ц-гексана (1), н-гептана (2), смеси н-гептана + ц-гексена-1 (90 + 10% мас.) (3) при $T = 380^\circ\text{C}$; $P = 10$ атм.

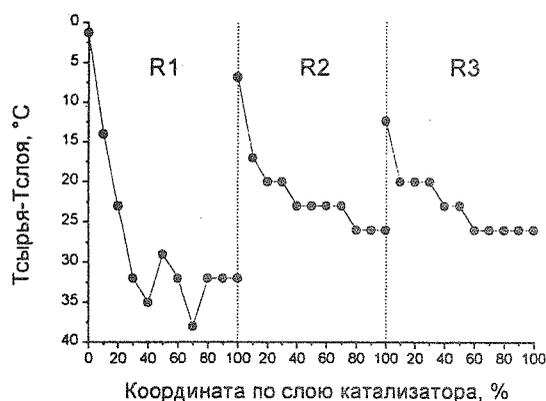


Рис. 3. Профиль температуры по слою 3-х последовательных адиабатических промышленных реакторов.

промышленном (рис. 3) реакторе имеет один и тот же характер. Показано, что применение формальной кинетики основной реакции и реакции дезактивации катализатора, позволяет осуществить детальный расчет и оптимизацию процесса по слою катализатора. В рамках полученных представлений о закономерностях протекания

процесса, показано хорошее соответствие данных лабораторных и промышленных испытаний. Сделаны рекомендации по оптимальному использованию адиабатического и трубчатого реакторов в процессе Цеоформинг, учитывающие стадию регенерации катализатора.

Литература:

1. Степанов В.Г. Ионе К.Г. // Химическая технология, 1996, №3, с.59-70.
2. Stepanov V.G., Ione K.G., Snytnikova G.P. // Catalysts in petroleum refining and petrochemical industries. Amsterdam: Elsevier Science. 1996. v. 100. p. 477-482.
3. Степанов В.Г. Ионе К.Г. // Материалы III международной конференции по химии нефти 2-5 декабря 1997г., Томск, Россия, т.2, с. 123-126.

РР-D-12

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ АСФАЛЬТО-СМОЛИСТЫХ И ПАРАФИНОГИДРАТНЫХ (АСПГ) ОТЛОЖЕНИЙ

Низов В.А., Аншиц А.Г.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, г.Красноярск, Россия
Секция Химические технологии СО РИА, г.Красноярск, Россия*

В составе добываемых в России нефтей содержатся высокомолекулярные соединения, такие как парафины, асфальтены, смолы, которые при изменении термобарических условий осаждаются в виде асфальто-смолистых и парафиногидратных (АСПГ) отложений в призабойной зоне пласта, на стенках ствола добывающих скважин и нефтепромысловом оборудовании.

Новый процесс разрушения АСПГ-отложений основан на взаимодействии щелочных металлов с водой. Особенности поведения щелочных металлов в системе щелочной металл - вода, позволяют сделать вывод, что в водных системах с литием и натрием реализация процессов взаимодействия компактных металлов возможна при сбалансированном теплоотводе. Для калия, рубидия, цезия и легкоплавких смесей щелочных металлов вероятность неуправляемых взрывных процессов крайне высока.

Опытно-промышленные термохимические заряды (ТХЗ) изготовлены из трубных заготовок сплава АД31Н размером 500x32x1 мм, заполненных активной массой на основе натрия двух марок: "Натрий металлический технический" по ГОСТ 3273-75 (тип заряда НТ) и "Натрий металлический неочищенный" по ТУ 6-01-20-69-91 (тип заряда НН).

Основным достоинством предлагаемого процесса является локализация теплового воздействия непосредственно в реакционной зоне без транспортных коммуникаций и промежуточных рабочих сред, что позволяет избежать существенных потерь тепла, скоростных напоров и энергии генерируемых колебаний. При этом возникает возможность создания в реакционной зоне суб- или суперкритических условий, где резко возрастает растворимость углеводородов в водных средах.

Апробация технологии термохимического разрушения АСПГ-отложений на разных месторождениях показала, что этот метод наиболее перспективен

для месторождений нефти с интенсивным парафиноотложением, для которых традиционные методы очистки низкоэффективны.

В процессе промысловых испытаний основное внимание уделялось отработке режимов выгрузки отработанных парафиновых шламов из НКТ, регламентации технологических приемов в зависимости от состояния скважин и выявлению узких мест технологии обработки скважин. По результатам промысловых испытаний "Технология термохимического разрушения АСПГ-отложений" рекомендована для промышленной реализации в НГДУ "Туймазанефть". В качестве примера в таблице приведены результаты обработки некоторых скважин в НГДУ "Туймазанефть".

Результаты промышленной реализации процесса в НГДУ "Туймазанефть"

№ скв.	Технологический режим		Дебит жидкости, м ³ /сут.		Прирост Q _н , т/сут.	Дата обработки
	Q _н , т/сут	Q _ж , м ³ /сут.	до обраб.	после обр.		
2490	8	25	23	25	0,6	29.11.96
2330	4	110	98	111	0,5	18.02.97
1872	2,5	30	21	30	0,3	19.03.97
329	3,2	38	32	40	0,6	30.06.97
1228	10	71	64	60	0,6	05.08.97

Приведенные данные показывают, что в результате однократной обработки скважин ТХЗ восстанавливается технологический режим работы скважины, а увеличение суточного дебита нефти достигает 10-30%.

Практический опыт реализации нового процесса показал, что на его основе могут быть успешно решены следующие актуальные задачи:

- разрушение АСПГ-отложений в скважинах, оборудованных УЭЦН, где другие методы неэффективны или связаны с высокими затратами;
- обработка призабойных зон при проведении подземного ремонта скважин для восстановления их проницаемости;
- обработка скважин в системе поддержания пластового давления для ограничения водопритока в промытых зонах и включения в работу застойных зон пласта.

ВОЗМОЖНОСТИ МАЛОТОННАЖНОГО НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА НА ПРИМЕРЕ ОСВОЕНИЯ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ

Б.С. Краснов⁽¹⁾, О.С. Краснов⁽²⁾, Н.М. Островский⁽³⁾

⁽¹⁾ *ИЭиОПП СО РАН, г. Красноярск,* ⁽²⁾ *СНИИГГиМС, г. Новосибирск*
⁽³⁾ *Омский филиал ИК СО РАН, г. Омск*

В условиях спада производства в нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности естественно стремление субъектов Федерации к обеспечению собственными ресурсами сырья и производством нефтепродуктов. При этом возрастает роль малотоннажных и малогабаритных производств, которые имеют как преимущества, так и недостатки. В докладе они будут рассмотрены на примере анализа вариантов освоения Верх-Тарского месторождения Новосибирской области. Новосибирская область - достаточно крупный потребитель нефтепродуктов. Максимальный уровень потребления - 3.6 млн. т. достигнут в 1990 году. В перспективе до 2000 года общая потребность составляет 3.8-4.0 млн. т., в том числе 63% - светлых, 32% - мазута, 2% - битумов.

Разработано несколько вариантов освоения месторождений Новосибирской области, главным из которых является Верх-Тарское. Оптимальным является добыча на уровне 1.5 млн. т. в год. Возможны три направления ее использования:

1. Подача в транссибирский нефтепровод на Омский или Ачинский НПЗ.
2. Строительство малотоннажных установок (МТУ) вблизи мест добычи.
3. Строительство малого НПЗ (1-3 млн. т/год).

Комбинированное решение заключается в последовательном переходе от 1-го к 3-му варианту. При этом средства от продажи нефти будут одним из источников инвестирования строительства.

Подача новосибирской нефти на Омский или Ачинский НПЗ легко реализуема, т.к. качество нефти высокое, а на обоих НПЗ имеются свободные мощности. Кроме того, транспортные затраты на перекачку новосибирской нефти ниже, чем томской. В тоже время, основная масса чистой прибыли будет при этом аккумулироваться на НПЗ.

Строительство МТУ имеет несколько преимуществ. Она позволит обеспечить район добычи нефти основными нефтепродуктами и будет способствовать быстрому освоению месторождений и территорий. Для МТУ характерна гибкость технологической схемы и блочное ее наращивание. Наконец, МТУ привлекательны для инвесторов вследствие низкой стоимости и быстрой окупаемости.

При переработке Верх-Тарской нефти на МТУ мощностью 100 тыс. т/год возможно получение следующей продукции:

<i>Продукт</i>	<i>Выпуск, тыс. т/год</i>
Бензин А-76	28-30
Дизтопливо летнее	15-18
Дизтопливо зимнее	16-19
Мазут 40	20-25
Мазут 100	15-20

При этом затраты составят 65-70 млрд. руб./год, стоимость продукции - около 700 тыс. руб./т, а годовая прибыль - около 40 млрд. руб. Срок окупаемости МТУ (например, "Омского проекта") не превышает 1 года.

Тем не менее, МТУ не станут альтернативой комплексным НПЗ и ГПЗ и не смогут их заменить ни сейчас, ни в будущем. Прежде всего, они не обеспечивают необходимый ассортимент нефтепродуктов (смазки, масла, электродный кокс, растворители), имеют высокую себестоимость и низкую глубину переработки.

Строительство малого НПЗ оправдано при суммарной его мощности ближе к 3 млн. т/год. Оптимальный вариант переработки Верх-Тарской нефти - топливный, т.к. для получения битумов она малопригодна, а получение масел, смазок и кокса на малых НПЗ - нерентабельно. При этом возможны как неглубокая схема переработки, так и последующее повышение глубины за счет процессов крекинга, изомеризации и алкилирования. Высокое содержание в нефти бензиновых фракций позволит получать из нее свыше 30% товарных бензинов при отсутствии производства реактивного топлива. При переработке средних дистиллятов в реактивное и дизельное (летнее) топлива можно обойтись без процессов гидроочистки. Такой вариант может служить первой очередью малого НПЗ.

По предварительным оценкам стоимость строительства МНПЗ мощностью до 3 млн. т/год составляет 0.7-1 млрд. долл. (4-6 трлн. руб. в ценах 1997 года). При такой мощности необходимо рассмотреть вариант догрузки МНПЗ томской нефтью. Возможным местом строительства МНПЗ должен быть населенный пункт со сложившейся инфраструктурой, строительными мощностями, железнодорожным транспортом. В качестве кандидатов более других подходят Куйбышев, Барабинск и Новосибирск.

Для окончательного выбора способа освоения новосибирской нефти, мощности перерабатывающего предприятия, его технологической схемы и определения проектной стоимости необходимо выполнение специального ТЭО.

PP-D-14

МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ И БАНК ДАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Н.М. Островский, К.С. Гуляев, О.Н. Семенова, В.К. Дуплякин

Омский филиал Института катализа СО РАН, г. Омск

В последние 7-10 лет в нефтепереработке сохраняется тенденция к снижению содержания сероорганических соединений (RS) в моторных топливах. Это вызвано принятием во многих странах законодательных актов, ограничивающих содержание серы в топливах на уровне 0.05 и даже 0.01 % масс. В России также приняты стандарты на экологически чистые топлива (ТУ 38.1011348-90).

Для решения этой задачи многими фирмами разработаны новые катализаторы и процессы глубокой гидроочистки, а также совершенствуются методы испытаний катализаторов. Специфика процессов гидроочистки такова, что процедура испытаний длится

5-7 дней. Действующая в настоящее время в России методика испытаний (ОСТ 38 01130-77) не позволяет оценивать катализаторы глубокой гидроочистки.

При разработке методики, представленной в данном докладе, авторы исходили из следующих принципиальных положений, определяющих пригодность катализатора для глубокой гидроочистки:

1. Наиболее трудно разрушаемыми (в реакции гидрогенолиза) сернистыми соединениями являются алкилзамещенные дибензтиофены, сконцентрированные во фракции сырья, выкипающей при температуре выше 315 °С.

2. Современный катализатор должен обеспечивать глубокую гидроочистку при температуре не выше 370 °С, давлении не выше 40 атм., объемной скорости сырья не ниже 2 час⁻¹ и при содержании серы в сырье (дизтопливо) не менее 1 %.

3. Процедура подготовки катализаторов (осернение) должна быть такой, чтобы не ухудшала свойства потенциально активных катализаторов.

4. Проведение испытаний при фиксированных условиях (температура, давление, объемная скорость) не обеспечивает надежной дискриминации катализаторов по активности при высокой конверсии (в гидроочистке конверсия RS не менее 90%).

Разработка методики включала обоснование типа стандартного сырья, процедуры испытаний, условий реакции и последовательности их изменений, выбор критериев эффективности катализаторов, а также процедуры их осернения.

В качестве стандартного сырья для испытаний выбрана дизельная фракция, выкипающая в интервале температур 240-350 °С, с содержанием серы 1.0-1.2 %.

Процедура испытаний включает сушку и осернение катализатора, приработку катализатора при $P=40$ атм., $T=350$ °С и $LHSV=4$ ч⁻¹, и испытание активности по одной из программ (короткой или полной) с регулированием концентрации H₂S в циркулирующем водород-содержащем газе (ВСГ).

Испытания проводятся в проточном изотермическом реакторе с обязательной циркуляцией ВСГ. При каждой комбинации T и $LHSV$ жидкие продукты реакции усредняются (накапливаются) в течение не менее 4-х часов. Часть продукта разгоняется на фракции выкипающие до и после 315 °С. Анализ остаточного содержания серы проводится как во всей пробе продукта, так и в ее фракциях.

Оптимальным способом осернения является подача на катализатор гидроочищенной фракции с добавлением легкоразрушаемых сернистых соединений.

В качестве критериев эффективности приняты:

1. Минимальная температура (T_{\min}) обеспечивающая остаточное содержание серы в продукте не более 0.05 % масс. при $LHSV=4$ ч⁻¹.
2. Максимальная объемная скорость сырья ($LHSV_{\max}$) обеспечивающая при $T=350$ °С заданную степень очистки - не более 0.05 % масс. серы.
3. Температурный запас катализатора ($\Delta T_{\max} = 370 - T_{\min}$), являющийся характеристикой его потенциальной стабильности.
4. Конверсия сернистых соединений во фракции с $T_{\text{кип}} > 315$ °С.
5. Снижение конверсии RS к концу испытаний при возврате к исходным условиям $T=350$ °С и $LHSV=4$ ч⁻¹.

Методика опробована на ряде зарубежных и отечественных катализаторов и продемонстрировала "высокую чувствительность" к их качеству. Определена условная "полоса отставания" промышленных отечественных катализаторов от лучших зарубежных, которая оценивается в 15-20 °С. Лучший отечественный катализатор ГО-70 при специальной процедуре осернения приближается к зарубежным.

В Омском филиале Института катализа СО РАН накоплен необходимый опыт и имеется экспериментальная база (установки OL-105 и OL-120) для проведения сравнительных испытаний катализаторов глубокой гидроочистки. Их результаты могут быть основой для принятия решения об эксплуатации катализатора.

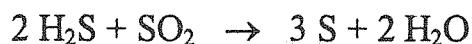
**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ "КИСЛЫХ" ГАЗОВ
НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

З.П. Пай, А. Ермакова, О.К. Акмалова

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

Для переработки небольших объёмов (400-6000 м³/час) концентрированного сероводородного газа (≥20% об.) экономически целесообразно применять жидкофазные методы регенерации серы.

В связи с этим применение метода, основанного на проведении реакции Клауса [1]



в жидкой фазе, весьма перспективно.

Несмотря на то, что стехиометрия взаимодействия H₂S с SO₂ в водной среде такая же, как и для газофазной реакции Клауса, химия процесса имеет существенные отличия, связанные с большой ролью промежуточных соединений, которые при восстановлении образуют серу.

В течении ряда лет в Институте катализа СО РАН проводились исследования по изучению механизма и кинетики протекания реакции Клауса в водной среде. Результатом этих исследований является создание каталитического жидкофазного способа СОЖ [2].

Сорбент, используемый в процессе СОЖ, представляет собой водный раствор аммиачных солей ортофосфорной кислоты, обладающий буферными свойствами. Раствор содержит также тиосульфат аммония и гомогенный катализатор.

Разработанный состав контактного раствора и выбранные условия оптимального ведения процесса СОЖ прошли проверку в пилотном и в опытно-промышленном (нагрузка по H₂S - 250 м³/час 23% об. газа) масштабах.

PP-D-15

В настоящее время для реализации процесса в промышленности определено основное аппаратное оформление процесса. Для переработки сероводородного газа с объемной долей $H_2S \geq 20\%$, содержащего примеси CO_2 и H_2O , предложена принципиальная схема процесса. Схема включает в себя следующие основные стадии: термическую, каталитическую и отделения серы от раствора.

Технология СОЖ, сохраняя основной показатель - высокий серосъем с единицы реакционного объема, становится конкурентно-способным по отношению к технологии газофазного Клаус-процесса и обладает рядом преимуществ. В частности, процесс позволяет:

- - снизить требования к точности регулирования $H_2S : O_2$ на термической стадии и существенно упростить за счет этого технологическую схему процесса и его управления;
- - не производить глубокую очистку газа от паров серы и воды перед каталитической стадией;
- - достигать высокой эффективности, получая газ с содержанием H_2S не более $5 \div 10$ ppm.

Литература.

1. A new regenerable FGD process // Sulfur.-1993. -v. 228, Sep-Oct. P. 47-48.
2. З.П. Пай, А. Ермакова, Н.Н. Кундо и др. Утилизация серы в процессах очистки и переработки углеводородного сырья // Химия в интересах устойчивого развития. 1994.-т.2. -№1.- С. 483-486.

PP-D-16

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТЕЙ

Н.А. Сваровская

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Скважинная продукция представляет собой трехфазную систему, состоящую из газовой, жидкой и твердой (механические примеси) составляющих. Знание внутренних структур составляющих системы, поиск функциональных взаимосвязей свойств между ними являются необходимым исследовательским этапом прогнозирования процессов подготовки «сырых» нефтей.

«Нефть - газ - вода» - неидеальная многокомпонентная система. Она может характеризоваться представительной выборкой макроскопических свойств и технологических параметров, представляющих собой усреднение характеристики состава и строения. С другой стороны, содержащиеся в ней соединения отражают физико-химические закономерности условий формирования и генезиса нефтяных систем.

В основу систематизации нефтей, углеводородного состава, наблюдаемых свойств должна быть положена, прежде всего, аналогия реакционной способности различных компонентов. Показателями реакционной способности могут быть величины, характеризующие стабильность или активность веществ, молекулярно-структурные особенности строения, а также процессы происходящие в самой нефтяной системе: склонность к ассоциатообразованию, надмолекулярным структурам и другие.

Проведенные ранее нами исследования по систематизации нефтей, включая и углеводородный состав месторождений Западной Сибири [1] и поиску функциональных взаимосвязей их свойств [2] позволили выделить

наиболее информативные показатели, отвечающие за процессы, происходящие в нефтях, в том числе и «сырых», характеризующие их.

Так, наибольшее внимание привлекает функция распределения плотности, хорошо коррелируемая с электронными характеристиками строения молекул. В качестве фактора, оценивающего интенсивность межмолекулярных взаимодействий, влияющих и на стойкость нефтяных эмульсий, выбрана величина суммарного дипольного момента молекул (гомологических рядов, групповых составляющих), численно выражающая полярность.

Уровень полярности позволяет прогнозировать технологию установок подготовки нефти.

Анализ выборки параметров: газосодержание, выхода светлых фракций, в совокупности с показателем плотности говорит о стабильном или нестабильном состоянии нефтяных систем и может быть положен в основу проектирования процессов стабилизации.

Поэтому для предварительной оценки процессов промышленной подготовки нефтей, с нашей точки зрения, необходим следующий набор показателей: плотность нефтей; содержание серы, твердого парафина, смол и асфальтенов, выход фракции до 300 °С, газосодержание, обводненность, тип пластовой воды и минерализация.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Марасанова И.В. Физико-химические вопросы систематизации углеводородов нефтяных систем. - Томск: препринт ТПУ, 1997 - 56 с.
2. Кравцов А.В., Сваровская Н.А. и др. Функциональная взаимосвязь свойств нефтей и нефтепродуктов месторождений Западной Сибири. - Томск: препринт ТФ СОАН СССР, 1988. - 36 с.

БЛОК-СИСТЕМА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА

Н.А. Сваровская, И.Ю. Зеленко

Томский политехнический университет, Томск, Россия

В промышленности гомогенный процесс высокотемпературного пиролиза реализован в трубчатых печах.

Основная технологическая проблема для печей пиролиза – это универсальность по отношению к сырью, которое может меняться от газов (этана и др.) до жидкого.

Возникающие при этом задачи перепрофилирования и перепроектирования реакторов (печей) решаются с использованием современной интеллектуальной компьютерной системы рассматриваемого процесса.

Информационно-моделирующая система (ИМС) основного узла пиролизной технологии - блока печей, разработана на кафедре химической технологии топлива Томского политехнического университета, которая постепенно будет совершенствоваться до интеллектуальной экспертной системы всей технологической линии.

ИМС состоит из нескольких блоков, каждый из которых представляет собой пакет программ и файлов данных:

- блок математических моделей включает: библиотеки моделей кинетики пиролиза газообразного (этан-пропановых фракций, фракции C₄, ШФЛУ) и жидкого сырья (бензиновых фракций н.к. - 150, н.к.-180 и рафинатов), модели пиролизных печей типа SRT-1, SRT-2 (SRT-3,4);

- банк физико-химических данных;

- графический блок содержит: схемы реакторов (печей SRT-1, SRT-2) и всей технологической линии;

- блок «SOSTAW» для компоновки состава исходной сырьевой смеси из двух и более углеводородных фракций;

- блок «MS» формирования моделирующей системы узла печей пиролиза;

- блок вывода результатов.

Блок «MS» - основной. В нём задаются изменяемые параметры (количество печей в блоке, работающих на жидком и газообразном сырье; на каждую печь - состав сырья, нагрузки, конструктивные параметры змеевиков и др.) и выполняются расчеты.

Так как змеевики печей конструктивно отличаются, то расчет выполняется позонно. Для каждой зоны задается свой диаметр, длина и количество труб.

Функциональные возможности ИМС определяются чувствительностью её математических моделей к изменению химического состава сырья. Модели основаны на физико-химических закономерностях протекающих явлений и включают покомпонентный состав сырья и продуктов.

Вопросы построения детерминированных моделей кинетики и реакторов процесса пиролиза подробно описаны в работах [1,2,3].

Необходимые параметры и данные составов сырья были взяты на производстве ЭП - 300 завода «Этилен» Томского химкомбината.

ИМС реализована с помощью математического языка Pascal и численного метода Гира. Работа осуществляется в MS DOS, Turbo - Vision, на машинах типа IBM PS AT - 486.

С помощью представленной ИМС блока реакторов можно решать следующие производственные задачи: 1) оценивать пригодность предлагаемого углеводородного сырья, как пиролизного; 2) подбирать технологический режим и нагрузки; 3) выдавать рекомендации по использованию побочных продуктов и отходов производства как добавку или как основное сырье; 4) с целью перепрофилирования на другой тип сырья выполнить расчет действующих печей пиролиза; 5) при реконструкции печей - замене одного типа змеевика на другой, рассчитать необходимые характеристики их эксплуатации и ведения процесса.

Литература.

1. Физико-химические вопросы построения детерминированных моделей пиролиза углеводородного сырья. Ч.1: Аспекты формирования механизма и оценки кинетических параметров. / Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Зеленко И.Ю.; Том. Политех. Ун-т. - Томск, 1997. - 32 с.: ил. - Библ.: 42 назв. - Рус. - Деп. В ВИНТИ. - № 1059 - 97.
2. Компьютеризированный справочник. Физико-химические процессы в газе и плазме: В 2 т. - М.: Изд-во МГУ. 1992.- Т.1: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме.
3. Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Тризна А.Г., Зеленко И.Ю. Физико-химические основы моделирования неизотермических реакторов на примере пиролиза бензинов. / Хим. промышленность, - 1995. - № 2. - С. 36-38.

Топохимический контроль над фильтрацией активных жидкостей в условиях заводняемого нефтяного пласта

Телин А.Г., Долوماتов М.Ю., Сафуанова Р.М., Зайнетдинов Т.И.

ВНИИЦ «Нефтегазтехнология», г. Уфа

Установлено, что фильтрация химически активных жидкостей в условиях заводняемого нефтяного пласта протекает в соответствии с классическими закономерностями топохимии, типа уравнений Аврами-Ерофеева. Многочисленные эксперименты авторов, а также обработка результатов других исследователей показали, что при фильтрации активной жидкости коэффициент проницаемости уже не является только геометрической характеристикой пористой среды, а зависит от свойств фильтруемой жидкости. При этом найдена закономерность, которая описывает кинетику процессов фильтрации независимо от природы физико-химических взаимодействий жидкости и пористой среды.

Так, изменение коэффициента проницаемости и концентрации активного компонента фильтруемой жидкости подчиняется закономерностям (1) и (2):

$$K = K_0 [\exp(-kt^n)], \quad (1)$$

$$\alpha = 1 - \exp k't^{n'}, \quad (2)$$

где K и K_0 - текущая и начальная проницаемость;

t - время;

α - степень превращения;

k, k', n, n' - кинетические константы.

Физический смысл отмеченных явлений, по нашему мнению, заключается в том, что при фильтрации активных жидкостей происходит образование новой по своей природе и структуре поверхности раздела между твердой фазой и фильтруемой жидкостью, что, собственно, и является областью действия закономерностей топохимии.

В практике добычи нефти такие процессы представлены повсеместно. Закачка сточных вод, содержащих остаточное количество нефтепродуктов, мехпримесей и химреагентов, приводит к изменениям свойств нефти, воды, коллекторских характеристик порового пространства. Воздействие на призабойную зону и пласт агрессивными химреагентами - кислотами, щелочами, водорастворимыми полимерами, углеводородными растворителями, поверхностно-активными соединениями, осадко-гелеобразующими системами с целью интенсификации добычи нефти и увеличения нефтеотдачи непосредственно направлено на изменение свойств нефти, воды и поверхности горной породы.

Дальнейшее развитие этого направления на наш взгляд позволит более глубоко изучить механизм процессов, происходящих в пористой среде при фильтрации активных жидкостей, уяснить физический смысл кинетических параметров, получаемых из экспериментальных данных.

Использование кинетических констант на практике уже сегодня позволяет более обоснованно подходить к выбору того или иного состава для ОПЗ скважин в карбонатных коллекторах, рассчитывать оптимальный объем закачки биоцида и темп его нагнетания для очистки ПЗП от биообразований

РЕГУЛИРОВАНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ С ВОДО- И НЕФТЕ- НАСЫЩЕННОЙ КАРБОНАТНОЙ ГОРНОЙ ПОРОДОЙ

А.Г. Телин, И.П. Крайкина, Т.И. Зайнетдинов, А.Е. Лепилин
ВНИИЦ "Нефтегазтехнология", Уфа, Россия

В настоящее время основными геолого-физическими мероприятиями, обеспечивающими увеличение темпов отбора нефти из карбонатных коллекторов, являются кислотные обработки. Для увеличения их эффективности применяют специальные добавки - замедлители скорости реакции кислоты с карбонатной горной породой, которые обеспечивают более глубокое проникновение кислоты в пласт. Вместе с тем, анализ промысловых данных показывает, что успешность кислотного воздействия на "старых" площадях не превышает 30%. Главной причиной низкой эффективности кислотных обработок является то обстоятельство, что кислота при фильтрации в призабойной зоне пласта попадает преимущественно в интервалы с повышенной водонасыщенностью. При этом скорость реакции соляной кислоты с водонасыщенной карбонатной породой превышает скорость реакции кислоты с нефтенасыщенной породой из-за диффузионных затруднений.

В настоящей работе предложены методы регулирования скорости реакции соляной кислоты с водо- и нефтенасыщенной карбонатной пористой средой путем введения добавок - одно, двух и трехатомных спиртов, органических растворителей, поверхностно активных веществ. В результате проведенных исследований установлено, что макрокинетика реакции соляной кислоты с горной породой хорошо описывается уравнением Авраами-Ерофеева:

$$v_t = v_0(1 - e^{-kt^n}) \quad (1)$$

характеризующим кинетику топохимических процессов. В уравнении (1) показатель степени n является мерой анизотропности среды. Результаты некоторых экспериментов приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Возникновение периода индукции в нефтенасыщенной пористой среде объясняется низкой скоростью диффузии кислоты через пленку нефти. Оценка влияния диффузии на скорость реакции осуществляется с помощью фактора внутридиффузионного торможения, в нашем случае равного отношению максимальной скорости реакции чистой соляной кислоты в водонасыщенной пористой среде к скорости реакции кислоты в других средах. Аналогичным образом проводится оценка при добавках к кислоте различных реагентов.

Применение добавок ПАВ, растворителей и спиртов позволяет выравнивать скорость реакции кислоты с карбонатной породой в водо- и нефтенасыщенных интервалах, что на практике приводит к значительному увеличению эффективности кислотных обработок.

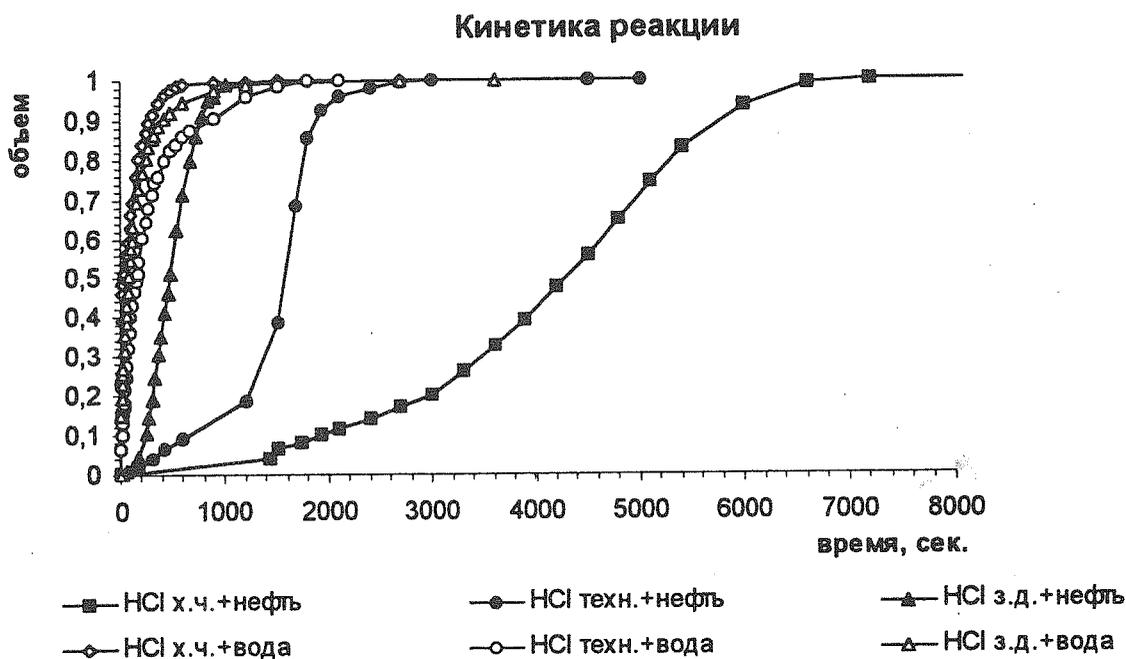


рис. 1.

Таблица 1.

**Кинетические параметры и факторы диффузионного торможения при реакции
кислотных составов с карбонатной породой**

Система	k	n	f _D
HCl х.ч. (водонас.)	-0.9514	0.5001	1.00
HCl х.ч. (нефтенас.)	-0.0002152	1.9248	79.99
HCl техн. (водонас.)	-0.3387	0.781	3.72
HCl техн. (нефтенас.)	-0.0002645	2.50	14.61
HCl з.д. (водонас.)	-0.5961	0.701	1.75
HCl з.д. (нефтенас.)	-0.003832	2.5186	8.73
HCl техн.+бутанол (водонас.)	-0.2599	0.6684	5.77
HCl техн.+бутанол (нефтенас.)	-0.1287	1.027	7.32
HCl зам.д.+бутанол (водонас.)	-0.3311	0.6118	5.14
HCl зам.д.+бутанол (нефтенас.)	-0.05518	1.122	15.34
HCl техн.+полиглицерин (водонас.)	-0.6341	0.3558	0.91
HCl техн.+полиглицерин (нефтенас.)	-0.000222	2.2935	22.83
HCl зам.д.+полиглицерин (водонас.)	-0.3676	0.3427	3.55

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

- PL-2** ***В.Н. ПАРМОН***
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ 7
- PL-3** ***R. DOEPPER, A. RENKEN***
ТЕХНОЛОГИЯ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ 8
- PL-4** ***М.Г. СЛИНЬКО, А.С. НОСКОВ***
ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ..... 14
- PL-5** ***K.R. WESTERTERP, J.W. BOLK***
ВЗРЫВАЕМОСТЬ ДВИЖУЩИХСЯ ГАЗОВ 17

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

- ОР-А-1** ***D. DUCA, T. VIDUCZY***
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ
АЦЕТИЛЕН-ЭТИЛЕНОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ
МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО 23
- ОР-А-2** ***В.В. БАРЕЛКО, П.И. ХАЛЬЗОВ, Э.А. ФЕДОРИН***
ДЕТОНАЦИОННЫЕ АВТОВОЛНЫ В ПРОЦЕССАХ КИПЕНИЯ
КАК ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТРУМЕНТ ФОРМИРОВАНИЯ
КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ФАЗ НА ПОВЕРХНОСТЯХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ..... 27
- ОР-А-3** ***ALESSANDRA BERETTA, PIO FORZATTI***
НОВЫЙ КОЛЬЦЕОБРАЗНЫЙ РЕАКТОР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КИНЕТИКИ..... 31
- ОР-А-4** ***Е.И. ЛАТКИН, В.И. ЕЛОХИН***
ИЗУЧЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И АВТОВОЛНОВЫХ ЯВЛЕНИЙ
В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА Pt (100) МЕТОДОМ
СТАТИСТИЧЕСКОГО РЕШЕТОЧНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ 35

ОР-А-5	<i>В.И. САВЧЕНКО, С.И. ФАДЕЕВ, А.Ю. БЕРЕЗИН, А.В. КАЛИНКИН, Н.И. ЕФРЕМОВА, Н.А. ГАЙНОВА, С.Н. ПАВЛОВА, Е.А. ИВАНОВ</i> РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ДИСКРЕТНО-НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ.....	39
ОР-А-6	<i>В.С. БЕСКОВ, С.В. ГЕТМАНЦЕВ, А.В. КРАВЦОВ</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ.....	41
ОР-В-1	<i>И.В. МЕЛИХОВ, А.М. КУТЕПОВ, А.Я. ГОРБАЧЕВСКИЙ, А.Г. ЧУРБАНОВ</i> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОПЕРЕНОСА И ГИДРОДИНАМИКИ ПРИ ЭВОЛЮЦИИ ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ РЕАКТОРА.....	45
ОР-В-2	<i>Г.Т. БАЛАКАЕВА, У.К. ЖАПБАСБАЕВ</i> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АЭРОТЕРМО- ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В АППАРАТАХ С ПОРИСТОЙ ВСТАВКОЙ.....	47
ОР-В-3	<i>Б.Б. ЧЕСНОКОВ, Б.Я. СТУЛЬ, А.В. ДЕРЮГИН, М.Г. СЛИНЬКО</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО СРЫВА В ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРАХ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСИ ЭТИЛЕНА.....	49
ОР-В-4	<i>А.П. ГЕРАСЕВ</i> НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ВОЛН В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА.....	53
ОР-В-5	<i>Е.А. ИВАНОВ, С.И. РЕШЕТНИКОВ, А.А. ИВАНОВ, Л. КИВИ-МИНСКЕР, Р. ДОЕПЕР, А. РЕНКЕН</i> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ НА ОСНОВЕ ДВУХ ТИПОВ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ. ПЕРИОДИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРА.....	55

ОР-В-6	И.В. КОПТЮГ, Р.З. САГДЕЕВ, В.Н. ПАРМОН, Б.В. ФЕНЕЛОНОВ, Л.Ю. ХИТРИНА, С.И. КАБАНИХИН, К.Т. ИСКАКОВ ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ЖИДКОЙ ФАЗЫ ВНУТРИ ГРАНУЛЫ ПОРИСТОГО ТЕЛА МЕТОДОМ ЯМР-ТОМОГРАФИИ <i>IN SITU</i>	58
ОР-С-1	А.В. ВОРОНЦОВ, Е.Н. САВИНОВ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ВОЗДУХА	63
ОР-С-2	А.А. АХУНДОВ, Х.М. АЛИМАРДАНОВ, Ч.М. ШАБАНОВА АППАРАТ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ	65
ОР-С-3	А.Г. КАРЕНГИН, И.А. ТИХОМИРОВ, А.В. МЕРКУЛОВ, С.А. СОСНОВСКИЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И РЕАКТОРА	69
ОР-С-4	А.С. САДОВСКИЙ, В.А. КЕРНЕРМАН, К.А. МИШЕНИНА, В.Н. ГЕЙМАН, А.К. АВETИСОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОФИЛЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ГАЗОФАЗНОГО НИТРОВАНИЯ БЕНЗОЛА	72
ОР-С-5	В.Я. СЫРОПЯТОВ, В.В. БАРЕЛКО, В.М. ЗИНЧЕНКО, Л.А. БЫКОВ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ СОЗДАНИЯ АММИАЧНО-ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ В ТЕХНОЛОГИИ УПРОЧНЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	73
ОР-С-6	А.Н. ЗАГОРУЙКО МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕВЕРС-ПРОЦЕССА ДОЖИГАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С УЧЕТОМ АДСОРБЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ	75
ОР-С-7	G.F. FROMENT ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕЗ-ГАЗА МЕТОДАМИ ПАРОВОГО РЕФОРМИНГА И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА	77

ОР-С-8	<i>A.A. LAPKIN, S.P. PERERA, S.R. TENNISON, B.D. CRITTENDEN, R.W. FIELD, W.J. THOMAS</i> РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА С УГЛЕРОДНЫМИ МЕМБРАНАМИ ДЛЯ ГОМОГЕННЫХ ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ 79	79
ОР-С-9	<i>З.Р. ИСМАГИЛОВ, М.А. КЕРЖЕНЦЕВ, В.Н. КОРОТКИХ, Б.И. ЛУНЮШКИН, Ю.В. ОСТРОВСКИЙ</i> КОЛЬЦЕВОЙ ЯДЕРНО-БЕЗОПАСНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СМЕШАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ РАДИОНУКЛИДЫ 81	81
ОР-С-10	<i>И.А. ЗОЛОТАРСКИЙ, В.А. КУЗЬМИН, Е.С. БОРИСОВА, Л.Н. БОБРОВА, Н.А. ЧУМАКОВА, Е.А. БРУШТЕЙН, Т.В. ТЕЛЯТНИКОВА, А.С. НОСКОВ</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ..... 84	84
ОР-С-11	<i>Г.Г. КУВШИНОВ, Ю.И. МОГИЛЬНЫХ, Д.Г. КУВШИНОВ</i> НЕПРЕРЫВНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ФИЛАМЕНТАРНОГО УГЛЕРОДА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ..... 86	86
ОР-С-12	<i>Н.М. ДОБРЫНКИН, М.В. БАТЫГИНА, А.С. НОСКОВ</i> ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПУТЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ 89	89
ОР-С-13	<i>Е.Ф. СТЕФОГЛО, О.П. ЖУКОВА, Ю.В. РОМАНОВ, С.Н. АЛЬБРЕХТ, А.Т. НАГИРНЯК</i> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОЖИДКОСТНОГО ПРОЦЕССА В НЕПРЕРЫВНОМ РЕАКТОРЕ ЭЖЕКТОРНОГО ТИПА 92	92
ОР-С-14	<i>В.Н. БИБИН, Н.А. ЧУМАКОВА, И.А. ЗОЛОТАРСКИЙ, В.И. ДРОБЫШЕВИЧ, А.С. СМЕРНОВ</i> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО РЕАКТОРА ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА ЖЕЛЕЗОМОЛИБДЕНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ 94	94
ОР-Д-1	<i>А.Г. АНШИЦ, В.И. БЫКОВ, В.А. НИЗОВ</i> РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОДУКТИВНЫЙ НЕФТЯНОЙ ПЛАСТ И ЕГО МОДЕЛИРОВАНИЕ 99	99

ОР-D-2	А.В. КРАВЦОВ, Э.Д. ИВАНЧИНА КОМПЬЮТЕРНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РЕАКТОРНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНОВ	101
ОР-D-3	Н.М. ОСТРОВСКИЙ, А.С. БЕЛЫЙ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ. ТЕРМОДИНАМИКА, КИНЕТИКА, ДЕЗАКТИВАЦИЯ, КОНСТРУИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА.....	103
ОР-D-4	А.В. КРАВЦОВ, Н.В. УШЕВА, О.Е. МОЙЗЕС, В.И. РЕЙЗЛИН, В.И. ЧУДИНОВ ИНФОРМАЦИОННО-МОДЕЛИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРВИЧНОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ	105
ОР-D-5	О.Ю. БЕЛОУСОВА, А.В. БАЛАЕВ, Б.И. КУТЕПОВ, Н.Н. ХУСНУТДИНОВ, А.Ф. АХМЕТОВ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА АРОМАТИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ C ₂ -C ₄ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ПЕНТАСИЛСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ	107
ОР-D-6	А.В. КРАВЦОВ, А.А. НОВИКОВ, П.И. КОВАЛЬ, Д.В. ИВОЛГИН КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА.....	109
ОР-D-7	Н.М. ОСТРОВСКИЙ, В.К. ДУПЛЯКИН НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА В РОССИИ В СРАВНЕНИИ С МИРОВЫМИ ТЕНДЕНЦИЯМИ	111

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

РР-А-1	В.И. БЫКОВ, Т.П. ПУШКАРЕВА ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ.....	117
РР-А-2	Е.А. ИВАНОВ, А.И. БОРОНИН, С.В. КОЩЕЕВ, Г.М. ЖИДОМИРОВ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКИ УСТОЙЧИВЫХ СОСТОЯНИЙ КИСЛОРОДА НА СЕРЕБРЕ.....	119

PP-A-3	В.Н. КАШКИН, М.С. МЕЛГУНОВ, И.А. ЗОЛОТАРСКИЙ, С.А. ПОКРОВСКАЯ, В.Б. ФЕНЕЛОНОВ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАНА И ЭТАНА НА УГЛЕРОДНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ 121
PP-A-4	И.В. КОЖЕВНИКОВ, Б.В. АЛЕКСЕЕВ, Н.И. КОЛЬЦОВ ПРОГРАММА МОДЕЛИРОВАНИЯ МНОЖЕСТВЕННОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ 123
PP-A-5	Д.В. КРИТОНОВ, В.С. МОСКВИН, М.А. САМБОРСКАЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАССИФИКАЦИИ УВЛАЖНЕННЫХ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ 124
PP-A-6	Е.С. КУРКИНА, А.В. МАЛЫХ ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКЦИИ $NO+CO/Pt(100)$ 126
PP-A-7	Е.С. КУРКИНА, Н.В. ПЕСКОВ, М.М. СЛИНЬКО, Е.Д. ТОЛСТУНОВА “MIXED-MODE”, КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИЕ И ХАОТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ В МОДЕЛИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO НА <i>Pd</i> -ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ 129
PP-A-8	А.Г. КУВШИНОВ, Ю.И. МОГИЛЬНЫХ, М.Ю. ЛЕБЕДЕВ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ 131
PP-A-9	И.В. МЕЛИХОВ, А.Я. ГОРБАЧЕВСКИЙ КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ 134
PP-A-10	И.В. МЕЛИХОВ, А.Я. ГОРБАЧЕВСКИЙ, И.С. СИРОТА, С.В. ДОРОЖКИН КИНЕТИКА ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ 137
PP-A-11	В.А. РАСУЛОВ, А.М. АЛИЕВ, Р.М. КАСИМОВ, Э.М. МАМЕДОВ МНОГОРЕАКТОРНАЯ АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ 139

PP-A-12	<i>Е.М. САДОВСКАЯ, Б.С. БАЛЬЖИНИМАЕВ</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПЕРЕНОСА ИЗОТОПНОЙ МЕТКИ В РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ.....	140
PP-A-13	<i>Д.А. САЛИМОНЕНКО, С.И. СПИВАК, Е.А. САЛИМОНЕНКО</i> ПЛАНИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДАМИ ЛИНЕЙНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ	143
PP-A-14	<i>I. SANDULESCU, A. MATEI, C.I. MARCU</i> ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ n-БУТАНА НА Ti-P КАТАЛИЗАТОРАХ	145
PP-A-15	<i>О.В. ВОДЯНКИНА, Г.А. ИЗАТУЛИНА, Л.Н. КУРИНА</i> ПОВЕРХНОСТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С МЕДНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ	146
PP-A-16	<i>А.М. ВАЙМАН, С.И. СПИВАК</i> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЗАДАЧ РЕДУКЦИИ СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	148
PP-A-17	<i>Сю ЮНЛУН, А.С. САВЕНКОВ, М.А. СИБИРЦЕВА</i> КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ	150
PP-A-18	<i>А.Н. ЗАГОРУЙКО</i> НЕСТАЦИОНАРНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	153
PP-A-19	<i>А.Н. ЗАГОРУЙКО, В.В. МОКРИНСКИЙ</i> КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В СЕРУ НА ВАНАДИЙ-ТИТАНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ИК-27-40	155
PP-A-20	<i>R. ZAVOIANU, E. ANGELESCU, C. NENU</i> ДИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА Pd И Ni МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ, ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ В Na(H)Y ЦЕОЛИТЫ.....	157
PP-B-1	<i>В.В. АНДРЕЕВ</i> ОБ УСЛОВИЯХ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ.....	161

PP-B-2	<i>В.С. БЕСКОВ, М.Г. ДАВИДХАНОВА</i>	МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ НИЗКОТЕРМИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ В ГЕТЕРОГЕННОМ ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА	162
PP-B-3	<i>Л.Л. ГОГИН, И.А. ЗОЛОТАРСКИЙ, Ю.В. МАЛОЗЕМОВ, П.Г. ЦЫРУЛЬНИКОВ, В.С. САЛЬНИКОВ</i>	ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ГЕТЕРОГЕННО- ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ РЕВЕРС-ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЮМОМАРГАНЦЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ИК-12-40.....	164
PP-B-4	<i>Е.А. ИВАНОВ, А.В. КАЖИХОВ, С.И. ФАДЕЕВ</i>	ИССЛЕДОВАНИЕ МНОЖЕСТВЕННОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ДЛЯ ЦИРКУЛЯЦИОННОЙ МОДЕЛИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ МЕТОДОМ ГОМОТОПИИ.....	166
PP-B-5	<i>А.А. НОВИКОВ, П.И. КОВАЛЬ, С.В. НАВОЕНКО</i>	ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ ЭКСПЕРТНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА	167
PP-B-6	<i>В.Н. ПИСАРЕНКО, Е.В. ПИСАРЕНКО</i>	МОДЕЛИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ СПОСОБОВ ОРГАНИЗАЦИИ МНОЖЕСТВЕННОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ АДИАБАТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ	169
PP-B-7	<i>А.Н. ПРЯХИН, К.В. КАСТЕРИН, Е.М. БЕНЬКО, Н.А. МАМЛЕЕВА, А.Н. МИТРОФАНОВА, В.В. ЛУНИН</i>	НОВЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА КИНЕТИКИ ОЗОНИРОВАНИЯ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ	171
PP-B-8	<i>А.И. РУСИНОВ, А.Н. БУТЕНКО, А.С. САВЕНКОВ</i>	МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД НА СЕРЕБРЕ	173
PP-B-9	<i>F.F. MAGNE, J.J. WITTON</i>	СТРУКТУРА ПОТОКОВ В КАНАЛАХ МОНОЛИТОВ	175
PP-B-10	<i>О.Л. ЖУКОВА, Е.Ф. СТЕФОГЛО</i>	ПРОМЫШЛЕННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ АНЕСТЕЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКИМ ГИДРИРОВАНИЕМ В РЕАКТОРЕ С МЕШАЛКОЙ	177

PP-C-1	<i>В.В. БАРЕЛКО, В.А. ЖАРИКОВ, И.В. ЗАКИРОВ, У.И. ГОЛЬДШЛЕГЕР</i> ЗЕМНАЯ КОРА КАК ГИГАНТСКИЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР (О КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОДХОДАХ К МЕХАНИЗМАМ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВО ФЛЮИДНЫХ ФАЗАХ ЗЕМНОЙ КОРЫ).....	181
PP-C-2	<i>M.J. FRIERIA CANDRA, M.C. FRIERIA CANDRA</i> КАТАЛИТИЧЕСКОЕ СЖИГАНИЕ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ.....	182
PP-C-3	<i>З.Р. ИСМАГИЛОВ, М.А. КЕРЖЕНЦЕВ, Б.И. ЛУНЮШКИН, Ю.В. ОСТРОВСКИЙ, J.B.M. WOUTERS</i> УСТАНОВКА С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ	184
PP-C-4	<i>А.Г. КАРЕНГИН, И.А. ТИХОМИРОВ, Р.А. АРЕФЬЕВА, Т.А. ГУБАЙДУЛИНА, А.В. МЕРКУЛОВ, С.А. СОСНОВСКИЙ</i> КАТАЛИТИЧЕСКИЕ АКТИВАТОРЫ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОМВЫБРОСАХ ТОПОЧНЫХ УСТРОЙСТВ КОТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ	186
PP-C-5	<i>В.В. КОЛЕСНИК, В.Н. ОРЛИК, В.Г. КУЛЬБАЧНЫЙ, В.Н. ПРОСКУДИН</i> ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ РАЗНЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ.....	188
PP-C-6	<i>Н.А. КОНДРАТЬЕВ, В.А. КРАСИЛЬНИКОВ, Ю.А. МЕДВЕДЕВ, Б.И. СОКОЛОВ, А.Н. ПРИЛЕПИН, Г.Е. РЕМНЕВ, В.И. СМЕТАНИН</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ИНИЦИИРОВАННЫХ МОЩНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ	191
PP-C-7	<i>А.А. ЛАМБЕРОВ, Р.Г. РОМАНОВА, С.Р. ЕГОРОВА, А.Г. ЛИАКУМОВИЧ</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ СИНТЕЗА И МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ	192
PP-C-8	<i>А.А. ОРЛОВ</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛЛАМЫ ЛИТИЯ.....	194

PP-C-9	Ю.В. ОСТРОВСКИЙ, Г.М. ЗАБОРЦЕВ, А.А. ШПАК НЕСТАЦИОНАРНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ АППАРАТ “КАРТ”	196
PP-C-10	Ю.В. ОСТРОВСКИЙ, Г.М. ЗАБОРЦЕВ, А.А. ШПАК СТАЦИОНАРНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР “КРОТ”	200
PP-C-11	В.П. ПАЦКОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ БИТУМИНОЗНОГО УГЛЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В РЕАКТОРЕ-ГАЗОГЕНЕРАТОРЕ ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКИ В ДВИЖУЩЕМСЯ СЛОЕ	204
PP-C-12	С.Г. ЗАВАРУХИН, Г.Г. КУВШИНОВ, Л.В. ГОГИНА, Н.Н. КУНДО ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА ТСФК В ЦЕНТРОБЕЖНО- БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ.....	206
PP-D-1	А.С. БУЙНОВСКИЙ, П.А. БУЙНОВСКИЙ, А.Н. КАЧУРОВСКИЙ, В.В. СКРИПНИКОВ, В.Л. СОФРОНОВ, Ю.П. ШТЕФАН ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Nd-Fe-В ВНЕПЕЧНЫМ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ С РАЗЛИВКОЙ МЕТАЛЛА В КРИСТАЛЛИЗАТОР	211
PP-D-2	А.С. БУЙНОВСКИЙ, А.Ю. МАКАСЕЕВ, Ю.Н. МАКАСЕЕВ, В.Л. СОФРОНОВ, С.Г. СУЛИМА, В.В. ХЛЕБНИКОВ, Ю.П. ШТЕФАН РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ МАГНИТНОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	213
PP-D-3	А.П. ИЛЬИН, О.Б. НАЗАРЕНКО, В.Я. УШАКОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ ПРОВОДНИКОВ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	215
PP-D-4	З.Р. ИСМАГИЛОВ, М.А. КЕРЖЕНЦЕВ, Б.И. ЛУНЮШКИН, Ю.В. ОСТРОВСКИЙ, Г.М. ЗАБОРЦЕВ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ В РЕАКТОРЕ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА	217

PP-D-5	Э.Д. ИВАНЧИНА, О.Г. АСАДЧИЙ, А.В. КОРНИЕНКО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ АКТИВНОСТИ Pt КАТАЛИЗАТОРА ПРИ РИФОРМИРОВАНИИ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ	219
PP-D-6	Э.Д. ИВАНЧИНА, В.Н. РЕШЕТНИКОВ, А.В. СГИБНЕВ СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ РАЦИОНАЛЬНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ.....	221
PP-D-7	Э.Д. ИВАНЧИНА, К.А. МОЛОТОВ, С.С. КОВЫРШИН КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНОВ	223
PP-D-8	А.Г. КАРЕНГИН, И.А. ТИХОМИРОВ, Р.А. АРЕФЬЕВА, Т.А. ГУБАЙДУЛИНА, А.В. МЕРКУЛОВ ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПЕЧЕЙ ЭМАЛЬАГРЕГАТОВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	225
PP-D-9	И.А. КУРЗИНА, С.И. ГАЛАНОВ, В.Н. БЕЛОУСОВА, Н.В. ПАСТУХОВА КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА В C ₂ -УГЛЕВОДОРОДЫ.....	227
PP-D-10	Г.Г. КУВШИНОВ, Ю.И. МОГИЛЬНЫХ, М.Ю. ЛЕБЕДЕВ ПРИМЕНЕНИЕ ФИЛАМЕНТАРНОГО УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В СЕРУ	229
PP-D-11	Ю.В. МАЛОЗЕМОВ, В.Г. СТЕПАНОВ, К.Г. ИОНЕ ПРИМЕНЕНИЕ АДИАБАТИЧЕСКОГО И ТРУБЧАТОГО РЕАКТОРОВ В ПРОЦЕССЕ “ЦЕОФОРМИНГ”	232
PP-D-12	В.А. НИЗОВ, А.Г. АНШИЦ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ АСФАЛЬТО-СМОЛИСТЫХ И ПАРАФИНОГИДРАТНЫХ (АСПГ) ОТЛОЖЕНИЙ	234
PP-D-13	Б.С. КРАСНОВ, О.С. КРАСНОВ, Н.М. ОСТРОВСКИЙ ВОЗМОЖНОСТИ МАЛОТОННАЖНОГО НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА НА ПРИМЕРЕ ОСВОЕНИЯ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ.....	236

PP-D-14	<i>Н.М. ОСТРОВСКИЙ, К.С. ГУЛЯЕВ, О.Н. СЕМЕНОВА, В.К. ДУПЛЯКИН</i> МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ И БАНК ДАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ	238
PP-D-15	<i>З.П. ПАЙ, А. ЕРМАКОВА, О.К. АКМАЛОВА</i> ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ “КИСЛЫХ” ГАЗОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ.....	240
PP-D-16	<i>Н.А. СВАРОВСКАЯ</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТЕЙ.....	242
PP-D-17	<i>Н.А. СВАРОВСКАЯ, И.Ю. ЗЕЛЕНКО</i> БЛОК-СИСТЕМА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА	244
PP-D-18	<i>А.Г. ТЕЛИН, М.Ю. ДОЛОМАТОВ, Р.М. САФУАНОВА, Т.И. ЗАЙНЕТДИНОВ</i> ТОПОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ НАД ФИЛЬТРАЦИЕЙ АКТИВНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В УСЛОВИЯХ ЗАВОДНЯЕМОГО НЕФТЯНОГО ПЛАСТА	246
PP-D-19	<i>А.Г. ТЕЛИН, И.П. КРАЙКИНА, Т.И. ЗАЙНЕТДИНОВ, А.Е. ЛЕПИЛИН</i> РЕГУЛИРОВАНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ С ВОДО- И НЕФТЕНАСЫЩЕННОЙ КАРБОНАТНОЙ ГОРНОЙ ПОРОДОЙ	248

LIST OF PARTICIPANTS

Андреев Всеволод Владимирович
Чувашский Госуниверситет
Московский пр., 15
Чебоксары 428015
Россия
e-mail: main@chgu.chuvashia.su

Аншиц Александр Георгиевич
Институт химии и хим. технологии СО РАН
г. Красноярск
Россия
тел.: 3912 439431
факс: 3912 275384

Ахметов Арслан Фаритович
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
ул. Космонавтов, 1
Уфа 450062
Россия
тел.: 3472 431535
факс: 3472 431535

Ахундов А.А.
Институт теоретических проблем
химической технологии АН Азербайджана
370000 Баку
Азербайджан
e-mail: ITPCHT@lan.ab.az

Бальжинимаев Баир Сыдыпович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Пр. акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832-34-47-70
факс: 3832-34-37-66
E-mail: iccct@catalysis.nsk.su;
balzh@catalysis.nsk.su

Барелко Виктор Владимирович
Институт физической химии Черногловки
Черногловка, Моск. обл.
Ногинский р-он
Россия
E-mail: viktor@barelko.chg.ru

Белоусова Ольга Юрьевна
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
ул. Космонавтов, 1
450062 г. Уфа
Россия

Бесков Владимир Сергеевич
Российский химико-технологический
университет им. Д.И.Менделеева
Миусская пл. 9
Москва 125047Россия
тел.: (095) 978-91-45
факс: (095) 200-42-04
e-mail: bes@mhti.msc.su

Бибин Владимир Николаевич
Институт катализа им. Г.К.Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 341278
факс: 3832 341878
e-mail: root@reverse.nsk.su

Боброва Людмила Николаевна
Институт катализа им. Г.К.Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 341278
факс: 3832 341878
e-mail: bobr@reverse.nsk.su

Боронин Андрей Иванович
Институт катализа им. Г.К.Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 344789
e-mail: boron@catalysis.nsk.su

Быков Валерий Иванович
Красноярский Государственный Технический
Университет
Красноярск 660036
Россия
тел.: 3912 494724
факс: 3912 439830
e-mail: bykov@cc.krascience.rssi.ru

Вайман Александр Маркович
Институт нефтехимии и катализа
Уфа 450096
Россия
тел.: 3472 313521
факс: 3472 236680
e-mail: root@vayman.ufanet.ru

Верниковская Надежда Викторовна
Институт катализа им. Г.К.Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 341278
факс: 3832 341878
e-mail: nady@reverse.nsk.su

Водянкина Ольга Владимировна
Томский Государственный университет
пр. Ленина, 36
Томск 634050
тел.: 3822 424257
факс: 3822 415579
e-mail: galanov@xf.tsu.tomsk.su

Воронцов Александр Валерьевич
Институт катализа им. Г.К.Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 344573
e-mail: voronts@catalysis.nsk.su

Герасев Александр Петрович
Институт катализа им. Г.К.Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
факс: 3832 341878
e-mail: gerasev@reverse.nsk.su

Гогин Леонид Львович
Институт катализа им. Г.К.Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 341278
факс: 3832 341878
e-mail: gogin@reverse.nsk.su

Горбачевский Андрей Ярославович
МГУ
Воробьевы горы
Москва 119899
тел. 095 939 32 07
факс: 095 932 88 46
E-mail: GORBA@RADIO.chem.msu.ru

Гуляев Константин Станиславович
Омский филиал Института
катализа СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
Омск 644040
Россия
тел.: 381-2- 66-44-74
факс: 381-2-64-61-56

Добрынкин Николай Михайлович
Институт катализа им. Г.К.Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 341751
факс: 3832 341878
e-mail: dobr@reverse.nsk.su

Доломатов Михаил Юрьевич
ВНИИЦ «Нефтегазтехнология»
Ул. Ленина 102-41
Уфа 450006
Россия
тел.: 3472 524922
E-mail: DMU@mts.bashkiria.su

Дуплякин Валерий Кузьмич
Омский филиал Института
катализа СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
Омск 644040 Россия
тел.: 381 2 66-44-50
факс: 381 2 64-61-56

Елохин Владимир Иванович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Пр. акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
e-mail: elokhin@catalysis.nsk.su

Ефимова Елена Витальевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Пр. акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832-39-73-00
факс: 3832 34-37-66

Жукова Ольга Петровна
Институт Угля и Углекислоты СО РАН
ул. Рукавишниковая, 21
Кемерово 650610
Россия
тел.: 3842 365561

Заварухин Сергей Григорьевич
Институт катализа им. Г.К.Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 397310

Зайнетдинов Тимур Имберович
ВНИИЦ «Нефтегазтехнология»
а/я 24
Уфа 450006
Россия
тел.: 3472 520623

Замулина Татьяна Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Пр. акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832-34-12-97
факс: 3832-34-30-56
E-mail: zam@catalysis.nsk.su

Зеленко Ирина Юрьевна
Томский политехнический университет
Томск, Россия
тел.: 415443
e-mail: mart@tpu.ru

Золотарский Илья Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Пр. акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832-34-44-91
E-mail: zol@catalysis.nsk.su
факс: 383-2-34-18-78

Иванов Евгений Алексеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 397308
e-mail: eugene@sirius.catalysis.nsk.su

Иванчина Эмилия Дмитриевна
Томский политехнический университет
Томск, Россия
тел.: 415443
факс: 223995
e-mail: tpu@tpu.edu.ru

Каренгин Александр Григорьевич
Томский политехнический университет
Томск 634061
Россия
тел.: 3822 419143
факс: 3822 419143
e-mail: orlov23@phtd.tpu.edu.ru

Кашкин Виталий Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Пр. акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 383-2-34-44-91

Керженцев Михаил Анатольевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Пр. акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел. 383-2-34-21-54
факс: 383-2-39-73-52
E-mail: ma_k@catalysis.nsk.su

Кожевников Игорь Викторович
Чувашский Госуниверситет
Московский пр., 15
Чебоксары 428015
Россия
тел.: 8350 423432
факс: 8350 428090
e-mail: main@chgu.chuvashia.su

Кондратьев Николай Александрович
Восточная Нефтяная Компания
Наб. реки. Умайки, 24
Томск
Россия
тел.: 3822-22-14-73

Корниенко Андрей
Восточная Нефтяная Компания
Наб. реки. Умайки, 24
Томск
Россия
тел.: 382-2-221-442

Кравцов Анатолий Васильевич
Томский политехнический университет
Томск, Россия
тел.: 415443
факс: 223995
e-mail: tpu@tpu.edu.ru

Крайкина Ирина Петровна
ВНИИЦ «Нефтегазтехнология»
Уфа, Россия
тел.: 3472 520623

Краснов О.С.
СНИИГТиМС
Новосибирск
Россия

Курзина Ирина Алексеевна
Томский Госуниверситет
пр. Ленина, 36
Томск 634050,
Россия
тел.: 424257
факс: 415579

Куркина Елена Сергеевна
МГУ им. М.В.Ломоносова
Воробьевы Горы
Москва 119899
Россия
тел.: 095 9394079
факс: 095 9392596
e-mail: kurkina@cs.msu.su

Ламберов Александр Адольфович
Казанский государственный
технологический университет
ул. К.Маркса, 68
Казань 420015
Россия
тел.: 8432 365892
факс: 8432 365892
e-mail: kataliz@cniit.ktu.ru

Левашова Альбина Ивановна
Томский политехнический университет
Томск, Россия
тел.: 3822 415443
факс: 3822 223995
e-mail: tpu@tpu.edu.ru

Лепилин Андрей Евгеньевич
ВНИИЦ «Нефтегазтехнология»
Уфа, Россия
тел.: 3472 520623
e-mail: lepiandr@ufanet.ru

Малоземов Юрий Витальевич
КТИ «Цеосит» СО РАН
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 355763
e-mail: yura@batman.ict.nsk.ru

Мезенцев Александр Николаевич
Восточная Нефтяная Компания
Наб. реки. Ушайки, 24
Томск, Россия
тел.: 382-2-22-40-16

Могильных Юрий Иванович
Институт катализа им. Г.К.Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 397310
e-mail: ggk@catalysis.nsk.su

Москвин Владимир Сергеевич
Томский Политехнический Университет
пр. Ленина, 30
Томск 634004, Россия
тел.: 3822 412232
факс: 3822 412723
E-mail: root@oms.cp.tomsk.su

Мустафина Светлана
Государственный колледж образования
ул. Коммунистов, 85 - 126
Стерлитамак 453125
Россия
тел.: 3473 240725

Нагирняк Алексей Тарасович
КАООТ «Азот»
Кемерово 650099
Россия

Назаренко Ольга Брониславовна
НИИ высоких напряжений
пр. Ленина, 2а
Томск 634050, Россия
тел. 3822 41-91-55, 3822 41-91-01
e-mail: admin@admin.hvri.tpu.edu.ru

Низов Василий Александрович
Секция «Химические технологии» СО РИА
Красноярск 660025
Россия
тел.: 3912 439431

Новиков Александр Автономович
Томский политехнический университет
Томск, Россия
тел.: 3822 415443
факс: 3822 223995
e-mail: tpu@tpu.edu.ru

Носков Александр Степанович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Пр. акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832-34-18-78
факс: 3832-34-18-78
E-mail: Noskov@catalysis.nsk.su;
alex@reverse.nsk.su

Овсиенко Петр Викторович
НИИ химических технологий
ул. Дзержинского 1
Северодонецк 349940
Луганская область
Украина
тел.: 06452 29373
факс: 06452 25367
e-mail: root@himn.etalon.lugansk.ua

Орлик Владимир Николаевич
Институт газа НАН Украины
Киев, Украина
тел.: 044 4460324
e-mail: orlyk@gas.freenet.kiev.ua

Орлов Алексей Алексеевич
Томский политехнический университет
Томск, Россия
тел.: 3822 419143
e-mail: ott@phtd.tpu.edu.ru

Оружейников Александр Иванович
Омский филиал Института
катализа СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
Омск 644040
Россия

Осадчий Олег Георгиевич
Ачинский Нефтеперерабатывающий завод
Ачинск
Красноярский край
Россия

Островский Николай Михайлович
Омский филиал Института
катализа СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
Омск 644040
Россия
тел.: 3812 664474
E-mail: ostr@omsk.net.ru

Островский Юрий Владимирович
НГПИИ ВНИПИЭТ
ул. Б.Хмельницкого, 2
630075 г. Новосибирск
Россия
тел.: 3832 769635
e-mail: ost@pri.sib.ru

Пай Зинаида Петровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 341746

Пармон Валентин Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Пр. акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 383 2 34-32-69
факс: 383 2 34-32-69
e-mail: parmon@catalysis.nsk.su

Пацков Вадим Петрович
НТУЦЭТ НАН и Минэнерго Украины
252115, г. Киев-115
Украина
тел.: 044 4166915
факс: 044 4162510
e-mail: root@dhtec.kiev.ua

Писаренко Елена Витальевна
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Миусская пл. 9
Москва 125047
Россия
тел. 095 978-91-78
факс: 095 200-42-04
E-mail: pvn@МНТJ.msk.su

Покровская Светлана Афанасьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 341278
факс: 3832 341878
e-mail: svetlana@reverse.nsk.su

Принь Елена Маратовна
Научно-исслед. институт ХИМТЕХНОЛОГИЯ
Северодонецк
Украина
тел.: 0 645 29-38-29
E-mail: prin@ixt.sed.lg.ua

Пряхин Алексей Николаевич
МГУ им. М.В. Ломоносова
Воробьевы Горы
Москва 119899
Россия
тел.: 095 9394524
факс: 095 9394575
e-mail: knn@cge.chem.msu.su

Расулов Вугар Аббас оглы
ИТПХТ АН Азербайджана
пр. Г. Джавида, 29
Баку 370143
Азербайджан
тел.: 8922 94159
e-mail: itpcht@lan.ab.az

Решетов Петр Николаевич
Восточная Нефтяная Компания
Наб. реки. Умайки, 24
Томск, Россия
тел.: 382-2-22-40-18

Решетников Виктор Николаевич
Восточная Нефтяная Компания
Наб. реки. Умайки, 24
Томск
Россия
тел.: 382-2 221-442

Решетников Сергей Иванович
Институт катализа им. Г.К.Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 397310
E-mail:resh@catalysis.nsk.su

Романов Юрий Владимирович
Институт Угля и Углекислоты СО РАН
ул. Рукавишниковая, 21
Кемерово 650610
Россия
тел.: 3842 365561

Савенков Анатолий Сергеевич
Госуд. политехнический университет
Харьков, Украина
тел.: 0572 400-258
e-mail: root@polyt.kharkov.ua

Садовская Екатерина Михайловна
Институт катализа им. Г.К.Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия

Сазонов Владимир Андреевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Пр. акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.:383-2-34-17-71
факс: 383-2-39-73-52
e-mail: sazonov@catalysis.nsk.su

Салимоненко Дмитрий Александрович
Уфимский государственный
авиационный технический университет
ул. Мингажева 19/а
Уфа 450000
Россия
тел.: 3472 235244
факс: 3472 236680
e-mail: root@vayman.ufanet.ru

Сафуанова Резеда Мавлетьяновна
ИОХ УНЦ РАН
Достоевского 102/2-2
Уфа 450077
Россия

Сваровская Наталья Алексеевна
Томский политехнический университет
Томск, Россия
тел.: 3822 415785
факс: 3822 279080

Семендяева Наталья Леонидовна
МГУ
Воробьевы горы
Москва
Россия
E-mail: slinko@cs.msu.su

Софронов В.Л.
Северский технологический
Институт Томского политехнического
университета
Северск
Россия

Спивак Семен Израилевич
Башкирский государственный университет
Уфа 450096
Россия
тел.: 3472 236162
факс: 3472 236680
e-mail: spivak@bsu.bashedu.ru

Спирidonov Алексей Алексеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Пр. акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832-39-73-09
факс: 3832-34-30-56
e-mail: pub@catalysis.nsk.su

Степанов Виктор Георгиевич
КТИ «Цеосит» СО РАН
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 396251

Стефогло Евгений Федорович
Институт Угля и Углекислоты СО РАН
ул. Рукавишниковая, 21
Кемерово 650610
Россия
тел.: 3842 365561
e-mail:sorbent@sorben.kemerovo

Сыропятов Владимир Яковлевич
НИИТ Автопром
Москва, Россия

Телин Алексей Герольдович
ВНИИЦ «Нефтегазтехнология»
ул. Менделеева 171/3-41
Уфа 450080
Россия
тел.: 3472 520623

Томилов Виктор Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 344491
факс: 3832 341878
e-mail: vic@sirivs.catalysis.nsk.su

Ушева Наталья Викторовна
Томский политехнический университет
Томск, Россия
тел.: 3822 415443
факс: 3822 223995
e-mail: tpu@tpu.edu.ru

Фомин Андрей Анатольевич
Институт химической физики Черноголовки
Черноголовка, Моск. обл.
Россия

Хитрина Людмила Юрьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832 333561
e-mail: khitrina@domain.com

Цырульников Павел Григорьевич
Омский филиал Института
катализа СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
Омск 644040
Россия
тел.: 3812-662275
факс: 3812 646156
e-mail: tsir@incat.omsk.net.ru

Чесноков Борис Борисович
НИИ СИНТЕЗ
Москва, ул. Угрешская
Россия
E-mail: olches@olches.ps.msu.su

Чумакова Наталья Алексеевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Пр. акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
Россия
тел.: 3832-341278
факс: 3832-34-18-78
e-mail: chum@catalysis.nsk.su

Чумаченко Виктор Анатольевич
ОАО «Катализатор»
ул. Тихая, 1
Новосибирск 630052
Россия
тел.: 383-2-32-94-45
E-mail: vic@katcom.nsk.su

Emilian Angelescu
Univ. of Bucharest
Dept. of Chem. Techn. and Catal.
BD. CAROL I, No. 13
Bucharest
ROMANIA
phone: 4016503289/101
e-mail: m-alifanti@chim.upb.ro

Paolo Cuzzato
Ausimont R/D
via Della Chimica 5
30175 Porto Marghera
Italy
phone: 39412912686
e-mail: pcuzzato@tin.it

Elenko Georgiev Dimitrov
«NEOCHIM» SA, Institute for Low Tonnage
Chemical Products
6400 Dimitrovgrad
Bulgaria
fax: 359391

Ravindra Dixit
The Dow Chemical Company
USA
fax: 1-409-238-3840
E-mail: ravindra@dow.com

Dario Duca
ICTPN-CNR
via U. LaMalfa 153
90146 Palermo
ITALY
phone: 39916809370
fax: 39916809399
e-mail: dduca@cuc.unipa.it

Ralf Doepper
Institute of Chemical Engineering
EPFL-LGRC
Lausanne CH-1025
Switzerland
fax: 41-21-693-3190

Pio Forzatti
Technical University of Milan
Piazza L. da Vinci 32,
20133 Milano
Italy
fax: 39 (0) 2-70638173
E-mail: pio.forzatti@polimi.it

Gilbert Froment
University of Gent
Belgium
fax: (32) 9 264 49 99
E-mail: gilbert.froment@skynet.be

Rosa M. Quinta Ferreira
Departamento de Engenharia Quimica
Faculdade de Ciencias e Tecnologia
Universidade de Coimbra, Largo Marques de
Pombal
3000 Coimbra
PORTUGAL
fax: 351-(0) 39-841138
E-mail: eq1rq@eq.uc.pt

Zlatka Kostadinova Hagjiivanova
«NEOCHIM» SA, Institute for Low Tonnage
Chemical Products
6400 Dimitrovgrad
Bulgaria
phone: 359391/27576

Liubov Kiwi-Minsker
Swiss Federal Institute of Technology
LGRC-EPFL
CH-1015 Lausanne
Switzerland
tel.: 41-21-693-3182
secr: 41-21-693-3175
41-21-693-3192
fax: 41-21-693-3190
41-21-693-6161
e-mail: kiwi@igcsun3.epfl.ch

Stefan Kupiec
Zaklady Azotowe w Tarnowie-Moscicach S.A.
Glowny Technolog
ul. Kwiatkowskiego 8
33-101 Tarnov
Polska
fax: 0480140332678

Alexei Lapkine
Department of Chemical Engineering
University of Bath
Claverton Down
BA2 7AY
UK
fax: (0) 1225 826894
e-mail: cesal@bath.ac.uk

Miriam Lorenzi
Institute of Chemical Engineering
EPFL-LGRC
Lausanne CH-1025
Switzerland
fax: 41-21-693-3190

Aura Matei
Univ. of Bucharest
Dept. of Chem. Techn. and Catal.
BD. CAROL I, No. 13
Bucharest
ROMANIA
phone: 4016503289/238
e-mail: m-alifanti@chim.upb.ro
fax: 4013159249

Bastien Monnerat
Institute of Chemical Engineering
EPFL-LGRC
Lausanne CH-1-25
Switzerland
fax: 41-21-693-3190

Jerzy Nosek
Zaklady Azotowe w Tarnowie-Moscicach S.A.
Glowny Technolog
ul. Kwiatkowskiego 8
33-101 Tarnov
Polska
fax: 0480140332678

Albert K.E. Renken
Institute of Chemical Engineering
EPFL-LGRC
Lausanne CH-1025
Switzerland
fax: 41-21-693-3190
E-mail: renken@igcsun3.epfl.ch

Andre Rouge
Institute of Chemical Engineering
EPFL-LGRC
Lausanne CH-1025
Switzerland
fax: 41-21-693-3190

Ioan Sandulescu
Univ. of Bucharest
Dept. of Chem. Techn. and Catal.
BD. CAROL I, No. 13
Bucharest
ROMANIA
phone: 4016503289/238
e-mail: n_maxim@chim.upb.ro
fax: 4013159249

Steve Tennison
Department of Chemical Engineering
University of Bath
Claverton Down
BA2 7AY
UK
fax: (0) 1225 826894
e-mail: s.perera@bath.ac.uk

John James Witton
Cranfield University
UK
fax: 44(0)1234 750 728
E-mail: j.j.witton@cranfield.ac.uk

Rodica Zavoianu
Univ. of Bucharest
Dept. of Chem. Techn. and Catal.
BD. CAROL I, No. 13
Bucharest
ROMANIA
fax: 4013159249





ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ВОСТОЧНАЯ НЕФТЯНАЯ КОМПАНИЯ

Обеспечение разведки нефтяных, газовых месторождений; организация добычи и транспортировки нефти; переработка нефти, газа, производство нефтепродуктов, нефтехимической продукции; внешнеэкономические, экспортно-импортные операции; реализация нефти, нефтепродуктов, продуктов переработки углеводородного и иного сырья (включая продажу населению и на экспорт); инвестиционная деятельность, включая операции с ценными бумагами. Компания имеет стабильное и устойчивое положение на нефтяном рынке страны, обладает статусом правительственного агента по снабжению нефтью и нефтепродуктами ряда областей сибирского региона.



**ОАО "Восточная
нефтяная компания"**

634050, Томск,

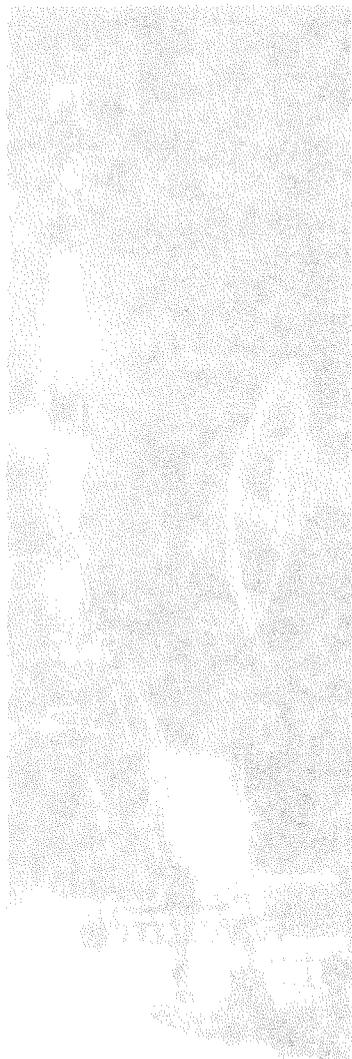
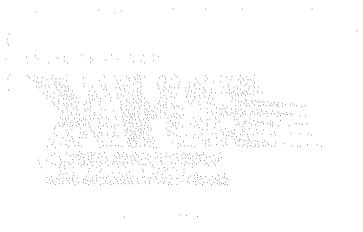
ул. Набережная р. Ушайки, 24, РФ

The JOINT STOCK COMPANY EAST
OIL COMPANY, EOC, Tomsk, RF

(3822) 23-32-91

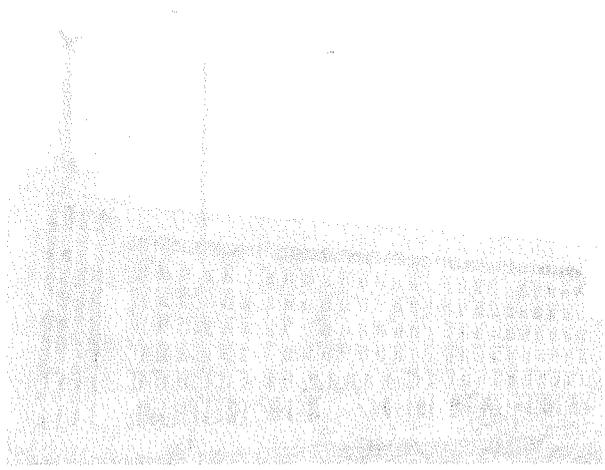
fax 22-22-30, 22-25-33

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
 ВОСТОЧНАЯ НЕФТЬ
 КОМПАНИ



Обеспечивает развитие нефтяных запасов
 и прирост запасов нефти; осуществляет
 разработку нефтяных месторождений;
 производит нефть, газ, нефтяные
 продукты нефтехимической производ-
 ственной группой, осуществляет
 капитальные вложения в развитие неф-
 тных месторождений, осуществление
 капитальных вложений в развитие неф-
 тных месторождений (включая) в целях
 проведения исследований и разработок
 в области нефтяной промышленности;
 осуществляет капитальные вложения
 в развитие нефтяной промышленности;

ИНТЕРНАЦИОНАЛЬНАЯ НЕФТЯНАЯ КОМПАНИ
 (ИНТЕРНАЦИОНАЛЬНАЯ НЕФТЯНАЯ КОМПАНИ)
 (ИНТЕРНАЦИОНАЛЬНАЯ НЕФТЯНАЯ КОМПАНИ)
 (ИНТЕРНАЦИОНАЛЬНАЯ НЕФТЯНАЯ КОМПАНИ)
 (ИНТЕРНАЦИОНАЛЬНАЯ НЕФТЯНАЯ КОМПАНИ)
 (ИНТЕРНАЦИОНАЛЬНАЯ НЕФТЯНАЯ КОМПАНИ)



ДЛЯ ЗАМЕТОК

Содержание

Содержание

XIV Международная конференция по химическим реакторам
ХИМРЕАКТОР-14

Под редакцией профессора А.С. Носкова

Составители: Т.В. Замулина
Е.Л. Михайленко

Компьютерная обработка: Ю.В. Климова

Дизайн обложки: Н.Ф. Потеряева

Подписано в печать 11.06.98
Печ. л. 35

Заказ 77

Формат 60x84/8
Тираж 200

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

