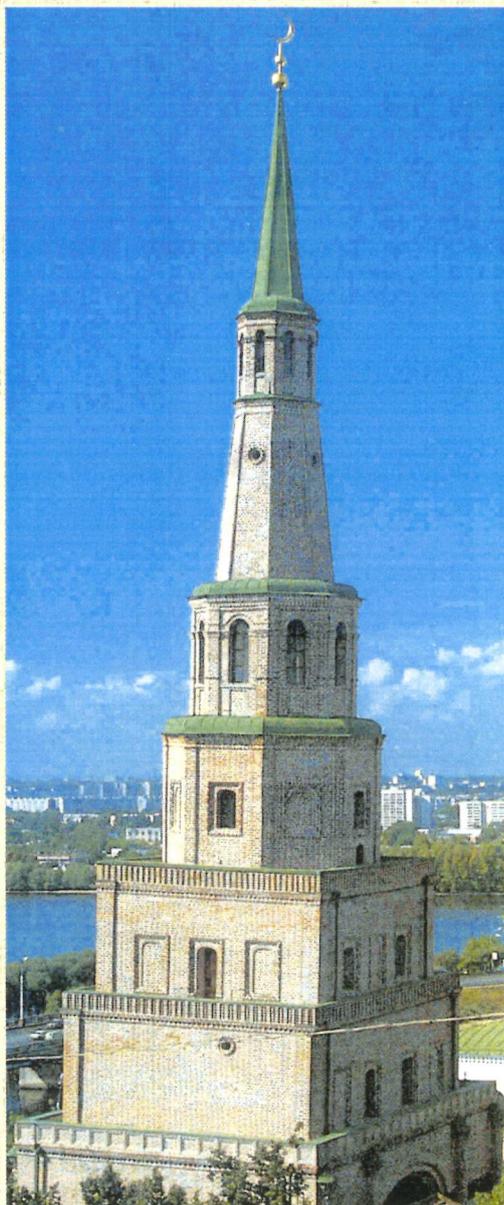




**XVI Всероссийская конференция
по химическим реакторам
ХИМРЕАКТОР-16**



СБОРНИК ТЕЗИСОВ

**Казань
17-20 июня
2003**

ОАО «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ»
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН
Казанский государственный технологический университет
Некоммерческое партнерство «Химико-технологический научный центр»
Министерство промышленности, науки и технологий РФ
Научный Совет по катализу РАН
РХО им. Д.И. Менделеева

**XVI Всероссийская конференция
по химическим реакторам**

ХИМРЕАКТОР-16

Казань
17-20 июня 2003 года

Сборник тезисов

Новосибирск-2003

ОАО «ТАТНЕФТЕХИМИК»
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сыктывкарского отделения РАН
Казанский государственный технологический университет
Научно-исследовательский центр «Химико-технологический институт нефти»
Министерство промышленности, науки и технологий РФ
Научный Совет по катализу РАН
РХО им. Д.Н. Менделеева

Институт катализа им. Г.К. Борескова
на территории Республики Татарстан

ИНТЕРНАЦИОНАЛ

17-20 мая 2009 года
Казань

Сборник тезисов

© Институт катализа им. Г.К. Борескова

Оргкомитет благодарит за финансовую поддержку

- ◆ Министерство промышленности, науки и технологий РФ
- ◆ ОАО «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ»
- ◆ ОАО «Казаньоргсинтез»
- ◆ ОАО «Татнефть»
- ◆ ОАО «Нижнекамскнефтехим»
- ◆ ОАО «Нижнекамский НПЗ»
- ◆ ОАО «Нижнекамскшина»
- ◆ Казанский государственный технологический университет
- ◆ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Программный комитет конференции

М.Г. Слинько, почетный председатель	ГНЦ РФ «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва
В.Н. Пармон, председатель	ИК СО РАН, Новосибирск
В.И. Быков	КГТУ, Красноярск
А.И. Владимиров	РГУНиГ им. И.М. Губкина, Москва
Г.М. Глаговский	РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург
В.В. Гузеев	ФГУП «НИИ Полимеров им. академика В.А. Каргина», Дзержинск
Г.С. Дьяконов	КГТУ, Казань
С.С. Иванчев	Санкт-Петербургское отделение ИК СО РАН, Санкт-Петербург
Э.Ф. Каминский	ОАО «ВНИИНП», Москва
В.А. Кириллов	ИК СО РАН, Новосибирск
В.Н. Кудряшов	ОАО «Казаньоргсинтез», Казань
А.Г. Лиакумович	КГТУ, Казань
В.А. Лихолобов	Омский научный центр СО РАН, Омск
Х.В. Мустафин	ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск
В.С. Поляков	ГНЦ РФ «ГосНИИОХТ», Москва
А.В. Путилов	Министерство промышленности, науки и технологий РФ, Москва
Х.Х. Рахимов	ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», Салават
С.В. Резниченко	АО «НИИ эластомерных материалов и изделий», Москва
Б.В. Путин	ФГУП «ТамбовНИХИ», Тамбов
В.Ф. Сопин	ФГУП КазНИИХП, Казань
П.А. Стороженко	ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», Москва
Г.Ф. Терещенко	РАН, Москва
В.В. Чебыкин	ЭНПО «Неорганика», Электросталь
Б.Н. Четверушкин	ИММ РАН, Москва
В.П. Барабанов	КГТУ, Казань
Ю.К. Шафранник	АО «Союзнефтегаз», Москва
Р.С. Яруллин	ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг», Казань

Организационный комитет

И.А. Якушев, председатель	ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг», Казань
А.С. Носков, председатель	ИК СО РАН, Новосибирск
И.А. Маркелова	РХО им. Д.И. Менделеева, Казань
С.И. Решетников	ИК СО РАН, Новосибирск
В.А. Чумаченко	ОАО «Катализатор», Новосибирск
Секретариат:	
М.Р. Яруллин	ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг», Казань
Т.В. Замулина	ИК СО РАН, Новосибирск
Т.И. Копьева	КГТУ, Казань

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

TABLEAU VERDIN

ЭВОЛЮЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И РЕАКТОРОВ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

В.К. Дуплякин, В.П. Доронин

Омский филиал Института катализа СО РАН, Омск, Нефтезаводская, 54

dvk@incat.okno.ru

В современной нефтепереработке до 90 % продукции производится с помощью каталитических процессов. Годовой объем выпуска катализаторов в мире для нужд нефтепереработки в денежном выражении составляет 10,3 миллиарда долларов.

Нефтепереработка уже сейчас сталкивается с проблемой утяжеления поступающей нефти, что выражается в уменьшении содержания в ней прямогонных светлых фракций, увеличении содержания ароматических углеводородов, серы, азота, тяжелых металлов. Кроме того, все более ужесточающиеся требования к качеству моторных топлив (реформулированные бензины и дизельные топлива) приводит к необходимости пересматривать структуру переработки нефти и нести существенные затраты на ее переработку.

Основными каталитическими процессами в нефтепереработке являются каталитический крекинг вакуумного газойля, гидроочистка различных видов топлив, каталитический риформинг бензиновых фракций, гидрокрекинг тяжелых остаточных фракций, каталитическая гидродепарафинизация дизельных и масляных фракций, алкилирование изобутана бутиленами.

В таблице 1 показан удельный вес отдельных каталитических процессов от первичной переработки нефти для России в сопоставлении с другими регионами мира. Наблюдается значительное отставание России в развитии вторичных процессов нефтепереработки по сравнению с развитыми странами.

Отборы продуктов и их качество определяются взаимодействием трех основных факторов: характер применяемого сырья, качество катализатора и аппаратурное оформление процесса.

В данной работе рассматривается взаимодействие указанных факторов на примерах трех базовых процессов нефтепереработки: каталитический крекинг, гидроочистка моторных топлив и каталитический риформинг бензиновых фракций.

Каталитический крекинг предназначен для получения высокооктанового компонента бензина и сырья для нефтехимической промышленности из вакуумного газойля и

ПЛ-1

других остаточных фракций. История каталитического крекинга насчитывает уже около 70 лет, начиная от процесса Гудри. Развитие процесса в течение этого периода определялось взаимным влиянием трех основных факторов: изменением условий контактирования сырья и катализатора, увеличением активности и селективности катализатора и изменением качества сырья крекинга.

Таблица 1. Доля отдельных процессов от первичной переработки нефти

Регионы	Западная Европа	США	Россия
Каталитический крекинг	16,4	34,4	5,2
Термические процессы	14,2	12,3	6,9
Гидрокрекинг	6,5	8,7	0,38
Сумма углубляющих процессов	37,1	55,4	12,5
Гидропроцессы	58,8	65,6	32,1
Риформинг	15,9	23,6	12,4
Изомеризация	5,2	5,9	0
Алкилирование	2,8	7,6	0,2
Сумма каталитических процессов	105,6	145,8	50,2

В процессе Гудри крекинг проводился в неподвижном слое катализатора и время работы катализатора до регенерации составляло несколько часов. Это определялось низкой активностью катализатора на основе природной глины и качеством исходного сырья, в качестве которого использовалась легкая керосино-газойлевая фракция. Отбор бензина в данном процессе не превышал 20 % на сырье.

Следующим важным этапом развития процесса стало применение синтетического алюмосиликатного катализатора с переходом на две новые системы контактирования – реактора с движущимся шариковым катализатором (время реакции 10-15 минут) и кипящим слоем микросферического катализатора (время реакции 3-5 минут). Отбор бензина для данных систем составлял около 30 % при утяжелении сырья крекинга.

Революционным этапом в совершенствовании процесса в целом стало создание цеолитсодержащих катализаторов. Активность таких катализаторов по сравнению с аморфными алюмосиликатами возросла в сотни раз, что потребовало создание новых систем контактирования катализатора с сырьем крекинга – лифт-реакторов. Время реакции в таких системах по мере совершенствования катализатора снижалось с 5-6 до 2 и менее секунд.

Устройство лифт-реакторов и схемы их включения в систему реактор-регенератор существенно отличаются. Принципиально отличаются два узла: система распределения

сырья и катализатора в нижней части лифт-реактора и система быстрого отделения продуктов реакции от катализатора.

Отбор бензина в системах с лифт-реактором в зависимости от качества сырья и конца кипения бензина составляет от 48 до 54 % масс.

Применение цеолитсодержащих катализаторов с низкой селективностью по коксу (по сравнению с аморфными алюмосиликатными катализаторами) позволило перерабатывать более тяжелое сырье. В настоящее время в качестве сырья используют вакуумный газойль с увеличивающимся концом кипения по мере совершенствования катализатора с 500 до 560-580 °С, а также вовлечение в сырье крекинга мазута.

Средняя продолжительность работы катализатора в таких системах составляет от 3 до 6 месяцев. За этот промежуток времени катализатор подвергается порядка от 10^4 до 10^5 раз циклам реакция-регенерация с соответствующим количеством термических ударов (разность температур между реактором и регенератором обычно около 150 градусов и выше), поэтому необходимы катализаторы с высокими термомеханическими свойствами.

Разработки новых каталитических систем в последнее десятилетие позволили фактически решить проблему активности катализаторов крекинга, дальнейшее совершенствование процесса идет по пути улучшения качества получаемых продуктов:

- увеличение октанового числа бензина и селективности его образования
- снижения содержания серы в бензине крекинга
- увеличение отбора пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций с одновременным повышением в данных фракциях содержания олефиновых углеводородов — сырья для процесса алкилирования и нефтехимических производств.

Перечисленные выше проблемы улучшения качества получаемых продуктов крекинга в настоящее время решаются применением специальных добавок к катализатором крекинга.

Одной из последних систем контактирования для каталитического крекинга стало создание реакторов Миллисеконд, время пребывания катализатора в котором составляет около 0,3 секунд. Объем реактора при такой системе стал в сотни раз меньше объема регенератора и соответственно в реакторе находится менее 1 % катализатора, а 99 % катализатора находится в регенераторе.

Отчетливой тенденцией в развитии процесса каталитического крекинга является увеличение отбора продуктов для нефтехимической промышленности, характерным примером в этом направлении является разработанный в КНР процесс глубокого каталитического крекинга.

В таблице 2 приведено сопоставление материальных балансов традиционного и глубокого каталитического крекинга вакуумного газойля [1].

Таблица 2. Материальные балансы обычного и глубокого крекинга (в % масс.)

Продукты крекинга	Традиционный крекинг	Глубокий крекинг
Сухой газ	3,47	11,91
Пропан-пропиленовая фракция + бутан-бутиленовая фракция	17,62	42,22
Бензин	54,81	26,60
Легкий газойль + тяжелый газойль	19,50	12,67
Кокс	4,30	6,0
Конверсия	71,50	87,33

Кроме совершенствования реактора, за последние два десятилетия создано много разнообразных систем реактор-регенератор для каталитического крекинга:

- система R-2R (реактор с двумя регенераторами с промежуточным холодильником для катализатора) для переработки сырья с высокой коксуемостью
- система 2R-R (два реактора и один регенератор) для переработки различного типа сырья, например в одном лифт-реакторе перерабатывается вакуумный газойль, а в другом реакторе более легкое сырье для получения максимального отбора пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций
- X-образная система, основанная на том, что катализатор из реактора и регенератора смешивается в промежуточной емкости, которая также является десорбером – отпарной секцией. Такая система позволяет более полно использовать тепло регенерации при осуществлении процесса крекинга.

Как видно из вышеприведенного, процесс каталитического крекинга интенсивно развивается.

Каталитический риформинг бензиновых фракций предназначен для получения высокооктанового компонента бензина, а также для получения ароматических углеводородов.

Совершенствование процесса в значительной степени определялось разработками и созданием более активных и селективных катализаторов. Если первое поколение монометаллических катализаторов обеспечивало прирост ароматических углеводородов в продуктах реакции в основном за счет дегидрирования нафтеновых углеводородов, то современные биметаллические и полиметаллические катализаторы отличаются друг от друга степенью вовлечения парафиновых углеводородов в реакцию дегидроциклизации.

Процесс осуществляется по двум реакторным схемам:
 — в системе последовательно соединенных 3 или 4 адиабатических реакторов аксиального или радиального типа. Так как процесс является эндотермическим, то между реакторами реакционная смесь подогревается в печи.

— в движущемся слое катализатора с непрерывной регенерацией (процесс с постоянной активностью).

Основными реакциями риформинга являются дегидрирование нафтеновых углеводородов, дегидроциклизация и изомеризация парафиновых углеводородов, изомеризация алкилзамещенных пятичленных циклоалканов, гидрогенолиз и другие реакции. Так как скорости и теплоты данных реакций значительно различаются между собой, то в развитии процесса по первой схеме значительную роль играет изменение величины загрузок катализатора по системе реакторов (увеличение количества катализатора по ступеням контактирования), а также изменение типа катализатора по отдельным реакторам.

При реализации процесса в движущемся слое катализатора можно обеспечить более жесткие условия (низкие давления, высокие температуры) и в соответствии с термодинамикой протекающих реакций повысить выход ароматических углеводородов или октановое число получающегося бензина.

В таблице 3 показан эффект от реализации процесса риформинга с постоянной активностью по сравнению с каскадом реакторов неподвижного слоя [2].

Таблица 3. Материальные балансы риформинга для движущегося и неподвижного слоя

Продукты	Реактор с постоянной активностью	Каскад реакторов
Выход водорода, % масс.	3,8	2,8
Выход катализата, % масс.	88	83
Октановое число, ИМ	100	102
Давление, атм	3,5	15

Гидроочистка дизельных фракций является процессом, позволяющим производить качественные дизельные топлива:

- с высоким цетановым числом
- с низким содержанием серы и азота
- с низким содержанием ароматических углеводородов.

Гидроочистка дизельных топлив в обычном варианте решает задачи снижения в дизельных фракциях содержания серы и азота.

Существующий уровень содержания серы в дизельных топливах по принятым в Западной Европе нормам составляет 0,05 %. С 2005 года предполагается снижение этой нормы до уровня 0,005 % (50 ppm). При этом необходимая степень обессеривания (степень превращения серосодержащих углеводородов) достигает 99,5 %. Чтобы обеспечить такую высокую степень превращения, необходимы высокоактивные катализаторы.

Основной проблемой глубокой гидроочистки дизельных фракций является гидрогенолиз алкилзамещенных дибензотиофенов, которые сосредоточены в высококипящих фракциях данного топлива.

Совершенствование процесса в основном связано с увеличением активности применяемых катализаторов. С точки зрения аппаратного оформления процесса принципиальных изменений не происходит – процесс осуществляется в аксиальном реакторе с неподвижным слоем катализатора.

В последнее десятилетие для процесса гидроочистки стала применяться послойная загрузка катализаторов различного действия с изменяющимся размером частиц. Известны каталитические системы, обладающие более высокой обессеривающей или деазотирующей активностью. Послойная загрузка таких катализаторов с уменьшающимся размером частиц по ходу движения реакционной смеси позволяет достичь высокой степени превращения при приемлемом перепаде давления по слою катализатора.

Таким образом, нефтепереработка представляет яркие примеры эволюции технологий каталитических процессов, обусловленные либо существенным ростом активности катализатора (крекинг), либо принципиально новыми инженерными решениями аппаратного оформления технологии (риформинг), которые определяют физико-химические требования к катализатору.

Литература

1. Z. Li, W. Shi, X. Wang, F. Jiang, Deep Catalytic Cracking Process for Light-Olefins Production, ACS Symposium Series, 1994, p.33-42
2. Нефтегазовые технологии, Справочник современных нефтехимических процессов, № 3, стр.102, 2001 г.

РАЗВИТИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

В.В. Гузеев, Е.П. Шварёв, Е.С. Ключин

ФГУП "НИИ полимеров" им. акад. В.А. Каргина, Дзержинск Нижегородской обл.

Поливинилхлорид (ПВХ) по объёмам производства занимает второе место в мире после полиэтилена низкой плотности, значительно опережая выпуск полипропилена, а также полиэтилена высокой плотности.

Поливинилхлорид получают практически всеми известными методами радикальной полимеризации. Наибольшее распространение в промышленности получили суспензионный, массовый, эмульсионный и микросуспензионный.

Процесс суспензионной полимеризации осуществляется в каплях эмульсии, полученных диспергированием винилхлорида (ВХ) в воде в присутствии водорастворимых высокомолекулярных стабилизаторов эмульсии и растворимого в мономере инициатора. Поскольку ПВХ нерастворим в винилхлориде, то после начала реакции, с достижением определённой степени полимеризации, он выпадает в виде твёрдой фазы. Различают 3 стадии образования частиц ПВХ, которые представлены на рисунке.



Рис. Схема образования частицы ПВХ при суспензионной полимеризации.

По механизму формирования полимерных частиц и кинетике полимеризации суспензионному способу очень близок метод полимеризации в массе (или блочный способ). Процесс протекает в массе жидкого мономера, в который предварительно вводится растворимый в нём инициатор. Первую стадию проводят в вертикальном цилиндрическом аппарате с интенсивным перемешиванием до конверсии 8–10%. После этого взвесь частиц в мономере подаётся в основной реактор–полимеризатор горизонтального типа, куда дополнительно вводят мономер и инициатор. На этой стадии процесс полимеризации протекает на частицах полимера, образовавшихся на первой стадии. На второй стадии, осуществляемой при медленном перемешивании до конверсии 70–80%, происходит рост частиц полимера до размеров 100–150 мкм.

В отличие от суспензионного и блочного методов при эмульсионной полимеризации применяют водорастворимые инициаторы. Процесс осуществляется через стадию коллоидного растворения мономера в мицеллах эмульгатора, куда поступают радикалы инициатора из водного раствора. В ходе полимеризации мицеллы эмульгатора превращаются в латексные частицы размером 0,05–0,15 мкм, поверхность которых покрыта адсорбционным слоем эмульгатора. Полимер из латекса выделяется на распылительной сушилке. В зависимости от условий сушки (степень распыления латекса, температуры теплоносителя) формируется дисперсность порошка и степень сроднённости исходных латексных частиц. Эти свойства, а также размер исходных латексных частиц, определяют свойства пластизолей, через которые, в основном, перерабатывается в изделия эмульсионный ПВХ. Эмульсионный способ осуществляется как по периодической, так и непрерывной схеме.

Микросуспензионный способ отличается от эмульсионного применением инициатора, растворимого в мономере. Существуют два способа проведения микросуспензионной полимеризации: с предварительной гомогенизацией ВХ в воде с растворённым в ней эмульгатором, а также полимеризация на затравочном латексе. В обоих случаях полимер получается в виде латекса с размером частиц несколько большим, чем при эмульсионном способе – 0,1–1,5 мкм. Сушка осуществляется аналогично как и для полимера полученного эмульсионной полимеризацией, т.е. распылением.

В докладе представлены принципиальные технологические схемы получения ПВХ различными способами. Даны характеристики основного технологического оборудования. Обсуждаются перспективы развития каждого из способов полимеризации.

Анализ производства ПВХ в мире свидетельствует о преимущественном использовании для его получения периодической суспензионной полимеризации. В настоящее

время на долю этого способа приходится 85–90% от общего объёма выпуска ПВХ, что обусловлено универсальностью свойств суспензионного ПВХ. Понятным становится огромный интерес, проявляемый со стороны учёных и инженеров в исследовании закономерностей и развития технологии суспензионной полимеризации ВХ. Исследования, проведённые учёными НИИ полимеров им. академика В.А.Каргина и других мировых научных центров на протяжении многих лет, позволили количественно описать кинетику суспензионной полимеризации ВХ. В докладе обсуждаются её основные особенности: при конверсии ~0,5% процесс сопровождается выпадением из раствора глобулярных частиц полимерной фазы; равновесная концентрация ВХ в ПВХ составляет ~23%; при конверсии > 77% мономерная фаза отсутствует, а в образовавшейся полимерной фазе протекает обычная гомогенная полимеризация; характер кинетической кривой свидетельствует о наличии ускорения практически с самого начала процесса, порядок реакции полимеризации по инициатору близок к 0,5; полимеризация ВХ характеризуется относительно высокой константой скорости передачи цепи на мономер, которая зависит от температуры, поэтому молекулярная масса ПВХ определяется температурой полимеризации и почти не зависит от концентрации инициатора и конверсии; полимерный продукт до конверсии 77% состоит из двух фаз: мономерной (разбавленный раствор полимера в собственном мономере) и полимерной (концентрированный раствор мономера в полимере).

В последние десятилетия в мире наметилась тенденция к резкому увеличению объёма реактора–полимеризатора с 15–30 м³ до 100–200 м³.

Это связано с желанием повысить производительность реактора, сократить выделение ВХ в рабочие помещения, уменьшить удельные капитальные затраты на строительство. Такой подход потребовал решения вопросов уменьшения налипания (корок) на стенках реактора и снижения опасности, связанной с увеличением объёма реактора, работающего под давлением, и необходимостью снятия больших количеств тепла, выделяющегося при полимеризации ВХ.

Изучена связь параметров реактора (удельной поверхности теплосъёма, коэффициента теплопередачи, интенсивного охлаждения (температуры и скорости циркуляции хладагента в рубашке)) с объёмом.

Для количественной оценки тепловыделения в процессе полимеризации разработана математическая модель кинетики радикальной полимеризации ВХ в виде дифференциальных уравнений. Сопоставление тепловыделения в процессе полимеризации ВХ и возможностей реактора по теплосъёму позволило оценить предельные объёмы реактора

ПЛ-2

при различных удельных поверхностях теплообмена и соотношениях высоты к диаметру реактора, коэффициентах теплопередачи, температурах хладагента, толщинах налипания полимера на стенку реактора и скоростях процесса.

Для суспензионной полимеризации ВХ характерно возрастание скорости полимеризации и соответственно тепловыделения со временем протекания процесса. Тепловыделение максимально в конце процесса полимеризации. На начальной стадии процесса возможности реактора по съёму тепла используются не более, чем на 30%.

В работе показана возможность резкого ускорения начальной стадии процесса и выравнивания его в целом за счёт использования систем инициаторов с различной скоростью распада.

Дальнейшим шагом интенсификации работы реактора суспензионной полимеризации ВХ явилось оснащение его обратным холодильником. Дополнительный съём тепла происходит за счёт испарения мономера из объёма реактора. В трубках обратного холодильника происходит его конденсация с последующим возвратом в реакционную среду.

В докладе рассматриваются особенности проведения суспензионной полимеризации и формирования полимерного зерна в реакторе с обратным холодильником, обусловленные кипением реакционной среды. На примере реактора объёмом 80 м^3 рассмотрены закономерности работы обратного холодильника, а обработка экспериментальных данных, полученных на реакторах объёмом $1,25$; 20 и 200 м^3 , позволила установить зависимости, описывающие влияние тепловой нагрузки обратного холодильника на диаметр частиц суспензионного ПВХ. Полученные результаты позволяют производить выбор конструкции и режимов работы обратных холодильников в реакторах различного объёма.

В настоящее время дальнейшее повышение производительности стадии полимеризации заключается в сокращении межоперационных простоев (загрузка, выгрузка, промывка, разогрев), занимающих ~50% всего цикла полимеризации.

В заключении доклада кратко анализируется современное состояние производства ПВХ в России и обсуждаются перспективы его развития.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

А.С. Носков

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск,
проспект Акад. Лаврентьева, 5, E-mail: noskov@catalysis.nsk.su*

Развитие технологии каталитических процессов на основе использования катализаторов традиционных форм достигло своего оптимума. Качественно новые технологические решения возможны либо при создании новых каталитических систем, либо при использовании катализаторов нетрадиционных форм (сотовые катализаторы, регулярные и нерегулярные волокнистые материалы) или искусственном создании в каталитических аппаратах структур с заданными свойствами.

Разработке технологических основ использования структурированных систем при разработке каталитических процессов посвящена настоящая лекция. В качестве структурированных систем рассматриваются следующие:

- а) сотовые блочные катализаторы;
- б) регулярные и нерегулярные волокнистые материалы, в т.ч. сорбционно и каталитически активные;
- в) турбулентные структуры в кипящем слое катализатора;
- г) создание структур в каталитических реакторах на основе использования специальных методов загрузки.

Для математического описания процессов в сотовых блочных катализаторах развито использование пакетов программ на основе решения уравнения Навье-Стокса с учетом протекания химических реакций. Параметры массообмена между газовой фазой и поверхностью катализатора определены на основе прямых измерений методами ЯМР-томографии. Эти результаты были использованы при разработке и последующей промышленной реализации процесса окисления аммиака на сотовых катализаторах в производстве азотной кислоты [1,2], который применяется более чем на 10 промышленных установках. В научном плане полученные результаты закладывают теоретические основы для разработки технологии нового поколения – каталитических микрореакторов.

Для волокнистых сорбционно-активных материалов разработаны математические модели и экспериментально определены их основные параметры. Полученные модели использованы для описания процессов в каталитических фильтрах для очистки отходящих газов дизельных двигателей от сажевых частиц.

При определенных условиях (высокая линейная скорость, относительно легкие частицы катализатора) в реакторах с кипящим слоем возможно образование так называемых турбулентных структур, которые характеризуются неустойчивостью газовых пузырей. Для турбулентного кипящего слоя присуща на порядок большая интенсивность массообмена между плотной (катализатор) и газовой фазами. Экспериментальное изучение кипящего слоя позволило определить условия перехода от пузырькового к турбулентному кипящему слою и предложить модель, описывающую процессы в турбулентном кипящем слое катализатора [3]. Полученные результаты явились основой для разработки процесса получения закиси азота путем селективного окисления аммиака [4,5] на оксидном $Mn/Vi/O/\alpha-Al_2O_3$ катализаторе. В результате цикла проведенных исследований впервые была создана пилотная установка синтеза закиси азота в кипящем слое катализатора производительностью до 8 тн/год.

Для интенсификации существующих каталитических процессов предложено использовать специальные методы загрузки катализатора. Методами математического моделирования на модельных системах изучены различные способы формирования неподвижных слоев катализатора. Было установлено, что зернистые слои с наибольшей плотностью формируются при размещении частиц катализатора в местах с наименьшей потенциальной энергией. Экспериментальный анализ зернистых слоев методом рентгеновской томографии позволил оценить степень неоднородности зернистых слоев в ходе загрузки катализатора. Теоретические и экспериментальные результаты позволили предложить специальные методы загрузки каталитических реакторов [6], которые дают возможность управлять структурой зернистых слоев и повышать производительность действующих промышленных контактных агрегатов в нефтепереработке (риформинг и гидроочистка) и азотной промышленности. Способ загрузки реализован более чем на 40 промышленных агрегатах [7].

В представленном материале показаны перспективы применения структурированных систем в каталитических процессах, разработаны математические модели для анализа таких структурированных систем и созданы методы определения параметров таких моделей на основе современных физических методов (ЯМР томография и рентгеновская томография).

Литература

1. V.A. Sadykov, L.A. Isupova, I.A. Zolotarskii, L.N. Bobrova, A.S. Noskov, V.N. Parmon, E.A. Brushtein, T.V. Telyatnikova, V.I. Chernyshev, V.V. Lunin. Oxide catalyst for ammonia oxidation in nitric acid production: properties and perspectives. Applied Catalysis A: General 204, 2000, pp. 59-87.
2. Садыков В.А., Бруштейн Е.А. и др. Разработка и применение двухступенчатой системы окисления аммиака в производстве азотной кислоты с использованием сотовых оксидных катализаторов. Химическая промышленность, 1997, №12, стр. 819-825.
3. V.N. Kashkin, V.S. Lakhmostov, I.A. Zolotarskii, A.S. Noskov, J.J. Zhou. Studies on the onset velocity of turbulent fluidization for alpha-alumina particles. Chem. Eng. Journal, 91, 2003, pp. 215-218.
4. A.S. Noskov, I.A. Zolotarskii, S.A. Pokrovskaya, V.N. Korotrikh, E.M. Slavinskaya, V.V. Mokrinskii, V.N. Kashkin. Ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn/Bi/Al catalyst: I. Single cooling tube experiments. Chem. Eng. Journal, 91, 2003, pp. 235-242.
5. Заявка № 97108309, положительное решение от 06.01.98г. Способ получения закиси азота. Носков А.С., Золотарский И.А., Славинская Е.М., Мокринский В.В.
6. Патент РФ № 2180265.2002 г. Способ и устройство для загрузки частиц в трубу трубчатого реактора. Кленов О.П., Носков А.С.
7. Кленов О.П., Носков А.С. Разработка и тестирование специальных методов загрузки катализатора. Применение в реакторах гидроочистки и риформинга. Катализ в промышленности. №2, 2003 г., с. 67-73.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЙ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВ НА МНОГОПРОЦЕССОРНЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Б.Н. Четверушкин

Институт Математического моделирования РАН,

Россия, Москва, 125047, Миусская пл. 4А

E-mail: chetver@imamod.ru, т. (095) 250-79-86

Процессы, происходящие при газодинамических течениях химически реагирующих газов, представляют собой сложную нелинейную взаимозависимость различных явлений. При этом чисто газодинамические процессы и химические реакции оказывают друг на друга сильное взаимное влияние. В этой связи математическое моделирование, позволяющее получить подробную пространственно-временную картину газодинамических полей и полей концентраций химических веществ, оказывается полезным при изучении как технологических процессов, так и в фундаментальных исследованиях.

Система уравнений, описывающих течения таких сред, чрезвычайно сложна. Она содержит в себе помимо обычных уравнений газовой динамики уравнения неразрывности для каждой из компонент и уравнения химической кинетики. На первый взгляд, использование высокопроизводительных многопроцессорных систем позволяет успешно вести расчеты таких процессов. Однако на пути использования такой вычислительной техники стоят многие трудности, связанные как с адаптацией численных методов на их архитектуру, так и проблемами наличия специально параллельного математического обеспечения.

В работе рассматриваются методы и математическое обеспечение, позволяющее решать задачи химически реагирующих газов на многопроцессорных системах. В частности, рассматриваются устойчивые явные алгоритмы на базе оригинальных кинетических схем, позволяющие снять проблему минимизации обменов между процессорами. На основе технологии "клиент-сервер" предлагаются подходы к визуализации данных многопроцессорных вычислений. Оригинальное обеспечение для динамической перезагрузки процессоров позволяет использовать неоднородные алгоритмы, актуальные для моделирования задач химической кинетики.

Рассматриваются аналогии между данными алгоритмами и популярными для моделирования Lattice Boltzmann схемами. Обнаруживаются вопросы метакомпьютинга при моделировании течений химически реагирующих газов.

В качестве примера рассматривалась задача о моделировании горения метана. Рассматривалась модель, состоящая из 19 компонент и 64 химических реакций. В результате расчета получены распределения газодинамических полей и полей концентраций, в том числе и токсических. Расчеты проводились на многопроцессорной (768 процессоров) МВС-1000 общей производительностью 1TFLOPS.

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ МАЛОТОННАЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

А.Г. Базанов, Б.М. Ласкин*

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

**Федеральное Государственное унитарное предприятие «Российский научный центр
«Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова 14*

E-mail: uu1863@BL1863.spb.edu

Анализ экономической деятельности предприятий химического комплекса (ХК) России показывает, что отрасль вышла из кризиса, вызванного дефолтом 1998 г., стабилизовала положение и уже с 2000 г. начался прирост объемов производства в натуральном и стоимостном выражении. При этом объем произведенной продукции составляет 265-285 млрд. руб./год, что составляет 2,7-3,0% от ВВП. Для внутреннего рынка объем произведенной продукции составляет $\approx 60\%$, а доля внешнего рынка (экспорт) $\approx 40\%$.

Особенностью производств ХК России является низкая загрузка производственных мощностей в целом – 60-63%, а по отдельным производствам от 30 до 90%. Возраст оборудования составляет 13 - 30 лет, а износ основных фондов составляет 65%. Прогрессирующее старение основных фондов, моральное старение технологий являются основными препятствиями повышения конкурентоспособности отечественных производств и создает реальную угрозу техногенных аварий и катастроф.

Следует обратить внимание еще на одну особенность ХК – на структуру продукции. ХК России в основном выпускает базовые крупнотоннажные химические продукты, особенностью которых является высокая доля стоимости сырья и энергии в их себестоимости, составляющих 70-80%. На долю оплаты труда, НИОКР, капиталовложений и прочее приходится 20-30%. Такое состояние химической промышленности наблюдалось во всех промышленно развитых странах. Однако, еще с середины 70-х годов, по мере снижения конкурентоспособности многотоннажных органических продуктов, из-за увеличения стоимости сырья и энергии многие страны и фирмы стали увеличивать выпуск высококачественных дорогостоящих наукоемких химических продуктов (ХП) малой и средней тоннажности, производства которых являются высокорентабельными. Дефицит высококачественных ХП в России не обеспечи-

вается отечественным производством и частично восполняется импортом. Импорт химических продуктов достаточно велик и составляет $\approx 2,7-3,0$ млрд. \$/год.

Изменения в структуре производства ХП в 80-90-е годы в ряде стран (США, Японии, Франции, Германии, Италии, Англии и др.) привели к существенному увеличению объемов выручки от продаж, увеличению доходов при снижении объемов производства химикатов в натуральном исчислении.

Производство специальных ХП - самое быстрорастущее в структуре промышленно развитых стран. Так, например, за последние 15 лет в США наблюдался высокий рост производства в этом секторе. Среднегодовой темп роста в 90-х годах составлял 10-12%, а по отдельным видам 15-20%, что в 2-3 раза выше темпов поста ВВП. Общий объем производства в 2000 г. в ХК США составил около 300 млрд. \$, из них почти 50% приходится на специальные ХП.

В мировой практике к малотоннажным дорогостоящим и специальным ХП относятся: поверхностно-активные вещества, ингибиторы коррозии, пестициды, ядохимикаты, отбеливающие реагенты, биоциды, вулканизаторы, сшиватели и отвердители, пластификаторы, биологически активные вещества, отдушки и ароматизаторы, смазки и адгезивы, фототропные реагенты и красители, мономеры и полимеры для высокопрочных термо- и химически стойких материалов, присадки к моторным топливам, инициаторы полимеризации, катализаторы, антиоксиданты и стабилизаторы, порофоры, антипирены, специальные теплоносители и хладагенты, пленкообразующие реагенты, клеи и герметики, ферменты, анти-вспениватели, флотореагенты, загустители, энергоемкие вещества и другие химикаты.

ХП малой и средней тоннажности используются во всех отраслях промышленности, в энергетике, на транспорте, в агропромышленном комплексе.

В настоящее время в структуре промышленного производства ХК РФ доля таких ХП невелика, их номенклатура ограничена и, как следствие этого, многие ХП закупаются за рубежом, что сдерживает развитие наукоемких технологий и материалов.

Такое положение в ХК РФ было определено еще в советское время. При этом доля химикатов России уменьшилась по сравнению с таковой в СССР, т.к. ряд существующих производств оказались в т.н. ближнем зарубежье (Латвия, Украина, Белоруссия, Казахстан, республики Закавказья). Кроме того, номенклатура химикатов была определена в свое время только потребностями оборонных и смежных производств.

За последние 12 лет положение в этом секторе ХП значительно ухудшилось, что обусловлено:

- низким качеством отечественных специальных ХП;
- низкой конкурентной способностью ХП на рынке;
- уменьшением и часто отсутствием инвестиций в НИОКР и производство ХП;

- изношенностью оборудования.

Следует отметить еще одну особенность малотоннажных и специальных ХП – 5-7 летний период обновления их номенклатуры из-за постоянного совершенствования их потребительских качеств. Этот процесс в развитых странах сопровождается увеличением расходов на НИОКР, которые окупаются за 2-3 года. Поэтому оптимизация и модернизация действующих промышленных производств ХП и создание новых продуктов и их технологий является наиболее эффективным способом повышения объемов производства высококачественных ХП, обеспечивающих динамичное развитие науки и техники и критических технологий федерального уровня.

В ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» сохранился научный кадровый потенциал, способный выполнять НИОКР для промышленного производства малотоннажных ХП различного назначения. Сохранился необходимый комплекс научно-исследовательских лабораторий по синтезу, технологии, инженерному обеспечению, физико-химии, кинетике, термодинамике, аналитике, эксплуатации ХП, по экологической и промышленной безопасности, информационному обеспечению.

ФГУП "РНЦ "Прикладная химия", имея в своем составе научно-исследовательский и проектный институты, а также Опытный завод, обладает солидной научно-технической базой и большим опытом по разработке и модернизации ряда технологий, начиная от лабораторных исследований, отработки процессов на пилотных установках, и заканчивая проведением проектных работ и вводом в эксплуатацию новых производств.

Предварительный анализ сложившейся ситуации в РФ по производству и потреблению химикатов позволяет планировать разработку современных экологически безопасных промышленных технологий получения следующих ХП, потребность в которых не удовлетворяется в полном объеме (наличие дефицита) или (и) удовлетворяется импортными поставками.

- ароматические диамины и диизоцианаты – отверждающие и сшивающие агенты для терморезистивных пластмасс и эластомеров;
- алифатические полиамины (этилендиамин, полиэтиленполиамины, полипропиленполиамины – реагенты для тех же целей (по п.1);
- диметилформамид – растворитель, применяемый в производстве каучуков, синтетических волокон, ацетилена и т.п.;
- этаноламины – реагенты для газоочистки и полупродукты для синтеза ПАВ;
- алифатические амины, амиды, гидразиды и т.п. соединения – специальные ПАВ для дорожного покрытия;
- N-метилморфолиноксид – экологически безопасный растворитель вязкозных волокон;

- тетраацетилэтилендиамин – компонент отбеливающей системы современных СМС и чистящих составов;
- перекись водорода, неорганические производные перекиси водорода – перкарбонат натрия, перборат натрия, органические перекиси и др;
- полупродукты для синтеза фармацевтических препаратов;
- иод и бром высокой чистоты;
- перфторированные соединения (перфторкарбоновые кислоты;
- перфторэтансульфо кислоты, перфторэфиры, перфторамины и т.д.).

Для устранения дефицита сырья для производства химикатов и полного использования отечественного углеводородного сырья (нефти и газа) планируется провести разработку плазмохимических процессов получения ряда химических продуктов.

В РНЦ «Прикладная химия» планируется создать систему поэтапной отработки оптимальных технологий новых продуктов, для создания которых необходимо пройти путь от лабораторного синтеза до промышленных разработок. На первом этапе проводится лабораторная отработка процессов получения и выделения ХП, разработка химико-технологических схем. На втором этапе выполняется структурно-энергетическая оптимизация предлагаемых технологий и их устойчивость к аварийным ситуациям.

На третьем этапе производится разработка аппаратно-технологического оформления процессов малотоннажной химии, создание аппаратуры нового поколения и систем автоматического управления, позволяющих обеспечить максимальную гибкость установок и возможность их быстрой адаптации к различным технологиям.

В составе направления планируется разработка пакетов технической документации на создание установок нового поколения по синтезу и разделению широкого класса продуктов, а также разработаны системы управления периодическими процессами. На основе созданной документации на Опытном заводе ФГУП «РНЦ "Прикладная химия" или на промышленном предприятии планируется изготовить и ввести в эксплуатацию головные образцы установок для наработки образцов товарной продукции малотоннажной химии. Опытная эксплуатация установок позволит провести отработку технологии для последующего тиражирования. Одновременно они будут являться демонстрационной базой для потенциальных Заказчиков.

Проводимый комплекс работ позволит обеспечить усиление связи между научно-технической сферой и промышленностью, эффективно преобразовывать результаты научных исследований и разработок в области создания новых технологий и аппаратуры в инновационные продукты и коммерциализуемые технологии.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КИНЕТИКА ПЕРЕНОСА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ЧАСТИЧНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

С.Г. Дьяконов

*Казанский государственный технологический университет,
Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса 68, E-mail: alklin@kstu.ru*

Для описания массообменных процессов необходимы данные по условиям фазового равновесия и коэффициенты переноса рассматриваемой системы. Методы статистической физики имеют большое преимущество пред всеми остальными, так как не нуждается в эмпирической информации, обладают предсказательностью и позволяют в рамках единого фундаментального метода описывать поведение любых термодинамических свойств системы, на основе потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

Нами рассматриваются возможности теории интегральных уравнений для частичных функций распределения при описании фазовых переходов жидкость-пар, жидкость-жидкость, жидкость-твердое тело. Предложен вариант замыкания уравнения Орнштейна-Цернике и его обобщение на многокомпонентный случай. Для флюидов со сферически-симметричными потенциалами межмолекулярного взаимодействия типа Леннарда-Джонса и Букингема разработан замкнутый алгоритм и проведены расчеты фазовых диаграмм и различных термодинамических характеристик на линиях насыщения.

Расчет матрицы коэффициентов многокомпонентной диффузии (МКМД), осуществляется на основе взаимных корреляционных функций скоростей молекул, для описания которых предложен модифицированный метод разложения в ряд по времени, с последующим усреднением с функцией Гиббса. В итоге получена система уравнений для МКМД, базирующиеся только на равновесных N -частичных функциях распределения и потенциалах межмолекулярного взаимодействия.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция I, IV

- **Физико-химические и математические основы процессов в химических реакторах в нефтепереработке, нефтехимии и полимеризации и синтезе каучуков.**
- **Интенсификация и модернизация процессов нефтепереработки и нефтехимии на основе новых поколений катализаторов и каталитических процессов.**

УСТУПКИ ДОКЛАДА

Глава I, параграф VI

В соответствии с положениями статьи 10 Конституции Российской Федерации и в целях обеспечения конституционных прав граждан Российской Федерации на участие в управлении делами государства, а также в целях повышения эффективности государственного управления, Правительство Российской Федерации постановляет:

1. Утвердить прилагаемые положения о порядке и условиях участия граждан Российской Федерации в управлении делами государства.

НОВАЯ ЭНЕРГО– И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ СРЕДНИХ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ – БИМТ

**Г.В. Ечевский, О.В. Климов, О.В. Кихтянин, Д.Г. Аксенов, Е.Г. Коденев,
М.Р. Яруллин*, Г.Г. Гарифзянова*, Г.Г. Гарифзянов***

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090,
пр. Лаврентьева 5, e-mail: egv@catalysis.nsk.su*

**ООО «Плазмохим», Казань*

В последнее время усилия исследователей всего мира в области увеличения глубины переработки нефти направлены на улучшение катализаторов для классических технологий, проверенных десятилетиями промышленной эксплуатации, а также на модернизацию отдельных узлов классических технологических схем переработки. Все это позволило увеличить глубину переработки нефти на Западе до 90 %, однако эта цель достигается за счет значительного увеличения стоимости процессов и технологий.

В России на 2000 год глубина переработки нефти составила 71 %, при этом все более остро стоит задача увеличения выхода светлых нефтепродуктов – бензина, керосина, дизельного и реактивного топлива.

В Институте катализа СО РАН, совместно с ООО «Плазмохим» (г. Казань), разработана новая нетрадиционная технология БИМТ – процесс одностадийной переработки средних нефтяных дистиллятов или нестабильных газовых конденсатов в высокооктановые бензины, зимнее дизельное топливо и сжиженный газ C_3-C_4 [1 - 3]. Процесс проводится на цеолитном катализаторе (ИК-30-БИМТ), не содержащем благородных металлов, в реакторах со стационарным слоем катализатора при температуре 350–450 °С и давлении до 20 атм. Сырьем процесса могут служить нестабильные газовые конденсаты или прямогонные нефтяные фракции НК(35) – (350–360) °С без предварительной их разгонки.

Содержание общей серы в сырье не лимитируется.

- Длительность межрегенерационного пробега катализатора в режиме с подъемом температуры составляет 150 – 230 часов в зависимости от режима проведения процесса и состава получаемых продуктов
- Общий срок службы катализатора составляет не менее 40 циклов регенерации.

По стандартной схеме переработки нефть направляется в блок первичной перегонки (ЭЛОУ АВТ). В этом блоке нефть разделяют на бензиновую, керосиновую, дизельную фракции, тяжелый вакуумный газойль и гудрон. Каждая из перечисленных фракций подвергается дальнейшему облагораживанию по своей схеме. Так, например, для получения высокооктанового бензина прямогонный бензин направляется на гидроочистку и далее часть на риформинг для получения рафината (концентрата ароматических углеводородов), а часть на процесс алкилирования. Далее компаундированием получают высокооктановый бензин. Прямогонная дизельная фракция для получения зимнего сорта дизельного топлива должна пройти стадии гидроочистки и депарафинизации.

По предлагаемой новой технологии из нефти необходимо выделить широкую фракцию (НК – КК 360 °С), которая направляется на процесс БИМТ. После прохождения одностадийной каталитической переработки этой широкой фракции по технологии БИМТ продукт переработки разгоняется стандартной ректификацией на товарные высококачественные моторные топлива, а именно высокооктановый бензин, зимнее дизельное топливо и сжиженный газ C_3 - C_4 . При этом полученные топлива не требуют какой-либо доработки либо добавления каких-либо добавок для соответствия существующим ГОСТам.

В случае тяжелых газовых конденсатов, на процесс БИМТ можно направлять весь газовый конденсат без его предварительной разгонки на бензиновую и дизельную фракции. Полученный продукт далее подвергается ректификации с выделением товарного высокооктанового бензина и высокоцетанового дизельного топлива зимнего сорта. Следует учитывать что газовые конденсаты имеющие конец кипения ниже 250 °С подвергать переработке по технологии БИМТ скорее всего нецелесообразно.

Согласно расчетам энергозатрат, эффективность предлагаемой новой технологии переработки нефтяных фракций в высокосортные моторные топлива минимум в четыре раза выше эффективности существующих в настоящее время технологий получения этих продуктов, даже без учета экономии энергозатрат на процессах гидроочистки и ректификации (таблица).

Согласно приведенным данным, абсолютное снижение энергопотребления на величину ~ 0.46 ГДж (=0.61-0.15) на тонну сырья может быть принято в качестве нижней границы энергосбережения.

Таблица. Сравнение вариантов риформинг + гидроизомеризация дизтоплива (отдельно) и совместная переработка по технологии БИМТ.

№	Параметр	Процесс	
		Риформинг + Гидро- изомеризация ДТ	БИМТ
1.	Выход бензиновой фракции	40%	60%
2.	Выход дизтоплива	45%	25%
3.	Суммарный выход жидких продуктов	85%	85%
4.	Выход водорода	1.85%	0.3%
5.	Расход энергии на 1 т сырья	0,61 ГДж	0,15 ГДж
6.	Расход энергии на 1 т жидких продуктов	0,71 ГДж	0,18 ГДж

Технология БИМТ прошла проверку на пилотной установке в ООО «Плазмохим» с использованием в качестве исходного сырья средних нефтяных дистиллятов различного состава и с различным содержанием серы. Подробно об этих пилотных испытаниях будет сказано в другом докладе.

Достоинства технологии БИМТ

- Значительное удешевление и упрощение схемы нефтепереработки – не требуется процессов гидроочистки, риформинга, алкилирования, депарафинизации.
- Содержание общей серы в сырье не лимитируется.
- При переработке газовых конденсатов обеспечивает увеличение выхода бензина до 20 – 25 % по сравнению со стандартной схемой переработки.
- Выход жидких фракций не менее 80 – 85 % (при рециркуляции образующегося газа – 90 – 93 % масс.). Соотношение между бензиновой и дизельной фракциями зависит от состава исходного сырья и режима проведения процесса.
- Октановое число получаемых бензинов от 80 до 95 п.п. по исследовательскому методу. Содержание серы в бензине менее 0,01 % масс. Содержание бензола в бензине составляет менее 1 % при общем содержании ароматических углеводородов не выше 30 – 40 %.
- Температура замерзания дизельного топлива от минус 35 °С до минус 60 °С. Цетановое число дизельного топлива не ниже 50 – 55 п.п. Содержание серы в дизельном топливе менее 0,05 % масс.

Прошла лабораторный уровень разработки технология БИМТ-2 - каталитическая технология одностадийной переработки средних нефтяных дистиллятов с *высоким содержанием сернистых соединений тиофенового ряда*.

В России и в мире существуют нефти, средние дистилляты которых содержат значительное количество высокостабильных сернистых соединений тиофенового ряда. Такие фракции обычно требуют жестких условий гидрооблагораживания для разложения содержащихся в них полициклических сернистых соединений.

Технология БИМТ-2 позволяет в мягких условиях и без использования водорода извне получать из указанных выше дистиллятов высокосортные моторные топлива, соответствующие современным мировым стандартам и отличается от технологии БИМТ, во-первых, используемым катализатором – *ИК-30-БИМТ-2*, а во-вторых, эта технология реализуется только в варианте с рециркуляцией образующегося газа. Катализатор ИК-30-БИМТ-2 также является цеолитным катализатором, дополнительно модифицированным некоторыми элементами, придающими ему еще и свойства катализаторов гидроочистки.

Заключение

Таким образом, разработана новая нетрадиционная технология в двух вариантах – БИМТ и БИМТ-2 – одностадийная каталитическая переработка средних нефтяных дистиллятов или нестабильных газовых конденсатов, в том числе и с высоким содержанием высокостабильных сернистых соединений тиофенового ряда, в высокооктановые бензины, зимнее дизельное топливо и сжиженный газ C₃-C₄. Эта технология позволяет значительно упростить существующую в настоящее время классическую схему нефтепереработки с одновременным уменьшением в несколько раз стоимости производства той же самой продукции – высококачественных моторных топлив.

Литература

1. Патент № 2181750 (РФ). Способ переработки нефтяных дистиллятов (варианты)// Ечевский Г.В., Климов О.В., Кихтянин О.В., Коденев Е.Г., Кильдяшев С.П., 2002, Бюл. № 12.
2. Ечевский Г.В.// Наука и технологии в промышленности, 2002, № 2, с. 62.
3. Заявка на патент РФ № 2001120192. Способ переработки нефти// Гарифзянова Г.Г., Тухватуллин А.М., Гарифзянов Г.Г., Яруллин М.Р., Ечевский Г.В., Климов О.В., Кихтянин О.В., Коденев Е.Г., Дударев С.В., Кильдяшев С.П., приоритет от 18.07.01. (решение о выдаче от 25.10.2002)

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА ИСКУССТВЕННЫХ ЖИДКИХ
ТОПЛИВ ПО ФИШЕРУ-ТРОПШУ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ
МЕТАЛЛ-ЦЕОЛИТНОГО ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО
КАТАЛИЗАТОРА**

**А.Е. Кузьмин, Г.А. Клигер, Л.А. Выгнова, В.И. Куркин,
Е.И. Боголепова, Е.В. Сливинский**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991, Москва, ГСП, Ленинский просп., 29, E-mail: tips@ips.ac.ru*

Превращение смесей CO и H₂ в углеводороды разнообразных классов и назначения – синтез Фишера-Тропша, СФТ, известный еще с 20-х годов XX века, в настоящее время становится одним из самых крупнотоннажных процессов мировой химической промышленности с годовым производством десятки миллионов тонн. В России, располагающей крупнейшими в мире запасами природного газа и углей, способных через их конверсию в CO и H₂ служить исходным материалом для получения по Фишеру-Тропшу искусственных жидких топлив или нефтехимического сырья, таких производств нет совсем. Исследования, ведущиеся в ИНХС им. А.В. Топчиева, включают как разработку новых полифункциональных высокоактивных и селективных катализаторов, так и создание моделей процесса на самых разных уровнях – механистическом, кинетическом, технологическом – и могут предоставить современную научную основу для создания отечественного промышленного СФТ.

Основным направлением в разработке катализаторов ИНХС является создание металл-цеолитных полифункциональных катализаторов, функционирующих при средних давлениях (2-4 МПа). Данные системы включают металлсодержащий компонент, ответственный за синтез первичных углеводородов из CO и H₂, и цеолитный компонент, способный при тех же самых условиях осуществлять последующие превращения этих углеводородов – крекинг, изомеризацию, олигомеризацию олефинов, в некоторой степени ароматизацию – а также, видимо, могущий увеличить и общую производительность катализатора за счет «разгрузки» пор гранул металлического компонента от тяжелых продуктов. Наиболее изученными являются системы на основе плавящихся промотированных железных катализаторов и цеолитов типа пентасила, сформированных

УД-I-IV-1

со связующим – Al_2O_3 ; эти катализаторы позволяют при 240-280 °С получать при 90%-й конверсии CO 150-200 г/л ч углеводородов, из которых около 50% масс – бензиновая ($\text{C}_5\text{-C}_{10}$) и дизельная ($\text{C}_{11}\text{-C}_{20}$) фракции с октановым числом 80 и цетановым числом 50, соответственно. В последнее время испытаны также кобальт-цеолитные катализаторы, способные эффективно функционировать при повышенном давлении и при 240-250 °С обеспечивающие производительность по углеводородам 300 г/л ч и более с показателями селективности по топливным фракциям и их качества, не уступающими достигнутым для железо-цеолитных систем.

В ходе СФТ также образуется определенное количество газообразных углеводородов $\text{C}_3\text{-C}_4$ (20-25% на железосодержащих, 10-12% на кобальтсодержащих катализаторах), которые могут быть направлены на стадию ароматизации. Октановое число бензина при добавлении этих продуктов возрастает почти до 90, причем благодаря очень малой ароматичности исходного бензина (не более 5%) полученное топливо соответствует современным экологическим требованиям.

Для выбранной железо-цеолитной системы предложена кинетическая модель типа Лэнгмюра-Хиншельвуда, описывающая превращение CO в углеводороды и CO_2 на неподвижном слое катализатора (реакция конверсии водяного газа протекает на железосодержащих катализаторах очень интенсивно) при средних и высоких общих степенях конверсии, необходимых для промышленного процесса (50-90% и более):

$$r_{\text{FTS}} = 1,044 \times 10^6 e^{-67800/RT} \frac{C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2}^2}{C_{\text{CO}} + 1,05(C_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{CO}_2})}$$
$$r_{\text{WGS}} = 1,31 \times 10^9 e^{-103900/RT} \frac{C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} - K^{-1} C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}}{[C_{\text{CO}} + 1,05(C_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{CO}_2})]^2}$$

Наблюдаемые энергии активации вполне соответствуют известным литературным данным, хотя на СФТ на сравнительно крупных гранулах (1-3 мм) влияют внутридиффузионные торможения, обусловленные заполнением пор высокомолекулярными продуктами, и «истинные» значения энергий активации обеих реакций, скорее всего, выше на 10-20 кДж/моль. Весьма важно отметить тот результат, что применение традиционного для железосодержащих катализаторов соотношения $1\text{CO}:1\text{H}_2$ в исходном газе оказывается невыгодным, поскольку за счет торможения реакции CO общая конверсия уменьшается в полтора-два раза, при этом степень побочного образования CO_2 умень-

шается незначительно. Более выгодным оказывается применение соотношения $1\text{CO}:1,5\text{-}2\text{H}_2$, близкого к типичному для кобальтовых катализаторов.

Данные уравнения являются основой для компьютерного моделирования протекания СФТ в разнотипных реакторах с неподвижным слоем полифункционального катализатора: многоступенчатом с адиабатическими секциями и трубчатом с охлаждением водным конденсатом. Основное внимание уделено расчетам процесса, использующего так называемый «бедный» синтез-газ (содержащий около 50% инертного в условиях СФТ азота), получаемого воздушной конверсией метана (или, возможно, другого углеводородсодержащего сырья). Такой газ существенно дешевле получаемого традиционной кислородной или пароуглекислотной конверсией, а кроме того, позволяет существенно смягчить одну из важнейших проблем промышленного СФТ – отвода тепла из реакционной зоны, особенно резко проявляющуюся в случае применения неподвижного слоя катализатора, где распределение температур заведомо неравномерно. Расчеты показывают, что разбавление исходного газа инертным компонентом при сохранении прочих равных условий действительно заметно уменьшает температурные перепады в слое, хотя и сопровождается некоторым уменьшением производительности процесса. Реактор с адиабатическими секциями при одинаковых условиях синтеза и общей длине слоя в случае правильно подобранного разбиения на секции (при не слишком большом их числе) может обеспечить конверсию СО на 6-10% выше, нежели традиционный трубчатый водоохлаждаемый реактор, хотя как в том, так и в другом случае достижение 90%-й конверсии СО за один проход без возникновения недопустимого перегрева или чрезмерного увеличения длины слоя возможно только для больших степеней «обеднения» исходного газа. Для охлаждаемого трубчатого реактора интересным выглядит тот результат, что регулирование температуры исходного газа оказывает ничтожно малое влияние на температурный профиль в слое и, соответственно, на конверсию и производительность процесса.

Также проведен общий сравнительный анализ особенностей реакторов с неподвижным слоем и наиболее популярного в современной технологии СФТ процесса с трехфазным суспендированным слоем (сларри-процесс). Каждому из них присущи свои достоинства и недостатки, и отдавать полное предпочтение сларри-процессу в ущерб технологии неподвижного слоя (в особенности ее секционно-адиабатическому варианту) не слишком целесообразно.

ПОЛУЧЕНИЕ СОРТНЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ОДНУ ТЕХНОЛОГИЧЕСКУЮ СТАДИЮ

В.М. Мысов, К.Г. Ионе

Научно-инженерный центр «Зеосит» ОИК СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

url: <http://batman.sm.nsc.ru/default2.htm> e-mail: zeosit@batman.sm.nsc.ru

В настоящее время рядом компаний предлагаются процессы переработки угля, торфа, мазута, природного газа через синтез-газ.

Существуют три наиболее изученных маршрута превращения синтез-газа в моторные топлива (см. Схему). Первый из них, основанный на реакции Фишера-Тропша (Ф-Т), представляет собой процесс восстановительной олигомеризации продуктов превращения оксидов углерода на гетерогенных катализаторах, содержащих металлы VIII группы - Fe, Co и Ru. Конечными продуктами реакции являются парафины, олефины и кислородсодержащие соединения, характеризующиеся широким распределением по молекулярной массе. Для получения моторных топлив в этом случае указанные смеси углеводородов должны быть переработаны на отдельной технологической стадии [1, 2].

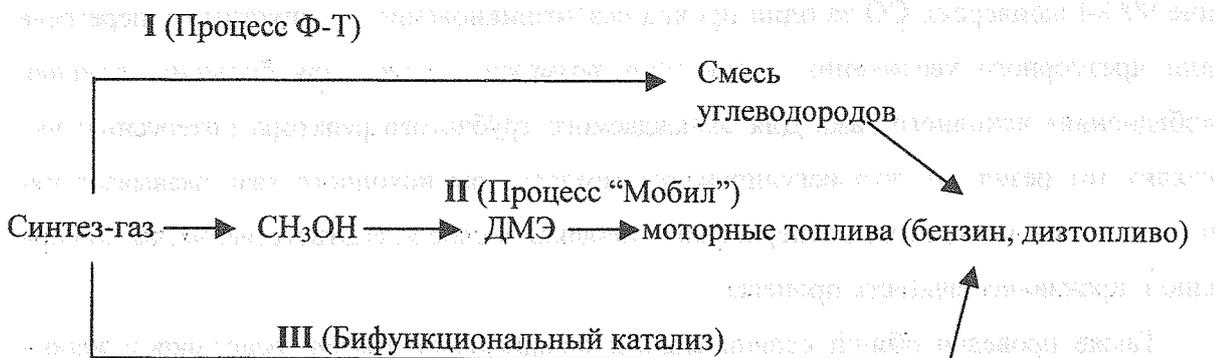


Схема основных маршрутов превращения синтез-газа в моторные топлива

Промышленная реализация синтеза углеводородов через промежуточное образование и выделение метанола (процесс, разработанный фирмой «Мобил») была осуществлена в Новой Зеландии в 1986 г. Бензин, получаемый в процессе «Мобил», без добавки тетраэтилсвинца имеет октановое число по исследовательскому методу 90-95; выход бензина выше, чем в процессе Ф-Т [3].

Одновременно с процессом «Мобил» разрабатывался совмещенный способ получения высокооктанового бензина через синтез смеси метанола и ДМЭ без их выделения (так называемый «TIGAS process») по маршруту синтез-газ → метанол + ДМЭ → бензиновая фракция. В 1984-87 годах на заводе Haldor Topsoe A/S в Хьюстоне (США, Техас) работала демонстрационная полупромышленная установка производительностью около 1 т бензина в сутки (или 400 м³/час синтез-газа). Бензин, полученный в процессе TIGAS на демонстрационной установке, имеет длительный индукционный период (олефинов не более 0,5 об.%), но содержит около 7 вес.% дурола (1,2,4,5-тетраметилбензола), что затрудняет его использование в зимних условиях [4].

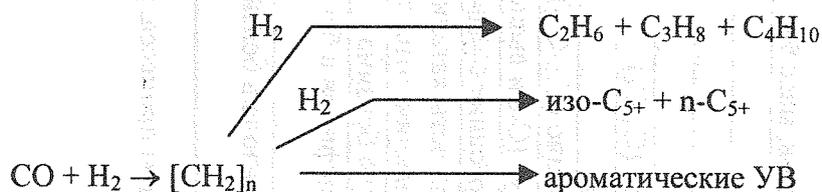
Процессы на основе бифункциональных катализаторов получили развитие в последние десятилетия с целью устранения недостатков перечисленных процессов, а именно:

1. высокое метанообразование, низкая селективность и производительность катализатора, несоответствие качества бензиновой фракции действующим стандартам (процесс Ф-Т);
2. многостадийность и низкая суммарная производительность процесса (процесс «Мобил»);
3. многостадийность, высокое содержание дурола в бензиновой фракции (процесс TIGAS).

Существует несколько альтернативных вариантов бифункционального катализа, в т.ч. разработанные в НИЦ «Цеосит» ОИК СО РАН. Основные показатели процессов и составы продуктов превращения синтез-газа по различным маршрутам (данные промышленных и пилотных испытаний) показаны в таблице 1.

В НИЦ «Цеосит» ОИК СО РАН разработан процесс получения моторных топлив из синтез-газа на бифункциональных катализаторах [5-9]:

1) протекающий в одну стадию по последовательно-параллельным реакциям (маршрут III предыдущей схемы):



2) обладающий по сравнению с процессами Ф-Т (Sasol-1, SAS process, Sasol SPD и др.) значительно большей производительностью и селективностью.

Таблица 1. Основные показатели процессов и составы продуктов превращения синтез-газа по различным маршрутам
(данные промышленных и пилотных испытаний).

№ маршрута	I (Процесс Фишера-Тропша)			II (Процесс Мобил)		III (Бифункциональный катализ)		
	Sasol-1	HTFT (SAS process)	LTFT (Sasol SPD)	адиабат. реактор	"кипящ." слой	Пилотные испытания Вариант 1 ^a Вариант 2 ^b Вариант 3 ^c		
Состав продуктов, масс. %								
CH ₄		7	4			9,5	6,0	1,5
C ₁ -C ₂	20			1,4	5,6			
C ₂ -C ₄		30	8			4,5	11,5	21,5
Сжиженный газ (C ₃ -C ₄)	23			18,7	34,4			
Бензин (C ₅ -C ₁₂)	39	36	18	79,9	60,0	60,0	77,5	77,0
Дизельное топливо (C ₁₃ -C ₁₈)	5	12	19	0	0	26,0	5,0	0
Топочный мазут (C ₁₉ и выше)	6	9	48	0	0	0	0	0
Кислородсодержащие соединения	7	6	3	0	0	0	0	0
Производительность катализатора по бензиновой фракции, отн.ед.	<1	<1	<1	<3		2	4	5
Октановое число бензина	58 (ММ)	<70 (ММ)	<70 (ММ)	93 (ИМ)	95 (ИМ)	80-93 (ИМ)		
Содержание олефинов в бензине, % масс.	74-87	70	64	до 13		2-10		
Содержание бензола в бензине, % масс.		<1		~3		0,3-0,8		

^{a, b, c} варианты процесса, разработанные в НИЦ «Цеосит» ОИК СО РАН.

По сравнению с процессом «Мобил» (маршрут II) при проведении одностадийного процесса на бифункциональных катализаторах (маршрут III) по предлагаемой НИЦ «Цеосит» ОИК СО РАН технологии значительно упрощается технологическая схема при сохранении высокой селективности процесса по бензиновой фракции. При этом, получаемый бензин по содержанию серо- и азотсодержащих соединений (отсутствие) и бензола (менее 0,8% масс.) соответствует государственным стандартам качества. В отличие от процесса TIGAS в процессе на бифункциональных катализаторах регулируется содержание ароматических углеводородов (от 15 до 40% масс.), а содержание дурола не превышает 3% масс. Возможно осуществление процесса с увеличенным выходом дизельной фракции (до 25-30% масс.).

По результатам пилотных пробегов бифункциональных катализаторов, кинетических исследований и математического моделирования были разработаны и оптимизированы схемы реакторного блока для промышленной установки.

Литература

1. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа /Пер. с англ. под ред. С.М. Локтева.- М.: Химия, 1987.
2. Jager B., in "Natural Gas Conversion IV" (A. Parmaliana et al. eds), Stud. Surf. Sci. Catal., Amsterdam, 119 (1998), 25-34.
3. MacDougall L.V., Catalysis Today, 8 (1991) 337-369.
4. Topp-Jorgensen J., in "Methane Conversion" (D.M. Bibby et al. eds), Stud. Surf. Sci. Catal., Amsterdam, 36 (1988), 293-305.
5. Ione K.G. and Mysov V.M., in "Catalysis in coal conversions" (B.N. Kuznetsov and V.V. Lunin eds), Proceedings of the Third International Symposium, Russia, Novosibirsk, 1997, 73-84.
6. Мысов В.М., Ионе К.Г. В кн.: Химия угля на рубеже тысячелетий: Сб. трудов международной научной конференции и Школы-семинара ЮНЕСКО (Клязьма, 13-15 марта 2000 г)/Под редакцией В.В. Лунина, А.Л. Лапидуса и др. - М.:Изд-во МГУ, 2000, 69-71.
7. Мысов В.М., Ионе К.Г. и Пармон В.Н., патент РФ № 2143417 (1999 г).
8. Мысов В.М. и Ионе К.Г., патент РФ № 2175960 (2001 г.).
9. Мысов В.М. и Ионе К.Г., решение о выдаче патента по заявке № 2002100790.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ОСВОЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА АВТОБЕНЗИНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОЦЕССА

«ЦЕОФОРМИНГ»

В.Г. Степанов, Г.П. Снытникова, К.Г. Ионе, Е.В. Артамонов

*Научно-инженерный центр «Цеосит» Объединенного Института катализа СО РАН,
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5. E-mail: zeosit@batman.sm.nsc.ru*

В настоящее время происходит дальнейшее ужесточение требований к компонентному составу автобензинов, а именно - ограничение содержания в них непредельных, ароматических углеводородов, в т.ч. бензола, и серы (см. ГОСТ 2084-77, ГОСТ Р 51105-97, ГОСТ Р 51866-2002). В связи с этим представляются важными разработки новых катализаторов и процессов, которые позволяют получать бензины с октановыми числами, соответствующими требованиям стандартов, при пониженном содержании в них ароматических углеводородов и, особенно, бензола. Кроме того, привлекательны технологии, позволяющие вовлекать в производство автобензинов нетрадиционное углеводородное сырье (например, газовый конденсат, конденсаты попутных газов, газы крекингов, пиролиза и т.д.) и производить сортные топлива без предварительной стадии серо- или гидроочистки сырья, применения водородсодержащего газа и дополнительного компаундирования, что способствует улучшению их экономических показателей. При этом очень важно, чтобы применяемые технологии обеспечивали максимальный выход сортных дизельных топлив, что особенно актуально для решения проблем по обеспечению моторным топливом регионов России, удаленных от промышленных центров нефтепереработки и имеющих собственные ресурсы углеводородного сырья (нефти, газового конденсата). Технологии, уменьшающие в 1,5-2 раза выход дизельных топлив при больших энергетических затратах, например БИМТ, нерентабельны.

Одним из таких новых процессов, позволяющих производить из выкипающего до 100-250°C углеводородного сырья различного происхождения высокооктановые автобензины различных марок (от АИ-80 до АИ-96) без компаундирования и применения антидетонаторов, является процесс "цеоформинг" [1-3]. Процесс основан на применении катализатора ИК-30 кислотного действия, приготовленного на основе син-

тетического цеолита, обладающего высокой стабильностью каталитического действия в отсутствие восстановительной среды (т.е. водорода), что позволяет осуществлять процесс с использованием технологии стационарного слоя катализатора. Одновременно катализатор превращает серусодержащие соединения, присутствующие в сырье, в углеводороды C_2-C_{10} и сероводород, который далее отделяется от бензина на стадии выделения последнего, что позволяет производить бензины с содержанием общей серы 0,002-0,03% масс. из серусодержащего сырья без его предварительной серо- или гидрочистки. По сравнению с бензинами риформинга бензины цеоформинга при одинаковых октановых числах имеют на 10-20% меньшее содержание ароматических углеводородов, что в целом снижает токсикологическую опасность бензина и его выхлопов и нагарообразование в двигателях. Содержание бензола в бензинах цеоформинга находится в пределах 0,3-1,5% (в риформатах - 7-15%) и даже может быть снижено относительно его содержания в исходном сырье. При переработке процессом цеоформинга прямогонных бензиновых фракций газовых конденсатов и нефтей достигается максимальный выход дизельного топлива при фракционировании исходного сырья.

Апробация процесса была проведена в 1982-1990 г.г. на работающих на реальном сырье пилотных установках, установленных на Ново-Уренгойском ЗПК, Нижневартовском ГПЗ, Волгоградском НПЗ, Оренбургском газовом заводе, Лугинецком газоконденсатном месторождении и в ГрозНИИ. Промышленная реализация процесса осуществлена как в России, так и за рубежом.

Первая опытно-промышленная установка цеоформинга мощностью 5 тыс. т/г по сырью была изготовлена по исходным данным НИЦ "Цеосит" ОИК СО РАН и пущена в эксплуатацию на Нижневартовском ГПЗ в августе 1992 г. Установка была предназначена для производства автобензина А-76 из стабильного газового бензина. Установка оснащена двумя реакторно-тепловыми блоками с трубчатыми реакторами, с загрузкой по $0,5 \text{ м}^3$ катализатора в каждый реактор [4]. Реакторно-тепловые блоки работают по циклической схеме в режиме "реакция-регенерация", узел стабилизации и выделения бензина - в непрерывном режиме. Теплоснабжение установки обеспечивается за счет работы обогреваемых циркулирующим дымовым газом реакторно-тепловых блоков, охлаждение технологических потоков - за счет рекуперации тепла и аппаратов воздушного охлаждения. Основные и вспомогательные материалы: катализатор ИК-30-1, азот для продувок и регенерации катализатора, воздух для регенерации катализатора. В качестве топливного газа используется часть газообразных продуктов реакции. Октановое число получаемого бензина выше проектного - до 80-82 ММ в начале и 77-78 ММ в

УД-I-IV-3

конце межрегенерационного пробега катализатора. При переводе установки на прямогонный бензин выход автобензина составлял 82-85% масс.

В настоящее время с учетом опыта эксплуатации установки цеоформинга на Нижневартовском ГПЗ разработаны новые конструкции реакторных блоков с трубчатыми реакторами [5], предназначенными для установок цеоформинга мощностью 5-20 тыс. т/г.

С февраля 1997 г. на НПЗ "Glimar" (г. Горлице, Польша) эксплуатируется установка цеоформинга мощностью 40 тыс. т/г, спроектированная и изготовленная фирмой "Lurgi" (ФРГ) по лицензии и базовому проекту НИЦ "Цеосит" ОИК СО РАН [6]. Эта установка оснащена адиабатическими реакторами и предназначена для производства автобензина Eurosuper-95 (85 ММ и 95 ИМ) из прямогонного бензина. Основные и вспомогательные материалы: катализатор ИК-30-1, азот для продувок (получают путем газификации закупаемого жидкого азота), воздух для регенерации катализатора, водяной пар, вода захоложенная обратная. В качестве топливного газа используется часть газообразных продуктов реакции. Выходы целевых продуктов - автобензина марки Eurosuper-95 и сжиженного газа - зависят от состава подаваемого сырья и составляют в сумме 90-95% масс. Срок службы катализатора - около 3 лет.

В марте 2002 г. на ПО "Азот" в г. Рустави (Грузия) пущена в эксплуатацию установка цеоформинга мощностью 30-40 тыс. т/г по сырью (мощность варьируется в зависимости от режима производства бензина). Установка принадлежит ООО "Виртуоз" и спроектирована и изготовлена этой же фирмой в рамках реконструкции установки дегидрирования циклогексанола на основе разработанного НИЦ "Цеосит" ОИК СО РАН регламента на проект реконструкции. Установка оснащена четырьмя реакторными блоками с трубчатыми реакторами, обогреваемыми циркулирующими дымовыми газами (реакторные блоки входили в состав реконструируемой установки). Основные и вспомогательные материалы: катализатор ИК-30-1, азот для продувок и регенерации катализатора, вода техническая - для охлаждения аппаратов и для получения водяного пара. Целевая продукция установки - бензины типа АИ-80, АИ-92 или АИ-95 (в зависимости от режима работы) и сжиженный газ марки СПБТ.

В Южной Корее в ноябре 2001 г. совместно с фирмой "Samsung Engineering" запущена демонстрационная установка с движущимся слоем катализатора. Данная технология открывает возможность увеличения мощности установок цеоформинга до 1 млн. т/г.

Процессом цеоформинга возможна также переработка углеводородного сырья совместно с олефинсодержащими газами [7], что позволяет дополнительно вовлекать в производство автобензинов и более легкое углеводородное сырье - ШФЛУ, легкие углеводороды C_2-C_4 попутных нефтяных газов и газоконденсатных месторождений. В последнем случае установка цеоформинга дополняется узлом пиролиза, на который подают углеводороды C_2-C_4 или ШФЛУ и газообразные продукты цеоформинга - углеводородные газы C_3-C_4 , отделяемые на узле стабилизации бензина. Далее полученный пирогаз подвергают превращению совместно с исходной сырьевой бензиновой фракцией с образованием дополнительного количества высокооктанового бензина. Так была создана новая версия Цеоформинг-2, обеспечивающая выход высокооктановых бензинов до 85-90%.

Модификации технологии Цеоформинг позволяют перерабатывать олефины C_2-C_5 газов каталитического и термического крекингов, коксования, пиролиза и т.п. с получением светлых дистиллятных фракций (бензиновые, дизельные) и высококипящих фракций 250-450°C, которые после их гидрирования являются базой синтетических масел [8].

В целом, относительно низкие эксплуатационные затраты и капитальные вложения для установок цеоформинга, а также простота технологии процесса, низкая чувствительность катализатора к составу и качеству сырья делают процесс рентабельным при его реализации на малотоннажных установках мощностью 5-100 тыс.т/г, расположенных вдали от крупных нефтеперерабатывающих заводов, непосредственно или вблизи газоконденсатных или нефтяных месторождений для обеспечения моторным топливом (автобензинами и дизтопливом) этих регионов. В составе НПЗ возможна эксплуатация установок цеоформинга и большей мощности - до 300-500 тыс.т/г по сырью цеоформинга.

Литература:

1. Степанов В.Г., Ионе К.Г. - Химическая промышленность, 1996, № 3, с. 59-70.
2. Степанов В.Г., Ионе К.Г. - Химическая промышленность, 1999, № 10, с. 3-8.
3. Степанов В.Г., Ионе К.Г. - Химия и технология топлив и масел, 2000, № 1, с. 8-12.
4. Патент СССР № 1806171, 1993, Бюл. № 12.
5. Патенты РФ № 2053013, 1996, Бюл. № 3; № 2098173, 1997, Бюл. № 34.
6. Stepanov V.G., Ione K.G., Shoenfeld R., Schneider E., Ptak S., Tokarska S.M. - Hetero-geneus Catalysis. Proc. 9-th Int. Symp., Varna, 2000. -Inst of Catal. Bulgarian Acad. of Sci., Sofia, 2000, p. 853-858.
7. Патенты РФ № 2010836, 1994, Бюл. № 7; № 2024585, 1994, Бюл. № 23; № 2030446, 1995, Бюл. № 7; № 2137809, 1999, Бюл. № 26.
8. Патенты РФ №№ 2191203, 2191204, 2191205, Бюл. № 29, 2002.

ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЙ ПРОЦЕССА БИМТ НА ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКЕ

Г.Г. Гарифзянов, Г.Г. Гарифзянова, М.Р. Яруллин,

Д.Г. Аксенов*, О.В. Кихтянин*, О.В. Климов*, Г.В. Ечевский*

Научная организация ООО «Плазмохим», 420045, г. Казань, ул. Н.Ершова 29,

e-mail: plazma@tnhi.bancorp.ru

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

В последнее время в мировой нефтеперерабатывающей промышленности наблюдаются тенденции к увеличению глубины переработки нефти, связанные с истощением ресурсов легко перерабатываемых нефтей. В основном это выражается в улучшении каталитических систем и модернизации отдельных узлов технологических схем, увеличивая стоимость процессов, и в конечном итоге стоимость готовых продуктов.

Новые экологические ограничения на использование компонентов бензина и дизельных топлив приводят к значительным изменениям инфраструктуры мощностей вторичных процессов нефтепереработки и потребуют больших капиталовложений. В США, например, в бензине риформинга установлено жесткое содержание бензола (не более 1 об.%), ароматики (не более 25 об.%) и серы – 0,01 %масс. Для этого необходимо сократить выходы бензина крекинга, снизить переработку прямого бензина на риформинге, увеличить мощности по алкилированию изобутана бутиленами и изомеризации парафинов C₅-C₉. Кроме того, сокращение мощности риформинга в структуре нефтепереработки приводит к дефициту водорода.

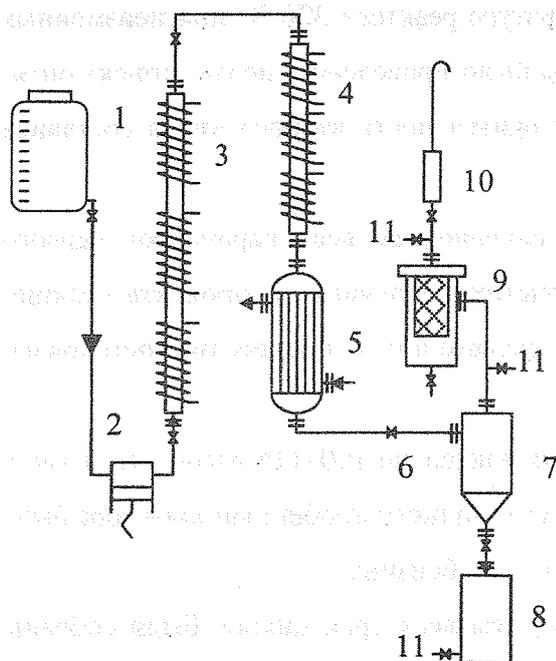
В связи с вышеизложенным целью данной работы явилось создание малозатратной технологии, которая обеспечит получение нефтепродуктов, удовлетворяющих новым экологическим требованиям.

Для решения поставленной задачи нами была проведена комплексная работа. Был подключен Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и совместно двумя коллективами была разработана новая нетрадиционная технология БИМТ – процесс одностадийной переработки светлых фракций нефти (конец кипения 350 °С) и нестабильных газовых конденсатов в высокооктановые бензины, зимнее дизельное топливо и сжиженный газ C₃-C₄. Главным достоинством предложенной технологии является значи-

тельное упрощение и удешевление схемы нефтепереработки с одновременным увеличением выхода и качества моторных топлив. При использовании этой технологии нет ограничений на содержание серы в исходном сырье, при этом высококачественные и экологически чистые моторные топлива производятся без применения дополнительных процессов гидроочистки, риформинга, алкилирования, депарафинизации.

Для перехода от лабораторного к промышленному уровню в ООО «Плазмохим» была разработана и построена пилотная установка. В апреле 2002 года были проведены пилотные испытания процесса БИМТ, которые излагаются в этом докладе.

Схема пилотной установки по получению высококачественных моторных топлив представлена на рисунке 1.



Из отградуированной сырьевой емкости 1 сырье дозировочным насосом 2 подается снизу вверх через испаритель 3, затем нагретое сырье проходит сверху вниз через реактор 4. Продукты реакции после охлаждения в холодильнике 5 проходят через регулятор давления 6. После разделения в сепараторе 7 жидкие продукты собирали в приемник 8, а газообразные подвергались дополнительной очистке от сероводорода 9 и сбрасывались через огнепреградитель 10 в атмосферу. Отбор проб осуществляли через пробоотборники 11.

Пилотная установка управлялась АСУ. Анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе «Цвет-500» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой типа DB-5.

Сырьем процесса служили дистилляты производства УПП НГДУ «Нурлатнефть» ($S=3,75$) и Нижнекамского НПЗ ($S=0,51$) (конец кипения $350\text{ }^{\circ}\text{C}$). Основные физико-химические свойства используемого дистиллята приведены в таблице 1.

Для проведения процесса использовался цеолитный катализатор ИК-30-БИМТ, промышленное производство которого освоено.

Синтез МТ проводили при температуре от 320 до $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 10 атм. Весовая скорость подачи сырья изменялась в интервале $1,23-3,43\text{ ч}^{-1}$.

Регенерацию проводили при атмосферном давлении 1 и температуре 340 – 540 °С. Объемная скорость подачи газов регенерации 600-640 л/час. Регенерация проводилась азотно-воздушной смесью с содержанием кислорода от 0,8 до 21 % об.

Всего было проведено три цикла синтеза и две регенерации.

Первый цикл испытаний начали на активированном катализаторе при температуре в реакторе 350 °С и скорости подачи сырья 2,6-2,7 л/ч (1,49-1,54 ч⁻¹). Согласно лабораторным испытаниям, такая скорость подачи сырья позволяет получать продукт с октановым числом бензиновой фракции равным 83-85 пунктов по моторному методу, что соответствует бензину марки АИ-92. Процесс был остановлен через 115 часов при температуре 450-460 °С.

Второй цикл испытаний начали при температуре реактора 320 °С при неизменных остальных параметрах. Изменение температуры было проведено с целью поиска оптимального режима проведения процесса. Продолжительность второго цикла составила 73 часа при температуре 420 °С.

Третий цикл испытаний был проведен с сохранением всех параметров первого цикла. В связи с тем, что выходные характеристики получаемого продукта реакции практически совпадали с характеристиками при первом цикле, процесс был остановлен на 87 часу при температуре 430 °С.

Средний срок работы в цикле составил приблизительно 100–115 часов, тогда как в лабораторных условиях длительность межрегенерационного пробега катализатора была 150–230 часов в зависимости от качества получаемого бензина.

После проведения испытаний жидкие продукты всех трех циклов были собраны вместе. Для определения качества бензина и дизельного топлива часть усредненного продукта подвергли стандартной ректификации по ГОСТ 11011 на аппарате АРН-2. После проведения ректификации и анализа газообразных продуктов реакции было установлено, что при переработке сырья получают продукты следующего состава:

сероводород и ВСГ	– 4,5% масс.;
пропан-бутановая фракция	– 14,5% масс.;
бензин	– 47,3% масс.;
дизельное топливо	– 31,7% масс.;
кокс и потери	– 1% масс.

Основные характеристики сырья, усредненного продукта, бензина и дизельного топлива приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Параметр	Сырье	Продукт	Бензин*	Дизельное топливо
Плотность, г/см ³	0,78	0,79	0,75	0,84
Фракционный состав, % масс.				
Нк-180 °С	48,2	65,7	88,9	4,6
180-240 °С	23,7	19,5	11,1	45,4
240-290 °С	19,0	9,9	-	28,1
290-350 °С	9,1	4,9	-	21,9
Октановое число по моторному методу	56,8	-	84,3	-
Цетановое число	47,1	-	-	54,0
Содержание компонентов, % масс.				
н-алканы	31,6	14,8	9,8	4,5
ароматические соединения	5,0	28,1	46,4	9,0
изоалканы и нафтены	63,4	57,1	43,8	86,5

* - бензол менее 1 %.

Таким образом, по результатам проведенных пилотных испытаний выявлено следующее:

1. из нефтяных дистиллятов с концом кипения до 360 °С в одну стадию получают высококачественные моторные топлива, удовлетворяющие современным экологическим требованиям,
2. катализатор ИК-30-БИМТ полностью воспроизводит активность, селективность и стабильность после регенерации,
3. межрегенерационный пробег катализатора составляет не менее 100 часов, что позволяет использовать катализатор в промышленности,
4. полученные результаты практически полностью воспроизводят ранее проведенные научно-исследовательские работы в научной организации ООО «Плазмохим» и Институте катализа СО РАН.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАКТОРНОЙ СИСТЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТИРОЛА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Г.Р. Котельников, С.М. Комаров, В.Б. Сиднев, В.П. Беспалов,

Г.М. Марушак*

ОАО НИИ «Ярсинтез», 150040, Ярославль, пр. Октября, 88

yarsintez@yaroslavl.ru

*ОАО «СИНТЕЗКАУЧУКПРОЕКТ», 394029, Воронеж, Ленинский пр., 15

mail@gipro.vrn.ru

Наибольшее распространение в мировой практике для получения стирола дегидрированием этилбензола получили адиабатические двухступенчатые реакторные системы с радиальным ходом сырья и подогревом реакционной смеси в межступенчатом подогревателе перегретым водяным паром, который затем используется как разбавитель сырья при осуществлении процесса, отличающиеся технологичностью и лёгкостью управления.

К настоящему времени создана база для разработки оптимальных конструкций реакторов дегидрирования этилбензола на основе математического моделирования процесса на железистых катализаторах [1,2] с учётом кинетики термического разложения этилбензола в присутствии водяного пара в высокотемпературных некаталитических зонах реактора [3] и аэродинамики реакторов радиального типа [4].

При этом представляется возможным учесть последние достижения в разработке катализаторов с оптимальными гидродинамическими характеристиками, в создании процессов при пониженном давлении (вакууме), в использовании высокоэффективных элементов конструкции реактора, таких как стержневые решётки для перфорированных обечаяк катализаторных корзин, специальные насадки для смешения паров сырья и перегретого водяного пара на входе в реактор и др. Учитывается также обобщённый опыт проектирования и эксплуатации целого ряда промышленных установок.

Оптимизация реакторной системы в рамках настоящей работы предусматривает минимизацию перепада давления на аппаратах, времени пребывания паросырьевой и реакционной смеси в высокотемпературных зонах системы в соответствии с требованиями термодинамики и кинетики процесса, а также максимальное сокращение метал-

лоемкости реакторной системы и достижение минимальной степени неравномерности течения газовых потоков по слою катализатора.

Основная доля перепада давления на радиальном реакторе приходится на слой катализатора и перфорации и может быть определена по следующей зависимости:

$$\Delta P_{\text{ап}} = (\rho_{\text{см}} * Q_{\text{см}}^2) / (8 * \pi^2 * L^2) * \left[\xi_1 / R_1^2 + \xi_2 / R_2^2 + \xi_{\text{кат}} (1/R_1 - 1/R_2) \right]$$

Гидродинамические характеристики используемых катализаторов, в частности коэффициент гидравлического сопротивления, определялся по данным, полученным в широком диапазоне условий в промышленных реакторах, а также на специальной пилотной установке. Данные, полученные на пилотной установке, хорошо коррелируют с фактическими промышленными данными в соответствии с зависимостью:

$$\xi_{\text{кат}} = 2 * \Delta P_{\text{кат}} / (H_{\text{кат}} * \rho_{\text{г}} * \omega_{\text{г}}^2)$$

Размеры реактора, обеспечивающие перепад давления на аппарате меньше заданного допустимого, должны удовлетворять условию:

$$L^2 * R_1 > (\xi_{\text{кат}} * \rho_{\text{см}} * Q_{\text{см}}^2) / (8 * \pi^2 * \Delta P_{\text{доп}}),$$

а с учётом допустимого времени пребывания реагентов в высокотемпературной докatalитической зоне:

$$R_1^2 * L < (\tau_{\text{доп1}} * Q_{\text{см}}) / \pi$$

Указанные условия определяют также область размеров раздающего коллектора, обеспечивающих степень неоднородности профиля скорости газового потока по высоте слоя катализатора меньше значения допустимого технологией дегидрирования этилбензола, которая может быть получена с учётом ограничений:

$$L^2 * R_1^3 < (\delta * \xi_{\text{кат}}) / 2, \quad \text{где } \delta = (\omega_{\text{max}} - \omega_{\text{min}}) / \omega_{\text{max}}$$

$$R_2 = \left[G_{\text{кат}} / (\pi * L) + R_1^2 \right]^{0.5}$$

$$R_{\text{ап}} = \left[(\tau_{\text{доп2}} * Q_{\text{см}}) / (\pi * L) + R_2^2 \right]^{0.5}$$

Для повышения равномерности распределения газового потока по слою катализатора и уменьшения объёма высокотемпературной докatalизаторной зоны во внутреннем перфорированном цилиндре катализаторной корзины (раздающем коллекторе) предпочтительна установка тела вращения (обтекателя) [5], конструкция которого может состоять по высоте из трёх частей: у основания – цилиндрической, высота которой составляет $(0,02-0,25)L$, при вершине полусферической, высота которой составляет $(0,005-0,05)L$ и средней, для которой:

$$R_r = R_1 \sqrt{h/L}$$

При компоновке реакторной системы из двух последовательных реакторов [6] отношение площадей отверстий внутренних перфорированных цилиндров второго и первого реактора предпочтительно иметь в области 1,05-1,65, а внешних – 1,02-1,55.

Представляло интерес проанализировать одну из крупномасштабных промышленных реакторных систем с мощностью 120 тыс. тонн стирола в год ($D_a=3,7$ м; $L=6,24$ м; $R_1=0,6$ м; $R_2=1,55$ м).

На рис. 1. приведено сопоставление данных по распределению давления в реакторной системе с данными расчёта по модели.

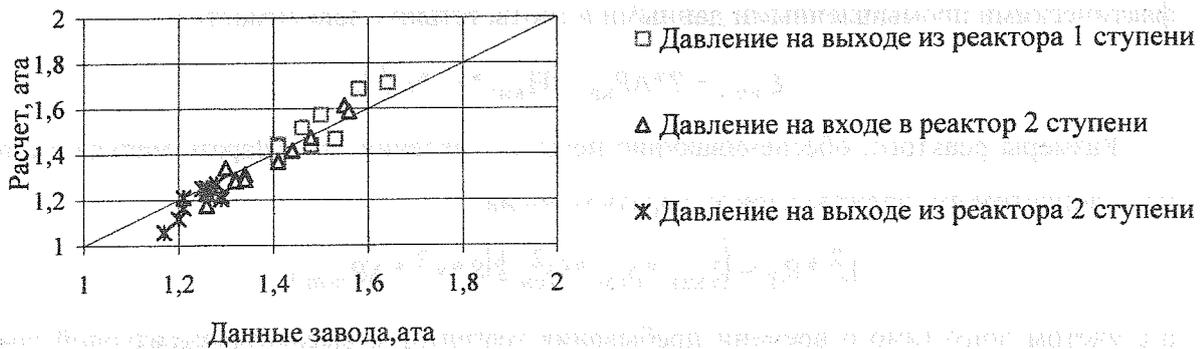


Рис. 1.

Расчётами существующей реакторной системы показано, что степень неоднородности распределения газового потока по слою катализатора составляет для реактора первой ступени – 7,07%, а для реактора второй ступени – 7,85%.

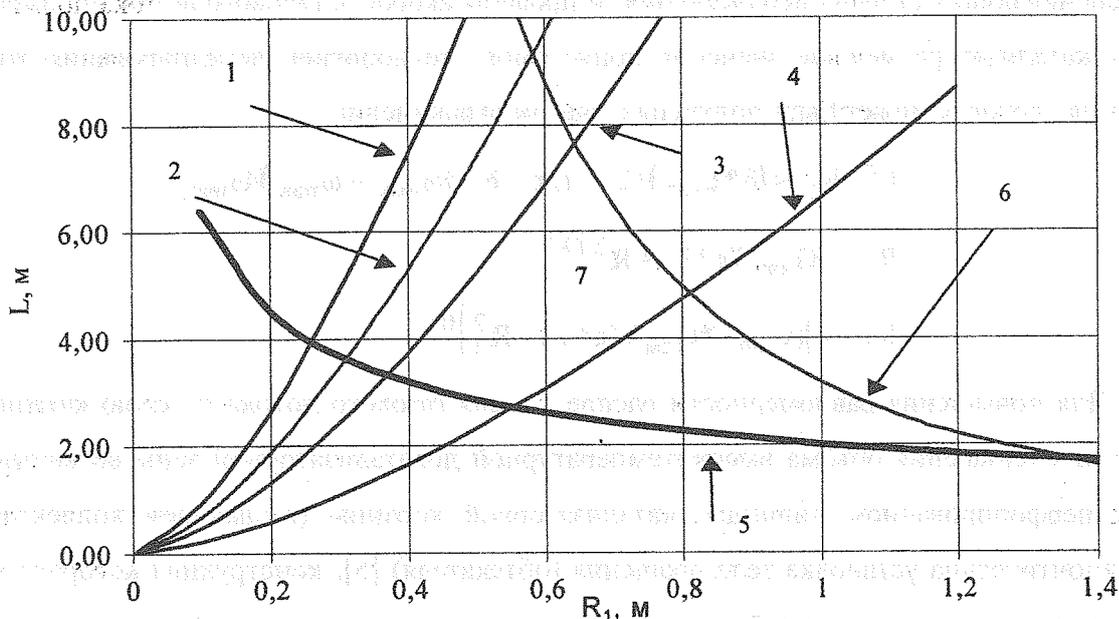


Рис. 2. 1 - неравномерность 20%, 2 - неравномерность 10%, 3 - неравномерность 5%, 4 - неравномерность 1%, 5 - кривая допустимого перепада, 6 - кривая допустимого времени пребывания, 7 - рабочая область.

Некоторые результаты расчетов, связанные с оптимизацией реакторной системы дегидрирования этилбензола, приведены на рис. 2. Указанные данные получены для выбора области приемлемых размеров реактора 1 ступени при работе под вакуумом с заданным перепадом давления на аппарате $\Delta P_{\text{доп}} = 0,2$ ата и временем пребывания газа в раздающем коллекторе $\tau_{\text{доп}} = 0,2$ с.

Оптимизация конструкции реактора с использованием разработанных моделей и с учётом перечисленных выше факторов путём минимизации $\Delta P_{\text{ан}}, \tau_{\text{доп}}, \delta$ и металлоёмкости реактора позволила получить конструкцию реакторной системы со степенью неравномерности для первой ступени – 3,2%, а для второй – 2,5% при сокращении металлоёмкости ~ на 30% как для атмосферного, так и для вакуумного варианта осуществления процесса получения стирола дегидрированием этилбензола.

Условные обозначения:

h – расстояние от вершины тела вращения до его текущего сечения;

L – высота перфорированной части катализаторной корзины;

$Q_{\text{см}}$ – объёмный расход паросырьевой смеси;

R – радиус перфорированного цилиндра катализаторной корзины;

R_1, R_2, R_T – радиус внутреннего, внешнего перфорированного цилиндра и текущего сечения средней части тела вращения;

δ – коэффициент неравномерности;

ξ – коэффициент гидравлического сопротивления;

$\rho_{\text{см}}$ – удельный вес паросырьевой смеси;

$\tau_{\text{доп}}$ – допустимое время пребывания в зоне;

ω – скорость газа.

В работе принимали так же участие Н.П. Рогозина (ОАО НИИ "Ярсинтез") и В.К. Горшков (ВОО "Синтезкаучукпроект").

Литература:

1. Котельников Г.Р., Баснер М.Е. и др. Кинетические исследования и математическое моделирование процесса дегидрирования этилбензола в стирол. // Сборник трудов НИИМСК, вып.1, Ярославль, 1973г.
2. Котельников Г.Р., Баснер М.Е. и др. Дегидрирование этилбензола в стирол. Кинетическая модель процесса. // НТРС «Промышленность СК», №1, 1979г.
3. Сиднев В.Б., Котельников Г.Р. и др. Моделирование некаталитического разложения этилбензола в адиабатических реакторах синтеза стирола. // Фарберовские чтения 99, Тезисы докладов. Ярославль. 1999г.
4. Лукьяненко И.С. Моделирование аэродинамики реакторов с неподвижным слоем катализатора. Диссертация к.т.н. Ярославль, 1990г.
5. Патент РФ № 2188069.
6. Патент РФ № 2188068.

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ

Е.А. Мушина, Ю.Я. Подольский, В.М. Фролов, Е.М. Антипов

Институт нефтехимического синтеза Российской Академии Наук

29 Ленинский пр-т, 119991, Москва, Россия

Разработка каталитических систем в сочетании с технологией процессов является основой при создании перспективных производств. Открытие и промышленное использование катализаторов Циглера-Натта способствовало техническому прогрессу во второй половине 20-го века, сделав широкодоступным ряд новых синтетических полимеров. Системы Циглера-Натта открыли возможность использования для полимеризации олефинов и диенов почти всех переходных металлов, что позволило создать крупные промышленные производства стереорегулярных полимеров: кристаллических полиолефинов, цис-полибутадиена, цис-полиизопрена. Для получения регулярно построенных полимеров использовали соединения переходных металлов, содержащие различные лиганды в сочетании с органическими соединениями алюминия. В дальнейшем значительное развитие получили исследования по полимеризации диенов под влиянием лантаноид-содержащих каталитических систем и индивидуальных металлоорганических соединений π -аллильного типа. Исследования стереоспецифической полимеризации олефинов проводилось с использованием титан-магниевого катализаторов и металлоценов.

Авторами разработаны каталитические системы нового поколения – бифункциональные катализаторы, представляющие собой совокупность двух металлокомплексов, иммобилизованных на поверхности неорганического носителя. Наличие в одной каталитической системе двух активных центров, содержащих Ti+Ni, Ti+Zr, Cr+Ni, Cr+Zr, открывает принципиально новые и практически неограниченные возможности воздействия на микро- и макроструктуру полимеров и их смесей в процессе полимеризации. Отличительными особенностями этих катализаторов являются их чрезвычайно высокая каталитическая активность и универсальность действия по отношению к мономерам разных классов: олефинов, диенов.

В течение ряда лет в Институте нефтехимического синтеза РАН проводились исследования по созданию научных основ новых нефтехимических процессов на базе оригинальных высокоэффективных каталитических систем, использование которых должно привести к получению продуктов с новыми ценными свойствами и обеспечить создание энергосберегающей и экологически безопасной технологии крупномасштабного производства.

В течение последнего десятилетия в ИНХС РАН установлен ряд фундаментально важных закономерностей превращения непредельных углеводородов разных классов (олефинов, диенов, алленов, ацетиленов) на металлокомплексных катализаторах в реакциях олигомеризации и полимеризации. Результаты этих исследований могут быть использованы как основа для создания комплекса практически важных процессов - высоких технологий будущего. К такого рода процессам относятся:

1. Тонкая очистка мономеров. Промышленная реализация процессов ионно-координационной полимеризации требует использования мономеров высокой степени чистоты. Основными примесями, ингибирующими процесс координационной полимеризации олефинов и 1,3-диенов, являются алленовые и ацетиленовые углеводороды, обладающие высокой реакционной способностью в реакциях с металлокомплексными соединениями. В настоящее время очистка мономеров от этих примесей осуществляется путем их гидрогенизации с последующей дистилляцией, что требует колоссальных энергетических затрат. Между тем, исследованиями ИНХС РАН выявлена специфическая особенность некоторых олигодиенильных металлокомплексов осуществлять олигомеризацию и полимеризацию алленовых и ацетиленовых углеводородов даже при комнатной температуре, что обеспечивает практически полную очистку олефинов и диенов от указанных примесей.

2. Олигомеризация этилена. В настоящее время приоритетным направлением в производстве высших альфа-олефинов, используемых в различных областях, являются реакции олигомеризации этилена, осуществляемые под влиянием триэтилалюминия. Основным недостатком этого процесса является образование широкого набора олигомеров (от C_4 до C_{40}) и жесткие условия реакции ($200^\circ C$ и 20 МПа).

В ИНХС РАН создан новый гомогенный катализатор олигомеризации этилена в высшие альфа-олефины C_4 - C_{16} . Каталитическая система представляет собой олигодиенильный комплекс циркония в сочетании с алюминий-органическим компонентом. К настоящему времени определены структура и состав цирконий-органического соединения и разработаны аналитические методы определения состава синтезированного ком-

плекса. Каталитическая система характеризуется высокой стабильностью и производительностью, причем олигомеризация проводится при весьма умеренных условиях: температуре 70-90°C и давлении этилена 1,5-2,0 МПа.

3. Полиэтилен низкой и средней плотности. Особое место среди синтетических полимерных материалов занимает полиэтилен (ПЭ). Такие его характеристики как плотность, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, кристалличность, степень разветвленности могут изменяться в чрезвычайно широких пределах, обеспечивая разнообразие эксплуатационных свойств. Для успешного решения задач, связанных с перспективным производством ПЭ специальных марок (линейный ПЭ высокой, средней и низкой плотности, ПЭ сверхвысокой молекулярной массы и т.д.), необходимо сбалансированное гармоничное сочетание особенностей катализаторов с полимеризационной технологией, причем дальнейший прогресс в этой области связан, безусловно, с разработкой новых каталитических систем, использование которых может привести к получению ПЭ с новыми оригинальными и ранее неизвестными свойствами.

Коллектив исследователей ИНХС РАН совместно с ОАО «Казаньоргсинтез» располагает многолетним опытом создания и исследования оригинальных каталитических систем полимеризации этилена, отличающихся чрезвычайно высокой активностью, что открывает перспективу существенного снижения расхода тяжелых металлов, то есть повышения экологической безопасности производства. Кроме того, некоторые из разработанных катализаторов проявляют бифункциональность действия, проводя одновременно олигомеризацию этилена и его сополимеризацию с образующимися олигомерами. Благодаря этому из процесса может быть исключена стадия приготовления и очистки сомомера, что имеет не только экономическое значение, но может быть использовано для модификации свойств ПЭ за счет изменения роли олигомеризующей функции и состава катализатора.

4. Синтетическая гуттаперча. Процесс получения гуттаперчи с использованием катализаторов на основе окиси хрома и соединений ванадия не получил развития в силу их низкой активности и возникающих экологических проблем. В процессе исследования созданных в ИНХС РАН оригинальных титан-магниевого катализаторов было установлено, что они являются прекрасными катализаторами *транс*-полимеризации диенов, в частности, бутадиена и изопрена. Эти наблюдения легли в основу экологически чистого и практически безотходного способа получения синтетической гуттаперчи (высокорегулярного 1,4-*транс*-полиизопрена) полимеризацией изопрена на титанмагний-

содержащих каталитических системах. Благодаря необычно высокой степени кристалличности (до 70 %), продукт, подобно природной гуттаперче, характеризуется сочетанием твердости и жесткости с повышенной упругостью.

Синтезированный *транс*-полиизопрен легко перерабатывается расплавленным методом, имеет хорошие механические характеристики и может быть использован для производства термопластичных материалов медицинского назначения, в частности, в ортопедии и восстановительной хирургии а также как добавка к резиновым смесям при производстве автомобильных покрышек повышенной износостойкости и в обувной промышленности.

5. *Смеси цис- и транс-полибутадиенов.* Свойства регулярно построенных полимеров 1,3-диенов определяются структурой мономерного звена полимерной цепи. Вместе с тем, значительные и слабо реализуемые возможности модификации свойств полимеров заложены в использовании смесей полимеров, в том числе и термодинамически несовместимых. Ярким примером такого рода могут служить смеси *цис*- и *транс*-полибутадиена. Действительно, небольшие количества кристаллического 1,4-*транс*-полибутадиена, будучи введены в 1,4-*цис*-полибутадиен, обеспечивают существенное повышение физико-механических показателей резин. Использование этого приема на практике затруднено в связи с необходимостью больших энергетических затрат на смешение несовместимых полимеров. В настоящее время ставится задача разработать способ получения смесей *цис*- и *транс*-полибутадиена с целью расширения марочного ассортимента бутадиеновых полимеров. В ИНХС РАН удалось показать, что смеси такого рода могут быть получены при полимеризации диенов *in situ* в одну стадию на модифицированном титан-магниевом катализаторе.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Проекты №№ 02-03-32975 и 02-0308117).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАСАДОЧНЫХ УСТРОЙСТВ

Т.Т. Маракаев, У.Р. Урманцев, Н.А. Самойлов, Р.Н. Хлесткин

Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет

450062, Уфа, ул. Космонавтов 1, info@rusoil.net

Пиролиз углеводородного сырья является одним из основных процессов нефтехимии. Известно несколько вариантов реализации этого процесса: в трубчатых печах, с использованием твердого и газообразного теплоносителя, в расплавах металлов и их солей, каталитический пиролиз и др. В нашей стране в промышленности применяется только термический пиролиз, потенциальные возможности которого практически исчерпаны. Одним из путей к достижению высокой селективности процесса при снижении энергоемкости может стать использование каталитических систем в реакционной зоне змеевика обычной трубчатой печи пиролиза, однако использование гранулированного катализатора приводит к резкому возрастанию гидравлического сопротивления в реакционной зоне.

В Уфимском государственном нефтяном техническом университете был разработан новый вариант каталитического пиролиза [1-7], способный сохранить все достоинства каталитического процесса и преодолеть его недостатки за счет использования в реакционной зоне радиантного змеевика трубчатой печи плоскостных керамических вставок с нанесенным на их поверхность катализатором (рис. 1).

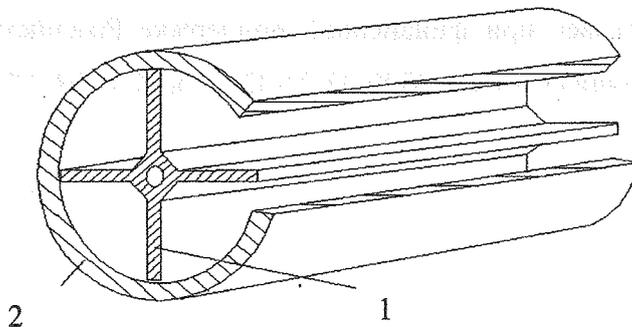


Рис. 1. Схема расположения насадки в трубе змеевика
1 – насадочное устройство, 2 – пиролизная труба

Дополнительным преимуществом этого метода является возможность его использования в пиролизных печах как с горизонтальным, так и с вертикальным расположе-

нием змеевика с некоторой разницей в способе крепления каталитической насадки в трубах змеевика.

Сопоставительные эксперименты по термическому и каталитическому пиролизу технического пропана (96 %) и прямогонной бензиновой фракции (35-160 °С) в присутствии водяного пара, выполненные на пилотном реакторе пиролиза, показали (табл. 1 и 2), что применение указанных каталитических систем позволяет на 10-15 % увеличить суммарный выход этилена и пропилена на превращенное сырье при конверсии 90-94 %.

Таблица 1

Показатели процесса пиролиза пропана

Показатели процесса	Термический пиролиз	Каталитический пиролиз
Температура, °С	820	810
Время контакта, с	0,8	0,8
Разбавление водяным паром, мольные доли	1 ÷ 1	1 ÷ 1
Конверсия пропана, %	88,9	94,1
Выход продукта на превращенный C ₃ H ₈ , % масс.		
C ₂ H ₄	44,1	55,8
C ₃ H ₆	13,5	9,5
CH ₄	32,8	25,5
C ₂ H ₆	3,1	3,9
Суммарный выход C ₂ H ₄ и C ₃ H ₆	57,6	65,3

Таблица 2

Показатели процесса пиролиза бензиновой фракции

Показатели процесса	Термический пиролиз	Каталитический пиролиз	
		800	780
Температура, °С	820	800	780
Время контакта, с	0,5	0,5	0,5
Разбавление водяным паром, мольные доли	1 ÷ 1	1 ÷ 1	1 ÷ 1
Выход, % масс.			
H ₂	0,7	0,57	0,33
CH ₄	17,4	17,5	14,51
C ₂ H ₄	29,3	41,5	37,05
C ₃ H ₆	15,3	16,88	18,7
C ₄ H ₈	10,87	5,7	5,97
C ₄ H ₁₀	0,63	0,52	0,78
C ₄ H ₆	5,83	3,5	2,05
Степень газообразования, %	89,63	93,6	85,39
Σ C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	44,6	58,38	55,75

УД-I-IV-7

Внесение в радиантную зону керамических плоскостных элементов приводит к росту гидравлического сопротивления (на 15-20 %), однако расчетные значения перепада давления находятся в пределах допустимых (3-3,5 атм) для реакторов при термическом варианте. Плоскостные каталитические вставки благодаря принятой конструкции не только не препятствуют теплопередаче от стенки трубы во внутрь объема, а даже интенсифицируют процесс переноса тепла.

Поскольку катализатор наносится на поверхность плоскостей керамических вставок и поверхностного слоя достаточно для интенсификации процесса, то можно ожидать и снижения коксообразования. Это подтверждается практическим отсутствием кокса на поверхности пластин и некоторым повышением выхода оксида углерода в реакционных газах (саморегенерация катализатора в присутствии водяного пара).

Расчеты реализации термического и каталитического вариантов процесса пиролиза в трубчатой печи показали (табл. 3), что установка в трубах керамических вставок с каталитическим покрытием лишь на 6% увеличивает скорость реакционной смеси, а время ее пребывания в зоне реакции уменьшается в целом на 2%.

Таблица 3

Сравнение расчетных значений термического и каталитического вариантов пиролиза

Показатели	Термический вариант	Каталитический вариант
Пропановая фракция, кг/ч		4000
Водяной пар, кг/ч		1200
Температура на выходе, °С		820*
Температура внешней стенки трубы, °С		1085*
Давление на выходе, кПа		190
Площадь поперечного сечения трубы, м ²	0,0102	0,009245
Средняя скорость газа, м/с	138,54	146,86
Число Рейнольдса	542952	636894
Температура внутренней стенки трубы, °С	1058*	1040*
Расходные коэффициенты на 1 тонну олефинов:		
пропановая фракция, т/т	2	1,63
топливо, т/т	0,359	0,275
каталитическая насадка, т. в год	-	0,45
Время пребывания в реакционной зоне, с	0,801	0,785
Перепад давления, кПа	250,326	301,815

* экспериментальные данные

Расчеты также показали, что при незначительных капитальных затратах на изготовление керамических вставок с катализаторным покрытием и их монтаж в радиантной части змеевика печи пиролиза можно существенно (на 15-20 %) снизить расходные коэффициенты по сырью на действующих многотоннажных установках производства этилена и пропилена.

В результате применения данного совершенствования суммарный выход этилена и пропилена увеличится на 11 % масс., тогда как себестоимость одной тонны олефинов снизится на 20 %.

Выполненные исследования позволили разработать научные основы технологии процесса пиролиза на плоскостных каталитических элементах, вводимых в радиантную секцию эксплуатируемых пиролизных печей.

Литература

1. Урманцев У.Р., Чистяков А.В. Разработка конструкции реактора для исследования процесса каталитического пиролиза. // Материалы международной научно-технической конференции "Нефтехимия - 99". - Нижнекамск. 1999. - с. 144-145.
2. Урманцев У.Р., Хлесткин Р.Н. Исследование процесса пиролиза на каталитических насадках. // Башкирский химический журнал. - 1999. - том 6. - № 4. - с. 30-32.
3. Урманцев У.Р., Хлесткин Р.Н. Исследование конструкций плоскостных вставок на процесс пиролиза. // Материалы II конгресса нефтегазопромышленников России "Нефтепереработка и нефтехимия. С отечественными технологиями в 21 век". - Уфа. - 2000. - с. 191.
4. Урманцев У.Р., Хлесткин Р.Н., Самойлов Н.А., Терентьев В.С. Исследование каталитического разложения пропана в присутствии керамических вставок. // Химическая промышленность. - № 8. - 2000. - с. 424-427.
5. Урманцев У.Р., Хлесткин Р.Н. Исследование каталитических насадок в процессе пиролиза пропана. // Материалы 4-ой международной конференции по химии нефти и газа. - Томск. - 2000. - с. 120-125.
6. Патент РФ № 2161069. Способ получения катализатора / Урманцев У.Р., Хлесткин Р.Н., Биккулов А.З., Самойлов Н.А., Терентьев В.С. // Бюлл. Изобр. № 36, 2000.
7. Патент РФ № 2161531. Реактор пиролиза / Урманцев У.Р., Хлесткин Р.Н., Биккулов А.З., Самойлов Н.А., Терентьев В.С. // Бюлл. Изобр. № 1, 2001.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА В РЕАКТОРЕ С РАДИАЛЬНЫМ ВВОДОМ РЕАГЕНТОВ

Ю.В. Шариков, В.М. Седов*, Б.С. Кабанов**

РНЦ «Прикладная химия», 197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14,

E-mail: Ysharikov@cisp.spb.ru

**АООТ «ВНИИНефтехим», 193148, Санкт-Петербург, Железнодорожный пр., д.40,*

E-mail: vnhi@newmail.ru

***ООО «ПО «КИРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ», Кириши, Ленинградской обл.*

В настоящее время в процессах риформинга наблюдается тенденция к переходу на новые катализаторы, работающие при более низких давлениях и обеспечивающие более глубокое и селективное превращение. Для обеспечения этих условий более предпочтительными являются реакторы с радиальным вводом реагентов. На рис.1 показано схематическое изображение такого реактора. Такой реактор имеет верхнюю закрытую по центру тарелку и расположенные по периферии специальные устройства – скэллопы для распределения реакционной смеси по периферии реактора и подачи ее в слой катализатора с последующим выходом в центральную трубу. Для расчета гидравлического сопротивления внутренних устройств и определения условий для равномерного распределения реакционной смеси по высоте аппарата и по радиусу необходимы значения теплофизических свойств реакционной смеси в каждой точке аппарата. Поскольку в процессе риформинга существенно изменятся температура и состав реакционной смеси, гидравлический расчет реактора необходимо выполнять совместно с решением уравнений математической модели, позволяющим рассчитывать изменение состава и свойств реакционной смеси. Расчет осложняется также необходимостью учета переменной линейной скорости потока за счет изменения площади поперечного сечения в направлении потока.

Модель состоит из системы дифференциальных уравнений, учитывающих изменение массовых долей отдельных групп компонентов, температуры слоя катализатора, а также перепад давления при движении по слою за счет трения. Ниже приведены уравнения полученной нами модели.

$$Gf \cdot dw(j)/dx = R(j) \cdot Mw(j)$$

$$Gf \cdot Cp \cdot dT/dx = (H(i), r(i))$$

$$dP/dx = -f \cdot (dm \cdot vl^2/dp)$$

$w(j)$ – массовая доля компонента в смеси

T – температура смеси

P – давление в смеси

G – массовый расход реагентов через реактор, кг/сек

$Gf = G/S$ – массовый расход через единицу площади поперечного сечения реактора, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{сек}$

$S = 2\pi \cdot L \cdot R$ – для радиального ввода реагентов

Выражения для скоростей реакций соответствуют схеме превращений компонентов, приведенной в работе [1].

Модель содержит также уравнения для расчета плотности, теплоемкости и вязкости реакционной смеси, порозности слоя с учетом размера зерна катализатора и коэффициента сопротивления при движении в зернистом слое [2]. Модель содержит большое количество кинетических констант для отдельных реакций, однако это не

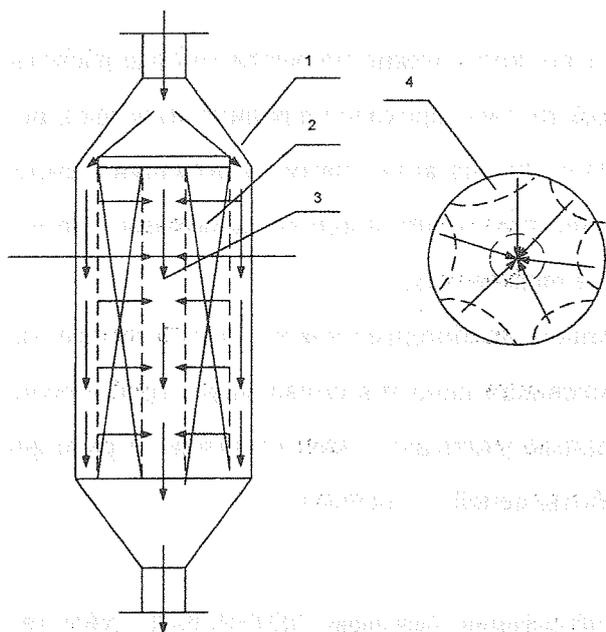


Рис. 1. Схема потоков и внутреннего устройства реактора риформинга с радиальным вводом реакционной смеси.

1 – корпус реактора, 2 – слой катализатора,
3 – центральная труба, 4 – скэллопы

составляет трудностей при ее использовании, так как установлено [3,4], что соотношение между константами скоростей отдельных реакций остается практически неизменным для разных катализаторов. Поэтому для определения всех входящих в модель кинетических параметров достаточно определить одну из базовых констант на другом катализаторе и определить все остальные по имеющимся соотношениям.

Для решения уравнений модели была использована программная система ReactOp, разработанная в РНЦ «Прикладная химия». На рис. 2 приведены результаты моделирования для одного из составов реакционной смеси. Как видно

из рис. 2, перепад давления по слою катализатора при радиальном вводе реагентов очень мал. Сравнительные расчеты по модели реактора с осевым вводом реагентов показали, что при осевом вводе реагентов перепад давления существенно больше, что приводит также и к некоторому уменьшению степени превращения в реакторе при одном и том же объеме катализатора.

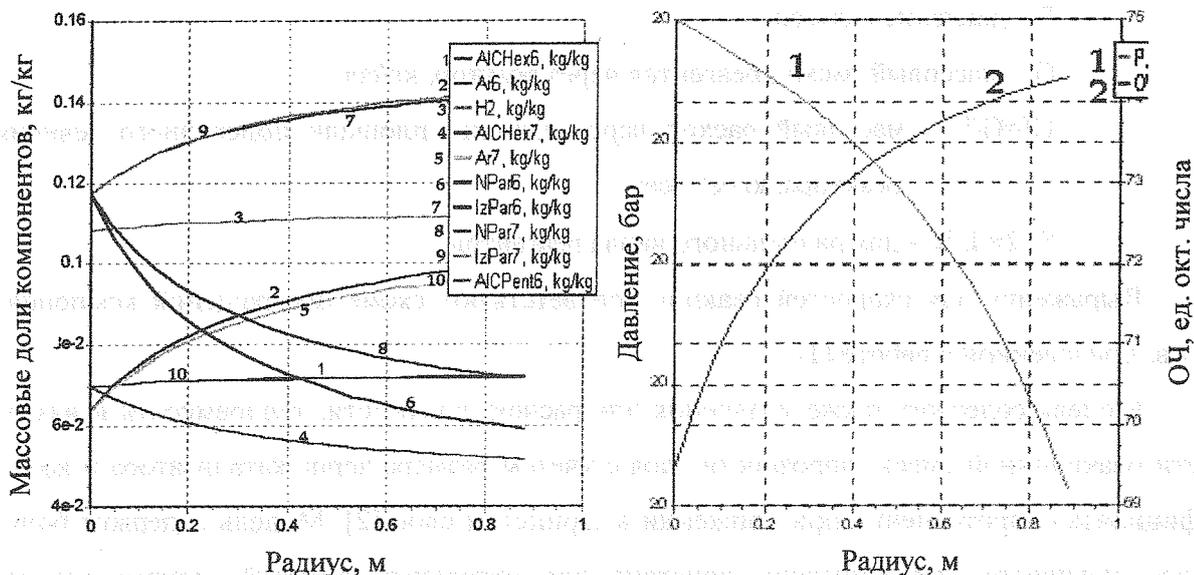


Рис. 2. Результаты моделирования процесса риформинга в реакторе с радиальным вводом реагентов.

Таким образом, с помощью изложенного подхода можно провести точные расчеты размеров и сопротивления внутренних устройств при переходе на радиальный ввод потока. Модель позволяет также провести выбор объема катализатора и входную температуру для каждого реактора, обеспечивающие получение продукта необходимого качества при заданной производительности узла риформинга.

Для более точного расчета узла риформинга необходимо также учесть потери напора при движении реакционной смеси в змеевиках печи и в подводящих трубопроводах. Для выполнения этих расчетов необходимо учитывать конструктивные размеры всего узла риформинга и характеристики работы печей подогрева.

Литература

1. Г.Н. Маслянский, Р.Н. Шапиро, «Каталитический риформинг бензинов», ЛЕНИНГРАД, «ХИМИЯ», ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ, 1985.
2. Gilbert F. Froment, Kenneth B. Bischoff, «Chemical Reactor Analysis and Design», John Wiley & Sons, New York, 1990.
3. «Промышленные установки каталитического риформинга» ЛЕНИНГРАД, «ХИМИЯ», ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ, 1984.
4. Ю.М. Жоров, «Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии», МОСКВА, ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ», 1978.

**ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ГО-15К В ПРОЦЕССЕ
ТОНКОЙ ОЧИСТКИ БЕНЗОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НА ЗАВОДЕ
«МОНОМЕР» ОАО «САЛАВАТНЕФТЕОРГСИНТЕЗ»**

Н.Р. Газимзянов, В.Ф. Довганюк, О.Л. Елин*, А.В. Прокопенко*

ООО "АЛВИГО-М", 111123, Москва, ш. Энтузиастов, 38; E-mail: alvigom@rol.ru

**ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», Салават-6, E-mail: 61eol@snos.ru*

На заводе «Мономер» ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» с 1996 г. в составе комплекса ЭП-300 действует производство получения бензола термическим гидродеалкилированием БТК-фракции пироконденсата. Данное производство включает выделение БТК-фракции из пироконденсата, ее гидростабилизацию на палладиевом катализаторе – Pd/Al₂O₃ (1-я ступень) и гидроочистку на алюмокобальтмолибденовом катализаторе – Co-Mo/Al₂O₃ (2-я ступень), термическое гидродеалкилирование, тонкую очистку бензольной фракции и выделение товарного бензола (ректификация). Особенностью действующей схемы на заводе «Мономер» является наличие стадии каталитической гидрогенизационной очистки вместо адсорбционной тонкой очистки на глинах. Необходимость введения данной стадии была обусловлена, прежде всего, увеличением содержания сернистых соединений в перерабатываемом сырье. Изменение качества сырья было вызвано дефицитом собственного пироконденсатного сырья, который восполняется привозным пироконденсатом и вовлечением в переработку «сырого бензола»¹.

Как известно, для «сырого бензола» характерно более высокое содержание сернистых соединений по сравнению с пироконденсатом, причем сернистые соединения представлены в основном тиофеном и его производными. Соединения тиофенового ряда наиболее трудноудаляемые сернистые соединения, и поэтому при вовлечении в переработку «сырого бензола» содержание сернистых соединений тиофенового ряда после 2-й ступени и гидродеалкилирования значительно возрастает. В этом случае процесс тонкой адсорбционной очистки на активной глине А-4М становится неэффективным.

Учитывая, что «сырой бензол» содержит значительно меньше непредельных соединений, чем БТК-фракция пироконденсата, поэтому нет особой необходимости в его предварительном гидрировании на 1-й ступени (гидростабилизации). Более эффектив-

¹ «сырой бензол» – продукт, извлеченный из коксового газа каменноугольным маслом

УД-I-IV-9

ным является введение «сырого бензола» либо на 2-й ступени, либо на стадии гидродеалкилирования. В настоящее время ввод сырого бензола осуществляется на стадии гидродеалкилирования. В этом случае увеличивается нагрузка по сернистым соединениям на катализатор тонкой очистки.

Первоначально, согласно проекту, для тонкой каталитической очистки использовался палладиевый катализатор (Pd/Al₂O₃) ПК-25, затем Co-Mo/Al₂O₃ катализатор ГО-86. С мая 2000 г. работает Co-Mo/Al₂O₃ катализатор ГО-15К (разработчик НПФ «ХИМТЕК» - ООО «АЛВИГО-М»).

Pd/Al₂O₃ катализатор обеспечивал требуемый уровень очистки от серы (содержание общей серы в гидрогенизате - менее 1 ppm) и олефинов при температуре 230-270°C, давлении 2,0-2,5 МПа и объемной скорости 1,5-2,0 ч⁻¹. При этом максимальное содержание серы в исходной бензольной фракции не превышало 10 ppm.

Co-Mo/Al₂O₃ катализатор ГО-86 обеспечивал требуемый уровень очистки от серы при температуре 270-280°C, давлении 2,0-2,5 МПа, объемной скорости 1,3-1,7 ч⁻¹ и содержании общей серы до 40 ppm. Межрегенерационный срок службы Pd/Al₂O₃ и Co-Mo/Al₂O₃ (ГО-86) катализаторов составил 1 год.

Co-Mo/Al₂O₃ катализатор ГО-15К проработал без регенерации установленный срок службы (2 года) при более низкой температуре и большей объемной скорости по сравнению с катализатором ГО-86 (таблицы 1 и 2).

Особенностью эксплуатации реактора тонкой очистки (P-301a) является ограничение по температуре – не более 300°C. В связи с этим катализатор гидрообессеривания должен обеспечивать требуемую степень очистки от серы после проведения предварительной низкотемпературной активации (сульфидирования).

При переработке пироконденсатного сырья (при отсутствии «сырого бензола») требуемое качество гидрогенизата при работе катализатора ГО-15К достигается при температурах 230-240°C, что на 40°C ниже, чем при работе катализатора ГО-86. Тем самым, высокая гидрообессеривающая активность обеспечивает длительную работу катализатора без регенерации – 2 года и более.

Таблица 1

Условия работы катализатора ГО-15К на стадии тонкой очистки бензольной фракции

Показатель процесса	Значение		
	среднее	максимум	минимум
Температура, °C	251	292	184
Давление, МПа	2,3	2,5	2,0
Перепад давления, МПа		1,00	
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2,7	3,5	1,5
Соотношение H ₂ /сырье, нм ³ /м ³	130	150	100
Состав ВСГ, % об. : H ₂ - 84-86; CH ₄ - 14-16; CO - 0,1-0,2			

Показатели качества исходного сырья и гидрогенизата при использовании ГО-15К

Показатель качества	Значение		
	среднее	максимум	минимум
Содержание общей серы, ppm:			
– в сырье	106	380	2
– в гидрогенизате	4	44	0,4
Содержание тиофена в гидрогенизате, ppm			
– в сырье	166	780	1
– в гидрогенизате	1,65	48	0,01
Йодное число, г I ₂ /100 г :			
– в сырье	0,08	0,38	0,01
– в гидрогенизате	0,021	0,158	0,001
Содержание циклогексана, ppm:			
– в сырье	47		
– в гидрогенизате	221		

При переработке бензольной фракции вместе с «сырым бензолом», когда содержание общей серы и тиофена значительно повышается и при этом возрастает объемная скорость подачи сырья, приходится повышать температуру очистки до 292°C. Как и в случае переработки пироконденсатного сырья, так и в случае вовлечения «сырого бензола», гидрирование целевого продукта – бензола, в основном, не превышало 500 ppm.

По данным эксплуатации катализатора ГО-15К проведен кинетический анализ процесса тонкой очистки бензольной фракции от сернистых соединений (общая сера и тиофен). Для описания процесса было использовано кинетическое уравнение 1-го порядка:

$$\ln(C_{cc}^c/C_{cc}^n) = k/v$$

здесь C_{cc}^c и C_{cc}^n – содержание сернистых соединений (общей серы или тиофена) соответственно в сырье и в продукте; k – константа скорости 1-го порядка, зависящая от температуры по уравнению Аррениуса $k = k_0 \cdot \exp(-E_{\text{каж}}/RT)$ и v – объемная скорость подачи сырья.

На основании проведенных расчетов сделаны рекомендации по гидропереработке бензольных фракций, в том числе и «сырого бензола».

По результатам эксплуатации катализатора ГО-15К сделан вывод о перспективности использования катализатора ГО-15К в гидрогенизационной очистке бензольных фракций и разработаны рекомендации по его применению.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЦЕТОНИТРИЛА

С.И. Галанов, О.И. Сидорова*, Л.Н. Курина, А.К. Головки*

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

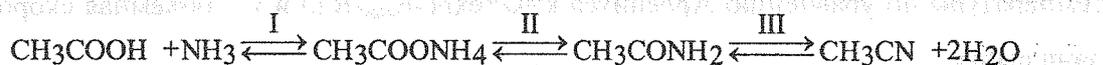
E-mail: galanov@xf.tsu.ru

*Институт химии нефти СО РАН, Томск, пр. Академический, 3

При нефтехимической переработке углеводородного сырья ацетонитрил широко используется в качестве промежуточного реагента, растворителя, азеотропобразующего средства при разделении органических веществ. При заметном росте производства синтетических каучуков появляется необходимость повышения выпуска ацетонитрила, используя наиболее рациональные способы его получения. Разрабатываемые способы получения ацетонитрила аммонолизом спиртов, парафинов и олефинов [1], помимо низкого выхода целевого продукта, характеризуются образованием синильной кислоты, что повышает класс опасности производства. Наиболее перспективным является синтез ацетонитрила из аммиака и уксусной кислоты [2,3], который проводился в трубчатых реакторах с объемными скоростями подачи кислоты 0.3 ч^{-1} [2] или $0.0076\text{--}0.06 \text{ моль/сек} \cdot \text{л}$ [3], выход ацетонитрила выше 80% наблюдался при температурах 440–480°C. Однако, при этих температурах происходит термический пиролиз кислоты и продуктов синтеза с зауглероживанием катализатора и загрязнением целевого продукта – ацетонитрила.

Таким образом, оптимизация процесса синтеза ацетонитрила должна проводиться по нескольким параметрам: 1) повышение производительности по ацетонитрилу с объема катализатора; 2) снижение количества промежуточных и побочных продуктов, которые определяют энергозатраты на ректификацию и очистку ацетонитрила; 3) снижение температуры реактора, которая определяет энергозатраты производства и длительность межрегенерационной работы катализатора.

Реакция образования ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака протекает в несколько стадий [2,3]:



Образующийся ацетат аммония при температуре реакции, вероятно, находится в диссоциированном состоянии. Реакция образования ацетамида слабоэкзотермична: $\Delta H = -25.3 \text{ кДж/моль}$, а последующая стадия образования ацетонитрила эндотермична: $\Delta H = 127.9 \text{ кДж/моль}$. Так как эндотермический процесс устойчив при всех обстоятельствах (в отличие от экзотермического) и при постоянном теплообмене ему соответствует только одно стационарное состояние, то снижение температуры приводит к уменьше-

нию скорости реакции, останавливающему дальнейшее падение температуры. Анало-

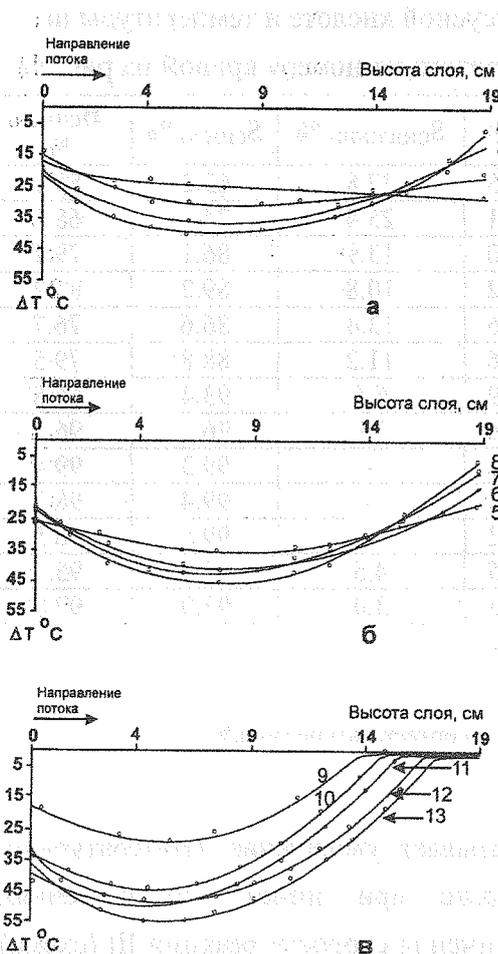


Рисунок 1. Температурные профили по слою катализатора

гичным образом система возвращается к первоначальному состоянию и при повышении температуры. Поэтому при установлении стационарного режима протекания реакции наблюдаются температурные градиенты (снижение температуры) по слою катализатора (рис. 1), форма и распределение которых может быть одним из параметров регулирования работы реактора.

Из изменений температурных профилей по слою катализатора, показанных на рисунке 1, и из данных табл. 1 можно определить оптимальную нагрузку по уксусной кислоте (время контакта) при температуре 360°C (рис. 1, б, в), учитывая, что максимальная конверсия и селективность достигается в случае, когда не наблюдаются температурные градиенты на конечном участке слоя катализатора (рис., таблица), что свидетельствует о полноте протекания реакции. Снижение нагрузки по кислоте (увеличение времени контакта) с $1.02 \text{ г/см}^3 \cdot \text{ч}$ до $0.58 \text{ г/см}^3 \cdot \text{ч}$ при увеличении выхода ацетонитрила (табл. 1) приводит к снижению производительности с 0.57 до $0.4\text{-}0.46$ грамм ацетонитрила/см³ кат-ра · час, при этом наблюдается побочная реакция декарбонирования уксусной кислоты с образованием ацетона, при нагрузке по кислоте $0.58 \text{ г/см}^3 \cdot \text{ч}$ селективность образования ацетона 0.6% .

Исследования по влиянию соотношения $\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ на характеристики процесса показали, что при одинаковых нагрузках по кислоте увеличение соотношения приводит к росту конверсии и селективности по ацетонитрилу, несмотря на уменьшение времени контакта (таблица). Это связано с обратимостью реакции II (схема), повышение парциального давления аммиака сдвигает равновесие в сторону образования ацетамида с последующим образованием ацетонитрила (реакция III). Исходя из зависимости температурных градиентов (снижения температуры) по слою катализатора для низких соотношений аммиак : кислота 1.5 и 2.0 и $T_{\text{нач.}}=350^{\circ}\text{C}$ (рис. а), видно, что в связи с обратимостью реакции II температурный градиент по слою катализатора минимален, и слабо уменьшается на выходе из реактора. При увеличении парциального давления аммиака (рис. 1а) температурный градиент на конечном участке слоя катализатора уменьшается, при этом растет выход целевого продукта (таблица).

Влияние соотношения реагентов, нагрузки по уксусной кислоте и температуры на параметры процесса (номер опыта в таблице соответствует номеру кривой на рис. 1)

№	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{ г/см}^3 \cdot \text{ч}$	Соотношение $\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$	$\tau_{\text{прив}}, \text{с.}$	$K, \%$	$S_{\text{CH}_3\text{CONH}_2}, \%$	$S_{\text{CH}_3\text{CN}}, \%$	$B_{\text{CH}_3\text{CN}}, \%$
1	350	1.02	1.5	1.75	88.5	37.8	62.2	55.1
2	350	1.02	2.0	1.50	92.1	25.4	74.6	68.7
3	350	1.02	3.0	1.10	92.0	13.9	86.1	79.2
4	350	1.02	4.0	0.89	92.2	10.8	89.2	82.2
5	360	1.02	1.5	1.75	88.6	13.4	86.6	76.7
6	360	1.02	2.0	1.50	89.6	11.2	88.8	79.5
7	360	1.02	3.0	1.10	92.9	6.6	93.4	86.8
8	360	1.02	4.0	0.89	100	3.9	96.1	96.1
9	360	0.49	2.0	3.13	100	-	99.3	99.4
10	360	0.58	2.0	2.68	99.2	-	99.4	98.7
11	360	0.67	2.0	2.30	99.2	-	99.5	98.5
12	380	1.02	1.5	1.75	99.5	4.5	95.5	95.0
13	380	1.02	2.0	1.5	99.5	3.0	97.0	97.0

$\tau_{\text{прив}}$ – приведенное время контакта при температуре реакции, с

Q – нагрузка по уксусной кислоте, $\text{г/см}^3 \cdot \text{ч}$

K – конверсия уксусной кислоты (%)

$S_{\text{CH}_3\text{CONH}_2}, S_{\text{CH}_3\text{CN}}$ – селективность по ацетамиду и ацетонитрилу, соответственно (мол.%)

$B_{\text{CH}_3\text{CN}}$ – выход ацетонитрила (мол.%)

Повышение начальной температуры реактора вызывает увеличение температурных градиентов в середине слоя катализатора даже при низких соотношениях $\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ (рис. 1 а, б), очевидно, за счет увеличения скорости реакции III (схема) и смещения равновесия реакции II в сторону образования ацетамида. При увеличении нагрузки по кислоте и соотношения аммиак:кислота, при одинаковом выходе ацетонитрила (опыт № 8 по сравнению с № 9, 10, 11) на конечном участке слоя катализатора наблюдается снижение температуры на 10°C , что видимо, связано с большим массопереносом и охлаждением слоя катализатора потоком реагентов. Увеличение начальной температуры реактора с 360°C до 380°C при той же нагрузке по кислоте значительно ускоряет стадию III (схема), приводит к большему по абсолютному значению температурному градиенту с $\Delta T=25-35^\circ\text{C}$ ($T_{\text{слоя}}=325^\circ\text{C}$) до $\Delta T=45-55^\circ\text{C}$ ($T_{\text{слоя}}=325^\circ\text{C}$), соответственно (рис. б, кривые № 5-8 и рис. 1 в, кривые № 12, 13), максимальное снижение температуры происходит на начальном участке слоя, на конечном тепловые градиенты не наблюдаются. Таким образом, увеличения селективности и выхода ацетонитрила можно достичь повышением температуры реакции (таблица). При выборе оптимальной температуры реакции помимо энергетических затрат на обогрев реактора важную роль играют процессы крекинга и декарбоксилирования уксусной кислоты, скорость которых увеличивается с ростом температуры. Для снижения температуры, при которой достигается равновесие протекания целевой реакции использовались промотированные фосфорной кислотой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторы.

Промотирование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2 мас. % фосфорной кислоты, практически не изменяя конверсию уксусной кислоты, увеличивает селективность и выход ацетонитрила. Дальнейшее увеличение количества промотирующей добавки – фосфорной кислоты (до 6 мас. %) позволяет увеличить селективность и выход ацетонитрила за счет увеличения степени превращения уксусной кислоты.

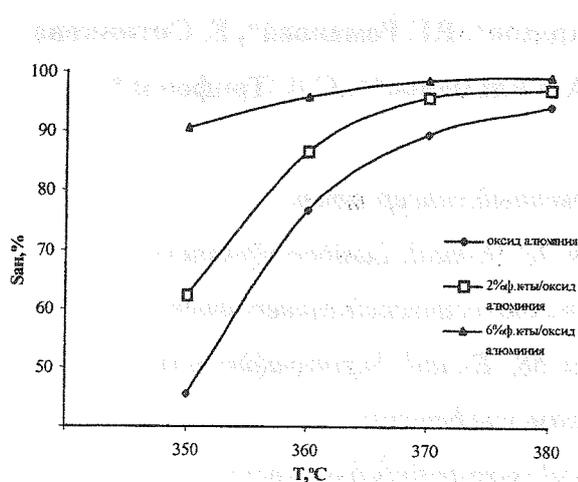


Рисунок 2. Зависимость селективности по ацетонитрилу от температуры реактора на катализаторах, промотированных фосфорной кислотой

На рисунке 2 показана зависимость селективности по ацетонитрилу от температуры на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, промотированной фосфорной кислотой, из которой видно, что промотирование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 6 мас. % фосфорной кислоты позволяет достичь селективности 93% (выход=90.8%) уже при $T=350^\circ\text{C}$, в отличие от непромотированной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, использование промотированных фосфорной кислотой катализаторов позволяет снизить температуру проведения процесса, что в свою очередь приводит к снижению степени зауглероживания поверхности катализатора и увеличению межрегенерационного времени работы катализатора: так, для катализаторов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{H}_3\text{PO}_4)$ при температуре эксплуатации $350\text{-}380^\circ\text{C}$ % ПУ (% продуктов уплотнения равный отношению массы образующихся ПУ к массе катализатора на 1 см^3 пропущенной кислоты) составил 0.020-0.019, а для непромотированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ % ПУ = 0.040.

Литература

1. Паушкин Л.М., Осипова Л.В. Свойства, получение и применение ацетонитрила // Успехи химии. 1959. Т.28, вып.3. С.237.
2. Коваленко Т.И., Коваленко В.И., Малоок Г.П., Дубченко В.Н. Каталитический синтез алифатических нитрилов из карбоновых кислот. // Журн. прикл. химии. 1972. №8. С.1824.
3. Хчеян Х.Е., Шаталова А.Н., Никитин А.К. Синтез ацетонитрила. // Совершенствование технологий процессов основного орган. синтеза: Сборник научных трудов ВНИИОС. – М., ЦНИИТЭНефтехим, 1984. – С. 24-31.

ОБСЛУЖИВАНИЕ И МОДЕРНИЗАЦИЯ РЕАКТОРОВ КАК СОСТАВЛЯЮЩАЯ ЧАСТЬ ВНЕДРЕНИЯ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А.А. Ламберов, С.Р. Егорова*, М.И. Фарахов*, Р.Г. Романова*, Е. Ситникова,
В.П. Зуев**, И.М. Васильев**, Х.Х. Гильманов**, С.В. Трифионов**

Казанский государственный университет

420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, E-mail: Lamberov@kstu.ru

**Казанский государственный технологический университет*

420015, Казань, ул. К. Маркса, д. 68, E-mail: Segorova@kstu.ru

***ООО «Нижнекамскнефтехим»*

423550, Нижнекамск, E-mail: serg-trifiniv@mtu-net.ru

В настоящее время нами совместно с ОАО «Нижнекамскнефтехим» активно ведутся работы по разработке ряда катализаторов, в частности, низкотемпературного катализатора дегидратации метилфенилкарбинола (МФК) в стирол, обладающего большим межрегенерационным периодом, и катализатора селективного гидрирования диеновых углеводородов в пиробензине с меньшим содержанием активного компонента - палладия. В ходе проведенных исследований, а также в процессе опытно-промышленных испытаний было установлено, что эксплуатация катализаторов во многом определяется не только их свойствами - высокой активностью, селективностью и низкой скоростью дезактивации, установленными в лабораторных испытаниях, но также условиями протекания промышленных процессов, обусловленными в первую очередь технологическим оформлением и характеристиками реакторов, технические параметры которых зачастую препятствуют внедрению более эффективных каталитических систем. В результате возникает необходимость либо адаптации разработанных активных катализаторов к существующим технологиям, что не всегда оправдано, либо модернизации уже существующих реакторов.

Так, например, при разработке низкотемпературного катализатора дегидратации МФК был получен экспериментальный образец, который по сравнению с базовым промышленным катализатором характеризовался меньшей скоростью дезактивации и большей конверсией МФК. При $T=240\text{ }^{\circ}\text{C}$, объемной скорости подачи сырья 0.6 ч^{-1} , со-

отношении Пар : МФК=1.2 : 1.0 в течение 300 часов работы скорость снижения выхода стирола составила 0.01 % в час, тогда как на промышленном катализаторе – 0.04 % в час. Конверсия МФК за 300 часов испытаний на экспериментальном образце уменьшилась на 3 %, на промышленном - на 14 %. Снижение начальной температуры процесса до 240 °С против задаваемых в промышленности 280 °С позволило бы увеличить межрегенерационный пробег катализатора за счет большего числа циклов реакция-регенерация.

В ходе опытно-промышленных испытаний на заводе СПС ОАО «Нижнекамскнефтехим» наработанной на основании проведенных исследований опытно-промышленной партии катализатора в количестве 9 т было выявлено следующее:

1. Экспериментальный катализатор позволяет снизить начальную температуру реакции дегидратации с 280 до 235-240 °С, что существенно экономит расход топливного газа.
2. Удельный выход стирола в пересчете на одну тонну на экспериментальном катализаторе выше, чем на традиционном и составляет в первом случае 0.71 т/ч.т, а во втором – 0.65 т/ч.т (рис. 1).
3. Содержание побочных продуктов реакции в катализате снизилось: бензола – на 70 %; тяжелых остатков – на 40-60 %; фенола – на 27 %.

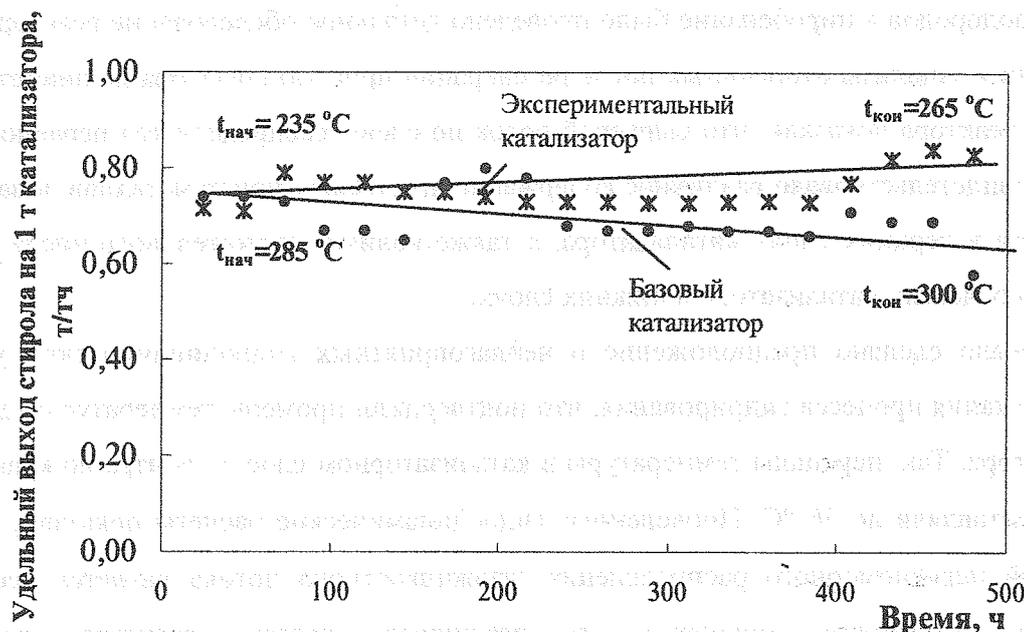


Рис. 1. Зависимость удельного выхода стирола от времени работы катализатора (опытно-промышленные испытания).

Несмотря на явные преимущества, существующее технологическое оформление промышленного процесса не позволило в полной мере реализовать заложенные возможности экспериментального катализатора, что в первую очередь было обусловлено несовершенством системы разделения получаемой в результате реакции водно-углеводородной фазы контактного газа. Получаемая после отделения от углеводородного слоя водная фаза контактного газа вследствие низкой температуры характеризовалась повышенным содержанием растворенных органических компонентов (контролировалось по показателю ХПК – химическая потребность в кислороде), что ухудшало экологические характеристики процесса. В то же время непосредственно на выходе из реакторов этот показатель не превышал допустимую концентрацию, о чем свидетельствовали данные капиллярной хроматографии и хромато-масс спектроскопии.

Проведенные опытно-промышленные испытания катализатора показали, что только детальное обследование узла дегидратации МФК до начала испытаний позволило бы избежать возникшей проблемы, которая не могла быть выявлена на лабораторных и пилотных установках дегидратации.

С учетом опыта, приобретенного при проведении опытно-промышленных испытаний катализатора дегидратации, была организована работа с заводом «Этилен» ОАО «Нижекамскнефтехим».

Одновременно с разработкой катализатора селективного гидрирования диеновых углеводородов в пиробензине было проведено детальное обследование реактора гидрирования. Анализы отобранных после регенерации проб катализатора по диаметру и высоте реактора показали, что сырьевой поток по слою распределяется неравномерно, о чем свидетельствовало различное содержание примесных ионов металлов, в частности, железа в верхних слоях катализатора, а также наличие значительного числа закоксованных частиц катализатора в нижних слоях.

Было сделано предположение о неблагоприятных гидродинамических условиях протекания процесса гидрирования, что подтвердили промеры температур по диаметру реактора. Так, перепады температуры в катализаторном слое от центра до края реактора составляли до 36 °С. Проведенные гидродинамические расчеты показали, что причиной неравномерного распределения газожидкостного потока является неоднородность плотности орошения в различных частях реактора вследствие неудовлетворительной конструкции распределительного устройства.

В поперечном сечении реактора на распределительной тарелке образовывался градиент уровня жидкости, обусловленный локальным характером подвода жидкой фазы. Неравномерность орошения оценивали с помощью выражения:

$$\Delta q_i / \Delta q_j = (\Delta H_i / \Delta H_j)^{0.5}$$

где Δq_i , Δq_j – локальные значения плотности орошения в точке i и j ;

ΔH_i , ΔH_j – значения напора в этих точках.

Ниже приведены результаты расчета профиля орошения в реакторе.

Расстояние от точки ввода орошения, м	0	0.5	1	1.5	2
Относительная плотность орошения, %	100	97	94	92	89

Как показали расчеты, изменение значения локальной плотности орошения по поперечному сечению реактора составляет до 11.5 %, причем наименьшее значение плотности орошения имеет место на участке, противоположном штуцеру для ввода жидкой фазы. Поэтому именно на этом участке возникают наиболее благоприятные условия для каналообразования.

Для улучшения равномерности орошения было рассчитано, изготовлено и введено в промышленную эксплуатацию усовершенствованное распределительное устройство с меньшим (5 °С) перепадом температуры по диаметру катализаторного слоя, что свидетельствует о достаточно равномерном распределении сырьевого потока.

Предложенный способ распределения жидкой фазы способствует гидродинамическому секционированию слоя катализатора, организуя структуру газожидкого слоя и придавая ему гидродинамическую устойчивость.

Таким образом введение в промышленную эксплуатацию усовершенствованной конструкции распределительного устройства позволило:

- организовать равномерное орошение катализаторного слоя, устранить гидродинамические неоднородности при взаимодействии жидкости и газовой фаз;
- повысить производительность установки первой стадии гидрирования пиробензина с 39 до 55 т/час;
- продлить срок эксплуатации катализатора как минимум на 1 год;
- снизить перепад давления по слою катализатора с 3.00 до 0.05-0.08 кг/см²;
- снизить перепад температуры по слою катализатора с 36 до 4-6 °С;
- понизить диеновый индекс с 3.0 до 1.5 г йода /100 г сырья.

АНАЛИЗ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА АГРЕГАТА М-750 В ПЕРИОД ЕГО ДОГРУЗКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСТАЦИОНАРНОЙ МОДЕЛИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

А.В. Кравцов, А.А. Новиков

Томский политехнический университет

634034, Томск, пр. Ленина 30, e-mail: tomskaleks@mail.ru

Крупнотоннажные агрегаты синтеза метанола на основе природного газа М-750, введенные в эксплуатацию в г. Томске (ЗАО «Метанол») и в г. Губаха (ОАО «Метафракс»), являются объектами пристального изучения. Высокая проектная производительность агрегатов обеспечивает, с одной стороны, существенный экономический эффект при оптимизации основных процессов, а с другой – требует серьезного научного и технического обоснования принимаемых решений.

Обследование текущего состояния катализатора проводилось на основе данных эксплуатации реакторов в период 1992–2001 гг. и проектных данных. В работе использовался компьютерный комплекс «SYNTEZ», разработанный в Томском политехническом университете совместно с заводом «Метанол», г. Томск, позволяющий проводить определение текущей активности катализатора, анализ и оптимизацию технологического режима.

В исследовании использовались проектные данные о технологических параметрах работы циркуляционной схемы промышленного синтеза метанола агрегатов М-750 на начало, середину и конец пробега катализатора.

Наибольшие изменения претерпевает температурный режим первого слоя реактора. В нем наиболее высокая средняя температура и наибольший перепад температуры по слою. Однако с увеличением срока эксплуатации катализатора температурные различия по слоям уменьшаются и показатели достигают одинаковых значений. Средние значения температуры слоев достигают максимальной величины (конец эксплуатации катализатора, 255 °С), а перепад температуры по слою становится минимальным.

В целом следует подчеркнуть закономерное затухание процесса синтеза метанола во времени. Уменьшается, в частности, степень превращения монооксида углерода за

проход. Это компенсируется увеличением нагрузки по свежему синтез-газу и увеличением скорости циркуляции. В итоге количество получаемого метанола во весь период кампании практически не меняется, составляя 106382 кг/ч.

Цель анализа проектных данных заключалась в выяснении основных закономерностей изменения «проектной» активности и удельной производительности слоев катализатора.

Полученные результаты свидетельствуют об интенсивном падении активности первого слоя катализатора и уменьшении его удельной производительности. В основном это компенсируется увеличением удельной производительности больших по объему 3 и 4 слоев, уменьшение активности которых сопровождается увеличением их средней температуры.

На основе анализа проектных данных циркуляционной схемы синтеза метанола агрегатов М-750 можно сделать некоторые выводы:

- По мере увеличения времени работы катализатора неизбежно падает его активность, причем интенсивность ее падения, судя по динамике изменения температуры, неодинакова по слоям;
- Основным параметром, влияющим на производительность слоя катализатора в условиях падения его активности – температура, которую, в соответствии с термодинамическими основами реакции синтеза метанола, необходимо повышать до определенного предела по мере падения активности. Действительно, средняя температура слоев растет в период кампании с 225 до 255 °С;
- По мере увеличения времени работы катализатора уменьшается перепад температуры по слоям. Почти в два раза увеличивается содержание в метаноле-сырце диметилового эфира и изобутилового спирта;
- Условия реальной эксплуатации катализатора, как правило, отличаются от проектных. Основной проблемой при этом является оценка текущего состояния катализатора и выбор оптимальной стратегии изменения технологического режима по мере падения его активности.

Дезактивация катализатора за период 1992 – 2001 гг.

При расчете текущей активности слоев катализатора $a_{i,j}$ наибольшая трудность состояла в выборе кривых изменения температуры в реакторах. На ЦПУ фиксируются до шести значений температуры для каждого сечения реактора, причем различия между ними могут достигать 15–20 °С. Общий подход в таких случаях состоит в расчете средней величины температуры, интервала возможной ошибки и последующего учета этой

ошибки в расчетах. Это тем более важно, что принятый профиль температуры оказывает существенное влияние на величину расчетной активности слоев катализатора из-за сильной параметрической чувствительности расчетной a_{ij} к T . Нами за основу были приняты средние T по всем параллельным работающим термопарам.

Результаты расчета активности слоев катализатора в 1992 г. и 2001 г. приведены в табл. 1.

Таблица 1

Активность катализатора

Реактор	1				2			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Активность, 1992г.	1	1	1	1	1	1	1	1
Активность, 2001г.	0.65	0.97	0.68	0.74	0.36	0.94	0.75	0.89

Поскольку к настоящему времени высота первого слоя может отличаться от начальной, то следовательно, можно говорить лишь о «наблюдаемой» активности слоев 1.1 и 2.1 (т.е. рассчитанной в предположении, что высота слоев 1.1 и 2.1 неизменна). Поэтому оценку текущего состояния катализатора целесообразно давать на основе анализа средней активности 2,3,4 слоев. Ей соответствует условное время пробега $\sim 0,56$, т.е. уровень проектной середины кампании.

Оценка остаточной высоты верхних слоев катализатора

Если предположить, что высота слоев 1.1 и 1.2 уменьшалась, то о значениях $a_{j,1}$, приведенных в табл. 1, можно говорить только как о «видимых», «наблюдаемых», т.е. полученных в предположении, что высота слоев 1.1 и 2.1 неизменна. С другой стороны, зная текущую среднюю активность слоев 2,3,4, которые в процессе эксплуатации не меняют своей высоты, можно сделать предположения о реальной, «ожидаемой» текущей активности катализатора первого слоя. Результаты этой оценки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения текущей активности 2001 г.

Реактор	1				2			
	1.1	1.2	1.3	1.4	2.1	2.2	2.3	2.4
Наблюдаемая активность	0.65	0.97	0.68	0.74	0.36	0.94	0.75	0.89
Ожидаемая активность	0.76	0.97	0.68	0.74	0.89	0.94	0.75	0.89

На этой основе следует сделать выводы о том, что высота слоев 1.1 и 2.1 к 2001 г. должна быть меньше, чем первоначальная (1992 г.). Например, при средней «ожидаемой» активности слоя 2.1 к 2001 г. $a_{2.1} = 0,89$, «наблюдаемая» его активность составила 0,36. Это свидетельствует либо об его чрезмерно быстрой дезактивации, либо об уменьшении его высоты, возможно и совместное влияние этих факторов. Объяснение чрезмерно быстрой дезактивации слоя 2.1 найти трудно. Нагрузка на слой 2.1, в первую очередь тепловая, сравнима с другими слоями. Не превышает обычных значений и средняя температура слоя.

Следовательно, можно сделать вывод об усадке слоев 1.1 и 2.1 и провести расчет степени его усадки. Для оценки возможной усадки первых слоев анализ проведен в точках, соответствующих максимальной разнице наблюдаемой и ожидаемой активности.

Совпадение реальной и расчетной температуры в первом реакторе было получено при высоте первого слоя

$$H_{1.1} = 1.4 \text{ м (исходная } H_{1.1} = 1.63 \text{ м)}$$

Для второго реактора совпадение реальной и расчетной температуры было получено при высоте первого слоя

$$H_{2.1} = 0.69 \text{ м (исходная } H_{2.1} = 1.63 \text{ м)}$$

Уменьшение объема верхних слоев составило

$$\Delta V_{1.1} = (1.63 - 1.4) \cdot 15.06 = 3.5 \text{ м}^3$$

$$\Delta V_{2.1} = (1.63 - 0.69) \cdot 15.06 = 14.2 \text{ м}^3$$

$$\text{Сумма } \Delta V = 17.7 \text{ м}^3$$

Исходный суммарный объем слоев 1.1 и 2.1

$$V_{\text{исх}} = 15.06 \cdot 1.63 \cdot 2 = 49.1 \text{ м}^3$$

Таким образом, расчетный суммарный остаточный объем верхних слоев катализатора реакторов синтеза метанола составляет 31.4 м³.

Замеры реальной остаточной высоты слоев 1.1 и 2.1, проведенные при вскрытии реакторов (июнь 2001 г.), подтвердили полученные результаты.

Заключение

Результаты анализа текущего состояния катализатора в реакторах синтеза метанола производства М-750 показывают, что после догрузки катализатора в верхние слои средняя активность катализатора в реакторах соответствует уровню середины проектного пробега катализатора. Это позволяет сделать вывод о возможности дальнейшей эксплуатации катализатора без перегрузки катализатора по крайней мере в течение 2-х лет.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ТЕСТИРОВАНИЕ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСТАЦИОНАРНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Э.Д. Иванчина, А.В. Костенко*, Г.В. Костина*, С.А. Галушин

Томский политехнический университет, 634034, Томск, пр. Ленина 30

*ООО «КИНЕФ», Куриши, Ленинградской обл., e-mail: ied@zmail.ru

Промышленные технологии производства товарных бензинов на Pt – катализаторах – важнейший и широко применяемый в промышленности способ переработки углеводородного сырья – прямогонных бензинов. Дальнейшее совершенствование технологии производства бензинов будет определяться, в значительной степени, промышленным внедрением компьютерных моделей на физико-химической основе, обеспечивающих системный выбор катализатора, оптимальный режим процесса, оценку текущей и оптимальной активности Pt-контакта и прогноз длительности его межрегенерационного пробега.

Работа при «оптимальной» активности обеспечивает максимальную длительность рабочего цикла для данной марки катализатора. Как следствие, протекание реакций коксообразования при увеличении текущей активности катализатора и, соответственно, нарушение условий равновесия реакции коксообразование \leftrightarrow гидрирование приводит к снижению концентрации водорода в ВСГ и росту образования коксогенных структур (рисунки 1 и 2).

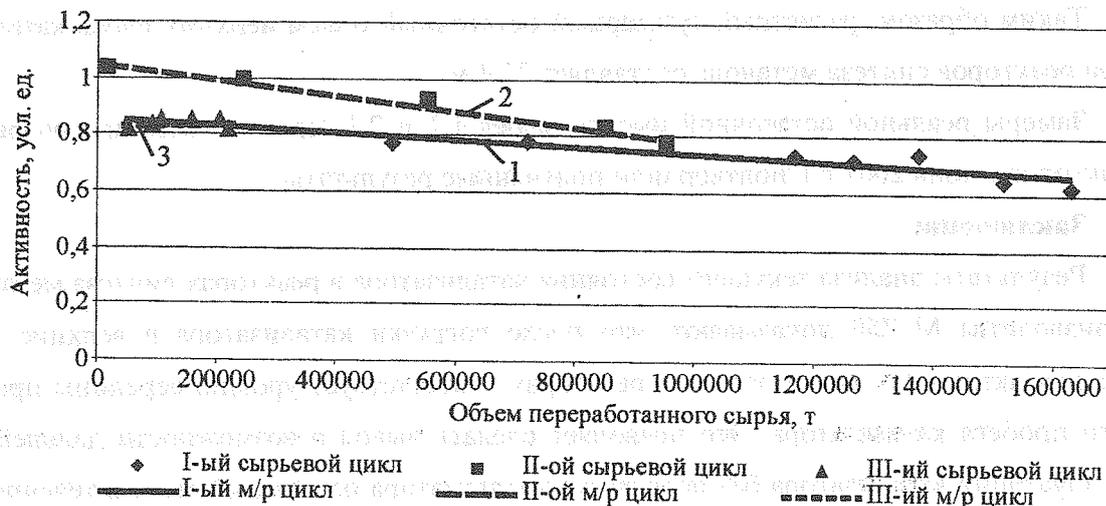


Рисунок 1. Зависимость активности катализатора от объема переработанного сырья для установки ЛЧ-35-11/1000 в различных сырьевых циклах.

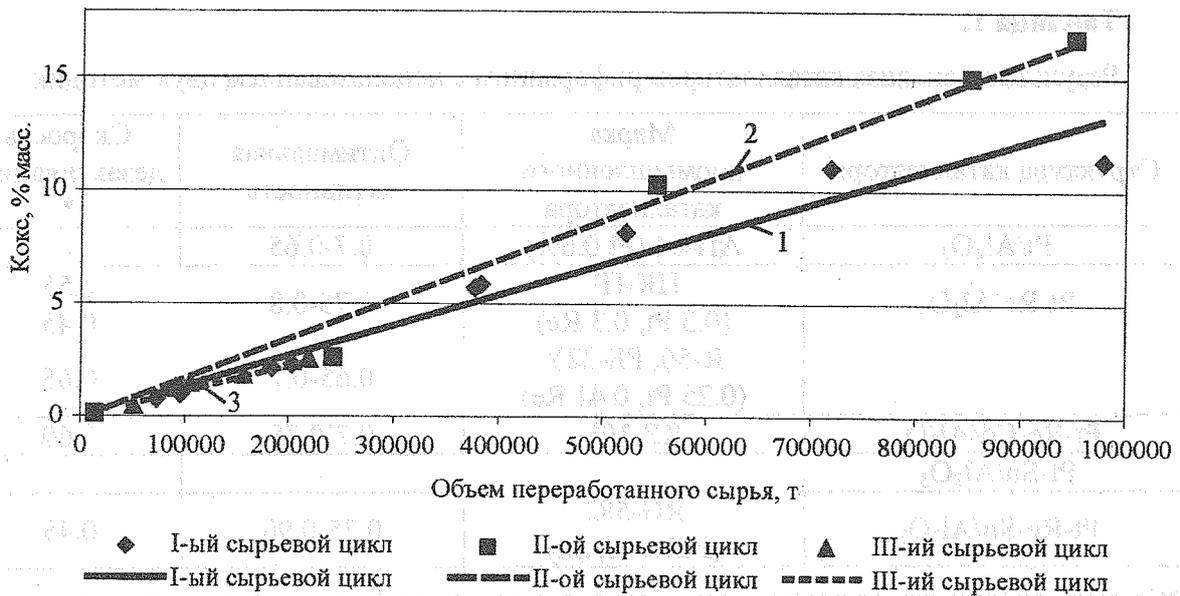


Рисунок 2. Коксообразование на поверхности катализатора в различных сырьевых циклах на установке ЛЧ-35-11/1000.

Стационарная (оптимальная) активность по методике компьютерного прогнозирования соответствует температуре, при которой пересекаются две линии $O.C. = f(T)$ и $Выход = f(T)$, на определенные условия и углеводородный состав перерабатываемого сырья. Значения октанового числа и выхода должны быть в приведенном (безразмерном) виде.

Различия величин реакционной способности индивидуальных углеводородов определяют выбор типа катализатора, что, в свою очередь, определяет жесткость процесса, необходимую для обеспечения требуемого качества продукта.

Стационарная активность для различных катализаторов на условия и углеводородный состав перерабатываемого сырья может быть определена по графику как экстремум зависимости производительности (октано-тонны на 100 т сырья) от активности (октановое число).

Приведенные в таблице 1 данные подтверждают общие физико-химические закономерности дезактивации катализаторов риформинга различного химического состава, выполненные по данным лабораторных и промышленных экспериментов. Некоторые расхождения в цифрах можно объяснить разными единицами измерения. Интервальные изменения оптимальной активности выполнены по методике компьютерного прогнозирования для нефтенового и парафинового сырья.

Таблица 1.

Результаты анализа катализаторов риформинга с использованием двух методик

Структура катализатора	Марка промышленного катализатора	Оптимальная активность	Скорость дезактивации, *
Pt/Al ₂ O ₃	АП-64 (Pt 0.6%)	0.7-0.65	1
Pt-Re/Al ₂ O ₃	ПК-III (0.3 Pt, 0.3 Re)	0.75-0.8	0.55
	R-56, РБ-22У (0.25 Pt, 0.41 Re)	0.65-0.7	0.45
Pt-Re-Cd/Al ₂ O ₃	КР-108	0.7-0.75	0.60
Pt-Sn/Al ₂ O ₃	-	-	-
Pt-Re-Sn/Al ₂ O ₃	RG-582 (Pt:Re=1, Sn)	0.75-0.90	0.45

*Скорость дезактивации приведена в относительных единицах, за k_{D0} принята скорость дезактивации моноплатиновых катализаторов.

Из анализа приведенных в таблице 1 данных следует, что наибольшей стабильностью обладают Pt-Re-Sn/Al₂O₃ (RG-582) катализаторы риформинга.

Стабильность Pt-Re/Al₂O₃ зависит как от отношения активных металлов (ПК-III=0.3:0.3; R-56 и РБ-22У=0.4:0.25), так и от условий эксплуатации. Скорость дезактивации сбалансированных катализаторов ниже, в то время как наличие свободного, не связанного с платиной, рения в несбалансированном контакте повышает активность в реакции раскрытия циклопентанового кольца. Скорость дезактивации несбалансированных катализаторов, как следует из таблицы 1, определяемая режимом эксплуатации (0.45 — при условии поддержания стационарной активности регулированием температуры или подачей астехиометрических компонентов, 0.65 — при колебательном характере изменения активности катализатора). Из этого следует, что уменьшение скорости дезактивации должно обеспечиваться, прежде всего, постоянным расчетом и поддержанием оптимальной активности работающего катализатора, что очевидно возможно только с применением интеллектуальной компьютерной системы.

Наиболее распространенным критерием оценки стабильности является изменение температуры $T(t)$, обеспечивающей компенсацию дезактивации катализатора. Этот критерий позволяет лишь приближенно оценить скорость дезактивации (град/тонна). В условиях изменения состава сырья влияние температуры на кинетику целевых и дезактивирующих реакций неоднозначно.

Широко используемый на практике критерий «стационарной активности» ($a_{\text{стац.}}$) наиболее пригоден для Pt-катализаторов риформинга, где дезактивация сопровождается саморегенерацией. Численное значение $a_{\text{стац.}}$ соответствует условию равновесия реакции коксообразование – гидрирование ППУ. Однако стационарная активность является постоянной величиной только при неизменном технологическом режиме. В реальной заводской практике стационарная активность зависит и от состава перерабатываемого сырья.

Метод математического моделирования позволяет переносить процесс на другое сырье, на другие условия и, тем самым, стабилизировать условия испытаний. При этом определяющим понятием является «оптимальная активность», при которой имеет место максимальная производительность и активность катализатора.

Результаты расчета скорости дезактивации катализаторов КР-108У, РБ-22У на установке Л-35-11/1000 в различных сырьевых циклах показали отличие почти в 10 раз, как следствие нарушения режимов эксплуатации катализатора.

Выполненное тестирование промышленных катализаторов риформинга ПР-51, R-86, КР-108У, КР-200, РБ-22У, Кр-200 применительно к установке ЛГ-35-8/300Б в режиме БТК показало, что для получения риформата с концентрацией ароматических 44,5 % на сырье при всех прочих равных условиях входные температуры должны быть - 485, 507, 487, 483, 492, 488 для перечисленных катализаторов, соответственно.

Таким образом, компьютерный анализ режимов работы различных промышленных установок позволил нам сделать следующие выводы:

1. Численные значения оптимальной активности в промышленных условиях

можно рассматривать с использованием компьютерной системы, построенной на физико-химических закономерностях процесса риформинга, по приведенному алгоритму.

2. На стабильность загрузки Pt-контакта определяющим образом влияет

правильный выбор катализатора. Для установок с неоптимальной раскладкой по ступеням и низкой кратностью циркуляции водородсодержащего газа нежелательно использование несбалансированных по Re катализаторов, несмотря на более низкую их стоимость.

3. Сравнительная оценка различных загрузок Pt-Re катализаторов с

использованием компьютерной системы показала, что различные загрузки катализатора менее эффективны, т.к. работают в неоптимальных режимах по температуре и хлору.

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ И ИЗМЕНЕНИЕ ЕЕ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ

В.А. Дроздов, В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, Т.И. Гуляева

*Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54, drozdov@incat.okno.ru*

Современные катализаторы крекинга должны обеспечивать высокий выход бензина (более 50%мас.) с приемлемым октановым числом, переработку тяжелых нефтяных остатков и продуктов вторичного происхождения, иметь возможность изменения селективности по отдельным продуктам.

Катализаторы крекинга нового поколения представляют собой дисперсные, гетерогенные, многокомпонентные пористые системы, строение которых по функциональному назначению можно в общем представить как: 1) активная фаза - цеолит Y в различных катионных формах; 2) связующее - алюмосиликат, оксиды алюминия, кремния; 3) наполнитель - глины типа каолина или монтмориллонита [1].

Разнообразие исходного перерабатываемого углеводородного сырья, а также разные технологические условия проведения процесса требуют создания широкого ассортимента современных промышленных катализаторов крекинга различного состава и строения.

В настоящее время в России существует серия микросферических цеолитсодержащих катализаторов нового поколения (марки КМЦ) для процесса каталитического крекинга, разработанная совместно Омским филиалом ИК им. Г.К. Борескова СО РАН и ОАО «Сибнефть-ОНПЗ» [2].

В данной работе представлены результаты исследования формирования пористой структуры промышленных катализаторов крекинга вакуумного газойля и ее изменения в ходе эксплуатации при различных технологических условиях на разном сырье.

Катализаторы КМЦ-96 и КМЦ-97 приготовлены на катализаторном производстве ОАО «Сибнефть Омский НПЗ». Катализатор КМЦ-96 предназначен для переработки гидроочищенного тяжелого газойля и эксплуатируется на комплексе КТ-1/1 ОАО «Сибнефть Омский НПЗ». Катализатор КМЦ-97 эксплуатируется на установке 43-103,

использующей смесевое сырье (вакуумный газойль и продукты вторичного происхождения). Катализаторы, прошедшие цикл работы на промышленных установках, обозначены в работе как “равновесные”.

Текстурные характеристики катализаторов исследовали методами адсорбции и ртутной порометрии на приборах "Sorptomatic-1900" и "Porozimeter-2000".

В таблице 1 представлены интегральные и средние величины основных текстурных характеристик исходных и “равновесных” катализаторов серии КМЦ.

Таблица 1. Характеристики текстуры исходных и “равновесных” катализаторов КМЦ.

Катализатор, марка	$S_{БЭТ-N_2}$, m^2/g	$V_{\text{микро}}$, cm^3/g	$V_{\text{мезо}}$, cm^3/g	$V_{\text{макро}}$, cm^3/g	V_{Σ} , cm^3/g	$R_{\text{мезо}}$, Å	$R_{\text{макро}}$, Å
КМЦ-97 (исходный)	236 ± 7	0.012 ± 0.002	0.412	0.301	0.725	36	2150
КМЦ-97 (равновесный)	117 ± 3	0.011 ± 0.002	0.264	0.254	0.529	55	1280
КМЦ-96 (исходный)	173 ± 5	0.019 ± 0.002	0.267	0.227	0.513	38	1750
КМЦ-96 (равновесный)	93 ± 3	0.022 ± 0.002	0.112	0.307	0.441	62	850

Прежде всего отметим, что объем микропор в данных катализаторах определяется практически только фазой цеолита. Наблюдается корреляция между увеличением содержания цеолита в катализаторах и увеличением удельного объема микропор ($V_{\text{микро}}$ для КМЦ-96 $>$ $V_{\text{микро}}$ для КМЦ-97). Важно подчеркнуть, что объем микропор в равновесных катализаторах не снижается по сравнению с исходными. Это свидетельствует о стабильности активной фазы цеолита в ходе эксплуатации. По данным рентгеноструктурного анализа кристалличность цеолита не снижается.

Сопоставление структурно-геометрических характеристик исходных катализаторов (таблица 1) показывает их существенное отличие. Так, катализатор КМЦ-97 характеризуется высокими значениями удельной поверхности (230-240 m^2/g), объема мезо- (0.40-0.42 cm^3/g) и макро- (0.30-0.32 cm^3/g) пор, что приводит к высокому значению суммарного удельного объема пор (до 0.73 cm^3/g) и пористости (до 67%). Катализатор КМЦ-96 характеризуется более умеренными значениями удельной поверхности (170-180 m^2/g),

более низким объемом мезо- ($0.25-0.28 \text{ см}^3/\text{г}$) и макро- ($0.20-0.23 \text{ см}^3/\text{г}$) пор. Соответственно, понижен суммарный объем пор ($0.52 \text{ см}^3/\text{г}$) и пористость (до 59%). Для обоих катализаторов наблюдается выраженная бипористость матрицы: средний радиус мезопор в обоих катализаторах $\sim 36-38 \text{ \AA}$, средний радиус макропор $\sim 2140-2160 \text{ \AA}$ в КМЦ-97 и $\sim 1270-1290 \text{ \AA}$ в КМЦ-96.

Различие основных параметров сформированной пористой структуры данных катализаторов не случайно, а обусловлено целями их применения. Катализатор КМЦ-97, предназначенный для переработки вакуумного газойля с продуктами вторичного происхождения, должен иметь высокую активность матрицы (высокую внутреннюю поверхность и пористость) для эффективного проведения процесса первичного крекинга тяжелой части сырья. Так как катализатор используется в системе с кипящим слоем, где не требуется высокой цеолитной активности, то величина объема микропор (содержание цеолита) меньше, чем в катализаторе КМЦ-96. Катализатор КМЦ-96 предназначен для переработки гидроочищенного вакуумного газойля на комплексе КТ-1/1, что требует наоборот высокую цеолитную активность (большой объем микропор) и умеренную активность матрицы (средние значения удельной поверхности и пористости). Так как каталитический крекинг тяжелого сырья требует не только эффективного подвода реагентов и отвода продуктов реакции, но и собственно частичного превращения крупных молекул на матрице, то ее бидисперсность в обоих катализаторах потенциально эффективна для данного процесса.

Как же меняется текстура исходных катализаторов в ходе эксплуатации?

Полученные результаты показывают (таблица 1), что текстурные свойства исследуемых катализаторов, эксплуатируемых на установках 43/103 и комплекса КТ-1/1 в различных условиях и на различном сырье, изменяются, но в иной степени.

Изменение пористой структуры определяется, в основном, снижением удельного объема мезопор: в 1.6 раза для КМЦ-97 и в 2.4 раза для КМЦ-96. Объем макропор меняется незначительно: уменьшается в 1.2 раза для КМЦ-97 и увеличивается в 1.4 раза для КМЦ-96. Объем микропор в обоих катализаторах не меняется. Удельная поверхности снижается \sim в 2 раза.

Проведенное исследование позволило выявить подробную картину изменения мезо- и макропористости в данных катализаторах.

Изменения в структуре мезопор "равновесных" катализаторов, сопровождающееся значительным уменьшением их объема и перераспределением по размеру, определяются спеканием тонкопористого алюмосиликата. Важно отметить, что этот процесс для

катализатора КМЦ-96 выражен сильнее, так как условия его эксплуатации более жесткие, чем катализатора КМЦ-97.

Характер изменения области макропор в катализаторе КМЦ-96 совершенно иной по сравнению с КМЦ-97. Так, для катализатора КМЦ-96 в ходе эксплуатации наблюдается даже некоторое увеличение объема макропор в ~ 1.4 раза (со снижением среднего радиуса пор почти в 2 раза), в то время как для катализатора КМЦ-97 наблюдается наоборот понижение объема макропор в ~ 1.2 раза. Различный характер изменения макропор для КМЦ-97 и КМЦ-96 также обусловлен разными условиями их работы. Катализатор КМЦ-96 большую часть времени находится в регенераторе, где подвергается высокотемпературному воздействию воздушно-паровой среды, а время пребывания КМЦ-97 в регенераторе существенно меньше. Поэтому для КМЦ-96 спекание алюмосиликата происходит в большей степени вплоть до образования макропор с размерами 500-700 Å. Область более крупных макропор (1000-10000 Å), сформированная монтмориллонитом и оксидом алюминия, в катализаторах практически не меняется. Это указывает, что данная композиция является эффективным связующим.

Зачем же необходимо вводить в катализатор алюмосиликат, который явно не термостабилен в условиях эксплуатации катализаторов? Прежде всего алюмосиликат необходим как вспомогательная "активная фаза", способная частично активировать тяжелую часть углеводородного сырья.

Таким образом, под влиянием температуры и реакционной среды формируется более термостабильная пористая структура "равновесных" катализаторов по сравнению с пористой структурой исходных. "Равновесная" структура зависит от условий проведения процесса крекинга, однако сохраняет особенности первоначально сформированной. Состав оксид алюминия-монтмориллонит, как эффективное связующее, определяет прочностные свойства матрицы и отвечает за стабилизацию цеолита, что обуславливает сохранение высокой каталитической активности и селективности.

Литература:

1. Доронин В.П., Сорокина Т.П. // Нефтепереработка и нефтехимия.-2000.
2. Горденко В.И. // Нефтепереработка и нефтехимия.-2000.

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА ПРИ ТЕРМОПАРОВЫХ ОБРАБОТКАХ

В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, В.А. Дроздов, Т.И. Гуляева, Л.А. Шанько

Омский филиал Института катализа СО РАН, Омск, Нефтезаводская, 54

doronin@incat.okno.ru

Каталитический крекинг является основным процессом, позволяющим увеличить глубину переработки нефти, обеспечить получение высокооктанового компонента бензина и сырья для нефтехимической промышленности.

Отборы продуктов крекинга и их качество в значительной степени зависят от свойств используемого катализатора, в частности от катионного состава цеолита и химического состава матрицы.

В современных системах каталитического крекирования катализатор подвергается до 10^6 раз циклам реакция – регенерация, причем в стадии регенерации он находится в 50 – 100 раз дольше, чем в реакторе. Так как в регенераторе катализатор находится при высокой температуре в среде, в которой присутствует водяной пар, то цеолитный компонент катализатора теряет кристалличность и подвергается термопаровому деалюминированию. Это, в свою очередь, приводит к потере активности катализатора и изменению структуры отбора продуктов крекинга. Потеря кристалличности цеолитного компонента и степень его деалюминирования зависят от химического и фазового состава матрицы катализатора.

В данной работе проведено исследование термостабильности и деалюминирования цеолита в матрицах различного химического состава при гидротермальных обработках, имитирующих условия эксплуатации катализаторов крекинга в промышленных установках.

В качестве исходных компонентов при приготовлении образцов катализаторов использовались:

- катион – декатионированная форма цеолита (НРЗЭУ)
- природный монтмориллонит в кальциевой форме
- золь оксида кремния
- аморфный алюмосиликат
- пересаженный гидроксид алюминия.

В таблице 1 приведены характеристики пористой структуры применяемых исходных веществ.

Таблица 1. Основные параметры текстуры исходных веществ (прокалка 550 °С)

Компонент катализатора	$S_{БЭТ}$ м ² /г	$S_{мезо}$ м ² /г	$V_{микро}$ см ³ /г	$V_{мезо}$ см ³ /г	$D_{мезо}$ нм
Цеолит (НРЗЭУ)	480±14	9.2±03	0.252	0.036	15.7
Монтмориллонит	78±2	56±2	0.013	0.077	5.5
Оксид кремния	252±8	283±8	Отс.	0.505	7.1
Алюмосиликат	429±12	447±12	Отс.	0.319	2.9
Оксид алюминия	250±8	262±8	Отс.	0.374	5.7

Как видно из приведенной таблицы характеристики пористой структуры компонентов матрицы катализаторов значительно отличаются. Следует отметить, что микропоры имеются фактически только в цеолитном компоненте катализатора.

Исследования проводились на синтезированных модельных образцах, содержащих 25 % масс. смешанной катион – декатионированной формы цеолита и 75 % масс. соответствующей матрицы. Образцы подвергались термопаровой обработке в течение 6 часов в 100 % водяном паре в диапазоне температур 500 -775 °С.

Степень кристалличности цеолита после термопаровых обработок оценивалась методами рентгеновской дифракции и по адсорбции азота (77.4 К) оценкой объема доступных микропор. Степень деалюминирования цеолита (решеточный модуль) рассчитывался из данных РФА по параметру решетки цеолита.

В таблице 2 приведена относительная кристалличность цеолита в различных матрицах в зависимости от температуры паровой обработки. Как видно из таблицы, наибольшей термостабильностью обладает цеолит в матрице из аморфного алюмосиликата. Матрица из оксида алюминия не обеспечивает сохранение высокой кристалличности цеолита во всем изученном температурном интервале (550-775 °С). Матрица из оксида кремния, так же как и оксид алюминия, существенно снижает кристалличность цеолита, но в области температур обработки 750-775 °С кристалличность цеолита в присутствии оксида кремния остается достаточно высокой. Монтмориллонит практически не влияет на характер изменения кристалличности цеолита при прокаливании по сравнению с цеолитом без матрицы.

Изменение кристалличности цеолита при термопаровых обработках можно связать с перераспределением катионов натрия между цеолитом и матрицей. Матрица из аморфного алюмосиликата обладает высокой катионной емкостью и твердофазное пе-

перераспределение катионов натрия между цеолитом и алюмосиликатом приводит к меньшему содержанию натрия в цеолите и, следовательно, к повышению термостабильности цеолита.

Таблица 2. Относительная кристалличность цеолита (в %) в различных матрицах в зависимости от температуры

Компонент катализатора	Температура обработки водяным паром, °С	
	750	775
Цеолит	52	25
Оксид алюминия	43	15
Алюмосиликат	82	69
Монтмориллонит	45	35
Оксид кремния	59	51

Кальциевая форма монтмориллонита, оксид алюминия и оксид кремния в меньшей степени способны к перераспределению катионов натрия и термостабильность цеолита в таких матрицах ниже, чем для матрицы из аморфного алюмосиликата.

Решеточный модуль цеолита в матрицах различного химического состава при термопаровых обработках также существенно отличается. На рис. 1 приведена зависимость решеточного модуля цеолита от температуры обработки водяным паром. Степень dealюминирования цеолита определяется содержанием алюминия в используемой матрице. Соответственно, наименьшее dealюминирование цеолита наблюдается для матрицы из оксида алюминия, а высокая степень dealюминирования цеолита наблюдается для матрицы из оксида кремния.

Изменение кристалличности цеолита в ходе термопаровых обработок можно также проследить по объему микропор образцов из анализа изотерм адсорбции азота. Так как компоненты матриц не содержат микропор (таблица 1), то фиксируемые изменения объема микропор в образцах можно отнести к уменьшению кристалличности цеолита. На рис.2 приведены данные по относительному снижению объема микропор в зависимости от температуры термопаровой обработки. Так же как и по данным РФА высокой термостабильностью обладает цеолит в матрице из аморфного алюмосиликата. Для других матриц характер изменения термостабильности образцов не совпадает с рентгеновскими данными. Несовпадение данных РФА с адсорбционными измерениями возможно обусловлено частичной блокировкой микропористого пространства цеолита элементами матрицы.

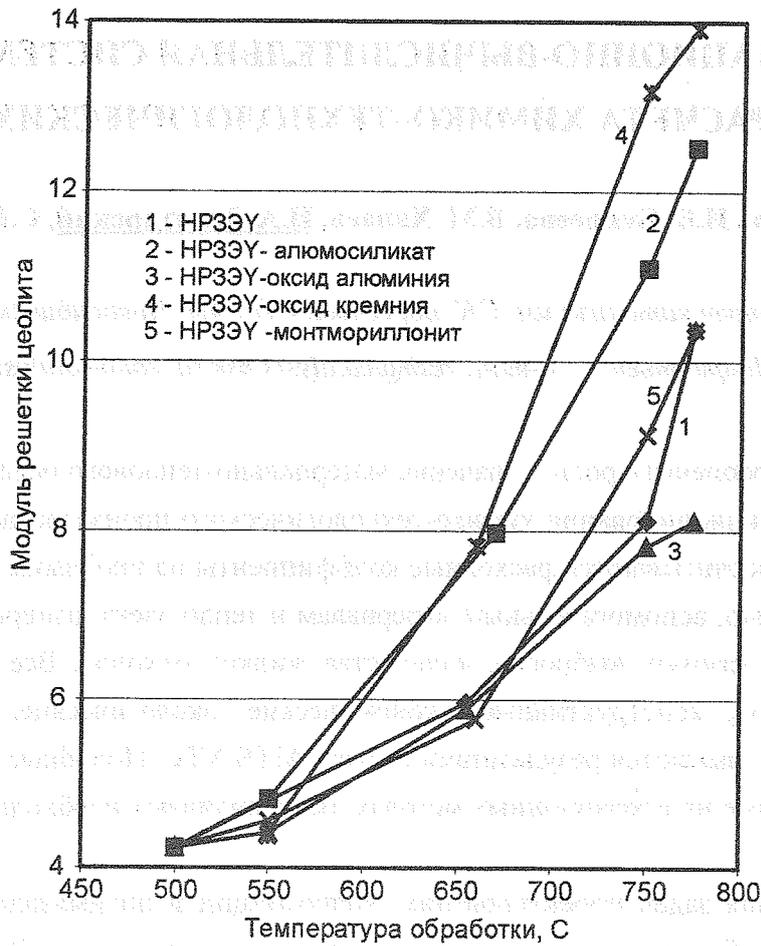


Рис. 1. Модуль решетки цеолита в различных матрицах.

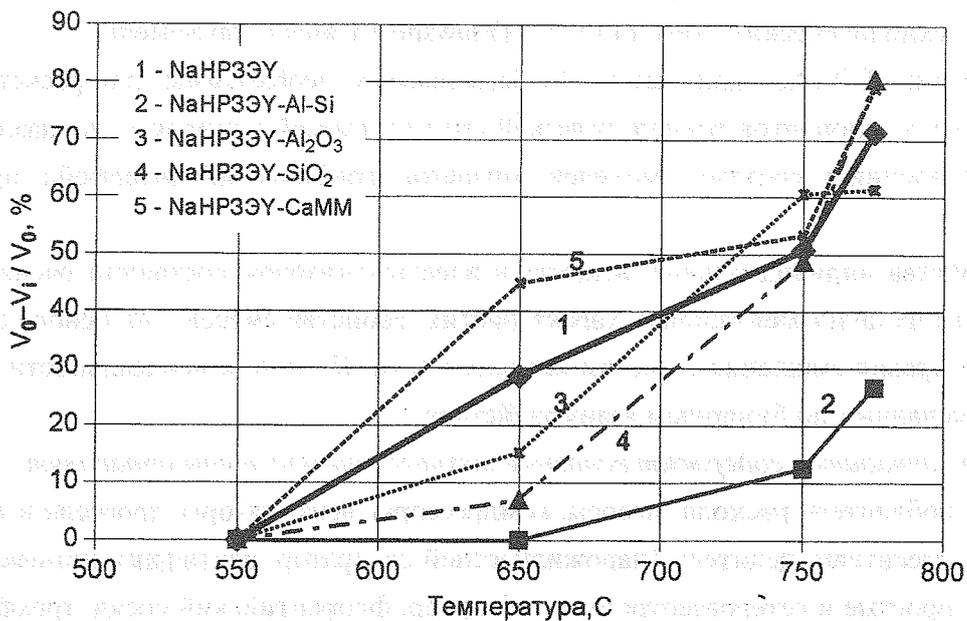


Рис. 2. Относительное снижение объема микропор образцов катализаторов.

Таким образом, полученные данные позволяют прогнозировать поведение катализаторов с различным составом матриц, осуществлять подбор катализаторов для конкретных условий эксплуатации катализаторов на промышленных установках крекинга.

ИНФОРМАЦИОННО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА FLOCAS ДЛЯ РАСЧЕТА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ

А.С. Шмелев, И.В. Букреева, В.М. Ханаев, И.А. Золотарский, С.И. Решетников

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090,
пр. Лаврентьева 5, e-mail: resh@catalysis.nsk.su, zol@catalysis.nsk.ru*

Трудно переоценить роль и значение материально-теплового баланса стационарного режима функционирования химико-технологического производства (МТБ ХТС). На основе МТБ рассчитываются расходные коэффициенты на производство единицы продукции по сырью, вспомогательным материалам и тепло электроэнергии, определяется интенсивность газовых выбросов, количества жидких отходов. Все принципиальные технологические, конструктивные, экономические, экологические, инвестиционные решения обосновываются результатами расчета МТБ ХТС. Подобные расчеты, как правило, основанные на итерационных методах, обуславливают необходимость использования ЭВМ.

Для решения задач проектирования, эксплуатации и оптимизации как действующих, так и разрабатываемых химико-технологических процессов в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН разработана информационно-вычислительная система для расчета технологических схем FLOCAS (Flowsheet Calculation System).

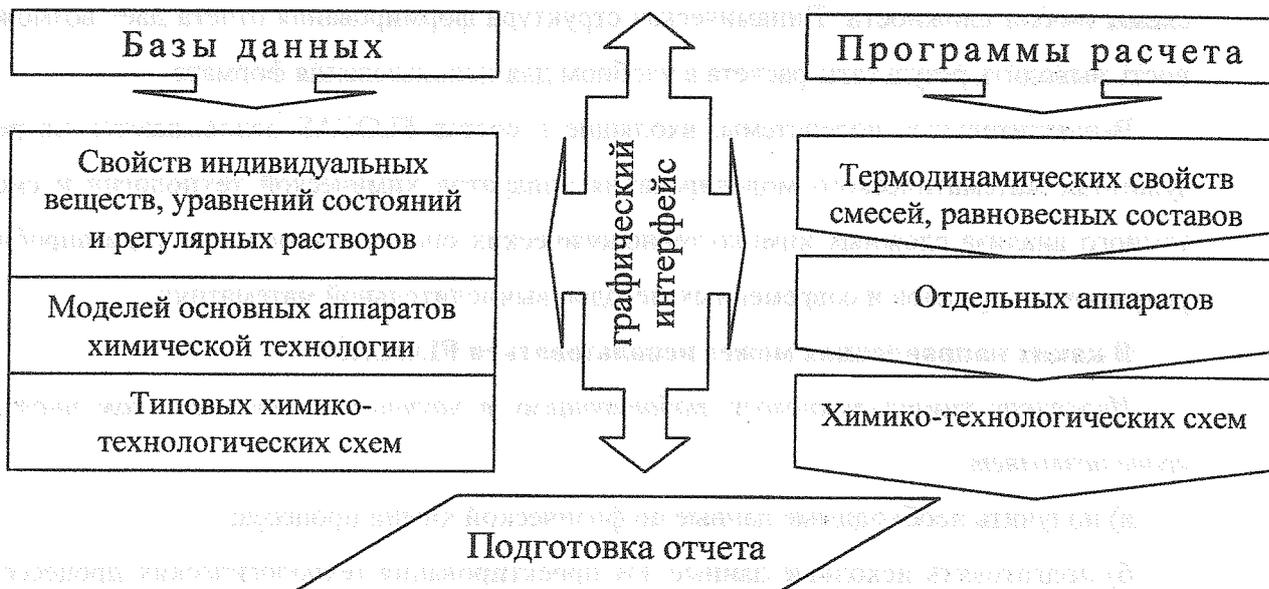
Система FLOCAS включает в себя базы данных, необходимые для расчета свойств отдельных компонентов технологической среды и смесей в широком диапазоне температур, давлений и составов, моделей аппаратов, графический интерфейс, программы расчета.

Свойства индивидуальных веществ в идеально-газовом состоянии рассчитываются на основе их фундаментальных характеристик, свойства смесей - на основе соответствующих правил смешения с учетом неидеальности. Для учета неидеальности используется База данных по бинарным взаимодействиям.

Банк аппаратов содержит основные технологические типы аппаратов:

- побудители расхода (насосы, компрессоры, вентиляторы, дроссели и т.п.);
- смесители; делители (парожидкостной сепаратор, ректификационные колонны простые и гетероазеотропные, абсорбер, флорентийский сосуд, трехфазный сепаратор и т.п.);
- теплообменники (кожухотрубные, нагревательные печи, воздушные холодильники и др.);
- реактора (линейный, равновесный, трубчатый реактор, реактор с трубками Фильда, реактора синтеза аммиака, метанола и др.).

Структура информационно-вычислительной системы FLOCAS



Кроме приведенных выше, во FLOCAS имеются модули расчета более сложных аппаратов, таких как печь конверсии природного газа, реактора синтеза аммиака и метанола, хемосорбер (например, для расчета аминной очистки от CO_2 или абсорбции NO_2 с получением азотной кислоты).

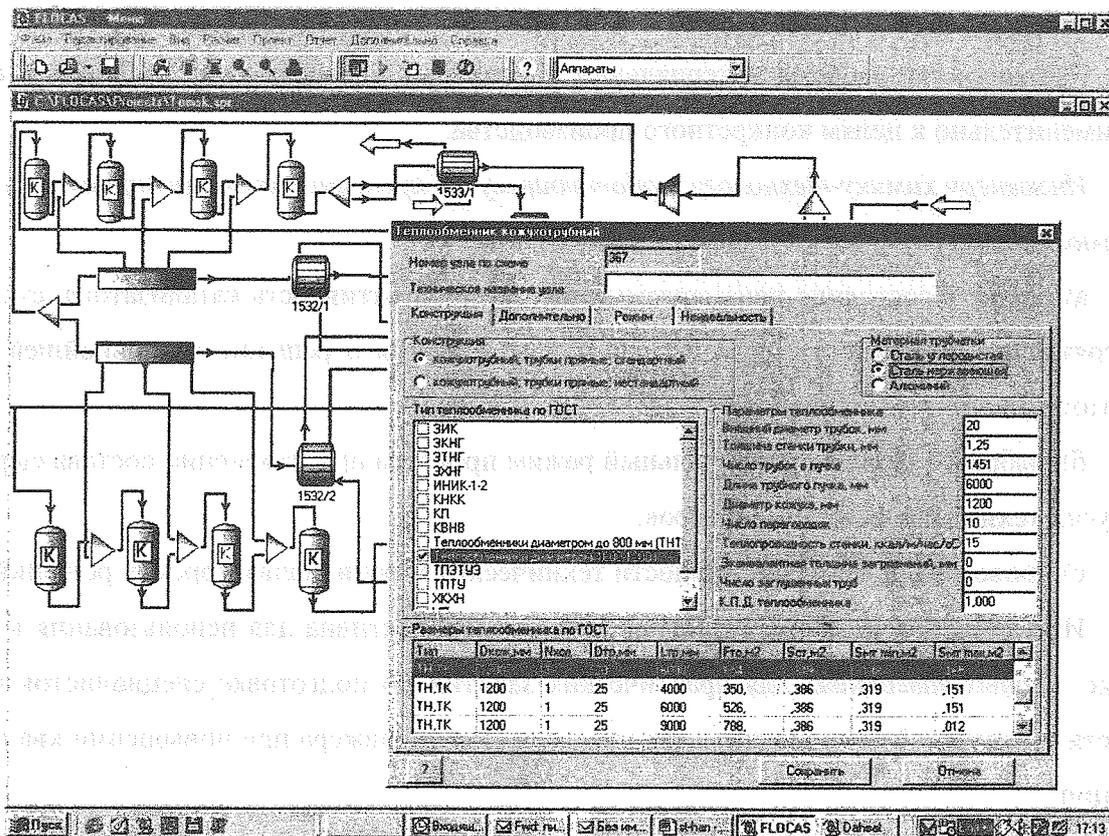


Рис. 1. Рабочая среда FLOCAS.

Архитектура Системы позволяет легко добавлять новые программы расчета аппаратов, созданные пользователем. Достаточно простой, интуитивно понятный графический интерфейс позволяет в короткие сроки формировать химико-технологические схемы любой сложности. Динамическая структура формирования отчета дает возможность выводить результаты расчета в удобном для использования формате.

Вычислительные подсистемы, входящие в состав FLOCAS основываются на результатах математического моделирования аппаратов химической технологии и системного анализа сложных химико-технологических систем с использованием апробированных алгоритмов и современных методов вычислительной математики.

В каких направлениях может использоваться FLOCAS?

Инженеру химику-технологу, работающему в научно-исследовательском институте позволяет:

- а) получить необходимые данные по физической химии процесса;
- б) подготовить исходные данные для проектирования технологических процессов на основе физико-химической информации.

Инженеру химику-технологу, работающему в проектной организации, дает возможность:

- а) выполнить экспертизу исходных данных на их непротиворечивость, достоверность и полноту;
- б) выполнить расчеты материальных и тепловых балансов технологических схем применительно к целям конкретного производства.

Инженеру химику-технологу, работающему на промышленном предприятии дает возможность:

- а) оценить состояние неизмеряемых параметров (активность катализатора, степень загрязнения поверхности теплообмена и т.д.) и принять решение о дальнейшей эксплуатации оборудования;
- б) выбрать наиболее рациональный режим процесса при изменении состава сырья и других технологических параметров;
- с) провести анализ эффективности технических и рационализаторских решений;

Информационно-вычислительная система перспективна для использования в *высших учебных заведениях* для практических занятий по подготовке специалистов в области химической технологии, а так же в качестве тренажера при повышении квалификации.

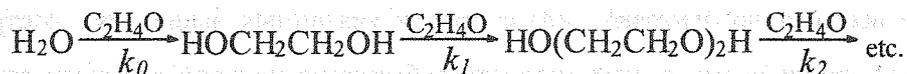
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ПРОЦЕССЕ СЕЛЕКТИВНОЙ ГИДРАТАЦИИ ОКСИДА ЭТИЛЕНА

Р.А. Козловский, И.А. Козловский, М.Г. Макаров, Ю.П. Сучков,
Г.Г. Зарипов, В.Ф. Швец

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл. 9, стр. 1.

shvets@muctr.edu.ru

Этиленгликоль, получаемый по реакции гидратации оксида этилена, является одним из важнейших продуктов основного органического синтеза:



На сегодняшний день единственным способом промышленного получения этиленгликоля является некаталитическая гидратация оксида этилена при большом (до 20-кратного) мольном избытке воды. Такой избыток воды позволяет повысить выход гликоля до коммерчески приемлемого уровня, но в то же время приводит к высоким энергетическим затратам при выделении целевого продукта.

Недавно рядом исследователей было показано, что в качестве эффективных селективных гетерогенных катализаторов этой реакции можно использовать солевые формы анионитов. Применение таких катализаторов позволяет существенно повысить концентрацию оксида этилена в исходном водном растворе без снижения селективности и таким образом получать на выходе из реактора высокие концентрации гликоля и значительно экономить энергию при выделении продукта.

Целью данной работы является построение математической модели трубчатого реактора гетерогеннокаталитической гидратации оксида этилена со стационарным слоем анионита в карбонат-бикарбонатной форме, которая позволит оптимизировать условия функционирования реакторного узла. Результаты первого этапа – построение адекватной модели трубчатого реактора каталитической гидратации при постоянных свойствах анионита – были опубликованы в сборнике тезисов на конференции «Химреактор-15» (2001 г.)

В результате многочисленных экспериментов было обнаружено, что анионит теряет свою каталитическую эффективность во время эксплуатации. Этот процесс включает две составляющие:

- Деактивация катализатора вследствие отщепления активных центров (четвертичных аммониевых групп);
- Расширение катализатора в объеме.

Совершенно очевидно, что без возможности прогнозирования изменения свойств катализатора при его эксплуатации нельзя проводить оптимизацию условий функционирования реактора гидратации оксида этилена. Поэтому целью второго этапа данного исследования было построение модели поведения катализатора во времени с целью прогноза времени жизни катализатора и коррекции режима проведения процесса для поддержания высокой активности и селективности гидратации.

Прежде всего, надо отметить, что скорости указанных выше двух деструктивных процессов значительно ниже, чем скорость собственно целевой реакции: степень конверсии оксида этилена выше 99% можно достичь за 10-20 мин, тогда как видимые изменения активности катализатора наблюдаются не ранее 100 часов работы реактора. Поэтому активность катализатора можно описать некоторыми эффективными величинами, характеризующими увеличение объема анионита и потерю его обменной емкости.

При построении модели дезактивации катализатора мы базировались на двух предположениях:

- Уменьшение числа активных центров катализатором является следствием протекания реакции Гоффмана (расщепление четвертичных аммониевых оснований);
- Увеличение объема катализатора происходит в результате полиоксиэтилирования активных центров анионита.

Исходя из данных предположений в основу математического описания изменения количества активных центров катализатора было положено уравнение первого порядка:

$$N = N_0 \exp(-K_N t)$$

где: N и N_0 - соответственно текущее и начальное количество активных центров (моль); K_N - константа дезактивации; t - время работы катализатора.

Было обнаружено, что скорость отщепления активных центров растет с ростом температуры, рН и состава исходной реакционной массы. Влияние перечисленных факторов мы аппроксимировали следующей зависимостью:

$$K_N = \exp\left(A_N - \frac{E_N}{T}\right) \cdot \left(c + \frac{[OЭ]_0 + a[MЭГ]_0}{[H_2O]_0 + [MЭГ]_0}\right) \left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}\right)$$

где: E_N - энергия активации реакции отщепления; a, c - коэффициенты; $[OЭ]_0, [MЭГ]_0, [H_2O]_0$ - начальные концентрации соответственно оксида этилена, моноэтиленгликоля и воды; $[CO_3^{2-}], [HCO_3^-]$ - концентрации карбонат и бикарбонат анионов в катализаторе.

Значения параметров A_N, E_N, a, c - вычисляли методом наименьших квадратов, обработкой данных, полученных экспериментально.

В основу математического описания процесса расширения катализатора было положено уравнение скорости реакции полиоксиэтилирования, имеющее первый порядок по концентрации активных центров в объеме анионита (V):

$$r_p = K_p N/V$$

где K_p - константа скорости полиоксиэтилирования.

Поскольку экспериментально было установлено, что анионит при увеличении в объеме не изменяет свою плотность (ρ), то текущий объем анионита может быть вычислен следующим образом:

$$V = V_0 + Q M_{OЭ} / \rho$$

где: V_0 - начальный объем анионита; Q - количество присоединенного оксида этилена (моль); $M_{OЭ}$ - молярная масса оксида этилена.

Было установлено, что на скорость увеличения объема катализатора влияют те же факторы, что и на отщепление активных групп (температура, pH и состав исходной реакционной массы). Для количественного описания относительного изменения объема анионита нами было выведено следующее уравнение:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \exp\left(A - \frac{\Delta E}{T}\right) \cdot \frac{[OЭ]_0 N_0 M_{OЭ}}{m_0} \cdot (1 - \exp(K_N \cdot R))$$

где: ΔV - изменение объема катализатора; ΔE - разница энергий активации реакции полиоксиэтилирования и реакции отщепления активных центров; m_0 - начальная масса катализатора; R - функция, описывающая изменение основности катализатора во времени:

$$R = t + \frac{\Delta t}{\Delta M^{CO_3}} \cdot \ln\left(\frac{1 - M_0^{CO_3}}{1 - M_0^{CO_3} + t \cdot \Delta M^{CO_3} / \Delta t}\right)$$

где: t - текущее время работы катализатора; Δt - общее время работы катализатора в данном эксперименте (цикле); $M_0^{CO_3}$ и ΔM^{CO_3} - соответственно доля активных центров

катализатора в форме карбонат-иона в начальный момент времени и изменение этой доли за все время работы катализатора в данном эксперименте (цикле).

Значения параметров A , ΔE_N - вычисляли методом наименьших квадратов, обработкой данных, полученных экспериментально.

Предложенные уравнения позволяют адекватно описывать весь массив полученных экспериментальных данных для различных ионитов и составов питания. Таким образом, нам удалось разработать математическую модель непрерывного реактора-гидрататора, описывающую процесс получения этиленгликоля во времени и позволяющую предсказать ключевой для работы катализатора параметр – время жизни (Life-time) и оптимизировать условия эксплуатации катализатора.

На базе этой модели были проведены расчеты различных режимов гидратации. Ниже в качестве примера приводятся вычисленные по модели относительные изменения объема ионита в реакторе и его обменной емкости для одного из образцов катализатора (95°C ; $[\text{OЭ}]_0 = 12\%$):

Время работы, час	Относительный объем анионита	Обменная емкость, мэкв/г
0	1	1
1000	1,19	0,69
2000	1,34	0,52
4000	1,56	0,32
8000	1,81	0,16

Анализ данных таблицы позволяет предсказать, что для устойчивой работы реактора срок службы данного катализатора может быть не ниже 2000 часов и не может превышать 4000 часов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования РФ, грант № 203.02.03.004.

ЭВОЛЮЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ОКИСИ ЭТИЛЕНА

Б.Б. Чесноков, А.В. Дерюгин*, Б.Я. Стуль, М.Г. Слинко**

ФГУП НИИ «Синтез» с КБ, Москва

**Завод окиси этилена и гликолей, Дзержинск*

***НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва*

E-mail: olches@olches.ps.msu.su

Реактор, загруженный в него катализатор и параметры осуществления протекающей в нем химической реакции представляют единую каталитическую систему, где все элементы этой системы жестко связаны между собой. Большая часть химических промышленных каталитических процессов осуществляется в гетерогенных условиях в реакторах с неподвижным слоем катализатора. Для экзотермических процессов, например парциального окисления углеводородов, используются трубчатые реакторы [1,2].

Основные элементы конструкции реакторов определяются кинетикой реакции, тепловым эффектом, температурой, активностью и селективностью работы катализатора. Усовершенствование, создание новых поколений катализаторов естественно требуют изменения основных характеристик реакторов. Рассмотрим эту эволюцию трубчатых реакторов на примере процесса окисления этилена в окись этилена.

Первое промышленное производство каталитического окисления этилена в окись этилена было пущено в эксплуатацию в США в конце 1930-х годов [3]. В СССР первые производства получения окиси этилена каталитическим окислением этилена кислородом воздуха были пущены в Салавате (1964 г) и Казани (1968 г) по отечественной технологии. В трубчатых реакторах этих производств впервые в мире для процесса получения окиси этилена в качестве теплоносителя для отвода тепла реакции была использована кипящая вода. Оригинальный активный таблетированный отечественный катализатор на основе серебряного порошка с промотирующими и модифицирующими добавками располагался в трубках внутренним диаметром 21 мм с высотой слоя 4 м. Кипящая вода при высоком коэффициенте теплоотдачи обеспечивала практически постоянную температуру теплоносителя по всей высоте реактора, и за счет большой величины теплоты испарения позволяла относительно быстро отвести тепло в случае внезапного повышения тепловыделения. Единственным недостатком кипящей воды была необходимость поддерживать высокое давление (до 55 атм) в межтрубном простран-

УД-I-IV-18

ве реактора при рабочей температуре катализатора 230–250°C. В тот период селективность процесса окисления этилена в окись этилена составляла не более 64–66%, и суммарный тепловой эффект реакции парциального и полного окисления этилена составлял 130–135 ккал на моль превращенного этилена. Для данного реактора удельное тепловыделение – около 960 ккал/л· час (0,82 Вт/см³). (I, таблица 1). Профиль температуры и величина локального удельного тепловыделения имеют характерный максимум примерно на середине высоты слоя катализатора. Несмотря на эффективный теплоотвод, в реакторе иногда возникали «горячие пятна». Для снижения теплонапряженности процесса и экономии серебра, следующее поколение катализатора представляло собой серебро с добавками, нанесенное на пористый сферический корундовый носитель, при повышенной до 68–70% селективности. Это позволило снизить удельное тепловыделение до 480–500 ккал/л· час (0,40–0,42 Вт/см³) при высоте слоя катализатора 6 м и том же диаметре трубки, а также снизить величины локального тепловыделения при сохранении общего характера их изменения по длине слоя (II, таблица). Изменение всех параметров по длине слоя (температуры катализатора и теплоносителя, концентрации компонентов газовой смеси, локальное удельное тепловыделение и т.д.) было рассчитано методом математического моделирования [2,4].

Таблица.

Поколение реакторов	I Салават, Казань 1964-68	II Салават, Казань 1969-70	III Казань 1974	IV Дзержинск Нижекамск 1982-86	V Дзержинск (расчет)	VI Новые реактора
Параметры						
Теплоноситель	Кип.вода	Кип.вода	Орг.тепл	Орг.тепл	Кип.вода	Кип.вода
Диаметр трубки внутр., мм	21	21	25	21	21	27
Высота слоя кат-ра, м	4	6	6	7	7	9
Селективность, %	65-66	69-71	72-74	79-80	81-82	82-83
Суммарный тепловой эффект, ккал/моль этилена	135-137	110-120	100	85-88	81-82	79-80
Удельное тепловыделение: ккал/л.кат.час Вт/см ³	960 0,83	500 0,42	300 0,29	530 0,45	520 0,44	280 0,27
Объем кат. в трубке, л.	1,25	1,9	2,87	2,48	2,48	5,14
Число трубок в реакторе	2200	2200	6600	13500	13500	9200
Мощность реактора, тыс. тонн ОЭ в год	4,0	4,5	15,0	50,0	50,0	75,0

Пущенное в эксплуатацию в 1973 году на Казанском заводе органического синтеза новое закупленное производство окиси этилена окислением этилена воздухом имело селективность 72–73% при пониженном тепловом эффекте до 100 ккал/моль этилена; Это позволило использовать реактора с увеличенным до 25 мм внутренним диаметром трубок (III). При этом усредненное удельное тепловыделение и производительность ка-

тализатора даже снизились, что обеспечило стабильную работу реактора, несмотря на применение циркулирующего органического теплоносителя с более низким коэффициентом теплоотдачи, чем у кипящей воды. При использовании органического теплоносителя его температура уже не остается постоянной по высоте реактора, как у кипящей воды, а постепенно увеличивается по ходу газового потока, что приводит к более быстрому нарастанию температуры слоя, скорости реакции и локального тепловыделения, и их характер становится другим, без экстремума: максимальное значение этих величин приходится на конец слоя, но зато пониженное - на начало слоя.

Поэтому, только существенное повышение селективности работы катализатора - до 78-81% и снижение общего теплового эффекта до 85-88 ккал/моль этилена позволило использовать на закупленном производстве фирмы «Сайентифик Дизайн», США (Дзержинск, 1982г. и Нижнекамск, 1986г.) новую технологию окисления этилена чистым кислородом с повышенной концентрацией этилена и кислорода в исходной газовой смеси и значительным увеличением скорости реакции и производительности катализатора. Поэтому в новых реакторах (IV) увеличенной мощности (до 50 тыс. тонн окиси этилена в год каждый) с органическим теплоносителем удельное тепловыделение снова увеличилось, несмотря на пониженный за счет селективности тепловой эффект реакции, что создавало определенные трудности при эксплуатации и появлению при определенных условиях «горячих пятен» и даже тепловых срывов работы реакторов.[5].

Необходимо при создании нового поколения реакторов (VI, таблица 1) вновь вернуться к использованию кипящей под давлением воды в качестве теплоносителя. При этом, как показывают расчеты, учитывая тенденцию к дальнейшему повышению селективности до 82-84%, целесообразно увеличить диаметр трубок до 27-32 мм и длину слоя катализатора до 9-10 метров. Возможности машиностроения позволяют при этом увеличить мощность реакторов до 75-100 тыс. тонн в год и более. Необходимо только иметь в виду возможность транспортировки таких реакторов, а также тот факт, что даже кратковременный простой работы реакторов такой большой единичной мощности приведет к значительным экономическим издержкам.

Литература:

1. Слинко М.Г. Химическая промышленность, 1994, № 10, с.651.
2. Чесноков Б.Б. Катализ в промышленности. 2001, №1. с.56.
3. Зимаков П.В. «Окись этилена». Изд. «Химия», М.1967г.
4. Чесноков Б.Б., Колобашкин В.С. и др. Химическая промышленность. 1990, №8, с.457.
5. Чесноков Б.Б., Стуль Б.Я. и др. Катализ в промышленности. 2002, №3, с.29.

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ЭТИЛЕНОМ
В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ**

Г.П. Белов, Б.Л. Психа

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Московская обл., Черноголовка

E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

На основе собственных и литературных экспериментальных данных разработана кинетическая модель реакции чередующейся сополимеризации монооксида углерода с этиленом в присутствии дифосфиновых комплексов Pd(II). Проведен математический анализ обратной задачи химической кинетики и оценены константы отдельных стадий реакции сополимеризации. Предложенная модель количественно описывает зависимость начальной скорости процесса от давления сомономеров, кинетические кривые поглощения сомономеров и молекулярно – массовые характеристики сополимеров при разных давлениях мономерной смеси СО-этилен.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-33248).

**ПРОГРАММНО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ
ПАРАМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА БАЗОВЫХ МОДЕЛЕЙ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

В.И. Быков, С.Б. Цыбенова*

*Красноярский государственный технический университет,
660074, Красноярск, ул. Киренского, 26, bykov@fvt.krasn.ru*

**Сибирский юридический институт МВД РФ,
660131, Красноярск, ул. Рокоссовского, 20, tsybenova@mail.ru*

Технология параметрического анализа программно реализована в виде банка моделей, который включает целый ряд математических моделей, а также содержит набор стандартных математических методов численного и качественного анализа динамических систем. Каждая из моделей сопровождается набором ее стационарных и динамических характеристик (параметрические зависимости стационарных состояний, бифуркационные кривые, параметрические и фазовые портреты, временные зависимости и т.д.) [1,2].

Программа написана в современной среде проектирования Visual Basic 6 для операционной системы Windows. Имеется удобный для пользователя интерфейс. При запуске программы открывается главное меню, в котором можно выбрать любую систему из банка моделей. Для выбранной модели открывается новое окно, горизонтальное меню которого состоит из схем реакций превращений. Далее необходимо выбрать схему реакции. Для каждой схемы высвечивается свое контекстное меню, которое составлено в соответствии со схемой параметрического анализа именно для этой модели и схемы превращений. Контекстное меню включает в себя все основные этапы параметрического анализа. Банк открыт для пополнения новыми моделями. Пользователь может дополнять этот набор необходимыми ему зависимостями.

Работа банка иллюстрируется на параметрическом анализе ряда нелинейных математических моделей процессов химической технологии.

Математическая модель реактора идеального смешения:

$$\begin{aligned} V \frac{dX}{dt} &= -Vk(T)X + q(X^0 - X), \\ C_p \rho V \frac{dT}{dt} &= (-\Delta H)Vk(T)X + qC_p \rho(T_0 - T) + hS(T_x - T), \end{aligned} \quad (1)$$

где сохранены обозначения, введенные в [3].

Математическая модель Ариса-Амундсона для произвольной кинетической зависимости:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= f(y)g(x) - x, \\ \frac{dy}{d\tau} &= \beta f(y)g(x) - s(y-1), \end{aligned} \quad (2)$$

где $g(x)$ – произвольная кинетическая функция, $f(y) = Da \exp(\gamma(1 - 1/y))$ – температурная зависимость в безразмерном виде. Конкретные расчеты проводились для кинетической функции $g(x) = (1-x)^n(1-\alpha x)$ [4].

Безразмерная модель Вольтера-Сальникова для реакции первого порядка [3]:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= -x \exp(-1/y) + \lambda(x_0 - x), \\ \frac{dy}{d\tau} &= x \exp(-1/y) + \mu(y_0 - y), \end{aligned} \quad (3)$$

где x, y – безразмерные концентрация и температура, x_0, y_0, λ, μ – безразмерные параметры системы. В соответствии со схемой параметрического анализа определим ст.с. и исследуем их устойчивость.

Классическая модель теплового взрыва Зельдовича-Семенова [5]:

$$\begin{aligned} \gamma \frac{dy}{dt} &= f(x)e(y) - y / Se, \\ \frac{dx}{dt} &= f(x)e(y) - x / Da, \end{aligned} \quad (4)$$

где x, y – безразмерные концентрация и температура, кинетический множитель $f(x)$ отражает порядок реакции (например, для первого порядка $f(x)=1-x$), температурная зависимость $e(y) = \exp(y / (1 + \beta y))$; Da, Se, γ, β – безразмерные параметры.

Математическая модель Слинько-Чумакова осциллирующей каталитической реакции [6]:

$$\begin{aligned}\frac{dy_1}{dt} &= k_1(1-y_1-y_2)^2 - k_{-1}y_1^2 - 2k_3y_1^2y_2, \\ \frac{dy_2}{dt} &= k_2(1-y_1-y_2)^2 - k_4y_2 - k_3y_1^2y_2, \\ \frac{dy_3}{dt} &= \varepsilon(y_2(1-y_3) - \alpha y_3(1-y_1-y_2)),\end{aligned}\quad (5)$$

где y_i – концентрации реагентов, k_i – константы скоростей реакций, некоторые из них зависят от концентраций реагентов y_2, y_3 .

Параметрический анализ включает определение стационарных состояний (ст.с.), их устойчивости, построение зависимостей ст.с. от параметров, кривых кратности и нейтральности ст.с., параметрических и фазовых портретов, временных зависимостей решений моделей (1)-(5). Для реакции первого порядка использование специфики систем позволяет многие результаты получить в явном виде, что с вычислительной точки зрения существенно упрощает процедуру параметрического анализа. Если явные выражения для кривых локальных бифуркаций получить не удастся, то можно использовать геометрические подходы, основанные на построении графиков зависимости стационарного состояния от одного из параметров при варьировании второго параметра. Более того, если не удастся получить и явные выражения для параметрических зависимостей, но условия стационарности сводятся к одному уравнению, то можно предложить упрощенный вариант универсального метода продолжения по параметру [6].

Таким образом, последовательное применение процедуры параметрического анализа к рассмотренным базовым моделям химической технологии позволяет выписать кривые локальных бифуркаций стационарных состояний в различных комбинациях плоскостей безразмерных параметров и исследовать влияние на них других параметров. Полученные результаты имеют не только методическое значение, давая достаточно полное описание особенностей базовых моделей теоретических основ химической технологии, но они полезны и с практической точки зрения. Наличие явных выражений для бифуркационных кривых в плоскостях безразмерных параметров позволяет их строить и в плоскостях размерных параметров, отвечающих конкретной геометрии и теплофизическим характеристикам реальных экзотермических процессов, протекающих в реакторах смешения непрерывного действия.

На данном этапе разработки банка моделей процедура пополнения банка новым объектом требует программирования параметрических зависимостей, бифуркационных кривых и правых частей соответствующих дифференциальных уравнений. Следующим

этапом развития банка моделей будет разработка подсистем, обеспечивающих автоматизацию генерации правых частей анализируемых математических моделей, вычисления соответствующих элементов матрицы Якоби и др. Разработанное программное и математическое обеспечение может быть использовано и для других типовых математических моделей теоретических основ химической технологии, в том числе процессов горения, полимеризации, каталитических процессов и реакторов.

Литература:

1. Цыбенова С.Б. Параметрический анализ базовых моделей теории химических реакторов и теории горения. Автореф. дисс... канд. техн. наук. Красноярск: КГТУ. 1999. 19с.
2. Романов А.Н. Программно-математическое обеспечение параметрического анализа математических моделей проточного реактора идеального смешения. Автореф. дисс... канд. техн. наук. Красноярск: КГТУ. 2001. 19с.
3. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия. 1981. 198 с.
4. Быков В.И., Цыбенова С.Б. Параметрический анализ проточного реактора идеального смешения // ТОХТ. 2002. т. 36. №6. с. 633-645.
5. Быков В.И., Цыбенова С.Б. Параметрический анализ простейшей модели теплового взрыва – модели Зельдовича-Семенова// ФГВ. 2001. т.37. №5. С. 36-48.
6. Быков В.И., Цыбенова С.Б. Реализация метода продолжения по параметру для системы двух уравнений // Вычислительные технологии. 2002. т. 7. №5. с. 13-19.

**МЕХАНИЗМ, КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ И ОПИСАНИЕ
СТАЦИОНАРНЫХ СКОРОСТЕЙ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА ИЗ
ВОДОРОДА И ОКСИДОВ УГЛЕРОДА НА Cu – Zn-СОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРАХ В КОНТЕКСТЕ НЕКОТОРЫХ
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА**

В.Е. Островский

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
ул. Воронцово поле 10, 105064 Москва; e-mail: vostrov@cc.nifhi.ac.ru*

Введение

Алгоритмы расчетов химических реакторов и систем управления химическими процессами используют так называемые кинетические уравнения, связывающие скорость химической реакции или производительность аппарата со значениями концентраций (или активностей) компонентов, давлением и температурой для условий, когда диффузия вещества и тепла не влияет на скорость данной реакции. Обычно различают эмпирические и теоретические кинетические уравнения, и называют эмпирическими те из них, которые получены на базе измерений зависимости скорости реакции от различных параметров, а теоретическими те, которые получены с привлечением представлений о механизме процесса, добытых другими способами. Казалось бы, теоретические уравнения должны значительно лучше описывать скорости реальных процессов, но далеко не всегда эти надежды оправдываются. Более того, имеется немало успешно используемых на практике эмпирических кинетических уравнений (примеры будут приведены), и нет ни одного общепризнанного механизма какой-либо гетерогенно-каталитической реакции. Существует мнение, что исследование простых адсорбционно-десорбционных стадий может помочь формулированию истинного механизма каталитических реакций. Однако перечень сведений о механизме, необходимых и достаточных для вывода обоснованного кинетического уравнения гетерогенно-каталитической реакции, не выявлен. Некоторые авторы связывали надежды на прогресс в области теории катализа и в области обоснования способов описания кинетики с представлениями о существенном значении геометрической неоднородности поверхностей или взаимного влияния адчастиц на природу катализа. Однако на базе работ

многих авторов (соответствующие работы будут аннотированы) было установлено, что логарифмическая изотерма и уравнение Зельдовича-Рогинского могут соответствовать адсорбции на однородных поверхностях, если каждая адсорбированная молекула занимает более одного места на поверхности, что кинетика около 25 реакций с примерно равной погрешностью может быть описана на базе представлений об однородных и неоднородных поверхностях, что некоторые важнейшие математические выводы, относящиеся к представлениям о неоднородных поверхностях, содержат принципиальные дефекты и, главное, дифференциальная теплота адсорбции для почти 40 систем адсорбент-адсорбат постоянна или почти постоянна в широкой области покрытий поверхности. Вместе с тем, как указывал Лэнгмюр в нобелевской лекции и другие авторы, теория, предполагающая пропорциональность скорости адсорбции значению $(1-\theta)$, является в ее обычном виде лишь приближенной (Лэнгмюр в 1938 году считал, что, возможно, в некоторых случаях правильнее использовать $(1-\theta)^4$, а не $(1-\theta)$).

В свете всего сказанного выше, выглядят естественными выводы некоторых авторов о том, что полезно обратиться к ревизии и, возможно, принципиальному усовершенствованию некоторых основополагающих взглядов на природу катализа и на способы описания кинетики, базируясь на новых методических возможностях исследования отдельных стадий каталитического процесса, предоставляемых современной адсорбционной, калориметрической спектральной, и аналитической техникой, и учитывая прежние пробы, ошибки и разочарования в многочисленных неподтвердившихся теориях.

Состав работы и основные методические средства ее выполнения

Работа представляет собой опыт формулирования механизма гетерогенно-каталитической реакции на базе изучения ее отдельных адсорбционно-десорбционных стадий с помощью комплекса адсорбционных, калориметрических и микроаналитических методов и с использованием катализатора, предварительно освобожденного вакуумно-термической обработкой от веществ, могущих давать в ходе опытов воду или оксиды углерода, доокисленного и затем контролируемо восстановленного до состояния, эквивалентного или почти эквивалентного состоянию катализаторов, работающих в стационарном синтезе метанола. На основании предложенного механизма выведено кинетическое уравнение, которое проанализировано и сопоставлено с литературными данными о скоростях процесса в широком интервале параметров, включая условия промышленного синтеза.

Полученные результаты (механизм, уравнение и качество описания кинетических данных) обсуждаются и сопоставляются с результатами других авторов.

Работа содержит общее решение задачи о перечне сведений о механизме, необходимых и достаточных для вывода обоснованного кинетического уравнения гетерогенно-каталитической реакции, протекающей с лимитирующей стадией, и оригинальное представление о феномене каталитической реакции с лимитирующей стадией, позволяющее объяснить отсутствие существенного эффекта взаимного влияния адчастиц.

Основные результаты

Для вывода кинетического уравнения гетерогенного каталитического процесса, протекающего с лимитирующей стадией, необходимо и достаточно выявить химическую природу лимитирующей стадии, состав поверхностных интермедиатов и стехиометрическое число лимитирующей стадии (СЧЛС). Форма записи уравнений частных равновесий не влияет на форму результирующего кинетического уравнения при условии, что эти частные равновесия не содержат иных интермедиатов, кроме выявленных; механизмы, отличающиеся формой записи частных равновесий, идентичны друг другу. Таким образом, все механистические сведения, достаточные для вывода обоснованного кинетического уравнения, кроме СЧЛС, могут быть выявлены в результате исследования стадий реакции. СЧЛС является чисто кинетическим параметром и, как правило, для его выявления требуются кинетические опыты. Значения констант частных равновесий в кинетическом уравнении реакции, протекающей с лимитирующей стадией, могут быть оценены в результате изучения стадий на основании оценок энтропии интермедиатов и калориметрических или иных измерений или оценок мольных теплот адсорбции интермедиатов и затем должны быть уточнены на основании сопоставления уравнения с результатами измерения скоростей стационарной каталитической реакции.

Поверхность катализатора, сформированного в результате восстановления из исходной $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ -системы, состоит в рабочем состоянии (состояние R) из трех поверхностей, S_1 , S_2 , и S_3 , различных по химическому составу, адсорбционным и каталитическим свойствам. Поверхность S_2 адсорбирует CO_2 и H_2 , но не адсорбирует CO ; на ней в основном протекает синтез метанола. Поверхность S_1 не адсорбирует ни CO_2 , ни H_2 , но адсорбирует CO ; на ней в основном устанавливается равновесие по шифт-реакции. Поверхность S_3 не проявляет существенной адсорбционной (и каталитической) активности. На поверхности S_2 в условиях синтеза метанола адсорбируются следующие интермедиаты: CO_2 , H_2 , HCOH , HCOOH и O_2 . Лимитирует стадия образования

УД-I-IV-21

адсорбированной HCOOH из адсорбированного водорода и газового CO₂ (маршрут N(1)) или из адсорбированного диоксида углерода и газового H₂ (маршрут N(2)).

Эти результаты позволяют сформулировать механизм синтеза метанола в нескольких вариантах, различных по форме, но идентичных по существу (см. Catal. Today 77 (2002) 141-160; Химия тверд. топл. (2002) N1 82-100). Один из вариантов дан ниже.

		N(1)	N(2)
(1)	$CO_2 + Z \rightleftharpoons ZCO_2$	0	2
(2)	$H_2 + Z \rightleftharpoons ZH_2$	2	0
(3)	$ZCO_2 + H_2 \leftrightarrow ZCO_2H_2$	0	2
(4)	$ZH_2 + CO_2 \leftrightarrow ZCO_2H_2$	2	0
(5)	$ZCO_2H_2 + Z \rightleftharpoons ZO + ZCOH_2$	2	2
(6)	$ZCOH_2 + H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + Z$	2	2
(7)	$ZO + H_2 \rightleftharpoons H_2O + Z$	1	1
(8)	$ZO + CH_3OH \rightleftharpoons 2 H_2 + CO_2 + Z$	1	1

Здесь Z – центр на поверхности S₂; тождество (≡) означает равновесие; стрелки обозначают не равновесные, частично обратимые, лимитирующие стадии для каждого маршрута.

$$r = \frac{(k_4 K_2 + k_3 K_1) P_{H_2} P_{CO_2} (1-x)}{1 + K_1 P_{CO_2} + K_2 P_{H_2} + \frac{P_{ZCOH_2} P_{CH_3OH}}{K_6 P_{H_2}} + \frac{P_{ZCOH_2}^{0.5} P_{H_2O}^{0.5} P_{CO_2}^{0.5}}{K_5 K_6 K_7^{0.5} P_{H_2}^{0.5}} + \frac{P_{H_2}^{0.5} P_{H_2O}^{0.5} P_{CO_2}^{0.5}}{K_7^{0.5} P_{ZCOH_2}^{0.5}}}. \quad (3)$$

K_i – константа равновесия i) в схеме (1)–(8), за исключением K₇, которая является константой суммы равновесий (7) + (8); k₃ и k₄ – константы скорости стадий (3) и (4), соответственно, в механизме (1)–(8); $x = \frac{P_{ZCOH_2}^{0.5} P_{H_2O}^{0.5}}{K^{0.5} P_{H_2}^{1.5} P_{CO_2}^{0.5}}$, где K – константа равновесия синтеза из CO₂; P_{H₂}, P_{CO₂}, и т.д. – давления H₂, CO₂, и т.д. (строго говоря, правильнее использовать активности). Значения констант, сопоставления уравнения со скоростями синтеза, измеренными на практике, и представление о феномене каталитической реакции с лимитирующей стадией будут даны и обсуждены на конференции.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА СМЕСИ ХЛАДОНОВ В ТРУБЧАТОМ ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

Ю.В. Шариков, В.Г. Барабанов, А.А. Николаев

ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия»,

197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, д. 14. E-mail: Ysharikov@cisp.spb.ru

Фторсодержащие полимеры, обладающие уникальными свойствами, получают преимущественно путем термического разложения фтор- и фторхлорсодержащих метанов, этанов и олефинов [1].

В промышленных условиях процесс пиролиза проводят обычно в среде инертного разбавителя, чаще всего водяного пара для подавления побочных процессов и увеличения выхода целевых продуктов. Такой способ является основным промышленным способом получения тетрафторэтилена – основного сырья для получения политетрафторэтилена. Однако, постоянно расширяющийся ассортимент необходимых мономеров для полимеризации и сополимеризации требует освоения новых подходов к промышленному получению новых мономеров. Одним из таких приемов является проведение совместного пиролиза смеси дифторхлорметана (R-22) и фтордихлорметана (R-21). При этом получается широкая гамма продуктов пиролиза. Пиролиз смеси вышеупомянутых соединений является сложным многостадийным процессом, при этом тепловые эффекты отдельных реакций довольно существенны и различаются знаками. Поэтому для проектирования реактора и определения оптимальных условий для преимущественного получения отдельных продуктов необходима детальная математическая модель процесса, учитывающая кинетику и термодинамику отдельных стадий. Такая модель позволит определить габариты и необходимую мощность нагрева, обеспечивающие проведение процесса с получением заданных продуктов. Процесс пиролиза проводят обычно в трубчатых реакторах с электрообогревом при очень малых временах контакта. Этим условиям соответствует развитый турбулентный режим при значениях чисел $Re=10^4 \div 10^5$. В таких условиях может быть использована модель идеального вытеснения.

При использовании модели идеального вытеснения модель процесса пиролиза имеет следующий вид:

УД-I-IV-22

$$Gf \cdot dw(j)/dx = R(j) \cdot Mw(j)$$

$$Gf \cdot Cp \cdot dT/dx = (H(i), r(i)) + 4 \cdot h/d \cdot (T_c - T)$$

$$dP/dx = -(f_{tr}/d) \cdot v_l^2 \cdot (dm/2) \cdot 10^{-5}$$

$$dH_1/dx = (H(i), r(i)) \cdot S$$

$$dH_2/dx = (4 \cdot h/d \cdot (T_c - T)) \cdot S$$

Где: Gf – массовый расход реакционной смеси, отнесенный к площади поперечного сечения реактора, кг/(м²·сек)

$w(j)$ – массовая доля j -го компонента в реакционной смеси

$R(j)$ – скорости реакций j -го компонента по стадиям, кмоль/(м³·сек)

$Mw(j)$ – молекулярная масса j -го компонента, кг/кмоль

Cp – удельная теплоемкость реакционной смеси, кДж/(кг·К)

T – температура реакционной смеси, К.

$H(i)$ – тепловой эффект i -й стадии, кДж/кмоль

$r(i)$ – скорость i -й стадии, кмоль/(м³·сек)

h – коэффициент теплоотдачи от стенки к реакционной смеси, кДж/(м²·К·сек)

d – диаметр реактора, м

T_c – температура стенки реактора, К

P – давление в реакторе, бар

f_{tr} – коэффициент сопротивления реактора, безразм.

v_l – линейная скорость реакционной смеси в данной точке реактора, м/сек

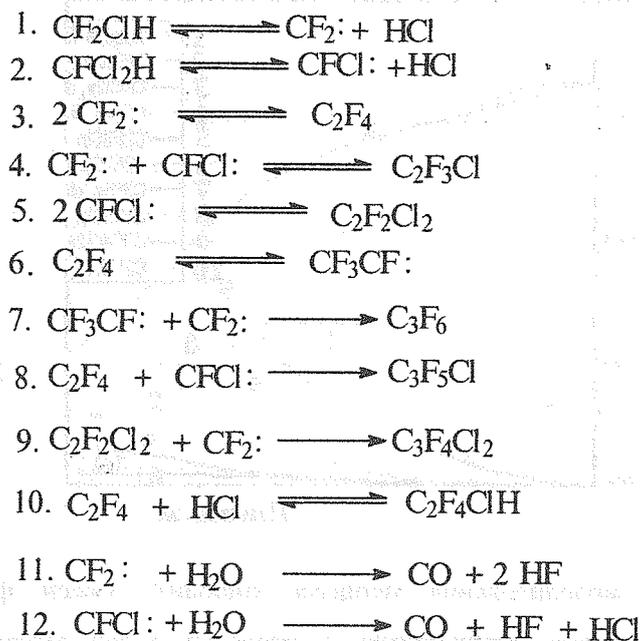
dm – плотность реакционной смеси в данной точке, кг/м³

H_1 – суммарный тепловой эффект процесса к данной точке, кВт

H_2 – суммарное количество передаваемой энергии от нагревателя к реакционной смеси, кВт

S – площадь поперечного сечения реактора, м².

Выражения для скоростей изменения концентраций компонентов и отдельных стадий процесса были получены на основании следующего механизма реакций [1]:



Кинетические константы отдельных стадий вышеприведенной схемы были частично заимствованы из литературы [1], частично определены нами из экспериментальных данных.

Тепловые эффекты отдельных стадий были определены нами из теплот образования реагентов, вычисленных при рабочей температуре.

Для расчета коэффициента теплоотдачи были вычислены свойства компонентов при рабочей температуре и коэффициент теплоотдачи был определен по известной зависимости для теплоотдачи в круглой трубе при турбулентном режиме течения [2]. Для решения уравнений модели была использована программная система ReactOp, созданная в РНЦ «Прикладная химия» для моделирования реакторов различных типов.

Созданная программа реализации модели процесса пиролиза позволяет определять необходимые размеры реактора и требуемую мощность нагревателя, обеспечивающие получение заданной концентрации целевых продуктов в реакционной смеси при заданной производительности реакторного узла.

На Рис. 1 и Рис. 2 показаны результаты моделирования. С помощью модели можно определять необходимое соотношение фреонов R-22:R-21, а также соотношение $\text{H}_2\text{O}:(\text{R-21}+\text{R-22})$, в зависимости от требуемого соотношения целевых продуктов в пиролизате.

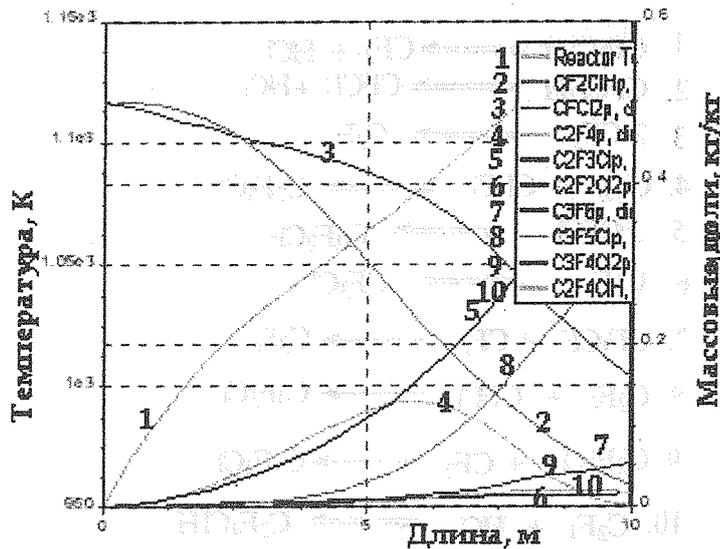


Рис. 1. Результаты моделирования процесса пиролиза смеси фреонов (R-21+R-22). Профили изменения температуры и массовых долей реагентов после отделения кислых и неконденсирующихся газов.

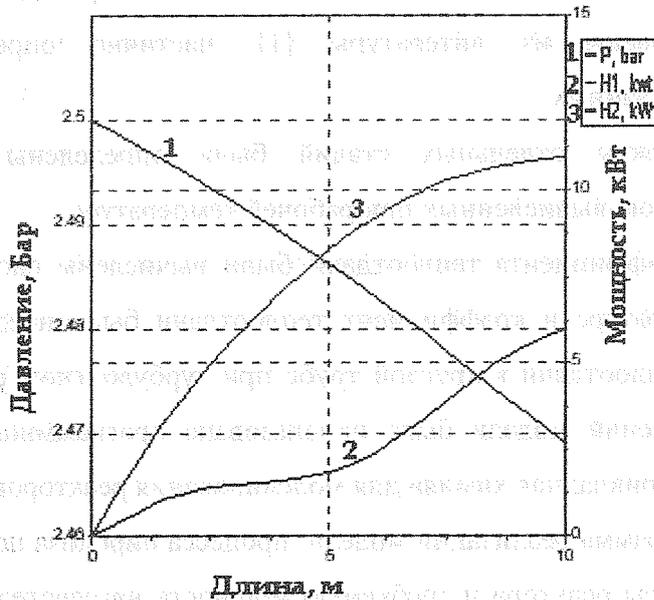


Рис. 2. Результаты моделирования процесса пиролиза. Выделяющееся тепло и потребляемая мощность, а также перепад давления по длине реактора.

Литература:

1. В.Г. Барабанов, С.И. Озол « Пиролитические способы получения фторсодержащих олефинов», «ТЕЗА», Санкт-Петербург, 2000.
2. А.А. Жукаускас, «Конвективный перенос в теплообменниках», Издательство «НАУКА», Москва, 1982.

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВУМЕРНОЙ МОДЕЛИ “РЕАКЦИЯ+ДИФФУЗИЯ”

С.Б. Цыбенова

Красноярский государственный технический университет,
660074, Красноярск, tsybenova@mail.ru

Распределенные системы типа “реакция + диффузия” допускают множественность стационарных состояний и автоколебания. Взаимодействие нелинейности, нестационарности и пространственной неоднородности приводит к большому разнообразию возможного динамического поведения распределенных систем [1-4]. Параметрический анализ таких систем основан на процедуре линеаризации в окрестности однородного стационарного состояния. Аналогично подходу Тьюринга математическая модель двумерной распределенной системы записывается в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_1}{\partial t} &= D_1 \left(\frac{\partial^2 x_1}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 x_1}{\partial \xi_2^2} \right) + f_1(x_1, x_2), \\ \frac{\partial x_2}{\partial t} &= D_2 \left(\frac{\partial^2 x_2}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 x_2}{\partial \xi_2^2} \right) + f_2(x_1, x_2), \end{aligned} \quad (1)$$

где x_1, x_2 – концентрации веществ, D_1, D_2 – коэффициенты диффузии, ξ_1, ξ_2 – пространственные переменные, f_1, f_2 – в общем случае, нелинейные функции, отражающие кинетику реакции, t – время.

Однородные по пространству стационарные состояния x_1^*, x_2^* определяются из системы уравнений

$$\begin{aligned} f_1(x_1^*, x_2^*) &= 0, \\ f_2(x_1^*, x_2^*) &= 0. \end{aligned}$$

После процедуры линеаризации ($u_1 = x_1 - x_1^*, u_2 = x_2 - x_2^*$) система (1) принимает вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u_1}{\partial t} &= a_{11}u_1 + a_{12}u_2 + D_1 \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial \xi_2^2} \right), \\ \frac{\partial u_2}{\partial t} &= a_{21}u_1 + a_{22}u_2 + D_2 \left(\frac{\partial^2 u_2}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 u_2}{\partial \xi_2^2} \right),\end{aligned}\quad (2)$$

где $a_{ij} = \partial f_i(x_1^*, x_2^*) / \partial x_j$.

Решения линеаризованной системы (2) в малой окрестности x_1^*, x_2^* ищется в виде:

$$u(t, \xi_1, \xi_2) = u(0, \xi_1, \xi_2) e^{\lambda t} e^{i n_1 \xi_1} e^{i n_2 \xi_2}, \quad (3)$$

где n_1, n_2 – частоты возмущений по пространственным переменным ξ_1, ξ_2 .

Характеристическое уравнение для системы (2) выглядит следующим образом:

$$\lambda^2 - \sigma \lambda + \Delta = 0,$$

где

$$\sigma = a_{11} + a_{22} - (D_1 + D_2)(n_1^2 + n_2^2),$$

$$\Delta = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} - (a_{11}D_1 + a_{22}D_2)(n_1^2 + n_2^2).$$

Коэффициенты характеристического уравнения ($\sigma = 0$) и ($\Delta = 0$) определяют смену типа устойчивости стационарных состояний и их множественность.

В данной работе на основе параметрического анализа однородного стационарного состояния построены кривые локальных бифуркаций в различных плоскостях параметров. Определено влияние коэффициентов диффузии (D_1, D_2) на вид бифуркационных кривых ($\sigma = 0$) и ($\Delta = 0$).

Конкретные расчеты проводились для кинетических зависимостей вида:

$$f_1(x_1, x_2) = k_1 z - k_{-1}x_1 - k_2 x_1 z^2, \quad f_2(x_1, x_2) = k_3 z - k_{-3}x_2, \quad (4)$$

которые соответствуют реакции на поверхности катализатора, протекающей по схеме



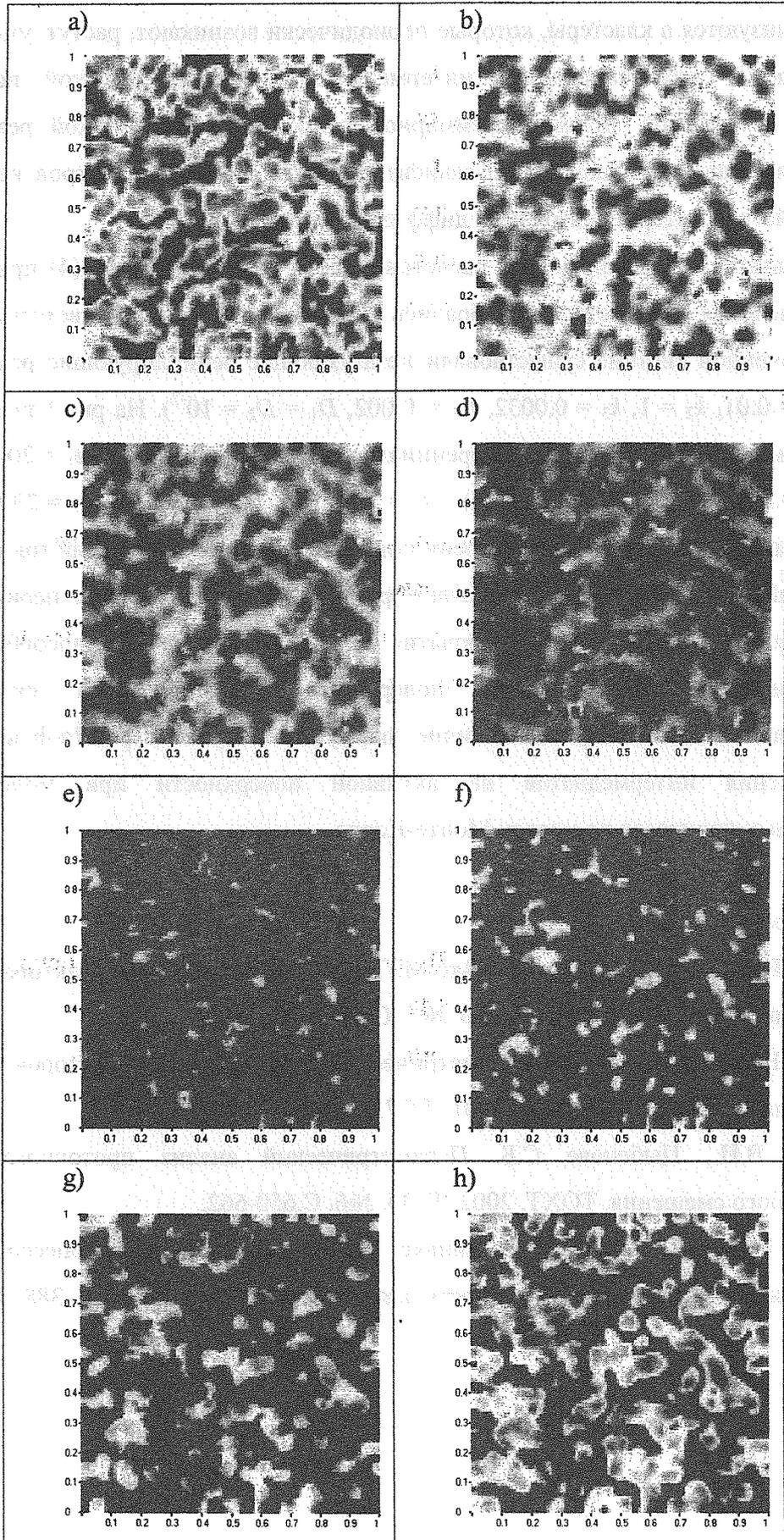
Нелинейный характер кинетики приводит к тому, что устойчивое однородное состояние в сосредоточенной системе при наличии диффузии в распределенной системе может потерять устойчивость, что характеризуется наличием в (1) устойчивых неоднородных решений (диссипативных структур). Эти структуры могут быть стабильными во времени либо периодически меняться, что и отвечает автоволновым режимам на поверхности катализатора. В последнем случае адсорбированные вещества

самоорганизуются в кластеры, которые периодически возникают, растут, уменьшаются и исчезают. Такое «мерцание» интермедиатов на каталитической поверхности приводит к сложной динамике суммарной скорости каталитической реакции. Эта макрохарактеристика существенно зависит от соотношения параметров нелинейного взаимодействия интермедиатов и их диффузии на микроуровне.

Результаты иллюстрирующих расчетов модели (1) с кинетикой (4) приведены на рис.1. Значения параметров k_i брались такими, чтобы в соответствующей (1) сосредоточенной системе существовали незатухающие осциллирующие режимы ($k_1 = 0.12$, $k_{-1} = 0.01$, $k_2 = 1$, $k_3 = 0.0032$, $k_{-3} = 0.002$, $D_1 = D_2 = 10^{-7}$). На рис.1 представлены результаты расчетов системы дифференциальных уравнений (1) (a) – $t_1 = 2000$, b) – $t_2 = 2050$, c) – $t_3 = 2100$, d) – $t_4 = 2150$, e) – $t_5 = 2200$, f) – $t_6 = 2250$, g) – $t_7 = 2300$, h) – $t_8 = 2350$). Темным цветом показаны степени покрытия вещества X_1 (черный тон отвечает $x_1 = 1$, белый – $x_1 = 0$). Рис.1a–h отвечают разным моментам времени периодического изменения суммарной степени покрытия активной поверхности адсорбированным веществом X_1 . Каталитическая поверхность характеризуется существенной неоднородностью, несмотря на наличие диффузии. Визуально рис.1a–h напоминают распределения интермедиатов на активной поверхности при моделировании аналогичных процессов по методу Монте-Карло.

Литература:

1. Быков В.И., Цыбенова С.Б., Слинько М.Г. Динамика проточного реактора неполного перемешивания. ДАН. 2001. Т. 380. №5. С.649-651.
2. Быков В.И., Цыбенова С.Б. Параметрический анализ моделей реакторов идеального смешения и вытеснения. ФГВ. 2001. Т.37. №6. С. 22-29.
3. Быков В.И., Цыбенова С.Б. Параметрический анализ проточного реактора идеального смешения. ТОХТ. 2002. Т. 36. №6. С.650-662.
4. Быков В.И., Цыбенова С.Б., Слинько М.Г. Моделирование процессов сорбции, реакции и диффузии на поверхности катализатора. ДАН. 2003. Т. 388. №6. С.749-753.



ИЗУЧЕНИЕ ПРИЧИН ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА АП-64 И R-56 UOP: ПОТЕРИ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА, ИЗМЕНЕНИЕ ТЕКСТУРНЫХ СВОЙСТВ, КОКСООТЛОЖЕНИЕ

О.А. Реутова, Е.А. Шиховцова, И.В. Тимошкина

Омский государственный университет

644077, Омск, Пр. Мира, 55-А. E-mail: reutova@univer.omsk.su

При длительной эксплуатации Pt-содержащих катализаторов под воздействием высоких температур и реакционной среды происходит существенное изменение их структуры, что сказывается на гидродинамике и кинетике процесса. Также наблюдается снижение активности и изменение селективности вследствие процессов коксоотложения и потерь активного платинового компонента.

Объектами исследований явились образцы полиметаллического катализатора риформинга АП-64 и R-56 UOP, как исходные, так и прошедшие промышленные пробеги на установке риформинга Л-35-11/1000-ОАО "Сибнефть-Омский НПЗ", отличающиеся степенью закоксованности (содержание кокса от 5,88 до 8,46%).

Показатели	Катализаторы риформинга (исходные)	
	R - 56	АП - 64
Содержание Pt, %мас.	0,25	0,64
Внешний вид	экструдаты	экструдаты
Удельная поверхность, м ² /г	180	195
Объем пор, см ³ /г	0,38	0,65

Для определения потерь активного (Pt) компонента выбраны образцы из второго и третьего реакторов: R-56 после одной (выгрузка - октябрь 1998 г.) и двух регенераций (выгрузка - февраль 2000 г.), АП-64 после шести регенераций (август 2000 г.).

Содержание активного компонента определяли фотометрически после растворения навески в смеси соляной кислоты и пероксида водорода с последующим фильтрованием на основании характерного поглощения света комплексом, получающимся при взаимодействии платинохлористоводородной кислоты с хлористым оловом.

УД-I-IV-24

образец	R-56 исх.	R-56	R-56	АП-64
Pt, %	0,24±0,01	0,15±0,01	0,07±0,01	0,48±0,01
Pt, %отн	-	38	71	20

Видно, что в процессе эксплуатации катализатор теряет часть активного компонента (в среднем 40%). Интересно отметить, что для образца АП-64 отечественного производства, прошедшего 6 регенераций и 7 сырьевых циклов, потери активного компонента в 3,5 раза меньше, чем для R-56.

Для изучения текстурных свойств определяли насыпную, кажущуюся и истинную плотности: насыпную - взвешиванием 100 мл пробы; кажущуюся - водяным методом, основанным на измерении объема жидкости, вытесняемой при погружении навески катализатора, поры которого были предварительно заполнены водой; истинную - пикнометрическим методом [1]. Рассчитаны порозность слоя, пористость частиц и удельный суммарный объем пор (V_{Σ}). Установлено, что при увеличении содержания кокса от 0 до 8,46% в большей степени увеличивается насыпная плотность, при этом заметного влияния на порозность слоя и пористость частиц не происходит. Удельный суммарный объем пор закоксованных образцов меньше, чем у исходного.

Эти же образцы изучены порометрическим методом: определены удельная площадь поверхности, суммарный объем пор и распределение пор по размерам. Адсорбционные измерения проводили на объемной вакуумной статической автоматизированной установке "Sorptomatic 1900" по стандартной методике. Перед измерениями образцы тренировали 6-8 часов при 350 °С в вакууме при остаточном давлении не более 0,1 Па. В качестве адсорбтива использовали азот, адсорбцию проводили при 77 К.

Для всех образцов получены изотермы адсорбции четвертого типа по классификации Брунауэра. Изотермы качественно похожи, что говорит об одинаковом механизме адсорбции на всех образцах; по виду изотерм сделано предположение о преобладании мезопор размером от 2 до 50 нм.

Для расчета распределения пор задана модель цилиндрических пор. Кривые распределения пор по размерам и средние значения основных характеристик пористой структуры образцов рассчитывали по десорбционной ветви изотермы. Для фазового баланса адсорбции и капиллярной конденсации в независимых капиллярах с учетом толщины адсорбционной пленки применяли метод Доллимора-Хилла, основанный на использовании уравнения Уиллера [2-5]. Для всех образцов распределение пор имеет подобный вид - монодисперсное с максимумом 35 Å.

На дифференциальных кривых для закоксованных образцов наблюдается небольшое уширение максимума с незначительным его смещением в сторону больших значений. Возможно, что это связано с отложением на поверхности кокса, который закрывает микропоры и тем самым сдвигает преобладающий диаметр пор в сторону больших размеров. При анализе интегральных кривых распределения видно, что у закоксованных образцов кумулятивная площадь поверхности уменьшается.

Полученные изотермы 4-го типа позволили определить удельную поверхность по методу БЭТ ($S_{БЭТ}$). Следует отметить, что этот метод дает достоверные результаты, согласующиеся с результатами независимых исследований другими методами, в отсутствие значительного числа микропор и эффектов сильного модифицирования поверхности. В таблице представлены значения удельной поверхности, суммарного объема пор (V_s) и среднего диаметра пор (D). Из десорбционной ветви изотермы рассчитаны суммарный объем пор ($V_{дес}$), удельная поверхность ($S_{дес}$) и средний диаметр мезопор ($D_{дес}$).

Образец	Кокс, %	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V_s ($P/P_0 = 0,99$), см ³ /г	D , нм	$V_{дес}$, см ³ /г	$S_{дес}$, м ² /г	$D_{дес}$, нм
R-56	-	212	0,416	8,8	0,4160	274,3	6,1
R-56 (2)	5,88	172	0,375	9,6	0,3827	228,4	6,8
R-56 (3)	6,22	169	0,370	9,3	0,3505	211,4	6,8
R-56 (2)	6,54	182	0,371	8,5	0,3759	198,4	7,7
R-56 (2)	8,46	161	0,315	8,0	0,3136	184,6	6,9

Видно, что с увеличением содержания кокса удельная поверхность и суммарный объем пор уменьшаются. Характеристики образца, прошедшего три сырьевых цикла (содержание кокса 6,54%), выпадают из общей картины. Это можно объяснить тем, что при эксплуатации катализатора происходят вторичные процессы в продуктах уплотнения (коксе), а именно, дегидрирование с изменением его структуры. Таким образом, более значимое увеличение диаметра пор для данного образца происходит вследствие изменения морфологии кокса.

Далее образцы были исследованы на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдеи, который обеспечивает одновременное измерение и автоматическую регистрацию температуры испытуемой пробы, измерение ее веса, скорости изменения веса и изменение энтальпии.

Дериватограммы исследованных катализаторов качественно подобны с экзоэффектами выгорания кокса при температурах 170 °С, 430 °С и 550 °С. Известно, что при

температуре 170 °С выгорают адсорбированные тяжелые компоненты сырья и продуктов превращения. Второй пик при 430 °С соотносят с выгоранием коксовых отложений в зоне каталитического действия металлического компонента – платины. При температуре 550 °С происходит выгорание более полимеризованных и дегидрированных коксовых отложений, локализованных на кислотных центрах носителя.

Для катализатора R-56 обнаружен экзо-пик при температуре 740 °С, ранее в литературе не описанный. Этот пик соответствует коксу более плотной структуры и с наибольшим соотношением C:H. Возможно, что этот кокс имеет вторичное происхождение, т.е. является продуктом дальнейшего уплотнения коксоотложений с соответствующим дегидрированием, например, по механизму компенсированного распада [6-8]. Образование именно такого плотноупакованного, дегидрированного кокса объясняет резкую дезактивацию катализатора, необратимую как в водородсодержащей реакционной среде, так и при воздушно-кислородной регенерации.

Литература:

1. Галимов Ж.Ф., Дубинина Г.Г., Масагутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. - М.: Химия, 1973.
2. Плаченев Т.Г. Порометрия. - Л.: Химия, 1988.
3. Drozdov V.A., Fenelonov V.B., Okkel L.G., Gulyaeva T.I., Antonicheva N.V., Sludkina N.S. - Applied Catalysis A: General 172(1998) 7-13.
4. Карнаузов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984.
6. Чесноков В.В. и др. Кинетика и катализ, 1991, т. 32, вып. 6, с. 1494.
7. Боронин А.И. и др. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1990, вып. 2, с.79.
8. Реутова О.А., Захаров Э.В. Кинетическая модель механизма компенсированного распада углеводородов на платине /Вестник Омского университета, 1999, № 4, с. 47-50.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция II

- **Применение аэро- и гидродинамики для повышения эффективности химических и каталитических реакторов**

ACTHIS DORVARI

II. 1919-20

1. The first part of the report deals with the general conditions of the country and the progress of the work during the year. It also contains a list of the names of the persons who have been engaged in the work during the year.



**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ТОМОГРАФИИ *IN SITU*
ОСОБЕННОСТЕЙ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ГРАНУЛЫ
КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКТОРЕ С ПРЯМОТОЧНЫМ ДВИЖЕНИЕМ
ГАЗА И ЖИДКОСТИ**

**И.В. Коптюг¹, А.А. Лысова^{1,2,3}, А.В. Куликов², В.А. Кириллов², Р.З. Сагдеев¹,
В.Н. Пармон²**

¹Международный томографический центр, Институтская 3А, Новосибирск 630090,

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Лаврентьева 5, Новосибирск 630090,

³Новосибирский государственный университет, Пирогова 2, Новосибирск 630090

Факс: +7 3832 331399, +7 3832 343269;

E-mails: lysova@tomo.ncs.ru, koptiug@tomo.nsc.ru, parmon@catalysis.nsk.su

Гетерогенный каталитический процесс обычно протекает внутри пористых гранул катализатора, где создаются специфические для каждого катализатора и каждой реакции распределения концентраций исходных реагентов, интермедиатов и продуктов, температуры и т. п. Эти распределения кардинальным образом влияют на скорость каталитической реакции. Экспериментальное исследование пространственной организации и протекания каталитических процессов внутри гранул катализаторов, вероятно, возможно только методами томографии *in situ*. Нам впервые удалось применить метод магнитно-резонансной томографии (МРТ) [1-3] для исследования гетерогенных каталитических реакций *in situ* и визуализировать процесс протекания реакции в грануле катализатора в динамике, в том числе при повышенных температурах [4, 5].

Метод МРТ позволил нам для реакции каталитического гидрирования α -метилстирола наблюдать содержание и распределение жидкой фазы внутри гранулы катализатора и, таким образом, получить информацию о состоянии катализатора в ходе каталитической реакции.

Исследование данной реакции представляет не только теоретический, но и практический интерес. Действительно, химические реакторы с орошаемым слоем, представляющие собой неподвижный слой катализатора с прямоточным движением газа и жидкости, широко используются в промышленности в процессах нефтехимического синтеза и нефтепереработки. Обычно такие реактора функционируют в устойчивом

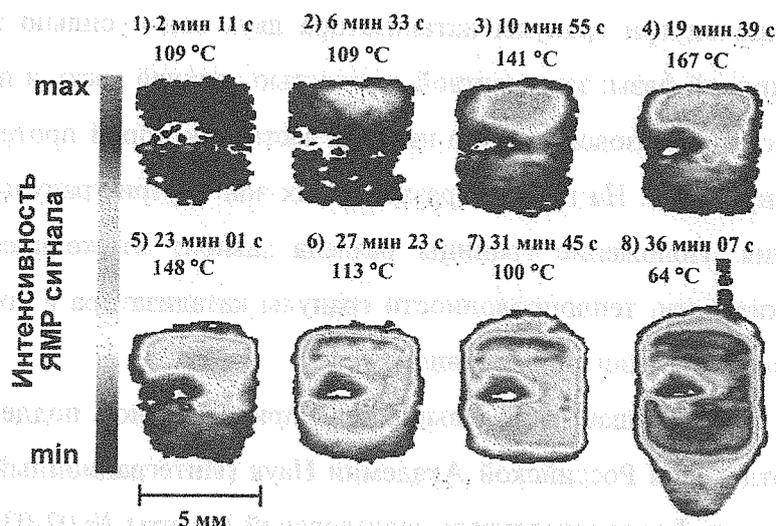
стационарном режиме, однако при некоторых условиях в них возможно возникновение критических явлений типа локальных перегревов слоя катализатора, явлений гистерезиса, колебания температур и соответственно составов реагирующих фаз, протекание побочных экзотермических реакций, приводящих к “зажиганию” зерна (то есть его быстрому разогреву) из-за осушения части пористой структуры и ускорения каталитической реакции за счет перехода ее из жидкой в газовую фазу [6]. В результате это может привести к взрыву реактора. Существуют математические модели, описывающие данные процессы [7], однако они требуют экспериментальной проверки, так как до сих пор невозможно было визуализировать процессы, происходящие внутри гранулы катализатора. Для определения безопасных условий работы каталитических реакторов необходимо экспериментально исследовать критические явления на пористом зерне катализатора в условиях протекания экзотермических реакций и испарения реагентов, в частности распределение жидкой фазы внутри гранулы при различных режимах работы реактора. Состояние гранулы катализатора в реакторе с орошаемым слоем исследовано нами на примере упомянутой выше реакции гидрирования АМС на нанесенном на γ - Al_2O_3 платиновом катализаторе.

Нами впервые проведены эксперименты в условиях, когда функционирующий реактор с катализатором был размещен непосредственно внутри резонатора ЯМР-томографа. При этом особенно существенно, что данные исследования были проведены при относительно высокой температуре потока газа ($67\text{ }^\circ\text{C}$) и температуре зерна (до $185\text{ }^\circ\text{C}$). Ранее такие условия в томографических исследованиях никем не были реализованы.

Нами проведены эксперименты по исследованию распределения жидкости внутри гранулы катализатора при различных режимах подачи реагентов в реактор для гидрирования АМС.

В частности, рис.1 демонстрирует последовательные двумерные изображения, отражающие перераспределение жидкой фазы внутри зерна катализатора в режиме одновременной подачи на зерно водорода, насыщенного парами АМС, и жидкого АМС. Видимый дефект изображения в левой части гранулы приблизительно на половине ее высоты связан с подавлением сигнала ЯМР непосредственно вокруг введенной в гранулу термопары. Первое изображение показывает наличие жидкой фазы внутри гранулы катализатора, несмотря на отсутствие в этот момент поступления жидкого АМС в гранулу, вероятно, из-за адсорбции/конденсации АМС и кумола – продукта гидриро-

вания – в порах. Перед началом регистрации второго изображения на верхний торец практически сухой гранулы катализатора был подан жидкий АМС. Это привело к увеличению содержания жидкой фазы в грануле (изображение 2). В верхней части гранулы, в



которую постоянно поступает жидкий АМС, интенсивность ЯМР сигнала значительно выше, чем в нижней, что соответствует большему содержанию жидкой фазы. Интенсивность ЯМР сигнала значительно

Рис.1. Двумерные изображения, отражающие динамику перераспределения жидкой фазы внутри гранулы 15% Pt/Al₂O₃ в процессе гидрирования АМС в присутствии водорода, насыщенного парами АМС. Скорость подачи водорода 18.5 см³/с; его температура 67°C; расход жидкого АМС: 1 – 0; 2,3 – 0.43 · 10⁻³ г/с; 4, 5, 6 – 0.57 · 10⁻³ г/с; 7, 8 – 0.71 · 10⁻³ г/с. Пространственное разрешение (230×140) мкм²; время регистрации каждого изображения 4 мин. 22 с. Для каждого изображения указаны время, соответствующее середине интервала его регистрации, и температура в центре гранулы в этот момент.

ниже на краях гранулы, что связано с происходящим в этой зоне процессом испарения. Фронт испарения жидкости находится внутри гранулы катализатора, а образующиеся пары реагируют на несмоченной части пористой структуры, приводя к увеличению температуры гранулы (3-4). Дальнейшее увеличение расхода АМС, выполненное во время регистрации четвертого изображения, приводит к смещению фронта испарения в глубь гранулы и снижению ее температуры (изображение 5). В этом режиме гранула практически полностью заполнена жидкостью, а узкий фронт испарения и парофазной реакции располагается вблизи ее нижнего торца. Фронт продвижения жидкой фазы внутрь гранулы имеет неровную структуру, что, по-видимому, связано с протеканием интенсивных процессов испарения и собственно гидрирования. Фронт продвижения жидкой фазы в глубь пористой структуры в отсутствие реакции (без подачи водорода) оказывается ровным. После увеличения расхода жидкого АМС до 0.71 · 10⁻³ г/с гранула оказывается полностью заполнена жидкой фазой.

Таким образом, методом МРТ показано, что пропитка пористого катализатора жидким реагентом в условиях возможности одновременного эндотермического испарения реагента и экзотермического гидрирования его паров может приводить к образова-

нию внутри гранулы катализатора двух зон с сильно различающимся содержанием жидкой фазы: заполненной жидкостью верхней части и практически сухой и заполненной парогазовой смесью нижней части, в которой протекает парофазная реакция гидрирования. На границе раздела этих зон внутри гранулы происходит процесс испарения. Положение границы раздела зависит от количества подаваемой на гранулу жидкости, теплопроводности гранулы катализатора и соотношения скоростей испарения и реакции гидрирования.

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке со стороны Сибирского отделения Российской Академии Наук (Интеграционный проект № 46) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 02-03-32770-а и “Ведущие научные школы России” № 00-15-97446 и № 00-15-97450). А.А. Лысова выражает благодарность Международному благотворительному научному фонду им. К.И. Замараева.

Литература

1. P.T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Clarendon: Oxford. 1991.
2. И.В. Коптюг, Р.З. Сагдеев, Успехи химии. Т. 71. № 7. С. 672. 2002.
3. И.В. Коптюг, Р.З. Сагдеев, Успехи химии. Т. 71. № 10. С. 899. 2002.
4. I.V. Koptuyug, A.V. Kulikov, A.A. Lysova, V.A. Kirillov, V.N. Parmon, R.Z. Sagdeev, J. Amer. Chem. Soc. V. 124. P. 9684. 2002.
5. И.В., Коптюг, А.В. Куликов, А.А. Лысова, В.А. Кириллов, Р.З. Сагдеев, В.Н. Пармон, ДАН. Т. 385. №2. С. 205. 2002.
6. A.V. Kulikov, N.A. Kuzin, A.V. Shigarov, V.A. Kirillov, A.E. Kronberg, K.R. Westerterp, *Catalysis Today*, 66, pp. 255-262, 2001.
7. В.А. Кириллов, *Реакторы с участием газа, жидкости и твердого неподвижного катализатора*, Новосибирск, Издательство СО РАН, 1997.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ В РЕАКТОРЕ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ ГРАНУЛ Al_2O_3 И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОТОКОВ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ В КАТАЛИЗЕ МЕТОДОМ ЯМР ТОМОГРАФИИ

А.В. Матвеев^{1,2}, И.В. Коптюг², В.М. Ханаев³, Л.В. Барышева³, А.С. Носков³

¹Новосибирский Государственный Университет, Россия, 630090,

Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.

²Международный Томографический Центр СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск-90, ул. Институтская 3а; matveev@tomo.nsc.ru; koptug@tomo.nsc.ru.

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск-90, пр-т академика Лаврентьева, 5; barysheva@catalysis.nsk.su; noskov@catalysis.nsk.su; khan@catalysis.nsk.su.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование течения потоков жидкостей, газов, сыпучих тел в сложных системах представляет большой интерес для различных областей приложения в промышленности (механика грунтов, гидрология, нефтяная промышленность, фильтрация, гетерогенный катализ). Одна из главных целей исследования потоков в сложных пористых системах - выявить оптимальные характеристики проведения промышленных процессов в целях получения максимальной эффективности.

С этой целью в работе проводятся исследования потоков жидкости и газа в модельных пористых средах, а также газовых потоков в реальных пористых системах. Исследования выполняются методом ЯМР томографии, преимуществом которого является возможность проведения исследования во время протекания процесса без внесения возмущений в исследуемую систему. Используемый метод позволяет достаточно точно получать ключевые характеристики описания потока в пористой системе: коэффициенты гидродинамической дисперсии и значения скоростей.

Проводятся исследования течения мелкозернистой окиси алюминия в реакторе с неподвижным слоем из гранул окиси алюминия, с целью интенсификации процессов теплообмена между гранулами, реакционным объёмом и просыпаемым песком. При этом песок выступает в качестве теплоносителя. Эти исследования представляют большой интерес для разработки процессов каталитического дегидрирования низших алканов, алкенов, арилалканов [1].

Также проведена работа по исследованию сушки образцов стекловолоконных тканей с нанесенным активным компонентом и исследованы особенности течения газового потока через образец.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТОКОВ МЕТОДОМ ЯМР ТОМОГРАФИИ

2.1 Исследование потоков сыпучих материалов в реакторе с неподвижным слоем катализатора

Важным направлением исследований является исследование потоков сыпучих материалов. В качестве сыпучего материала используется мелкозернистый Al_2O_3 (80-200 мкм), пропитанный вазелиновым маслом (8% по массе), что практически не влияет на его сыпучесть. Это необходимо для получения ЯМР сигнала от просыпаемого песка.

Результаты экспериментов представляются в виде вероятностных распределений по скоростям. Время усреднения в экспериментах составляет 50 мсек. Этот параметр означает следующее. Фактически в эксперименте измеряется смещение молекул, которое произошло за данный промежуток времени относительно их начального положения. Нижняя шкала на рисунке 4 и представляет это смещение. Значения скоростей вычисляются из величины смещения и времени усреднения. При этом время усреднения также может варьироваться для получения либо мгновенных, либо усреднённых по большим временам распределений.

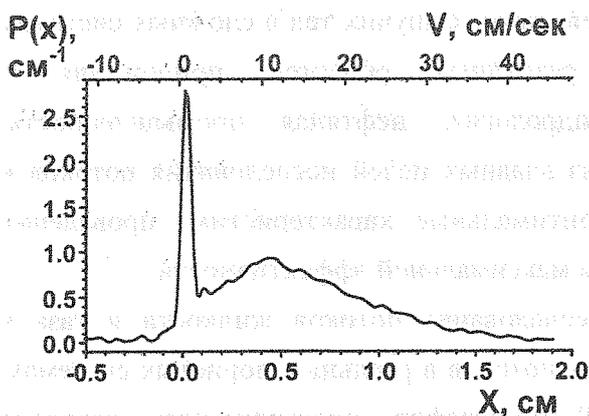


Рис. 4. Вероятностное распределение движения песка (80-200 мкм.) в засыпке из гранул (5 мм.). $\tau=50$ мсек, объёмный расход $0,068 \text{ г/см}^2\text{сек}$.

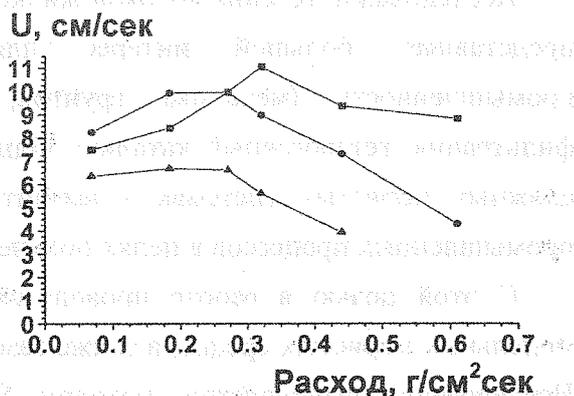


Рис. 5. Зависимость \bar{U} от расхода. $\tau=50$ мсек. -6 мм гранулы; ● -4-5 мм гранулы; ▲ -4-5 мм гранулы с вкраплениями корунда.

В работе представлены исследования просыпания песка через засыпку крупных гранул. Гранулы представляют собой непористый $\gamma-Al_2O_3$. В экспериментах варьировались размеры гранул (4 – 6 мм), физические характеристики их поверхности, объёмный расход песка, а также геометрия используемого реактора. Результаты одного из экспериментов представлены на рисунке 4.

Первый пик соответствует медленно движущемуся песку, а широкий пик гауссоподобного вида соответствует быстро движущемуся песку.

Предположено, что первый пик характеризует движение песка, который «катится» по гранулам засыпки, а также содержит сигнал от песка, который застревает в слое во время проведения эксперимента. Второй пик характеризует движение песка, который просыпается в пустотах между гранулами. Амплитуды пиков и их соотношение меняются при изменении массового расхода.

Для каждого эксперимента были вычислены значения средней скорости. Затем была построена зависимость величины средней скорости от значения расхода. На рисунке 5 представлены полученные результаты нескольких экспериментов. Хорошо видно, что на этих зависимостях наблюдается максимум и при варьировании параметров эксперимента максимум сохраняется, но наблюдается при других значениях массового расхода просыпаемого материала, что является очень интересным результатом.

Таким образом, эти результаты показывают возможность регистрации динамики обмена между фазами сыпящегося песка. При варьировании условий эксперимента возможно нахождение условий, в которых будет осуществляться тот или иной режим течения песка. Так как в каталитическом процессе песок выступает в качестве теплоносителя и подаётся в реактор в разогретом состоянии, то режим его течения будет играть очень важную роль в осуществлении процессов теплообмена внутри реактора.

2.2 Исследования потоков жидкостей и газов

В работе представлены исследования потоков воды и газа (бытовой пропан) в модельных пористых системах, которые представляют собой засыпку из стеклянных шариков (диаметры используемых шариков 3 или 0.5 мкм), а также исследования потоков газов в реальной пористой системе, которая представляет собой засыпку из пористых гранул $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом в экспериментах варьировалась: скорость прокачки воды или продувки в случае газов. Для каждого эксперимента получены вероятностные распределения скорости.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты двух таких экспериментов с газом и жидкостью соответственно. Время усреднения в обоих экспериментах составляет 300 мсек. Как видно из рис. 1, вероятностное распределение движения газа представляет собой гауссиан с достаточно высокой точностью. Из полуширины линии был вычислен коэффициент дисперсии $0.154 \text{ см}^2/\text{сек}$, при этом коэффициент диффузии используемого газа составляет $0,027 \text{ см}^2/\text{сек}$. Как видно значение коэффициента дисперсии почти на порядок превышает значение коэффициента диффузии используемого газа. В дальнейшем была исследована зависимость коэффициента дисперсии от времени усреднения, для получения наиболее полной зависимости влияния этого параметра на получаемые значения коэффициента дисперсии.

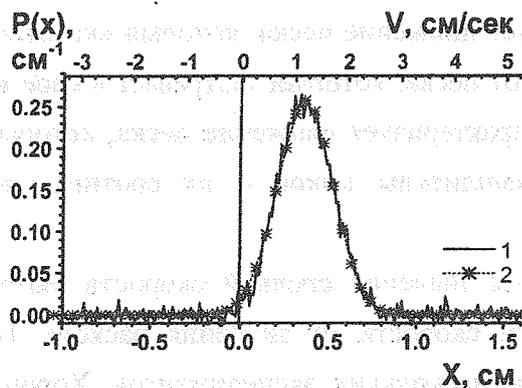


Рис. 1. Вероятностное распределение течения газа пропана в модельной пористой системе из стеклянных шариков ($d=3$ мм.). 1-экспериментальные данные; 2-гауссово распределение. $\tau=300$ мсек.

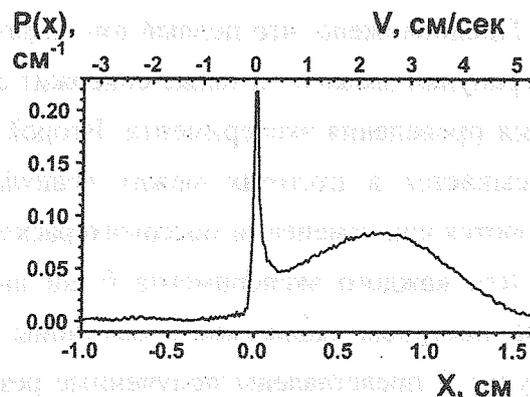


Рис. 2. Вероятностное распределение течения воды в модельной пористой системе из стеклянных шариков ($d=3$ мм). $\tau=300$ мсек.

Вероятностное распределение для течения воды представлено на рис. 2. Здесь картина поведения потока другая, чем в случае газа. Вся движущаяся жидкость эффективно может быть представлена в виде двух фаз. Одна фаза – это пик около нуля, который соответствует практически неподвижной части жидкости. Вторая – это широкий гауссоподобный пик, который соответствует движущейся части жидкости.

При этом было установлено, что при изменении скорости прокачки жидкости соотношение амплитуд пиков существенно не изменяется. Амплитуда первого пика падает лишь при увеличении времени усреднения. Это показывает наличие обмена, а также возможность его регистрации используемым методом. В случае исследования газовых потоков в реальных системах картинка соответствует рис. 2. То есть также есть часть частиц, которые двигаются очень медленно (возможно адсорбированных пористой матрицей).

2.3 Исследования сушки образцов стекловолоконных тканей с нанесенным АК

Проведены исследования сушки образцов стекловолоконных тканей с нанесенным АК при различных скоростях продувки образца сухим воздухом: от 10 см/сек до 200 см/сек. Получены коэффициенты массообмена для всего диапазона скоростей. Также исследована структура потока газа при сушке образца.

Благодарности

Работа поддержана грантом РФФИ №02-03-32770, а также докладчик выражает благодарность Институту катализа им. Г.К. Борескова за финансовую поддержку в виде стипендии.

Список литературы

[1] Патент РФ № 2178399.

ЗАГРУЗКА КАТАЛИЗАТОРА В ТРУБЧАТУЮ ПЕЧЬ ВОДОРОДНОЙ УСТАНОВКИ

В.М. Иванов, В.В. Владимиров

ГНИПИ «Химтехнология», ул. Вилесова, 1, Северодонецк Луганской обл.

Украина, E-mail: ovsienko@ixt.lg.ua

Углубленная переработка нефти, в т.ч. гидрокрекинг тяжелых нефтепродуктов, связана с использованием значительного количества водорода, получаемого на специальных водородных установках. Основным агрегатом таких установок является трубчатая печь паровой конверсии, устойчивая работа которой является определяющим фактором работы всей технологической цепочки.

Опыт эксплуатации установок показывает, что в условиях приблизительного равенства характеристик используемых катализаторов и точного соблюдения технологии традиционной загрузки катализатора в трубы «чулком», работа печи может довольно сильно отличаться от загрузки к загрузке. Причиной этого являются структурные неоднородности катализаторного слоя, возникающие как в процессе выполнения загрузки «чулком», так и при эксплуатации печи, в трубах которой сформирован недостаточно плотный слой.

В ГНИПИ «Химтехнология» разработан способ загрузки катализатора в реакционные трубы печей паровой конверсии, исключающий образование неоднородностей в структуре слоя по всей его высоте. Сформированный по предлагаемому способу слой имеет повышенную (на 3-5%) плотность и не требует дополнительного уплотнения путем ударного или вибрационного воздействий на поверхность труб.

За последние 2 года нами выполнены загрузки 8 трубчатых печей в Украине, России, Алжире, Узбекистане, в т.ч. на двух водородных установках. Так, в апреле 2002 года была выполнена загрузка 10,8 м³ катализатора НИАП-22-на Московском НПЗ, за ходом которой наблюдали сотрудники Московского представительства ICI «Синетикс». В июле того же года нами выполнена загрузка катализатора ЗЮД-ХЕМИ АГ в присутствии представителя указанной фирмы на НПЗ «Линос», г.Лисичанск, Украина.

УД-II-3

Загрузки выполнены тремя операторами загрузки в течение 3-х календарных дней (22-24 часа «чистого» рабочего времени). Отклонение перепадов гидравлического сопротивления (ΔP) по трубам печи от среднего значения не превысило $\pm 5\%$. Загрузка печи выполнена сразу, без перегрузки отдельных труб и без дополнительных воздействий на поверхность труб.

Используемые для выполнения загрузки загрузочные устройства (ЗУ) представляют собой жесткую раму, выполненную как одно целое с приемным бункером объемом 22 (или 33) дм^3 . Под бункером расположена система дозирования катализаторных гранул, управление которой осуществляется с панели управления. Вся конструкция закрепляется на фланце загружаемой трубы с помощью захватов. Внутри загружаемой трубы, перед началом загрузки, опускаются тормозные устройства, закрепленные на тросе. Последний извлекается из трубы по мере роста слоя с помощью подъемного устройства, управление которым также вынесено на общую панель управления.

Применение предлагаемой технологии загрузки катализатора обеспечивает:

- формирование в реакционном объеме трубчатых печей плотного однородного катализаторного слоя, обладающего стабильной структурой;
- сокращение времени загрузки и упрощение процедуры подготовки загрузки за счет исключения операции засыпки катализатора в «чулки»;
- снижение трудозатрат по загрузке;
- равномерную работу всех реакционных труб печи за счет снижения отклонения перепадов ΔP по печи до $\pm 5\%$.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДВИЖЕНИЯ ПОТОКА ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ В НЕПОДВИЖНОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ СЛОЕ

Л.В. Барышева, В.М. Ханаев, А.В. Матвеев*, И.В. Коптюг*, Р.В. Сметанин

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

E-mail: barysheva@catalysis.nsk.su

**Международный томографический центр СО РАН,
ул. Институтская 3А, Новосибирск 630090, Россия*

Введение

Использование потока твердых частиц в каталитическом реакторе с неподвижным слоем в качестве теплоносителя представляет особый интерес для проведения химических процессов с большими как эндо-, так и экзотермическими тепловыми эффектами. Для оценки эффективности подвода тепла с помощью дисперсной фазы важно знать закономерности движения частиц в зернистом слое. В то же время, изучение потоков частиц внутри зернистого слоя сопряжено с определенными трудностями. К ним относятся: непрозрачность зернистого слоя, сложность помещения внутрь каких-либо зондов. Целью данной работы являлось сопоставление между собой методов измерения скорости движения частиц внутри слоя катализатора: 1) времяпролетного, 2) метода отсечки, 3) ЯМР- томографического.

Экспериментальные методики

Сравнение методов проводилось на примере изучения движения потока твердых частиц в колоннах с нерегулярным зернистым слоем. Измерения проводились при варьировании расходов движущихся частиц, их размеров, размеров зерен катализатора, высоты слоя и т.д. В таблице 1 приведены параметры, при которых сравнивались полученные разными методами результаты.

1) *Времяпролетная методика* основывается на регистрации частиц оптическими датчиками, которые были установлены до и после неподвижного слоя. Интенсивность светового сигнала зависит от количества частиц в световом луче. Дисперсный материал в данном методе подается небольшими порциями. Это можно отнести к недостатку метода, как и то, что световой луч имеет определенный размер, и учитываются только

те частицы, которые прошли через луч. Достоинством метода является простота измерений, возможность компьютерной обработки результатов и возможность измерения диффузии частиц в слое. Среднее время пребывания частиц в слое рассчитывалось по формулам, приведенным в [1].

Таблица 1.

Методика	Диаметр реактора D, мм	Эквивалентный диаметр зерна насадки, мм	Высота слоя, мм	Дисперсная фаза	Диаметр частиц дисперсной фазы, мм	Расход дисперсной фазы, г·см ⁻² ·с ⁻¹
Время-пролетная	26 и 30	5,7	9	γ- и χ- Al ₂ O ₃	0,05 – 0,25	До 0,7
Отсечки	84,5	11,9	400	Силикатный песок	0,2 – 0,3	До 0,3
Томография	22	5,7	9	γ- и χ- Al ₂ O ₃ , пропитанный вазелиновым маслом	0,05 – 0,25	До 0,6

В предыдущих работах [1, 2] было показано, что скорость газа, подаваемого спутным потоком, в исследованном интервале (0 ÷ 17 см/с) не оказывает заметного влияния на скорость движения частиц. Влияние размера частиц дисперсной фазы на скорость движения частиц становится заметным при расходах более 0,1 г·см⁻²·с⁻¹.

2) *Метод отсечки.* В колонне до и после рабочего участка неподвижного слоя устанавливаются заслонки. Рабочий участок колонны с насадкой после установления течения дисперсно-газового потока одновременно отсекается с двух сторон. Дисперсная фаза в рабочем участке отделяется, собирается и взвешивается. Измеряется статически удерживаемая часть и динамическая часть. Время пребывания дисперсной фазы в слое τ [сек] определялось как отношение динамически удерживаемого песка к его расходу: $\tau = \frac{M - M^{st}}{G}$, где G [г/сек] – расход песка; M [г] – масса дисперсной фазы в отсекаемом слое; M^{st} [г] – статически удерживаемая масса дисперсной фазы в слое. Преимуществом этого метода является возможность изучения систем больших размеров. Сложность метода заключается в том, что статическая задержка измеряется после прекращения подачи дисперсного материала и, поэтому, может быть не равна статической задержке во время движения частиц.

3) *^1H ЯМР-томография* позволяет напрямую измерять перемещение в пространстве протон-содержащих веществ [3]. Поэтому исследуемая дисперсная фаза должна содержать протоны. Для этого частицы пропитывали до 10% масс. протон-содержащей жидкостью. Разработана методика измерения плотности перемещения частиц за фиксированный интервал времени. Средняя скорость движения частиц в неподвижном слое рассчитывается как отношение величины перемещения ко времени усреднения. Преимущество данного метода заключается в том, что он позволяет получать более детальную информацию, в частности, из экспериментальных результатов получали распределение частиц по скоростям. Недостатком метода является высокая стоимость эксперимента, определенные требования к составу измеряемых веществ (на содержание протонов) и небольшой диаметр реактора, что определяется особенностью конструкции применяемого ЯМР-томографа. В ходе проведения экспериментов использовались два реактора, конструкции которых отличались входным участком. В реакторе №1 поток частиц подавался в слой катализатора в виде узкой струи, а в реакторе №2 – в виде струи, распределенной по всему входному сечению реактора.

Экспериментальные результаты

Томографическим методом получали вероятностные распределения движения частиц через неподвижный слой вдоль пространственной оси Z [4]. Из полученных результатов можно сделать вывод, что частицы в слое перемещались с неоднородной скоростью, выделялось движение частиц в пристеночной области, в пустотах между гранулами, и очень медленное движение по поверхностям гранул.

Для сравнения экспериментальных данных, полученных разными методами, был введен характеристический параметр - отношение диаметра частиц катализатора к скорости движения дисперсного материала (Рис. 1). Диаметр частиц катализатора в разных методах отличался в два раза (5,7 и 11,9). Физический смысл этой величины – время пролета частицы дисперсного материала расстояния, равного диаметру зерна катализатора. Как видно из рисунка, конструкция используемого в томографии реактора, оказывает влияние на полученные результаты. Но, несмотря на разные подходы к измерению скорости движущихся частиц, данные, полученные всеми тремя методами в сопоставимых условиях, лежат примерно в одной области значений и согласуются между собой.

Выводы

1. Экспериментальные данные времени пребывания частиц в зернистом слое, полученные тремя различными методами, согласуются между собой.

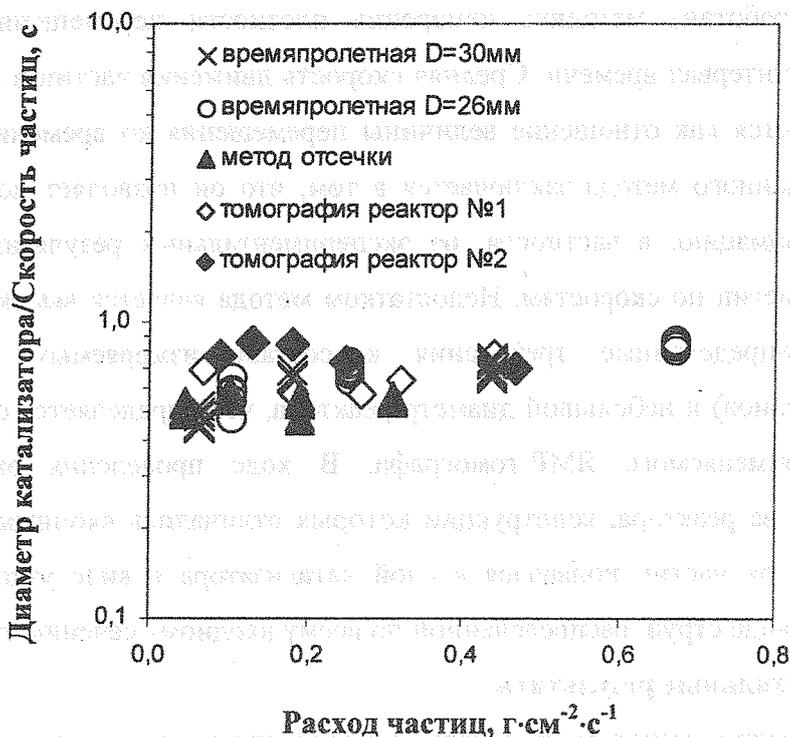


Рис. 1. Зависимость отношения диаметра частиц катализатора к скорости движения частиц от расхода дисперсного материала.

2. Расход частиц, в исследованном интервале, не оказывает заметного влияния на время пребывания частиц в неподвижном слое. Наиболее существенно на скорость движущихся частиц влияет диаметр зерна катализатора.
3. На основании томографических данных, распределение частиц по скоростям движения внутри слоя является существенно неоднородным.

Литература:

1. L.V. Barysheva, E.S. Borisova, V.M. Khanaev, V.A. Kuzmin, I.A. Zolotarskii, N.A. Pakhomov and A.S. Noskov. Motion of particles through the fixed bed in a gas-solid-solid downflow reactor. *Chemical Engineering Journal*, V. 91, Issues 2-3, P.219-225 (2003)
2. L.V. Barysheva, E.S. Borisova, V.M. Khanaev. Movement of finely dispersed heat carrier through the fixed catalyst bed. *XV International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-15. June 5-8, 2001, Helsinki, Finland*. Pp 180-181.
3. И.В. Коптюг, Р.З. Сагдеев. Современные физико-химические приложения ЯМР-томографии. Специфика метода и его применение для исследования объектов, содержащих жидкости. *Успехи химии*, Т. 71, № 7, С.672-699 (2002).
4. А.В. Матвеев, И.В. Коптюг, В.М. Ханаев, Л.В. Барышева, А.С. Носков. Исследование потоков жидкостей, газов и сыпучих тел методом ЯМР томографии. *Материалы VI Российской конференции «Механизмы каталитических реакций»*, Москва, 1-5 октября 2002г. Т.2, С.230-231.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАГРУЗКИ КАТАЛИЗАТОРА В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ

Н.Г. Кузьмина, В.М. Ханаев, О.П. Кленов, А.С. Носков

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск

E-mail: Khan@catalysis.nsk.su

Эффективность работы химического реактора с неподвижным слоем катализатора существенно зависит от равномерности и однородности распределения потоков реагентов по сечению реактора, которое в свою очередь зависит от однородности структуры каталитического слоя. В данной работе рассматривается вопрос о моделировании загрузки катализатора в химический реактор, различные подходы к формированию зернистого слоя, математические модели, описывающие процесс формирования зернистого слоя. Получены расчетные данные по влиянию различных способов укладки на свойства зернистого слоя.

Неоднородная структура насыпного слоя может приводить к “проскоку” реагента, появлению “горячих” пятен в слое. Это особенно важно для трубчатых реакторов, например, реакторов паровой конверсии природного газа, где помимо обеспечения равнодоступности частиц катализатора необходимо обеспечить эффективный теплообмен между стенкой и частицами. В таких реакторах соотношение характерного размера

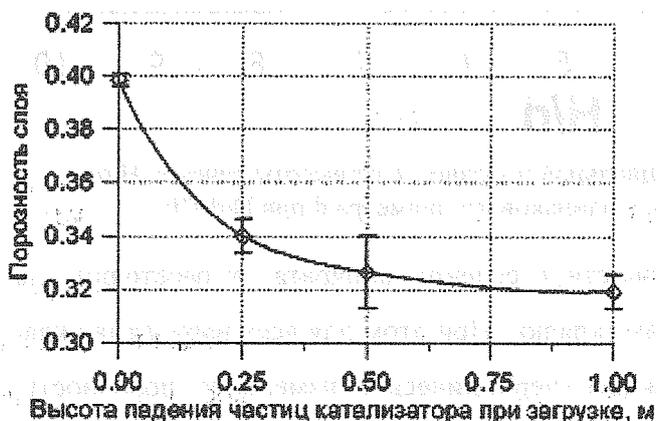


Рис. 1. Экспериментальные данные по влиянию загрузки на параметры насыпного слоя.

частицы к диаметру трубы лежит в области $4 < D_{\text{реакт.}}/d_{\text{част.}} < 10$. Экспериментальные исследования показали существенную зависимость параметров слоя от процедуры его загрузки.

На рис. 1. приведены экспериментальные данные по влиянию высоты падения частиц в формируемый в трубе слой на его насыпную плотность. Использовались частицы в форме колец Рашига размером $14 \times 12 \times 3$ мм

(диаметр, высота, толщина стенки). Диаметр трубы 96 мм.

Используя различные процедуры загрузки можно регулировать структуру зернистого слоя. В Институте катализа СО РАН созданы устройства для загрузки каталитических слоев химических реакторов, обеспечивающие однородность слоя катализатора [1].

С помощью математического моделирования были проанализированы различные варианты укладки зернистых слоев, отвечающих различным вариантам способов загрузки. При моделировании использовались шары одинакового размера, которые последовательно сверху помещались в цилиндр. Предполагалось, что в процессе укладки шары не взаимодействуют друг с другом и размещаются в устойчивом положении. Использовались 4 алгоритма последовательного выбора места укладки шара: по датчику случайных чисел, в места с минимальной потенциальной энергией, от оси цилиндра, от стенки цилиндра.

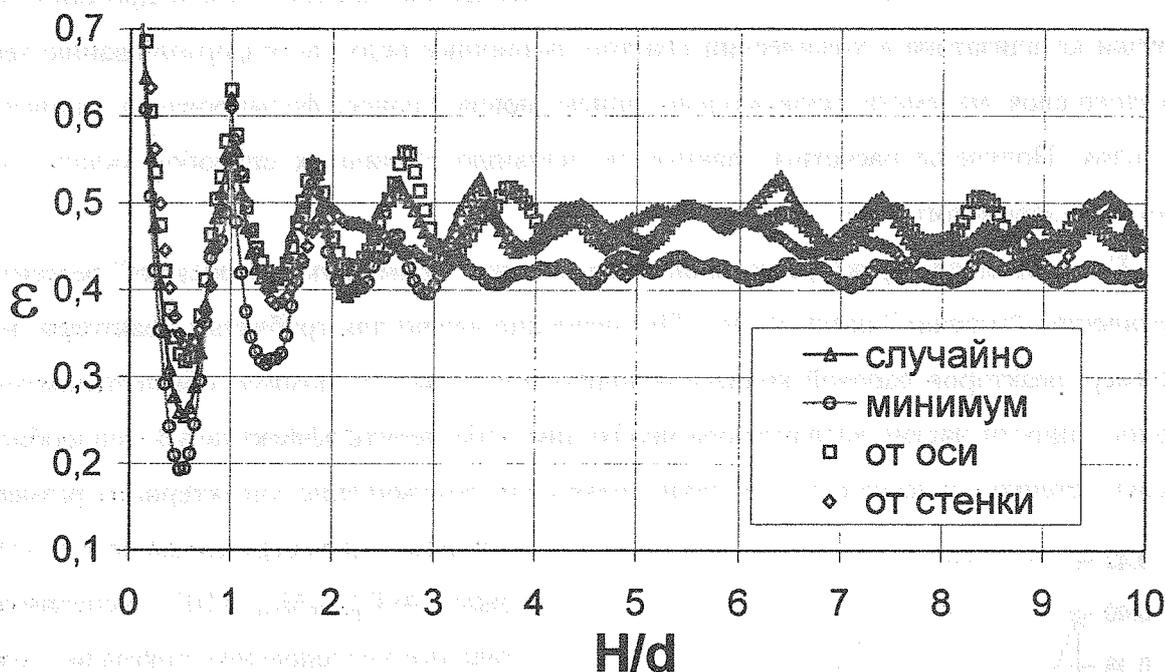


Рис. 2. Расчетная зависимость дифференциальной порозности от высоты сечения H при различных способах укладки шаров одинакового диаметра d при $D/d=20$.

На рис. 2 приведена зависимость порозности в сечении аппарата от расстояния до опорной решетки при различных способах укладки. При этом для всех вариантов упаковок над решеткой наблюдается затухающее периодическое изменение порозности. Способ укладки шаров в места с минимальной потенциальной энергией приводит к максимально плотным упаковкам.

Последний факт отчетливо проявляется при варьировании соотношения диаметра аппарата к диаметру зерна (рис.3).

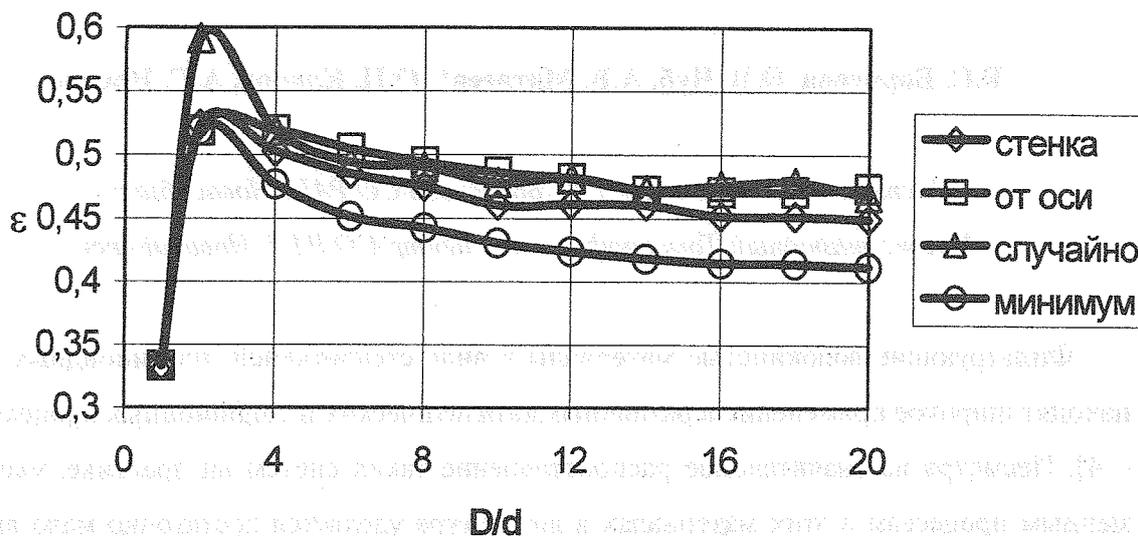


Рис. 3. Расчетная зависимость порозности слоя от соотношения диаметра аппарата к диаметру зерна (D/d) при различных способах укладки.

При увеличении размера аппарата получают максимально плотные укладки для случая, когда шары укладываются в места с минимальной потенциальной энергией и рыхлые упаковки, когда шары равномерно укладываются по сечению по случайному алгоритму. Экспериментально полученное уменьшение порозности с увеличением высоты падения частиц (рис.1) по данным моделирования можно объяснить разрушением рыхлых структур в результате падения частиц с большей скоростью и перемещением их в места с минимальной потенциальной энергией.

Выводы

С помощью математического моделирования было показано, что различные алгоритмы укладки зернистого слоя могут влиять на среднюю порозность по слою. Максимально плотные укладки реализуются, когда шары последовательно укладываются в места с минимальной потенциальной энергией. Рыхлые упаковки получают, когда шары равномерно укладываются по сечению по случайному алгоритму.

Литература

1. Кленов О.П. // Химическая промышленность. 1996. №4. С. 57.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Е.С. Борисова, О.В. Чуб, А.В. Матвеев*, О.П. Кленов, А.С. Носков

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

**Международный Томографический центр СО РАН, Новосибирск*

Фильтрующие волокнистые материалы в виде стеклотканей, платиноидных сеток находят широкое применение в различных каталитических и сорбционных процессах [1 – 4]. Несмотря на значительное распространение таких систем на практике, массообменным процессам в этих материалах в литературе уделяется достаточно мало внимания. В связи с этим целью настоящего исследования было получение критериальных зависимостей Nu (Re) для различных значений скоростей газовых потоков на примере стеклоткани. Для разрешения данной проблемы были использованы: ЯМР томография, математическая модель, пакет программ FLUENT 5.5 DINAMIC.

Для исследования интенсивности процессов массообмена на ткани в потоке воздуха при различных объемных расходах использовался спектрометр Avance DRX Bruker с частотой на протонах 300 МГц, оборудованный томографической приставкой. Образцы ткани пропитывались водой до состояния насыщения; регистрируемый параметр – изменение интенсивности сигнала воды на ЯМР установке от времени, что позволяет судить об интенсивности сушки влажных образцов.

Для описания стационарного процесса испарения жидкости из образца ткани использовалась одномерная математическая модель, включающая в себя следующие уравнения:

$$\alpha \cdot S_{ud} \cdot (\theta - \bar{T}) = -\Delta H \cdot R;$$

$$u \rho \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dz} = -S_{ud} \alpha \cdot (T - \theta);$$

$$\beta \cdot S_{ud} \cdot (\bar{C} - C_s) = -R;$$

$$u \frac{dC}{dz} = -\beta \cdot S_{ud} \cdot (C - C_s) \quad (1)$$

Граничные условия:

$$C(z=0) = 0,$$

$$T(z=0) = T_0 - \text{входная температура газа.}$$

Обозначения:

$\theta = const$ – температура твердой фазы (образца), $^{\circ}\text{K}$; T – температура газа, $^{\circ}\text{K}$; z – координата по длине образца (м) (длина образца предполагается равной $L = 2d$, где d – диаметр нити (м)); $C_s = C_s(\theta) = const$ – насыщенная концентрация паров жидкости (воды) на поверхности ткани, $\text{г}/\text{м}^3$; C – концентрация паров жидкости в газовой фазе, $\text{г}/\text{м}^3$; \bar{T} – среднеинтегральная температура газа в образце ($^{\circ}\text{K}$); \bar{C} – среднеинтегральная концентрация паров жидкости в газовой фазе в образце ($\text{г}/\text{м}^3$); S_{ud} – удельная поверхность, м^{-1} ; u – линейная скорость потока газа, $\text{м}/\text{сек}$; ρ – плотность, $\text{моль}/\text{м}^3$; C_p – удельная теплоемкость газовой смеси; ΔH – удельная теплота испарения; $R = const$ – скорость испарения влаги из образца ($\text{г}/\text{м}^3 \text{ сек}$); α, β – коэффициенты тепло- и массообмена (в модели они предполагаются постоянными).

Система уравнений (1) приводится к алгебраической нелинейной системе 4-х уравнений с 4-мя неизвестными – θ, \bar{T}, C_s и \bar{C} , которая решается методом итераций.

Результатом решения полученной системы уравнений для различных значений скорости потока газа u являются соответствующие им значения коэффициентов массообмена $\beta(u)$, и, следовательно, $Nu_{эkv}(u)$. Предполагается, что числа Нуссельта для коэффициентов тепло- и массообмена определяются одной и той же критериальной зависимостью:

$$Nu = A \cdot Re^n \cdot Pr^{1/3} \quad ; \quad Nu_{эkv} = A \cdot Re^n \cdot Sc^{1/3}.$$

Отсюда следует связь между коэффициентами, отражающая аналогию процессов тепло- и массопереноса:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{2/3} \cdot \frac{C_p(\bar{T})}{8.21 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{T}} \quad (2).$$

Число Рейнольдса определяется по формуле:

$$Re = \frac{u \cdot d}{\nu(\bar{T}) \cdot \varepsilon}, \quad \varepsilon - \text{порозность ткани,}$$

Затем, используя метод наименьших квадратов, находим значения констант n и A .

Одновременно с описанными выше исследованиями проводились численные эксперименты по фильтрации газового потока через ткань при различных геометрических параметрах ткани и скорости потока. Расчеты выполнялись с помощью пакета программ FLUENT5.5 DINAMIC. Задача решалась в двумерном приближении. Помимо

распределения фильтрующегося потока были определены параметры теплообмена (числа Nu) как для отдельных волокон, образующих нити, так и для нити в целом.

Сопоставление результатов, полученных в настоящем исследовании и корреляционных зависимостей для ряда параллельных цилиндров [6] и тканых сеток [5] представлено на рис. 1. Можно видеть, что результаты, полученные в настоящем исследовании и ранее полученные в [5, 6] имеют хорошую сходимость. Вид полученной зависимости $Nu(Re)$ для стеклоткани имеет вид:

$$Nu_{\text{экв}} = A \cdot Re^n \cdot Sc^{1/3} + B \quad ; \quad A = 0.2154, B = 0.123, n = 0.63$$

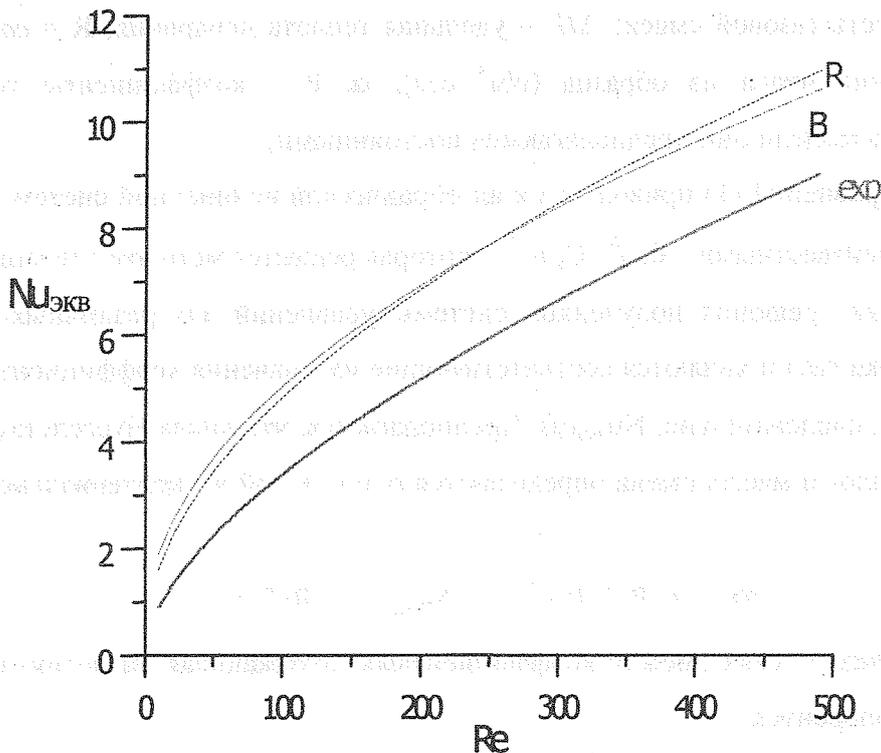


Рис.1 Сопоставление данных для расчета $Nu_{\text{экв}}$: exp – зависимости, полученные с помощью экспериментальных данных на ЯМР установке; B – формула Барелко для тканых сеток; R – стандартная формула для ряда параллельных цилиндров.

Выводы

1. Методом ЯМР томографии получены: 1) карты пространственного распределения влаги на образцах стеклоткани до и во время их сушки при различных объемных расходах газа. Показано неравномерное распределение влаги на поверхности образцов, что обусловлено поверхностным натяжением воды; 2) зависимости скорости испарения влаги от скорости фильтрации газового потока при различных расходах газа.

2. На основе полученных методом ЯМР томографии зависимостей количества испаренной влаги от времени рассчитаны коэффициенты массообмена на образцах ткани и получена критериальная зависимость $Nu(Re)$. Полученные зависимости для Nu существенно отличаются от имеющихся в литературе зависимостей для одиночного цилиндра (и, следовательно, для тканых платиноидных сеток), но качественно более похожи на зависимости для рядов параллельных цилиндров и для пористой среды.
3. Исследования, выполнявшиеся с помощью пакета программ FLUENT5.5 DINAMIC показали, что при фиксированном расстоянии между волокнами в нити (4.5 мкм) и при размерах «транспортных» каналов между нитями 10 – 100 мкм поток газа преимущественно проходит по «транспортным» каналам между нитями. Это обуславливает существенное (на 1-2 порядка) расхождение в величинах Nu для волокон, расположенных на поверхности и в середине нити. Кроме того, в зависимости от размера «транспортных» каналов, т.е. от перераспределения потока между каналами и фильтрацией через нити, меняется вид зависимости коэффициента теплообмена Nu для нити от числа Рейнольдса. Nu для нити был получен осреднением чисел Nu для отдельных волокон в нити.

Литература:

- [1] C. Brasquet, P. Le Cloirec, Chem. Eng. Sci., № 55, 2000, p. 2767 – 2778.
- [2] A.C. Goodings, Textile Res. J., 1964, p. 713 – 724.
- [3] E. Mauret, M. Renaud, Chem. Eng. Sci. v. 52, № 11, 1997, p. 1807 – 1817
- [4] Watter J. Weber, Jr. Edward, H. Smith, Environ.Sci. Tech., v.21 № 11, 1987, p. 1040 – 1050.[5] Барелко В.В., Инж.-физич. Ж., 21,1(1971)78.
- [6] Б.С. Петухов, Справочник по теплообменникам, т.1, М: Энергоатомиздат, 1987, с. 247 – 251.

... (faint text) ...
 ... (faint text) ...

... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...

... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...
 ... (faint text) ...

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция III

- **Химические реактора для решения экологических и энергетических проблем, в т.ч. в нефтепереработке и нефтехимии**

YCTPIE ADMAVA

Contra III

* Contradiction in the original text is noted.
The original text is in a different language.
The original text is in a different language.



**РЕАКТОР С КИПЯЩИМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ
ПРОЦЕССА ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В
ЭЛЕМЕНТАРНУЮ СЕРУ. ОПЫТ СОЗДАНИЯ ОПЫТНО-
ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ НА БАВЛИНСКОЙ УСО
(РЕСПУБЛИКА ТАТАРСТАН)**

**З.Р. Исмагилов, С.Р. Хайрулин, М.А. Керженцев,
А.Н. Голованов*, А.А. Голованов*, А.М. Мазгаров**, А.Ф. Вильданов**,
Ш.Ф. Тахаутдинов***, Ф.А. Закиев*****

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск-90,
Пр. Ак. Лаврентьева, 5, zri@catalysis.nsk.su*

**ОАО «ТатНИИНефтемаш», 420061, Россия, Татарстан, Казань, ул. Н.Ершова, 61
berkut@bancorp.ru*

***ГУП "ВНИИУС", 420045, Россия, Татарстан, Казань, ул. Н.Ершова, 35А,
vniius@tbit.ru*

****ОАО «Татнефть», 423400, Россия, Татарстан, Альметьевск, ул. Ленина, 75
tnr@tatneft.ru*

Проблема утилизации попутных нефтяных газов является одной из наиболее важных экологических проблем нефтедобычи и нефтепереработки. Такие газы являются неизменным спутником при добыче сернистых нефтей и содержат в своем составе сероводород в количестве нескольких процентов, что исключает их использование в качестве углеводородного топлива. В настоящее время такие газы очищаются на установках аминовой очистки с выделением кислых компонентов и последующим сжиганием «кислого» газа с содержанием сероводорода до 60 % на факеле. При этом в атмосферу выбрасываются десятки тысяч тонн токсичных сернистых соединений, прежде всего ди- и триоксида серы.

Для решения задачи экологически безопасной переработки кислых газов Институтом катализа СО РАН совместно с ОАО «ТатНИИНефтемаш», ГУП «ВНИИУС» и ОАО «Татнефть» разработана технология и создана опытно-промышленная установка очистки кислых газов путем прямого окисления

УД-Ш-1

сероводорода в псевдооживленном слое катализатора с получением элементарной серы непосредственно в местах нефтедобычи

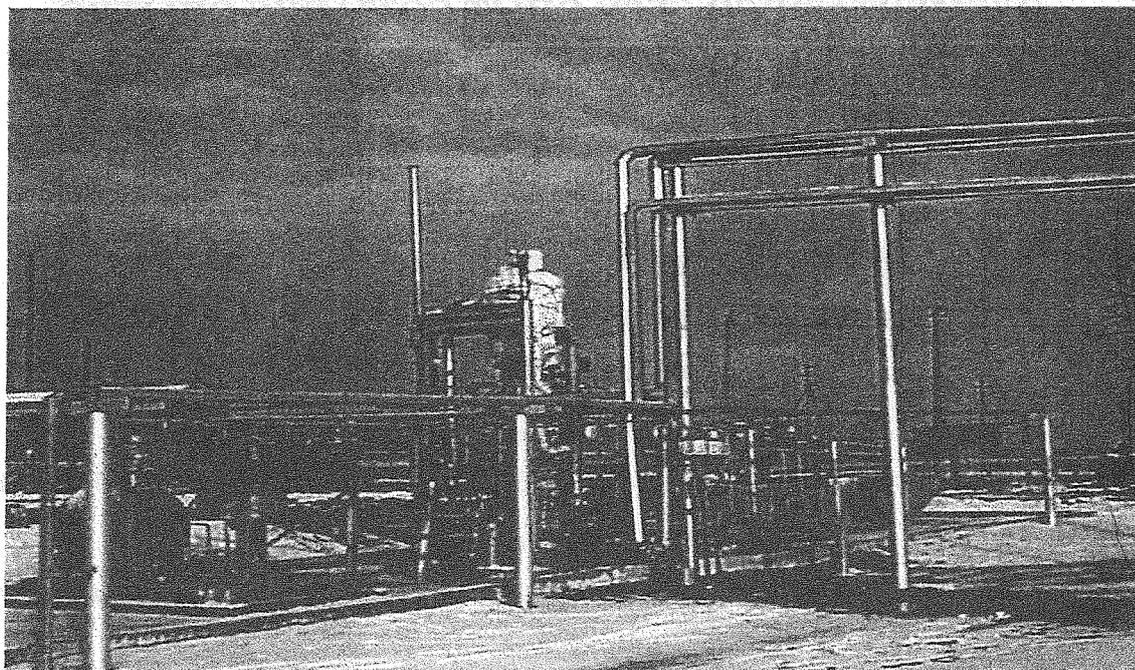
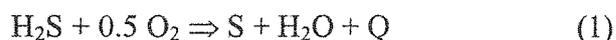


Рис. 1. Промышленная установка очистки кислого газа на Бавлинском месторождении

Принцип действия установки заключается в реализации газофазного одностадийного прямого окисления сероводорода (1),



в составе кислых газов кислородом воздуха, подаваемого в стехиометрическом соотношении к сероводороду в зону реакции. Реакция протекает в присутствии специально разработанного сферического катализатора. Габариты рабочей зоны реактора (рис. 2) выбираются таким образом, чтобы обеспечить режим устойчивого псевдооживления гранул катализатора при заданном расходе газоздушной смеси. Избыточное тепло реакции (1) снимается трех-секционным теплообменником, расположенным в слое катализатора. Продукты реакции (пары элементарной серы и воды) восходящим потоком газа выносятся в зону барботажа, где происходит конденсация основного количества серы и улавливание ее высокодисперсных частиц. Таким образом, реактор представляет собой комбинированный аппарат, в котором одновременно проводятся процесс окисления сероводорода, выработка тепловой энергии и улавливание элементарной серы. Очищенный парогаз, содержащий следовые

количества сероводорода, отводится на факел, а жидкая сера поступает в резервуар для ее хранения.

Основные параметры установки приведены в таблице.

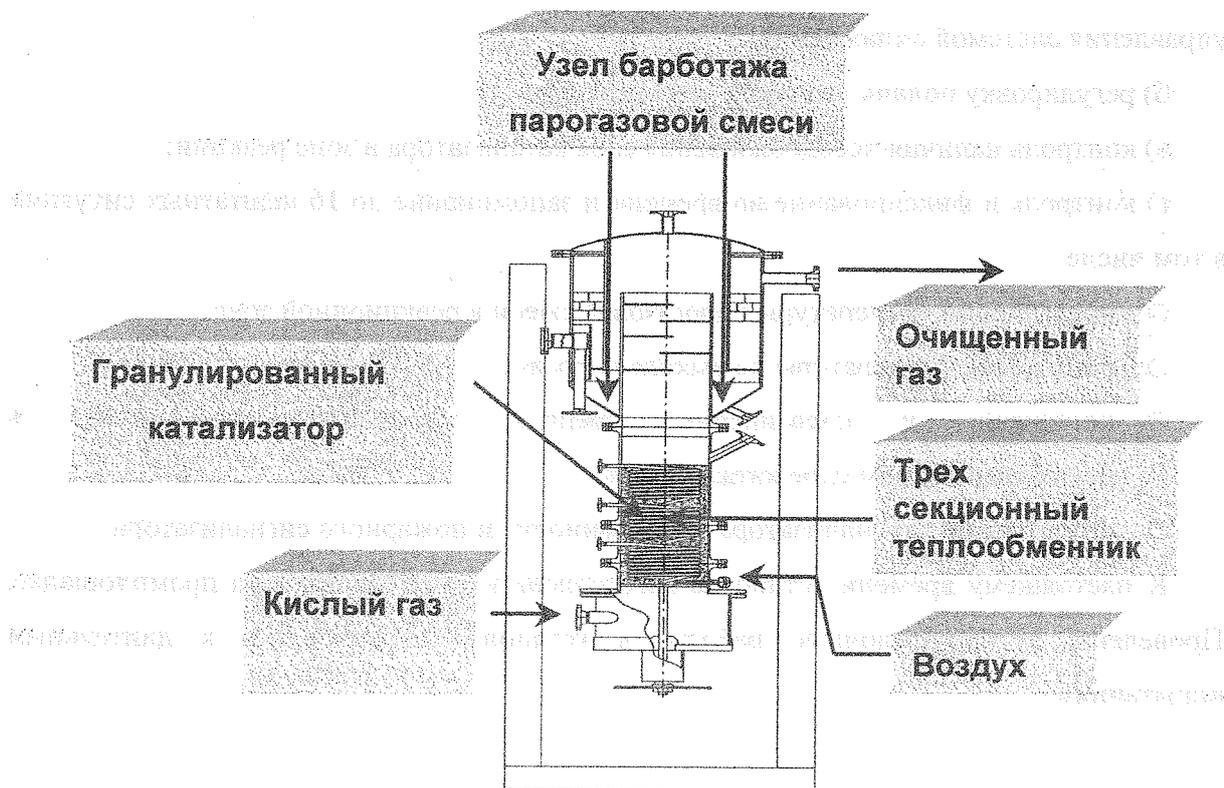


Рис. 2. Промышленный реактор окисления сероводорода на Бавлинской УСО

Таблица.

Технические параметры установки очистки кислых газов на Бавлинской УСО

Наименование показателя	Значение показателя
1. Производительность по очищаемому газу, $\text{нм}^3/\text{час}$	$48,0 \pm 6,0$
2. Содержание сероводорода в очищаемом газе, % об.	$52,0 \pm 6,0$
3. Степень очистки газа, % об., не менее	97,0
4. Расход воздуха, подаваемого в реактор, $\text{нм}^3/\text{час}$	$62,5 \pm 7,5$
5. Тепловая мощность, отводимая от реактора системой охлаждения, кВт	70
6. Габаритные размеры блока реактора, мм, не более	
- длина	1670
- ширина	1600
- высота	4400
7. Загрузка катализатора, кг	70
8. Марка катализатора	ИК-12-72

УД-III-1

Процесс управляется микропроцессорной системой контроля и управления (МСКУ), которая обеспечивает работу установки в автоматическом режиме, осуществляя:

а) поддержание температурных режимов в зоне реакции и зоне барботажа за счет управления системой охлаждения;

б) регулировку подачи воздуха в зону реакции;

в) контроль наличия псевдоожижения слоя катализатора в зоне реакции;

г) контроль и фиксирование во времени и запоминание до 16 нештатных ситуаций в том числе:

- превышение температуры парогазовой смеси в реакционной зоне;
- понижение температуры на выходе парогаса;
- понижение и превышение перепада давления газовой смеси в псевдоожиженном слое катализатора;
- срабатывание сигнализатора загазованности и пожарного сигнализатора.

К настоящему времени установка изготовлена и смонтирована на промплощадке. Проведены пуско-наладочные работы, и установка подготовлена к длительным испытаниям.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ САЖЕВЫХ ФИЛЬТРОВ В РЕЖИМЕ ПРОГРАММИРУЕМОГО ПОДЪЕМА ТЕМПЕРАТУРЫ

Т.Л. Павлова, Н.В. Верниковская, Н.А. Чумакова

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск,
пр. Ак. Лаврентьева, 5, e-mail: vernik@catalysis.nsk.su*

В настоящее время наряду с автомобилями с бензиновыми двигателями внутреннего сгорания увеличивается количество автомобилей с дизельными двигателями, что обусловлено их высокой эффективностью и низкой стоимостью топлива. Если для бензиновых двигателей проблема очистки отработанных газов решается вполне удовлетворительно, то для дизельных двигателей она до сих пор актуальна, что объясняется другим составом отработанных газов, в частности, наличием большого количества частиц сажи. Наиболее перспективными считаются методы, основанные на использовании каталитических и некаталитических фильтров различных конструкций.

В работе теоретически исследуются сажевые фильтры в виде блоков с узкими длинными каналами, стенки которых изготовлены на основе волокнистого материала с катализатором, размещенным в материале стенки. При этом стенки проницаемы для газового потока и полупроницаемы для частиц сажи, что позволяет избежать значительного роста перепада давления по фильтру при заполнении его частицами сажи и проблем с регенерацией (рис. 1).

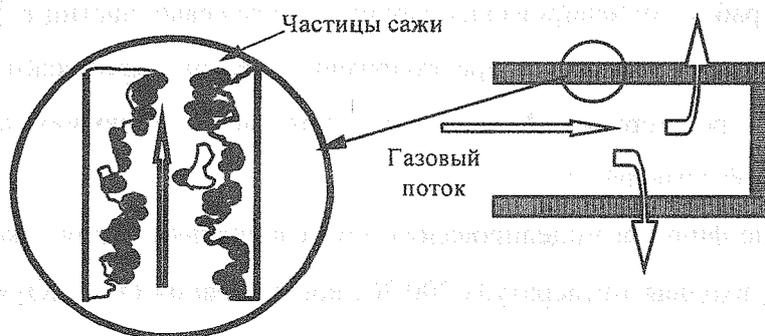


Рис. 1. Организация фильтрации газового потока с частицами сажи
через волокнистый материал

Проведено математическое моделирование динамики заполнения сажей и окислительной регенерации фильтра на основе волокнистого материала. За основу взята мате-

матическая модель [1], использованная для моделирования сажевых фильтров из вспененных материалов. Модель процессов, протекающих в стенке фильтра, включает в себя нестационарные уравнения для концентраций сажи, O_2 и CO_2 в газовой фазе, содержания сажи в твердой фазе, температуры фильтра, а также уравнение для расчета перепада давления. В уравнении по температуре учитывается конвективный теплоперенос и тепловыделение в результате окисления сажи. В уравнениях массового баланса учитывается конвективный перенос сажи, O_2 и CO_2 потоком, изменение концентраций O_2 и CO_2 за счет реакции окисления сажи, уменьшение концентрации сажи в газовой фазе за счет улавливания сажи на внутренней поверхности волокнистого материала с учетом инертного соударения, перехвата, броуновской диффузии и их сочетания. В уравнении для содержания сажи в твердой фазе учитывалось накопление сажи на поверхности волокнистого материала за счет вышеперечисленных механизмов улавливания и уменьшение содержания сажи в результате её окисления. Учитывается также изменение порозности стенки фильтра по мере заполнения фильтра сажей. Мы не рассматривали вклад термического окисления сажи, так как область температуры остается ниже значений, необходимых для некаталитического окисления.

Для численного построения решения полученной модели разработан и реализован эффективный алгоритм, позволяющий рассчитывать как распределение концентраций и температуры по толщине стенки фильтра, так и эволюцию системы во времени. Алгоритм основан на использовании метода «прямых». Система обыкновенных дифференциальных уравнений, полученная после дискретизации по пространственной переменной уравнений в частных производных с учетом граничных условий, интегрируется методом Розенброка 2-го порядка точности с автоматическим выбором шага.

В данной работе моделировалось накопление сажевых частиц в фильтре и окислительная регенерация фильтра, в предположении, что они протекают последовательно. Окислительная регенерация фильтра исследовалась в условиях программируемого подъема входной температуры.

Заполнение фильтра моделировалось при следующих параметрах: время заполнения 20 минут, входная температура 200 °С, концентрация O_2 и CO_2 в газовой фазе 8 и 7% об., соответственно, начальная концентрация сажи в газовой фазе $0,13 \text{ г/м}^3$, длина фильтра 25 мм, линейная скорость газа в стенке фильтра 1 м/с. В конце цикла заполнения содержание уловленной сажи в фильтре составляет $28,9 \text{ кг/м}^3$ – на входе в фильтр и $1,03 \text{ кг/м}^3$ – на выходном участке фильтра, перепад давления по фильтру возрастает от 26,53 (незаполненный фильтр) до 38,53 кПа к концу заполнения.

Теоретически было исследовано несколько режимов регенерации, начиная с полученного распределения сажи по толщине стенки. Входную температуру повышали с разными скоростями, начиная с 200, до 450, 500 °С. Можно отметить, что во всех случаях в первые моменты времени продолжается заполнение фильтра сажей, а затем происходит снижение содержания сажи в фильтре.

Рассмотрим подъем входной температуры с 200 до 450 °С со скоростями 50, 60, 70° в минуту (рис. 2). В случае скорости подъема 50 °С/мин. в течение 5 минут, содержание сажи в фильтре на 3 минуте возрастает с 28,9 до 44,4 кг/м³ – на входном участке фильтра, перепад давления, соответственно, увеличивается с 38,5 до 62,6 кПа; к концу 5 минуты содержание сажи снижается до 5,9 кг/м³ – на входном участке фильтра и до 0,02 кг/м³ – на выходе, перепад давления по фильтру снижается до 39 кПа. При регенерации со скоростью подъема входной температуры 60 °С/мин. в течение 4 минут сначала так же наблюдается рост количества сажи в фильтре: до 39,9 кг/м³ – на входе (к 2-ой минуте) и соответствующий рост перепада давления до 53,8 кПа; затем до конца регенерации содержание сажи снижается до 7,2 кг/м³ – на входе и до 0,02 г/м³ – на выходе, перепад давления по фильтру снижается до 39,3 кПа. В случае подъема входной температуры со скоростью 70 °С/мин. в течение 3,5 минут содержание сажи к концу регенерации снизится до 6,04 кг/м³ – на входе и до 0,01 кг/м³ – на выходном участке фильтра, предварительно увеличась (на 2-ой минуте) до 37,6 кг/м³ – на входе. Перепад давления, соответственно возрастет до 51,6 кПа и затем снизится до 39,5 кПа.

В случае программируемого подъема входной температуры с 200 до 500 °С со скоростями 50, 60, 70 °С/мин., в течение 6, 5 и 4 минут, соответственно, можно достичь еще более полной регенерации фильтра, чем при рассмотренных выше режимах регенерации. Содержание сажи в фильтре к концу регенерации достигнет 0,073, 0,09 и 0,1 кг/м³ – на входе в фильтр, при указанных скоростях подъема входной температуры соответственно, а на выходе из фильтра содержание сажи уменьшится одинаково до 0,007 кг/м³. Как и в предыдущих вариантах регенерации, в начале будет наблюдаться рост содержания сажи на входном участке фильтра: до 44,4, 40 и 37,6 кг/м³ при скорости подъема температуры 50, 60 и 70 °С/мин., соответственно. Изменение величины перепада давления в ходе регенерации следующее: сначала перепад давления вырастет с 38,5 до 62,6 кПа (на 4 минуте), затем снизится до 40,8 кПа – при скорости подъема входной температуры 50 °С/мин.; вырастет с 38,5 до 53,8 кПа (на 3-ей минуте), затем снизится до 40,8 кПа – при скорости подъема входной температуры 60 °С/мин., и вы-

растет с 38,5 до 51,6 Па (на 3 минуте), затем снизится до 41 кПа – при скорости подъема входной температуры 70 °С/мин. Важно отметить, что при программируемом подъеме входной температуры, фильтр в целом не испытывает перегрева, и температура в нем не превышает того уровня, до которого повышается температура входа.

Если окисление проводить с постоянной входной температурой, равной 400 °С, в течение 5 минут, то содержание сажи в фильтре уменьшится от 28,9 до 1,7 кг/м³ – на входном участке и с 1,03 до 0,08 кг/м³ – на выходном участке фильтра, перепад давления снизится с 41 кПа до 38,2 кПа. Однако, при таком режиме регенерации наблюдается значительное повышение температуры в фильтре, – максимум достигает 880 °С.

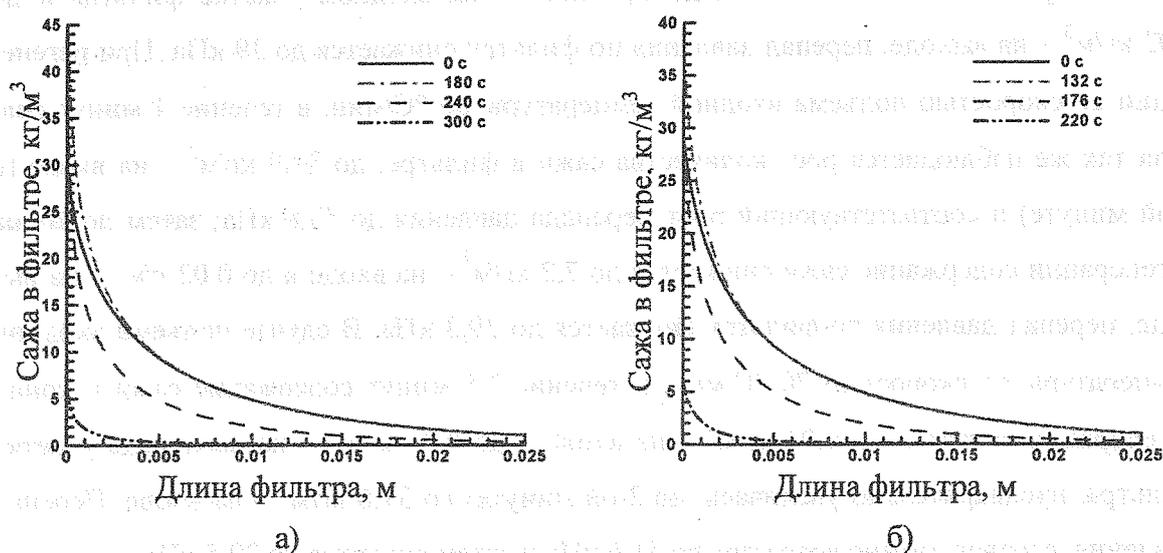


Рис. 2. Динамика изменения содержания сажи в фильтре в ходе регенерации для разной скорости подъема входной температуры: 50 (а) и 70 °С/мин. (б). Начальная температура входа 200 °С

Таким образом, предпочтительно проводить регенерацию каталитического сажевого фильтра, работающего при входной температуре 200 °С до начала регенерации, в режиме программируемого подъема входной температуры до 400...450 °С в течение 3,5...6 минут. Это позволит избежать перегрева фильтра и одновременно добиться более полной его регенерации.

Литература:

1. M. Ambrogio, G. Saracco, V. Specchia. Combining filtration and catalytic combustion in particulate traps for diesel exhaust treatment. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56, 1613-1621.

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ РАБОТЫ АППАРАТА ТОНКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗА ОТ H₂S

В.Л. Гартман

ОАО Новомосковский институт азотной промышленности

301650, Новомосковск Тульской обл., ул. Кирова, 11, niar_sm@novomoskovsk.ru

В настоящее время тонкая очистка природного газа от H₂S и небольших количеств других сернистых соединений происходит за счет их необратимой реакции с гранулами высокодисперсного оксида цинка



Процесс очистки обычно проводят при давлении в аппарате 1 ÷ 45 ат в диапазоне температур 260 ÷ 395°C при объемных скоростях 600 ÷ 2000 ч⁻¹. Среднеинтегральное общее содержание серы составляет сейчас на разных заводах от 0 до 55 мг/нм³, а максимальное доходит до 70 мг/нм³. Максимально допустимое содержание серы на выходе узла сероочистки колеблется в диапазоне 0.1 ÷ 0.5 мг/нм³.

Две главные особенности, отличающие поглощение серы от обычных каталитических процессов, это:

а) принципиальная нестационарность

Каждый элементарный акт реакции (1), кроме выполнения целевой функции – вывода серы из газовой фазы, – необратимо снижает защитное действие слоя поглотителя.

б) многоуровневая структура

Фронты реакции в газовой и твердой фазах одновременно и взаимосвязанно перемещаются по слою, гранулам и частицам ZnO. Сероводород диффундирует по порам гранулы к поверхности вторичных агрегатов, затем по межкристаллитным промежуткам (плоским дислокациям) в первичных частицах сера попадает на поверхность кристаллитов, откуда начинается ее диффузия в кристаллит (область когерентности). Кислород, сначала в виде атомов, а по порам в составе H₂O, прodelьывает тот же путь в обратном направлении.

В [1] было показано, что сопряженная задача моделирования реакции малой примеси H_2S в газе со слоем пористых гранул ZnO (при условии первого порядка ее скорости по H_2S) может быть разделена на две независимых: выражение для локальной скорости реакции в слое определяется путем анализа движения фронта поглощенной серы по грануле в квазистационарном приближении в рамках модели сжимающегося ядра (рис.1), а затем используется в задаче о движении фронтов серы в газовой фазе и слое поглотителя. Отметим, что вторая задача в простейшем случае сводится к системе двух дифференциальных уравнений в частных производных гиперболического типа с нелинейными правыми частями.

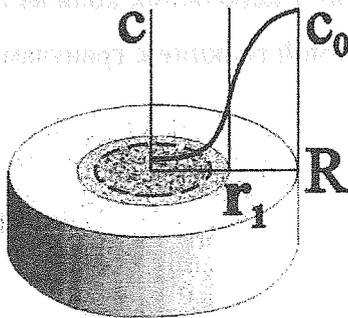


Рис. 1. Характер распределения примеси в порах частично осерненной гранулы. c – содержание H_2S в газовой фазе внутри гранулы; c_0 – содержание H_2S в газовой фазе у поверхности гранулы; R – радиус гранулы; r_1 – радиус границы раздела зон.

Оказалось, с одной стороны, что эта задача имеет решение в квадратурах. С другой стороны, можно ввести переменный коэффициент эффективности реакции в грануле, связанный с внутридиффузионным торможением в ее порах. Характер зависимости этого коэффициента от локального значения степени конверсии ZnO в ZnS , а именно, его приблизительное постоянство в широких пределах значений степени конверсии, позволяют использовать при анализе и прогнозировании работы аппаратов серопоглощения модель Бохарта-Хиншеллвуда [2, 3]. В этой модели система уравнений, описывающая работу слоя поглотителя, имеет явное аналитическое решение, а для таких важных для технологии параметров, как степень $\bar{\alpha}$ использования сероемкости загрузки и время $t_{пр}$ пробега загрузки до проскока предельно допустимого содержания сероводорода на выходе аппарата, как и для ряда других, получаются простые аналитические выражения:

$$\bar{\alpha} = 1 - \frac{V}{Q} \ln \left(\frac{c_0}{c_1} - 1 \right),$$

$$t_{пр} = \frac{P_0}{\bar{c}_0 V} \bar{\alpha},$$

характерная ширина фронта поглощенной серы

$$\Delta x = 4uQ^{-1} = 4LVQ^{-1},$$

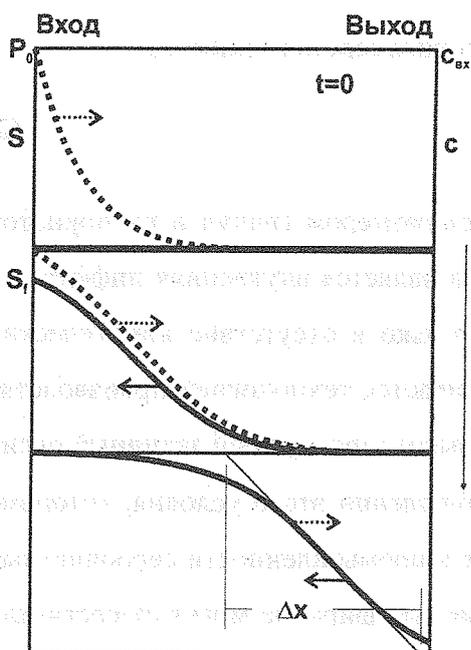


Рис. 2. Профили распределения серы в аппарате серопоглощения

где \bar{c}_0 — среднеинтегральное содержание серы в газе на входе в слой; c_0 — мгновенное содержание серы в газе на входе в слой; V — объемная скорость; Q = динамическая характеристика поглотителя; P_0 — сероемкость единицы объема слоя поглотителя; L — длина слоя. Для большинства известных современных поглотителей (за исключением 1 – 2 марок), значения Q (приведенные к нормальным условиям) составляют $7500 \div 8000 \text{ ч}^{-1}$ (7800 ч^{-1} для НИАП-02-01[4]). Тогда для аппарата сероочистки агрегата АМ-76 ($V = 600 \text{ ч}^{-1}$) ширина Δx фронта в поглотителе (высота зоны массопередачи) составляет около 30% суммарной высоты слоя поглотителя. Скорость

движения фронта серы в поглотителе для крупнотоннажного агрегата в современных условиях имеет порядок миллиметров в сутки.

Подчеркнем, что полученные по приведенным формулам оценки пробега и степени использования сероемкости являются нижними.

Профили распределения (фронты) серы в потоке газа и слое поглотителя показаны на рис. 2.

Описанный выше подход к прогнозированию работы аппарата серопоглощения был апробирован при расчете экономической загрузки узла сероочистки, выполненном сотрудниками ОАО НИАП вместе со специалистами ОАО "Метафракс" (г. Губаха, Пермской обл.) и ICI Syntetix при реализации экономической загрузки узла сероочистки агрегата метанола М-750 [5].

Учет структуры локальной скорости реакции (1) в условиях внутридиффузионного торможения в грануле, а также характерных значений таких свойств поглотителя, как отношение коэффициентов диффузии свежего и осерненного поглотителя и характерная ширина фронта ZnS в грануле, позволяет получить приближенное выражение для основной интегральной технологической характеристики аппарата серопоглощения – степени $\bar{\alpha}$ использования сероемкости загрузки, – учитывающее, кроме уже упоминавшихся параметров, характерный размер гранул поглотителя R ,

эффективный коэффициент диффузии $D_s^{*(1)}$ сероводорода в порах гранулы при атмосферном давлении и рабочее давление P (ат) аппарата серопоглощения:

$$\bar{\alpha} \approx 1 - \frac{R^2 V^{(1)}}{10 D_s^{*(1)}} \left(1 + \frac{0.22}{\sqrt{P}} \right) \ln \left(\frac{c_0}{c_1} - 1 \right) \quad (2)$$

Таким образом, динамика аппарата определяется размером гранул и их пористой структурой, то есть лимитирующей стадией процесса является внутренняя диффузия в порах гранулы. Конечно, это может иметь место только в отсутствие кинетических ограничений скорости реакции (1), которое обеспечивается технологией производства современных поглотителей, позволяющей получать высокодисперсный активный оксид цинка (удельная поверхность $40 \div 50 \text{ м}^2/\text{г}$). При соблюдении этого условия, которому удовлетворяют большинство применяющихся сейчас в промышленности сероочистных масс, динамические характеристики поглотителей разных фирм не могут существенно отличаться в силу ограничений, налагаемых необходимой прочностью, сероемкостью единицы объема аппарата и перепадом давления по слою поглотителя, особенно при невысоких давлениях.

С другой стороны, если значение $D_s^{*(1)}$ получено путем обработки экспериментальных данных по поглощению H_2S гранулами ZnO при определенных условиях, формула (2) позволяет оценивать динамические свойства поглотителя в определенном диапазоне размеров гранул и условий эксплуатации.

Библиография

1. Гартман В.Л., Данциг Г.А., Кондращенко Т.А., Григорьева Т.П. // Исследования катализаторов производства аммиака: Тр. ГИАП. — М., 1985. — С. 85–95.
2. Bohart G.S., Adams E.Q. // J. Am. Chem. Soc., 42, 523 (1920).
3. Danby C.J., Davoud J.G., Everett D.H., Hinshelwood C.N., Lodge R.M. // J. Chem. Soc. — 1946. — С. 918–934.
4. ТУ 113-03-2002-86.
5. Даут В.А., Гартман В.Л., Коновалов С.Я., Тарарышкин М.В., Обысов А.В., Бесков В.С., Голосман Е.З. // Хим. пром. — 2000. — №10. — С. 507–511.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ЩЕЛОЧНЫХ СУЛЬФИДНЫХ СТОКОВ

Н.М. Добрынкин, М.В. Батыгина, О.Л. Елин*, Х.Х. Рахимов*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Пр. Ак. Лаврентьева, 5, Новосибирск-90, 630090, Россия

Факс: (8-3832)-341878, Тел.: (8-3832)-344491, E-mail: dbn@catalysis.nsk.su

** ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»*

Салават-6, 453200, Республика Башкортостан

Аннотация

Данная работа посвящена исследованию реакции жидкофазного окисления кислородом сульфидсодержащих сточных вод в присутствии твердых катализаторов. Эксперименты проводились в статической установке полного перемешивания с реактором высокого давления и проточной установке. Конверсия и селективность окисления сульфидов в сульфаты определены при различных температурах и времени проведения реакции. Использование графитоподобного материала Сибунита в качестве катализатора и адсорбента позволяет осуществлять окисление сульфидов в сульфаты при $T=110-130$ °С, окисление сероорганических и органических компонентов при $T=200-220$ °С, и решить проблему утилизации как щелочных сульфидных стоков, так и газовых выбросов.

Введение

Проблема экономичного и эффективного способа очистки сточных вод наиболее остро стоит в нефтехимии, целлюлозно-бумажной, текстильной промышленности (особенно красильных производств), органическом синтезе, предприятий пищевой промышленности и других. В связи с необходимостью сохранения водных ресурсов и переработки промышленных отходов с получением полезных продуктов, в последние годы предложен ряд новых технологий переработки сточных вод. Одним из наиболее эффективных методов очистки сточных вод от растворенных в них токсичных соединений, способных подвергаться окислительным превращениям, является процесс окисления кислородом в жидкой фазе. Данный метод успешно применяется при очистке различных сточных вод, содержащих примеси в концентрации 10-100 г/л [1-2]. Для утилизации низкоконцентрированных растворов предложена адсорбционно-каталитическая жидкофазная технология [3]. В данной работе исследована возможность применения упомянутых жидкофазных технологий для утилизации щелочных сульфидных стоков нефтехимических производств.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились с использованием реальных стоков и модельных растворов сульфида натрия и ($C_{Na_2S} - 0.2-2.0 \text{ М}$, $\text{pH } 11.0-14.0$) в статической установке полного перемешивания с реактором высокого давления объемом 200 мл и проточной установке с реактором прямоточного восходящего движения фаз. В работе использовались: графитоподобный углерод – сибунит ($1.0-1.2 \text{ мм}$, $360 \pm 80 \text{ м}^2/\text{г}$, прочность на раздавливание – не менее 140 кг/см^2), а также нанесенные углеродные катализаторы различного состава. Условия проведения экспериментов составляли:

Окисление сульфида натрия

Объем раствора	150 мл	Начальное давление кислорода	1.0 МПа
Загрузка катализатора	1 г	Время реакции	1-2 ч.
Температура:	80-130 °С	Рабочее давление O_2 (МПа):	0.1-1.0 МПа

Окисление органических и сероорганических веществ

Температура:	180-240 °С	Рабочее давление O_2 (МПа):	1.0-4.0 МПа
--------------	------------	-------------------------------	-------------

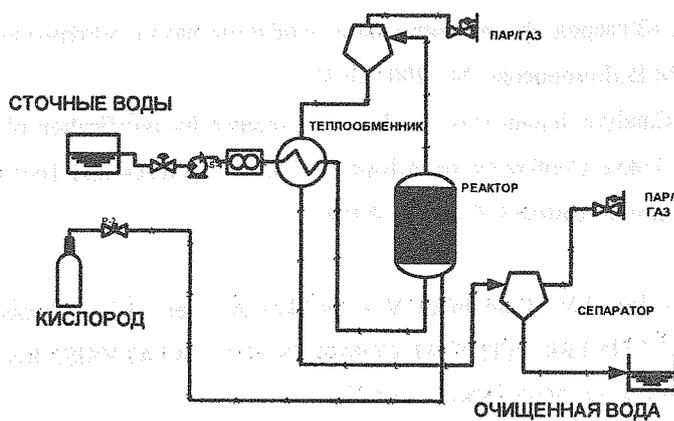
Результаты и обсуждение

Жидкофазное окисление кислородом сульфида натрия в сульфат натрия в щелочной среде протекает наиболее вероятно посредством многоэлектронного переноса: $S^{2-} \rightarrow S^{6+} + 8e^-$, $S^{2-} \rightarrow S^{4+} + 6e^-$ и $S^{2-} \rightarrow S^{2+} + 4e^-$, а в нейтральной и кислой средах наиболее вероятны одно- и двухэлектронные механизмы, приводящие к образованию полисульфидов и элементной серы [4]. Среди исследованных нами катализаторов на основе различных углеродных систем, наиболее активными и селективными в отношении реакции окисления сульфида натрия в сульфат, оказались углеродные материалы «Сибунит». Их каталитическая активность практически не зависит от удельной поверхности катализатора, числа карбонатно-карбоксилатных групп, роль которых предполагалась определяющей в процессе многоэлектронного переноса. Специально поставленные эксперименты показали, что в реакторе полного перемешивания наблюдаемая скорость процесса пропорциональна амплитуде и частоте колебаний реактора – без выхода на насыщение. Это позволило заключить, что, во-первых, механизм реакции имеет электрохимическую природу – реакция протекает в двойном электрическом слое, и проведенные оценки характерных времен протекания реакции составляют миллисекунды, а во-вторых, наблюдаемая скорость реакции определяется массообменом кислоро-

да. В связи с этим были проведены расчеты для трехфазной модели газ – жидкость – твердое с использованием критериального подхода.

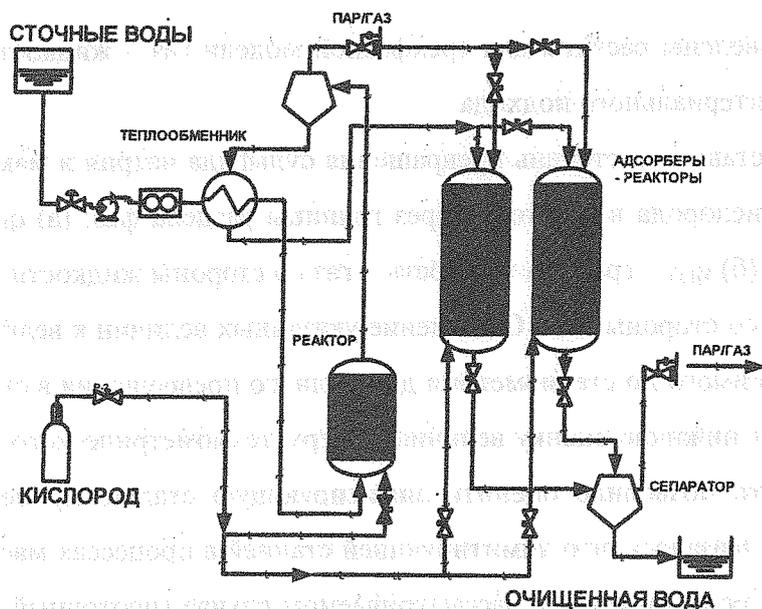
Были рассчитаны и сопоставлены: степень превращения сульфида натрия и максимально возможные потоки кислорода в реакторе через границы раздела фаз: (а) q_{LS} – граница жидкость – твердое, (б) q_{LG} – граница жидкость – газ со стороны жидкости, (в) q_{GL} – граница жидкость – газ со стороны газа. Отношение указанных величин к величине потока кислорода, необходимого по стехиометрии для полного превращения в сульфат натрия ($q_{O_2}=2q_{Na_2S}$), дает нижнюю оценку величины сверхстехиометрического кислорода на границах фаз, что позволило оценить лимитирующую стадию процесса окисления сульфида натрия. Оказалось, что лимитирующей стадией в процессах массообмена при транспорте кислорода является в рассматриваемом случае (проточный лабораторный реактор данной конструкции и указанные режимы процесса) транспорт на границе жидкость – газ. При этом расчетные величины x_{LG} оказались на 2 порядка ниже требуемых по стехиометрии для осуществления реакции $Na_2S + 2O_2 \rightarrow Na_2SO_4$, в то время как величина x_{LS} оказалась близкой к 1. Физически такая ситуация может иметь место при достаточно медленном протекании реакции в объеме или высоком коэффициенте массопереноса, когда концентрация реагента (в данном случае – Na_2S) поддерживается фактически постоянной и равной ее исходной концентрации в жидкой фазе вплоть до поверхности раздела жидкость-газ. На основании проведенных экспериментов осуществлены расчеты промышленного реактора с заданной производительностью $17 \text{ м}^3/\text{ч}$:

Диаметр реактора (внутр.) ID, м	Высота реактора L, м	Загрузка ката- лизатора, M, т	Конверсия Na_2S , X, %	Селективность обра- зования Na_2SO_4 , S, %
0.775	0.5	0.142	99,95	97



Технологическая схема установки состоит из реактора окисления (цилиндрический автоклав, изготовленный из нержавеющей стали), воздуходувки, насоса для жидкости, циркуляционного насоса, теплообменника и бака для раствора, направляющегося на

переработку, и бака для хранения продукта.



Для решения проблемы утилизации дегазируемых продуктов и глубокой очистки стока от органических и сероорганических веществ, нами рассмотрены возможности адсорбционно-каталитического метода с использованием в качестве катализатора-адсорбента углеродных материалов. Метод заключается в про-

пуске очищаемого водного раствора через зернистый слой катализатора-адсорбента при нормальных условиях ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 атм.) до появления на выходе из слоя примесей загрязняющих веществ (типичная продолжительность адсорбционной стадии $30\text{-}100\text{ ч}$). Далее на входе в слой одновременно поднимают температуру и давление за счет подачи воздуха. Адсорбированные примеси при этом быстро каталитически окисляются в жидкой фазе в безвредные соединения: диоксид углерода, сульфаты и др. (продолжительность каталитической стадии $1\text{-}1,5\text{ ч}$), и слой готов к повторному использованию для адсорбционной очистки раствора.

Как оказалось, полное окисление сероорганических и органических компонентов при возможно при $T=200\text{-}220\text{ }^{\circ}\text{C}$, что позволяет комплексно решить проблему утилизации как щелочных сульфидных стоков, так и газовых выбросов.

Литература

1. Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Носков А.С. Исследование и применение углеродных материалов в процессах адсорбционной и каталитической окислительной очистки сточных вод и технологических растворов. 1-ая Междунар. Конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, МГУ им. М.В.Ломоносова, М., 2002, с. 87.
2. Batygina M., Dobrynkin N., Noskov A. Catalytic liquid-phase oxidation by oxygen for purification of industrial wastewater. // TOCAT-4 Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology. July 14-19th, 2002, Tokyo, Japan. Program/Abstracts, O-B-43, P.108.
3. Патент РФ № 2176618.
4. Bal'zhinimaev B.S., Batygina M.V., Dobrynkin N.M., Likholobov V.A., Noskov A.S., et.al. Heterogeneous Catalytic Oxidation of Sodium Sulfide // 12TH INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS, Recent Reports of the 12thICC, Granada, Spain, July 9-14, 2000. CD-ROM, RR035.

ОПТИМИЗАЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ ПО ДЛИНЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СЛОЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СО

Е.С. Борисова, М.В. Волкова, Е.А. Лобынцев*, И.А. Полухина,

Е.М. Славинская, В.М. Ханаев

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

Пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск

**Омский филиал Института катализа, ул. Нефтезаводская, 54, 644040, Омск*

E-mail: Khan@catalysis.nsk.su

В настоящее время при очистке выхлопных газов дизельных двигателей внутреннего сгорания одной из главных задач является очистка газов от токсичных примесей при запуске двигателя, когда температура газов еще достаточно низка. Она решается на основе разработки катализаторов, устойчиво окисляющих СО при низких температурах. Известно, что наиболее эффективными катализаторами окисления СО являются нанесенные катализаторы, содержащие в своем составе платину. Обычно содержание платины в катализаторах окисления СО составляет 0.02-0.2% масс. Учитывая высокую стоимость платины, актуальной является задача снижения содержания платины в катализаторах окисления СО при сохранении степени очистки газов.

Наряду с разработкой новых типов низкопроцентных платиновых катализаторов окисления СО, обладающих высокой активностью при малом содержании активного компонента, представляется целесообразным провести анализ возможности повышения активности сотового блока в целом. Этого можно добиться за счет оптимального распределения активного компонента по длине блока. В условиях существования диффузионного торможения для реагентов условия работы активного компонента катализатора становятся различными по длине каталитического слоя. Это создает предпосылки для оптимизации распределения активного компонента с целью повышения степени превращения при фиксированной массе платины или ее уменьшения при заданной степени превращения [1].

В данной работе были получены экспериментальные данные по влиянию концентрации Pt на окисление СО, сформулирована задача для определения оптимального профиля распределения активного компонента по длине катализатора, предложены ме-

УД-III-5

тоды решения данной задачи и приведены расчетные распределения активного компонента по длине реактора.

• Экспериментальная проверка влияния концентрации платины на скорость реакции

Приготовление катализаторов.

Алюмо-платиновые образцы катализаторов готовили хемосорбцией раствора H_2PtCl_6 ($C_{Pt} = 24.5$ мг/мл) на микросферический $\gamma-Al_2O_3$. Содержание платины составляло 0.25, 0.50, 1.0 и 2.0 вес.%. После пропитки образцы сушили на воздухе при $100^\circ C$ в течение 1 ч, прокаливали при $600^\circ C$ в течение 2 часов на воздухе и 6 часов в токе воздуха.

Исследование реакции окисления CO проводилось в установке с проточно-циркуляционным реактором при следующих экспериментальных условиях: температура – $150-170^\circ C$; общее давление – 2.7 атм; скорость реакционной смеси – 4.5 л/ч; фракция катализатора – 0.125-0.25 мм. На экспериментальной установке поддерживалась скорость циркуляции 450 л/ч и кратность циркуляции – 100.

После установления стационарной активности проведено исследование зависимости скорости реакции от концентрации CO в реакторе. Наблюдаемый порядок скорости реакции по монооксиду углерода составил минус 1. При исследовании зависимости скорости реакции от концентрации платины в катализаторе скорость реакции сравнивалась при одинаковых концентрациях CO и кислорода над катализатором. В интервале концентраций Pt 0.25-2% было получено, что зависимость удельной скорости реакции (на 1 грамм Pt) от концентрации платины имеет степенной вид с показателем степени 0.9.

• Математическая модель окисления

Поведение реактора идеального вытеснения с температурным профилем поверхности катализатора $T_s(z)$ по длине реактора z можно выразить следующими уравнениями [1]:

$$\left\{ \begin{array}{l} G \frac{dx}{dz} = k\rho(T)S(x_s - x) \\ c_p G \frac{dT}{dz} = \alpha S(T_s - T) \\ k\rho S(x - x_s) = w(z)\eta(\rho x_s, T_s)\Omega(\rho x_s, T_s) \\ z = 0: x = x_0, T = T_0 \end{array} \right. \quad (1)$$

где: ρ – плотность потока, $кг/м^3$; η – степень использования катализатора; Ω – скорость реакции, $сек^{-1}$; c_p – теплоемкость катализатора, $Дж/(кг \cdot K)$; G – удельный массовый рас-

ход, $\text{кг}/\text{м}^2 \text{ сек}$; k – коэффициент массообмена, $\text{м}/\text{сек}$; S – удельная поверхность катализатора, м^{-1} ; T, T_s – температура потока и поверхности катализатора, соответственно, К ; w – содержание активного компонента, $\text{кг}/\text{м}^3$; x, x_s – массовая доля реагента в потоке и на поверхности катализатора, соответственно; z – координата по длине реактора. Индекс «0» обозначает условия на входе в реактор.

В модели была принята линейная зависимость наблюдаемой скорости реакции от содержания активного компонента $w(z)$ в катализаторе.

• Постановка задачи оптимизации

(3) Оптимизации распределения активности катализатора по длине слоя допускает две постановки:

1. минимизация массы активного компонента в слое при фиксированной степени превращения;
2. максимизация степени превращения при заданной массе активного компонента.

Первая задача записывается в виде:

$$M(x_1) = \min_{\substack{x(0)=1 \\ x(1)=x_1}} \int_0^L w(z) dz, \quad (2)$$

где L – длина каталитического слоя (м).

Получение максимальной степени превращения при фиксированной массе активного компонента M_2 сводится к нахождению корня x_1 уравнения [1]:

$$M(x_1) = M_2, \quad (3)$$

где $M(x_1)$ вычисляется по уравнению (2), а M_2 – заданная величина массы активного компонента.

• Методы решения: поиск в определенном классе функций и вариационный подход

Задавая различные распределения активного компонента $w(z)$ по длине реактора и решая для каждого из них систему уравнений (1), можно найти распределение активного компонента, для которого существует максимальная степень превращения реагента. Данный подход позволяет определить оптимальное распределение активного компонента в заданном классе функций. Однако выбор класса функций этим методом не определяется. Заметим, что если известен профиль концентраций реагента $x(z)$ по длине слоя, то по нему восстанавливается распределение активного компонента $w(z)$:

$$w(z) = \frac{-Gx'}{\eta(\rho x_s, T_s) \Omega(\rho x_s, T_s)}$$

Вводя обозначение

$$F(z, x, x') = \frac{-Gx'}{\eta(\rho x_s, T_s) k(T_s) \Omega(\rho x_s)},$$

можно показать [1], что каждая функция $x(z)$, реализующая минимум интеграла (2), должна удовлетворять дифференциальному уравнению Эйлера-Лагранжа:

$$\frac{d}{dz} \frac{\partial}{\partial x'} F(z, x') - \frac{\partial}{\partial z} F(z, x') = 0 \quad (4)$$

с граничными условиями:

$$x(0) = 1 \quad x(L) = x_1 \quad (5)$$

Таким образом, задача оптимизации распределения активного компонента сводится к решению уравнения Эйлера-Лагранжа (4) с граничными условиями (5).

• Оптимальные профили

На основе предложенной математической модели и расчетов было получено, что одновременный учет процессов тепло(массо)обмена и каталитической реакции окисления СО на платиносодержащих сотовых блоках позволяет проводить оптимизацию распределения активного компонента по длине сотового блока. Для того, чтобы стало возможным понизить температуру входного газового потока, сохраняя при этом необходимую степень превращения СО, требуется концентрация платины на входных участках блока. В рассмотренных примерах удается понизить входную температуру примерно на 10 °С. Для сокращения суммарного содержания платины в сотовом блоке необходимо концентрировать платину на участках, прилегающих к выходу из блока. С ростом входной температуры участок с наибольшей концентрацией платины следует перемещать в направлении входа газового потока. Суммарное сокращение содержания платины в сотовом блоке (при сохранении степени очистки) может достигать 20 – 40 % от первоначального содержания (равномерное распределение платины по длине блока) за счет перехода к оптимальному распределению.

Литература

1. Khanaev, V.M., Borisova, E.S., Noskov, A.S. (2002). Optimization of the active component distribution in the catalyst bed. *Doclady Chemistry*, 385 (4-6), 228.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция V

- **Новые типы химических и каталитических процессов (реакторов), в т.ч. при малых временах контакта и совмещении процессов превращения и разделения**

ACTIVELY WORKING

Section 7

• THESE ARE THE CONDITIONS OF EMPLOYMENT WHICH WILL APPLY TO ALL EMPLOYEES OF THE COMPANY (HEREINAFTER REFERRED TO AS "EMPLOYEES") WHOSE EMPLOYMENT IS CONTINGENT UPON THE COMPANY'S NEEDS AND WHOSE EMPLOYMENT IS NOT OTHERWISE SPECIFIED IN A COLLECTIVE BARGAINING AGREEMENT.



ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ РЕАКТОРНЫЙ БЛОК КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ С УВЕЛИЧЕННОЙ СТЕПЕНЬЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССА

Л.Б. Дачевич, А. Йесс, М.П. Камбур*, Д.А. Мухортов*

Университет Байрота, Германия, University Bayreuth, Universitaetstr. 30,

D-95447 Bayreuth, E-Mail: datsevich@uni-bayreuth.de

**ООО НПП «ЛЕДАХИМ», 188663, Ленинградская обл., ФГУП РНЦ «Прикладная химия», Опытный завод, E-mail: ledachem@yandex.ru*

Широкую область химической промышленности занимают процессы каталитического гидрирования органических соединений. Например, это наиболее распространенный способ получения аминсоединений, в частности, таких как анилин, толуиленид-амин и др. Другое направление использования каталитического гидрирования – это высокотемпературная гидроочистка, применяемая в нефтепереработке и нефтехимии.

Традиционно процессы гидрирования разделяют на два способа: газофазное каталитическое гидрирование и жидкофазное. При газофазном каталитическом гидрировании процесс проводят в двухфазных системах газ-твердое, при этом гидрируемое соединение переводят предварительно в газообразное состояние испарением. Для газофазного гидрирования используют реакторы со стационарным слоем катализатора.

Все процессы гидрирования являются высокоэкзотермичными, например, средняя теплота реакции составляет $400-500 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при образовании одной аминогруппы. Стационарные слои твердой заправки отличаются низкой теплопроводностью, поэтому отвести тепло реакции гидрирования за счет кондукции не представляется возможным. Поэтому в объеме реактора может развиваться тепловой взрыв, при котором процесс протекает почти в адиабатическом режиме и температура может достичь нескольких тысяч градусов. Это, соответственно, приводит к резкому росту давления с последующим разрушением конструкций аппарата. Поэтому для безопасной эксплуатации аппаратов используются специальные приемы регулирования и контроля температурных параметров процесса гидрирования.

Для газофазного гидрирования таким способом регулировки температуры внутри реактора является циркуляция водорода с его охлаждением во внешнем контуре. Так

как водород имеет относительно низкую массовую теплоемкость, то для недопущения перегрева количество циркулируемого водорода на несколько порядков превышает количество подаваемого в реактор исходного вещества. Все это приводит к усложнению аппаратного оформления процесса.

Не все вещества могут быть подвергнуты газофазному гидрированию, и в первую очередь это касается твердых соединений с высокими температурами кипения, а также соединения, гидрирования которых с высокой селективностью протекает при более низких температурах, чем их температура кипения. В этих случаях широкое применение получило жидкофазное гидрирование, при котором процесс протекает в трехфазной системе: газообразный водород, жидкое гидрируемое соединение или его раствор и твердое зерно катализатора. В настоящее время для жидкофазного гидрирования применяют два типа реакторов: с мелкодисперсным суспендированным катализатором и со стационарным слоем катализатора.

В реакторах с мелкодисперсным катализатором его суспендирование достигается, в частности, за счет применения механического перемешивания. Такие системы отличаются высокой интенсивностью массо – теплообмена в реакционной среде, что приводит к высокой удельной производительности аппарата и надежному контролю за температурой процесса. Однако трудности, связанные с отделением мелкодисперсного катализатора от реакционной массы, и невозможность подведения механической энергии перемешивания для аппаратов большого объема, не позволяют найти широкое применение этого типа реакторов для многотоннажных процессов.

Для этих случаев большее применение получили реактора со стационарным слоем катализатора. Самыми перспективными, с нашей точки зрения, являются так называемые пленочные реактора, в которых подача продукта осуществляется в верхнюю часть реактора, и далее он под действием гравитационных сил стекает по зерну катализатора в виде пленки. Регулирование и контроль температуры в реакторе происходит за счет циркуляции части жидкого продукта с его охлаждением во внешнем контуре. Иногда, для снятия тепла реакции применяется циркуляция водорода, но это менее эффективный способ. Пленочные реактора отличаются простотой аппаратного оформления и способами управления и контроля параметрами процесса, что делает низким себестоимость получаемых на них целевых продуктов. Однако, удельная производительность таких реакторов намного ниже, чем в системах с суспендированным катализатором. Так, для пленочных реакторов контактная нагрузка составляет величину $0.01-0.1 \text{ час}^{-1}$. Кроме того, как и для газофазных реакторов гидрирования, в случае аварийной оста-

новки циркуляции, в реакторе содержится как исходное соединение, так и водород, в количестве, достаточном для развития теплового взрыва. Это не позволяет говорить о высокой степени безопасности указанных реакционных систем.

Нами предложен новый тип реактора гидрирования со стационарным слоем катализатора, который отличается высокой удельной производительностью и безопасностью реакционной системы. Все указанные преимущества данного реакторного узла достигаются за счет того, что гидрирование проводят в одной жидкой фазе с использованием растворенного в ней водорода.

Для каталитических процессов наблюдаемая скорость реакции определяется тремя явлениями, протекающими в зерне катализатора: внешней диффузией водорода из газовой фазы к поверхности зерна катализатора, внутренней диффузией водорода и продуктов реакции в порах катализатора и собственно скоростью химической реакции. В реакторах со стационарными слоями катализатора из-за невысокой интенсивности массообмена в стекающей жидкой пленке лимитирующей стадией синтеза становится внешняя диффузия водорода. При этом максимальное диффузное сопротивление приходится на границу раздела фаз. Проведенные нами расчеты показали, что при использовании предварительно насыщенной водородом жидкой фазы наблюдаемая скорость реакции должна увеличиться в 8-10 раз. На основе этих расчетов нами был предложен новый принцип работы реакторного узла, основанный на предварительном насыщении гидрируемого вещества или его раствора водородом в интенсивном массообменном аппарате, называемом сатуратором. После этого насыщенная водородом жидкая фаза подается непосредственно в реактор гидрирования на стационарный слой катализатора. Принципиальная схема реакторного узла представлена на рис. 1.

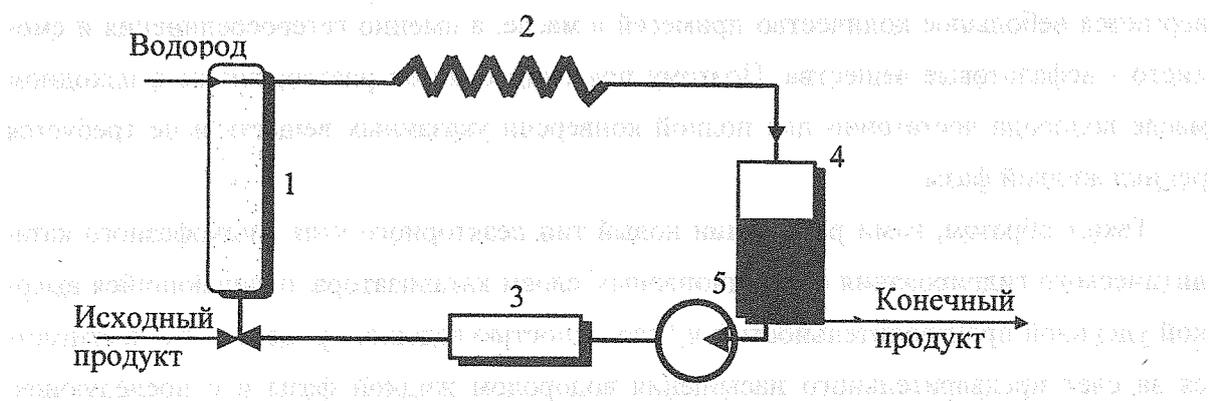


Рис. 1. Принципиальная схема реакторного узла: 1 - реактор; 2 - сатуратор;

3 - теплообменник; 4 - фазоразделитель; 5 - насос рецикла жидкой фазы.

Так как количество растворенного водорода в жидкости обычно меньше, чем необходимое для полной конверсии исходного соединения, то для подачи дополнительного водорода используется рецикл части жидкой фазы, которая перед возвратом в реактор также подвергается предварительному насыщению. Кроме того, как и для газофазных и жидкофазных процессов гидрирования рецикл жидкой фазы служит для регулирования и контроля температуры в реакторе. Однако, в отличие от указанных выше способов гидрирования, для нашего случая аварийное прекращение циркуляции не может привести к тепловому взрыву, т.к. количество растворенного водорода в реакторе и общее количество жидкой фазы, а также ее высокая теплопроводность, не позволяет подняться температуре в реакторе выше, чем на 10-15 °С.

На новом реакторном узле нами были проведены опытные проверки по гидрированию: фурфурола в фуриловый спирт и далее в тетрагидрофуриловый спирт, динитронафталина в диаминонафталин (ДАН), динитротолуола в толуилендиамин (ТДА), нитробензола в анилин, динитротриэтилбензола в диаминотриэтилбензол, отработанных технических масел (стадия гидроочистки).

Необходимо заметить, что применение нового способа гидрирования позволило увеличить производительность реактора в 3-4 раза по указанным веществам, и контактная нагрузка составила величину $0.05-0.4 \text{ час}^{-1}$, что уже близко к величинам, наблюдаемым в реакторах с суспендированным катализатором. Увеличение наблюдаемой скорости реакции оказалось, однако, в 2 раза меньше расчетной величины, что объясняется сложной макрокинетикой процесса и влиянием на него не только внешнедиффузионных процессов, но и собственно кинетики и диффузии внутри зерна катализатора.

Наилучшее применение новый узел гидрирования может найти в нефтехимических процессах, и в частности в гидроочистке отработанных технических масел, в том числе трансформаторных масел. Эти процессы характеризуются тем, что гидрированию подвергается небольшое количество примесей в масле, а именно гетеросоединения и смолисто - асфальтовые вещества. Поэтому при гидроочистке растворенного в исходном масле водорода достаточно для полной конверсии указанных веществ и не требуется рецикл жидкой фазы.

Таким образом, нами разработан новый тип реакторного узла жидкофазного каталитического гидрирования со стационарным слоем катализатора, отличающийся высокой удельной производительностью и безопасностью ведения процесса. Это достигается за счет предварительного насыщения водородом жидкой фазы и с последующей подачей одной жидкой фазы непосредственно в реактор на слой катализатора.

Разработанный реакторный узел нашел промышленное применение в процессе регенерации отработанного технического масла и получения анилина из нитробензола.

ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПЛАТИНОВОГО СТЕКЛОВОЛОКНИСТОГО КАТАЛИЗАТОРА НА РЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.Н. Загоруйко, В.Д. Готов**, Н.Н. Меньяйлов*, Ю.Н. Жуков**,

В.М. Янкилевич**, Б.С. Бальжинимаев, В.А. Чумаченко*,

Т.А. Попова*, Л.Г. Симонова

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

630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, zagor@catalysis.nsk.su;

**ОАО «Катализатор», 630058, Новосибирск, ул. Тихая, 1, gen@katcom.ru;*

***ФГУП «Бийский олеумный завод», 659315, Бийск, root@boz.biysk.ru*

Стекловолоконистые катализаторы представляют собой благородные металлы, введенные в весьма малых количествах (0,01-0,05 % масс.) в кремнеземную стекловолоконистую матрицу [1]. Проведенные исследования [2] показали, что такие катализаторы проявляют ряд уникальных каталитических свойств и могут быть использованы для проведения широкого спектра каталитических процессов. Оригинальная геометрическая форма, высокая гибкость, термическая и механическая прочность катализатора позволяют реализовать принципиально новые варианты осуществления промышленных процессов.

Перспективным является применение платиносодержащих стеклотканых катализаторов вместо традиционных ванадиевых систем в процессе окисления диоксида серы, постановке этой проблемы был посвящен доклад на предыдущей конференции «Химреактор-15» [3]. В этом случае актуальным становится вопрос стабильности работы катализатора на реальных газах сернокислотного производства, для изучения которого на ФГУП «Бийский олеумный завод» была создана пилотная установка.

Установка была смонтирована в байпас промышленному реактору окисления диоксида серы производительностью 240 тн МНГ/сутки. Исходная реакционная смесь отбиралась из газового потока, направляемого на 1-й слой аппарата: Прореагировавший газ после пилотного реактора направлялся в газоход на входе 5-го слоя аппарата. Установка была обеспечена системой КИПиА, позволявшей контролировать температурный режим пилотного реактора, а также трубками для отбора давления на входе и выходе слоя катализатора, по разности которых определялся перепад давления на слое катали-

УД-V-1

затора, и трубками для забора проб и последующего определения концентрации диоксида серы в исходном и прореагировавшем газе.

Реактор представлял собой цилиндрический аппарат с коническими крышками (рис.1), внутренний диаметр аппарата 0,5 м. Катализатор размещался послойно (10-30 слоев) в нижней части реактора. Для испытаний была приготовлена партия стеклотканного катализатора АОК-78-12 по ТУ 6-68-200-03, с содержанием платины 0,02-0,03%.

Носитель катализатора представлял собой тканый стекловолнистый материал, сплетенный из пучков, каждый из которых состоял из 3-х нитей (рис.2), причем каждая из нитей скручивалась из элементарных волокон диаметром 7-9 мкм [2]. Толщина каждой нити при этом составляла около 1 мм, толщина пучка – около 3 мм, проход между пучками представлял собой квадрат со стороной около 1 мм.

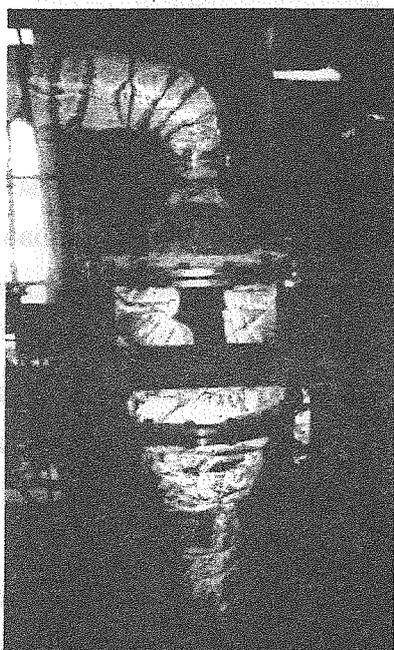


Рис. 1. Внешний вид пилотного реактора

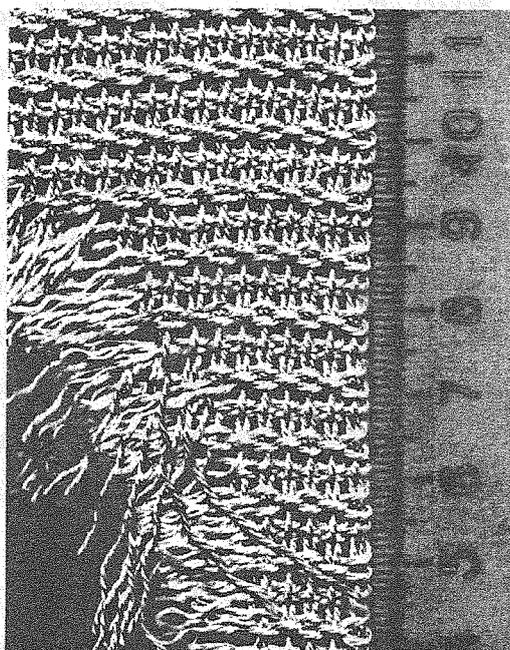


Рис. 2. Внешний вид катализатора

Общая длительность испытаний составила примерно 600 часов. Технологические параметры процесса приведены в таблице 1:

Табл. 1. Диапазон параметров пилотных испытаний.

№	Параметр	Ед.изм.	Диапазон
1.	Расход газа	м ³ /час	20 - 150
2.	Температура газа на входе в слой катализатора	С	340 - 450
3.	Температура газа на выходе из слоя катализатора	С	340 - 536
4.	Концентрация диоксида серы в исходном газе	% об.	6,85 - 9,7
5.	Конверсия SO ₂	%	до 50
6.	Перепад давления на слое катализатора	мм вод.ст.	6 - 55

Для оценки кинетических параметров работы катализатора использовалось приближение реактора идеального смешения по теплу и массе, а также кинетическое уравнение реакции окисления диоксида серы 1-го порядка по концентрации SO_2 . Обработка результатов показала существенное влияние внешнего массопереноса на наблюдаемую активность катализатора. Было обнаружено, что кинетическая область протекания реакции реализовывалась только при относительно высоких расходах газа, более $100 \text{ нм}^3/\text{час}$, при этом оценка величины наблюдаемой энергии активации составила 15 ккал/моль .

Порядок зависимости коэффициента внешнего массообмена от скорости газа составил в среднем примерно $0,93$, что заметно выше традиционного значения $0,5-0,6$ для зернистых слоев. Кроме того, отмечен рост этой величины в области высоких скоростей газа до значений, превышающих 1 . С теоретической точки зрения это означает, что в определенном интервале скоростей газового потока увеличение скорости (соответственно, уменьшение времени контакта) может приводить к росту конверсии реагентов, что в традиционных зернистых слоях катализатора наблюдается только в режимах, контролируемых внешней диффузией реагентов.

Логичным объяснением этого факта нам представляется динамическое изменение структуры течения потока в слое стеклотканного катализатора с ростом скорости газа. Если в области низких скоростей доминирует внешнее обтекание пучков нитей газом, то с ростом скорости начинает проявлять себя сквозное протекание газа – вначале сквозь пучки между нитями, а при дальнейшем увеличении скорости – сквозь нити, в пространстве между элементарными стекловолокнами катализатора, что приводит к повышению доступности поверхности катализатора и интенсификации массообмена.

Неожиданные явления были обнаружены при анализе данных по гидравлическому сопротивлению (ΔP) катализатора. В частности, порядок зависимости ΔP от скорости газа в большей части диапазона скоростей оказался необычно низким и равным $0,3-0,5$. По всей видимости, это связано как с динамическим изменением структуры течения газа в слоях стеклотканного катализатора, так и с изменением структуры самого слоя под действием газового потока. Анализ пусковых режимов (вскоре после загрузок катализатора) показал, что вначале гидравлическое сопротивление слоев заметно (в $1,7-2$ раза) превышает то значение, которое устанавливается впоследствии при длительной работе аппарата, причем это превышение уменьшается со временем и практически исчезает через $15-20$ часов работы. Возможно, в стартовых режимах происходит вынужденное изменение структуры упаковки слоев катализатора под действием потока газа, что спо-

способствует постепенному образованию каналов для прохода газа и снижению гидравлического сопротивления.

Из-за существенных колебаний исходных параметров процесса прямое сравнение было невозможным, поэтому для сопоставления активности катализатора в начале и конце испытаний были использованы корреляции по наблюдаемой кинетике реакции с учетом массообмена, полученные при анализе данных по всему временному интервалу. Поскольку теоретические данные отражают некоторую усредненную во времени характеристику, то в случае заметного изменения активности катализатора во времени наблюдалась бы тенденция к понижению или к повышению соотношения $K_{набл}/K_{теор}$ во времени. Однако, несмотря на видимый разброс данных (рис.3), можно утверждать, что сколько-нибудь значительной дезактивации катализатора на протяжении испытаний выявлено не было.

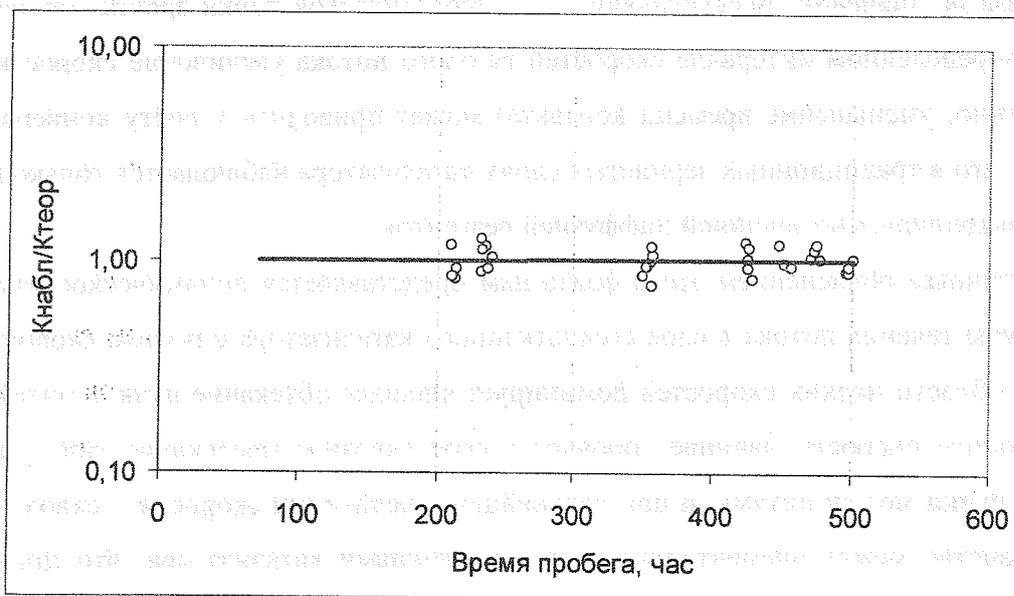


Рис. 3. Изменение относительной активности катализатора во времени.

В дальнейшем на пилотном реакторе будет продолжена отработка основных технологических режимов процесса окисления диоксида серы и определены оптимальные загрузки катализатора, на основании чего будут разработаны рекомендации по промышленному использованию стеклотканного платиносодержащего катализатора.

Литература

1. Л.Г.Симонова, В.В.Барелко, А.В.Токтарев, В.И.Зайковский, В.И.Бухтияров, В.В.Каичев, Б.С.Бальжинимаев. Кинетика и катализ, 2001, т.42, № 6, с. 917-927.
2. Б.С.Бальжинимаев, Л.Г.Симонова, В.В.Барелко, А.В.Токтарев, Д.А.Арендарский, Е.А.Паукштис, В.А.Чумаченко. Катализ в промышленности, 2002, т.5. стр. 33-39.
3. B.S. Bal'zhinimaev, L.G. Simonova, V.V. Barelko, A.V. Toktarev, V.I. Zaikovskij and V.A. Chumachenko. Chemical Engineering Journal, 2003, v.91, No 2-3, p.181-185.

СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ ПРИ МАЛЫХ ВРЕМЕНАХ КОНТАКТА НА БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**С.Н. Павлова, В.А. Садыков, И.И. Боброва, Н.Ф. Сапутина, О.И. Снегуренко,
Р.В. Бунина, А.Н. Саланов, В.А. Кузьмин, З.Ю. Востриков, И.А. Золотарский**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, pavlova@catalysis.nsk.su

Селективное каталитическое окисление метана в синтез-газ (СКО) при малых временах контакта является перспективным процессом для получения синтез-газа в компактных реакторах, способным заменить высокоэнергоемкий процесс паровой конверсии метана [1]. Природный газ часто содержит серосодержащие соединения, в связи с чем необходимы катализаторы СКО, устойчивые к процессам сульфатации. Известно, что системы на основе $CeZr$ оксидов устойчивы к сероотравлению, и высокая подвижность решеточного кислорода в этих оксидах может способствовать эффективной работе катализаторов как в СКО, так и в паровой и углекислотной конверсии метана [2-4].

В настоящей работе с целью разработки эффективных катализаторов, имеющих высокую активность в присутствии серосодержащих соединений, исследованы катализаторы на основе $Ce_xZr_{1-x}O_2$ твердых растворов, промотированные Pt и Rh и нанесенных на блоки сотовой структуры из корунда. Изучено влияние метода приготовления и состава катализаторов, конфигурации каталитического слоя на активность катализаторов в СКО, в том числе в присутствии паров воды и CO_2 (автотермический режим), реакциях паровой и углекислотной конверсии метана (изотермический режим).

Влияние метода приготовления на текстуру катализаторов и их активность в СКО. В качестве носителей использовали блоки сотовой структуры из Al_2O_3 с поверхностью 3-100 m^2/g . $Ce_xZr_{1-x}O_2$, наносили из соответствующих растворов солей пропиткой по влагоемкости или по методу Пеккини [6]. Полученные образцы сушили и прокаливали на воздухе при 900°C. Rh или Pt вводили пропиткой. В таблице 1 представлены химический состав и удельная поверхность некоторых образцов. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что во всех случаях нанесенные смешанные оксиды Ce и Zr представляют собой твердые растворы кубической модификации.

Таблица 1.

Образец	Носитель/ $S_{кат} м^2/г$	Состав акт.комп.	Состав ИПС			$K^*_{H_2O}$	$K^*_{CO_2}$
			CH_4	H_2O	CO_2		
						$см^3/г атм с$	
СГ-27	$\alpha-Al_2O_3/3$	11% LaNiRh	20	31	-	13	
СГ-53	$\alpha-Al_2O_3/3$	0.3%Rh/ 5.7%Ce _{0.875} Zr _{0.125}	21.5	28.1		0.33	
			20.5		27.8		0.4
СГ-74	$Al_2O_3/90$	0.3% Rh/ 9%Ce _{0.8} Zr _{0.2}	21.4	29.7		0.4	
СГ-54	$\alpha-Al_2O_3/3$	0.3%Pt/ 5.7%Ce _{0.875} Zr _{0.125}	18.1	29.1	-	1.2	
СГ-70	$Al_2O_3/65$	0.3% Pt/ 7.5%Ce _{0.875} Zr _{0.125}	18.4	28.5		1.6	
СГ-82	$Al_2O_3/80$	0.3% Pt/ 19%Ce _{0.8} Zr _{0.2}	19.3	27.5		4.5	
СГ-81	$Al_2O_3/80$	1% Pt/ 19%Ce _{0.8} Zr _{0.2}	20	28		5	
			16.5		24.1		7
СГ-83	$\alpha-Al_2O_3$	1% Pt/ 8%Ce _{0.2} Zr _{0.8}	21.6		30.4		11.2
			20		80		22.5
			9		91		53
ГИАП-16			18.7	28.6		2.1	
			37.3	62.7		2.7	

* - 750°C, 4-40 л/ч, проточно-циркуляционный реактор (скорость циркуляции 1000 л/ч)

По данным сканирующей электронной микроскопии стенки блоков с низкой поверхностью (3-10 м²/г) полностью покрыты пористым слоем Се-Zr оксида при его содержании 5-8%, при этом в случае метода Пекини слой имеет большую толщину. Для блоков с высокой поверхностью (60-90 м²/г) при том же содержании оксида, нанесенного методом пропитки, наблюдается неполное покрытие стенок слоем вторичного носителя. Для полного покрытия необходимо повысить содержание оксида до 15-20%, используя несколько пропиток.

Активность катализаторов зависит от способа введения благородного металла. Так, катализаторы, полученные пропиткой совместными растворами солей Се, Zr, Pt или Rh, имеют меньшую активность по сравнению с образцами, полученными при последовательной пропитке. Для пористых блоков это может быть связано как с различным распределением благородного металла по глубине стенки, так и с вхождением его в структуру сложного оксида.

Активность катализаторов в реакции паровой и углекислотной конверсии метана. Образцы, содержащие Pt, имеют на порядок более высокую активность по сравнению с Rh содержащими катализаторами, при этом активность образцов в обеих реакциях сопоставима (табл. 1). Эти результаты свидетельствуют о значительном влиянии

вторичного носителя на активность благородных металлов в реакциях реформинга метана. Так, известно, что в случае катализаторов Rh/Al_2O_3 и Pt/Al_2O_3 , без вторичного слоя $Ce_xZr_{1-x}O_2$, Rh более активен, чем Pt [5]. Кроме того, скорость углекислотной конверсии метана ниже скорости паровой конверсии [1].

Увеличение содержания оксида и снижение отношения Ce/Zr приводят к росту активности, причем последний эффект наиболее ярко выражен для образцов с низкой поверхностью: при изменении отношения $Ce-Zr$ от 7 до 0.25 константа скорости реакции конверсии увеличивается на порядок (сравнить образцы СГ-54 и СГ-83).

Влияние состава, конфигурации и длины каталитического слоя на активность блочных катализаторов в СКО. Для образцов с низкой поверхностью при снижении соотношения Ce/Zr от 7 до 0.25 конверсия метана и селективность по синтез-газу растут. Эти результаты коррелируют с приведенными выше данными для паровой и углекислотной конверсии метана. В случае образцов с высокой поверхностью, конверсия метана мало зависит от отношения Ce/Zr , в то время как селективность по синтез-газу выше для образцов с $Ce/Zr=0.25$.

На рис.1 представлен выход смеси водорода и CO для двух конфигураций каталитического слоя, включающего один блок, содержащий Pt (СГ-72), или два блока: СГ-74, содержащий Rh в начале слоя и, затем - СГ-72. Для второго случая варьировали длину блока СГ-72. Полученные данные показывают, что при температурах выше $700^\circ C$ во всех случаях величины конверсии метана близки, тогда как селективность по синтез-газу выше для слоя, включающего один блок (СГ-72). Для слоя из двух блоков увеличение длины образца СГ-72 приводит к увеличению селективности по синтез-газу во всем интервале температур (рис.1). Таким образом, введение в катализаторы $Ce-Zr$ оксидов позволяет заменить родий на более дешевую платину.

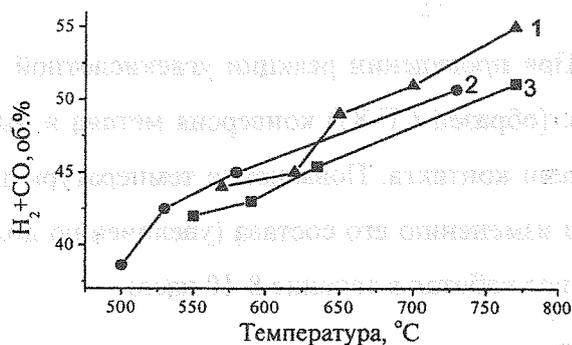


Рис. 1. Влияние длины блоков и их состава на выход синтез-газа. 1- СГ-72 (Pt , 11,5 мм), СГ-74+СГ-72 ($Rh+Pt$), 15 мм (2) и 10 мм (3)

Влияние состава реакционной смеси на конверсию метана и выход синтез-газа. Для реакции СКО в реакционной смеси, содержащей 50% паров воды, конверсия метана и выход синтез газа практически не зависят от времени контакта. При температурах выше $750^\circ C$ достигаются высокие конверсии метана и выход синтез-газа, содер-

жащего преимущественно водород (рис. 2). Замена части кислорода в исходной смеси парами воды приводит к снижению конверсии метана. В случае введения CO_2 вместо кислорода эффективность процесса зависит от концентрации CO_2 . При температурах выше 750°C введение 2,5% CO_2 не влияет на конверсию метана. При более высоких концентрациях CO_2 конверсия метана ниже по сравнению со смесями, содержащими только кислород во всем изученном интервале температур.

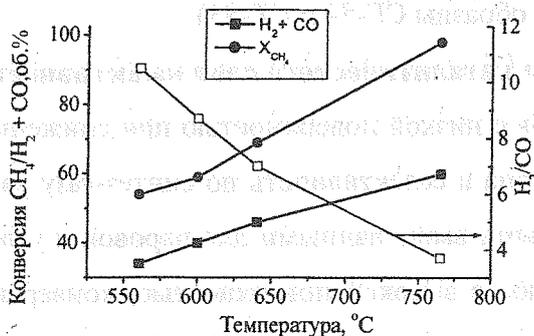


Рис. 2. Конверсия метана, выход смеси $\text{H}_2 + \text{CO}$ и соотношение H_2/CO для реакционной смеси: метан - 25%, кислород - 12,5%, H_2O - 50%, остальное - азот. Катализатор SG-83. Время контакта - 0.2 сек.

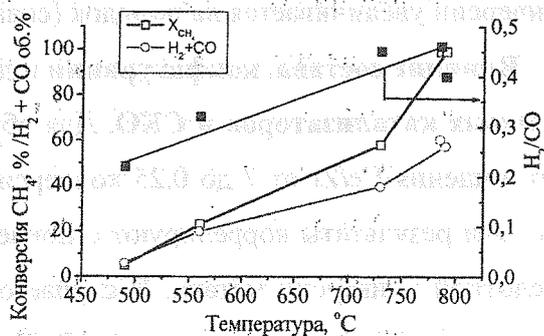


Рис. 3. Конверсия метана, выход смеси $\text{H}_2 + \text{CO}$ и соотношение H_2/CO в реакции углекислотной конверсии метана в автотермическом режиме. Катализатор СГ-83, метан - 18%, CO_2 - 72%, остальное - азот. Время контакта - 0.4 сек.

При проведении реакции углекислотной конверсии метана в автотермическом режиме (образец СГ-83) конверсия метана и выход синтез-газа увеличиваются с ростом времени контакта. Повышение температуры приводит как к росту выхода синтез-газа, так и изменению его состава (увеличению доли CO) (рис. 3), при этом катализатор устойчиво работал в течение 8-10 часов.

Литература:

1. В. С. Арутюнов, О. В. Крылов. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. С. 362.
2. Dong W-S., Roh H-S. et al. // Appl. Cat. A: General. 2002. V. 226. P. 63.
3. Shishido T., Sukenobu M et al. // Appl. Cat. A: General. 2002. V. 223. P.
4. Roh H-S., Dong W-S., Jun K-W., Park S-E. // Chem. Lett. 2001. P. 88.
5. P. M. Tomiainen, X. Chu, and L. D. Schmidt, J. Catal., 146 (1994) 1
6. M. P. Pechini. U.S. Patent No 3,330,697

ТРАНС-РЕАКТОР ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ПРИ СВЕРХКОРОТКОМ ВРЕМЕНИ РЕАКЦИИ

М.Х. Газизов, Ж.Ф. Галимов, Х.В. Газизов

Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет

450062, Россия, Республика Башкортостан, Уфа, ул.Космонавтов 1, gata@ufa.ru

Каталитический крекинг – один из старейших процессов переработки тяжелых фракций и остатков нефти в высококачественный бензин. В последние годы он получил качественно новое развитие: конверсия вакуумного газойля достигла 70-72%, а выход бензина увеличился до 50% и более. Это было достигнуто, в частности, за счет гомогенизации системы катализатор : жидкое сырье и сокращения времени реакции в лифт-реакторах до 3-6 с.

Тенденция дальнейшего сокращения длительности реакции сохраняется. К примеру, фирмой UOP рекламируется (без подробностей) реактор «Миллисеконд», рассчитанный на более краткое время реакции. А что касается отечественных разработок подобного рода, то сообщений на этот счет не опубликовано.

Между тем, исследования по созданию и испытанию опытно-лабораторных реакционных устройств, работающих при сверхкратком времени контактирования сырья и продуктов реакции с катализатором, представляют практический и научный интерес. Они позволяют полнее изучить кинетику первичных и последующих реакций каталитического превращения углеводородов тяжелого сырья, выбирать более приемлемое соотношение выходов бензина и легкого газойля. С этой целью нами была разработана и испытана лабораторная установка для экспресс-крекинга, схема которой показана на рисунке. Ее отличительной особенностью является наличие горизонтального трубчатого реактора непосредственно оканчивающегося разгрузочным циклоном. Это принципиально новый тип устройства для проведения гетерогенных реакций. По аналогии с лифт-реактором он назван нами «транс-реактором».

Описание установки. Сырье насосом 2 подается в нагревательную печь и с температурой 300–310 °С поступает в форсунку 10. Для его распыления туда же насосом 1 подается перегретый до 400-420 °С водяной пар, генерируемый в печи 5 из дистиллированной воды. Температуры сырья и пара на выходе из печей контролируются с по-

мощью термопар и регулируются электрическими обогревателями. Соотношение этих потоков устанавливается строго постоянными, что достигается благодаря конструкции шприцевых насосов. Для контроля за перепадом давления на форсунке насосы оснащены манометрами. Распыленное форсункой сырье в смеси с водяным паром в узле смешения реактора контактирует с горячим катализатором, просыпающимся из напорного стояка 8 через дозировочную шайбу 11. Температура катализатора около 620 – 650 °С обеспечивается за счет подогрева его в бункере 7 и в стояке 8. Печи, стояк и бункер оснащены регулируемыми электрическими обогревателями и контролирующими термопарами. Внутри стояка находится механический ворошитель 9. Его вал пустотелый и представляет собой карман термопары. Нижний конец вала имеет конический наконечник (клапан) с помощью которого в период вывода установки на режим, или в других случаях, временно перекрывается отверстие шайбы и задерживается просыпание (циркуляция) катализатора.

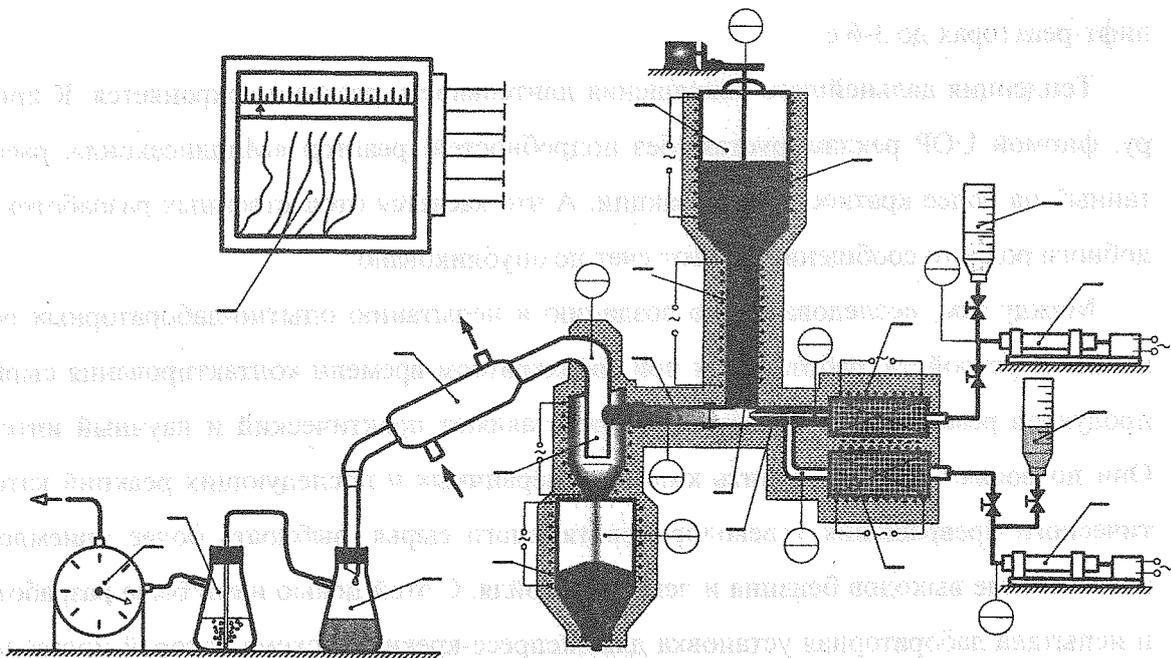


Рисунок. Установки для испытания модели транс-реактора

1 – водяной насос; 2 – сырьевой насос; 3 – водяная бюретка; 4 – сырьевая бюретка; 5 – парогенератор; 6 – сырьевая печь; 7 – верхний бункер; 8 – стояк; 9 – ворошитель; 10 – форсунка; 11 – дозировочная шайба; 12 – трубка транс-реактора; 13 – циклон-сепаратор; 14 – сборный бункер; 15 – холодильник-конденсатор; 16 – приемник катализата; 17 – абсорбер; 18 – газовый счетчик; 19 – регистратор температур.

Смесь паров сырья, водяного пара и продуктов реакции вместе с катализатором (дисперсная каталитическая система) движется по трубке 12 транс-реактора по направлению к циклону – сепаратору 13, в котором система разделяется на газо-паровую и

твердую фазы. Температуры в зоне реакции и в выхлопной трубе циклона – сепаратора контролируются термопарами.

В циклоне катализатор осаждается и накапливается в нижнем горячем сборном бункере 14, имеющем ту же емкость, что и бункер 7, а продукты крекинга в паровой фазе при температурах выше их температуры конденсации уходят в холодильник – конденсатор 15. Жидкий катализат после конденсации собирается в приемнике 16, а газы через абсорбер 17 и газовый счетчик 18 сбрасываются в атмосферу.

Циклон – сепаратор и нижний бункер имеют обогревы для исключения возможной конденсации продуктов реакции. Контроль за температурой осуществляется также с помощью термопар. В целом установка оснащена многоточечным регистратором температуры 19 типа КСП-4 и лабораторными автотрансформаторами.

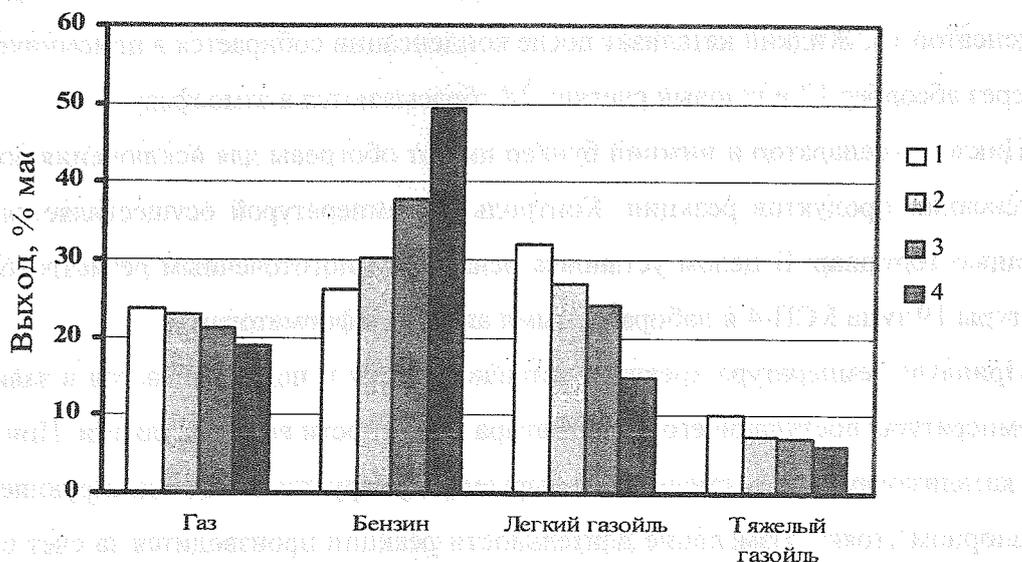
Принятая температура крекинга устанавливается и поддерживается в зависимости от температуры поступающего катализатора и кратности его циркуляции. При этом подача катализатора в зону смешения с сырьем регулируется сменой дозирующей шайбы на напорном стояке. Изменение длительности реакции производится за счет смены реакционных трубок, имеющих различную длину. Продолжительность крекинга (время прохождения каталитической системой зоны реакции) находится расчетом, исходя из объемного расхода газо-паровой фазы, длины и диаметра реакционной трубки.

Лабораторный транс-реактор испытан в процессе крекинга гидроочищенного вакуумного газойля на катализаторе фирмы Grease Davison при времени реакции в интервале от 0,05 до 0,2 с. Температура крекинга составляла 520 °С, а кратность циркуляции 6,0. Результаты крекинга сравнивались с показателями промышленного лифт-реактора установки Г-43-107/М Уфимского НПЗ, работающего практически в том же режиме, за исключением времени реакции. Как отмечалось выше, оно менялось в пределах 3-6 с. На основании полученных результатов можно сделать некоторые выводы.

Сокращение времени реакции до десятых долей секунды практически не отражается на степени конверсии сырья. Она остается на уровне 82-83%, но изменяется селективность образования продуктов, что четко следует из графика. Происходит значительное перераспределение выходов бензина и легкого газойля в пользу последнего. Это свидетельствует о смещении режима крекинга в сторону ограничения эффективности реакций распада первичных продуктов.

С сокращением времени контакта паров сырья с катализатором в составе дисперсной каталитической системы качество бензина изменяется в сторону некоторого повышения его октанового числа за счет образования большей доли октаноповышающих

компонентов. Снижается концентрация изобутана в образующемся газе, он одновременно обогащается изобутиленом и суммарными бутиленами, что делает его бутан-бутиленовую часть более ценным сырьем для синтеза эфиров. Доля пропилена в газе сохраняется на обычном уровне, а выход сухой части – уменьшается.



Селективность образования продуктов превращения сырья

1-4 – при крекинге в транс-реакторе с продолжительностью 0,055с., 0,094с., 0,19с.;

4 – при крекинге в лифт-реакторе установки Г-43-107/М

Заключение. Разработан транс-реактор для проведения экспресс-крекинга нефтяных фракций и остатков на микросферических катализаторах и контактах. Реактор защищен патентом РФ, а его модель успешно испытана в лабораторных масштабах. При этом получены основные характеристики процесса крекинга, впервые осуществленного при времени реакции исчисляемом долями секунды.

Литература:

1. Галимов Ж.Ф., Газизов М.Х. К расчету реактора с горизонтальным потоком дисперсной системы: мелкозернистый катализатор – углеводородные пары. // Материалы второго международного симпозиума «Наука и технология углеводородных дисперсных систем». Т. 2. – Уфа: Реактив, 2000. – С.68-70.
2. Галимов Ж.Ф., Газизов М.Х., Газизов Х.В. О газах высокоскоростного каталитического крекинга вакуумного газойля. // Химическая промышленность.–2001-№6.–С. 22-23
3. Реактор для каталитического крекинга углеводородного сырья. // Галимов Ж.Ф., Газизов М.Х., Газизов Х.В., Ахметов С.А. / Патент РФ на изобретение № 2173575, 7В01J8/24. Заявлено 05.06.2000. Опубликовано 20.09.2001. Бюллетень изобретений № 26

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА ДИФТОРМЕТАНА В ПУЛЬС-РЕАКТОРЕ

А.Ю. Купцов, В.Е. Тихонов, П.Ю. Смыкалов

ФГУП "РНЦ "ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ"

197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова 14, e-mail: ces@cisp.spb.ru

Дифторметан является одним из альтернативных фреонов, не разрушающих озоновый слой, имеющих сравнительно малое время жизни в атмосфере и оказывающих малое воздействие на глобальное потепление климата. В настоящей работе изучена кинетика синтеза дифторметана из дихлорметана путем газофазного гидрофторирования на твердом катализаторе ГИПХ-55 ($\text{CrF}_3\text{-MgF}_2$) в температурном диапазоне 470 – 540 К при давлении близком к атмосферному.

Для исследования кинетики применялась экспериментальная установка в основе которой лежит принцип «пульс-реактора» или реактора с возвратным потоком [1]. Установка позволяет работать в замкнутом циркуляционном режиме и в классическом проточном режиме с одним и тем же реактором и образцом катализатора в зависимости от целей эксперимента.

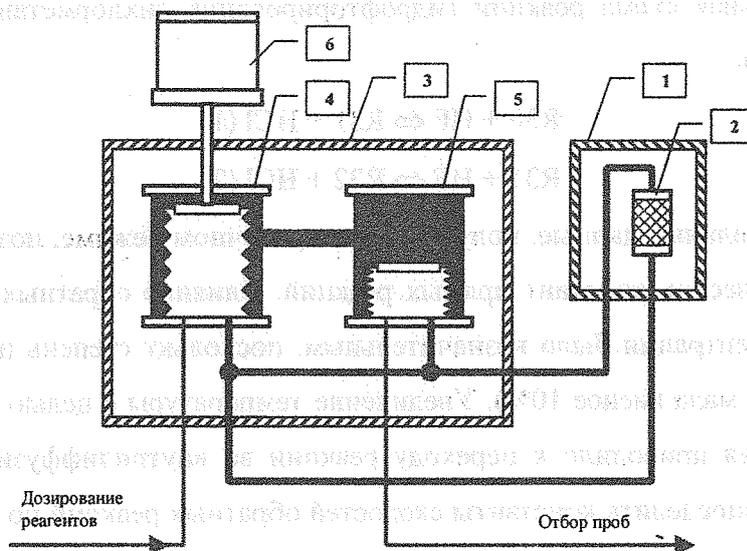


Рис. 1. Принципиальная схема циркуляционной установки

Принцип действия установки заключается в следующем. Реакционная смесь заданного состава, находящаяся в сильфонах (4), (5) совершает возвратно-поступательные движения через реактор (2) с заданной скоростью. Емкости с сильфонами и реактор

расположены в отдельных термостатах (1), (2). Движение сильфонов обеспечивает электромеханический привод (6). Сильфоны связаны между собой гидравлической и механической связью. При каждом цикле реакционная смесь претерпевает некоторое «элементарное» превращение, величина которого зависит от условий эксперимента и параметров слоя катализатора.

В результате многократного прохождения реакционной смеси через слой катализатора достигается заданное значение степени конверсии. В ходе реакции производится отбор проб для анализа, что позволяет получить картину изменения концентраций реагентов и продуктов реакции в широком диапазоне времени.

Экспериментальная установка является полностью автоматизированной и представляет собой программно-аппаратный комплекс для исследования кинетики каталитических процессов, основные принципы работы которого были ранее изложены [2].

Образец катализатора, помещенный в реактор, был активирован по стандартной методике. Активация включала в себя этап сушки катализатора и фторирования катализатора фтористым водородом.

В результате предварительных экспериментов, проведенных в проточном режиме, уточнены условия протекания реакции в кинетической области, найдены условия перехода во внутридиффузионную область, определена активность катализатора и время, на протяжении которого активность катализатора остается практически неизменной.

Принципиальная схема реакции гидрофторирования дихлорметана включает две обратимые стадии:



Экспериментальные данные, полученные в проточном режиме, позволили оценить значения кинетических констант прямых реакций. Влияние обратных реакций на наблюдаемые концентрации было незначительным, поскольку степень превращения дихлорметана была мала (менее 10%). Увеличение температуры с целью увеличения степени превращения приводило к переходу реакции во внутридиффузионную область. Таким образом, определить константы скоростей обратных реакций по данным проточного эксперимента не представлялось возможным.

Циркуляционные кинетические эксперименты проводили в условиях, соответствующих протеканию реакции в кинетической области. Продолжительность экспериментов в циркуляционном режиме выбиралась такой, чтобы концентрации компонентов в конце каждого опыта были близки к равновесным значениям. Частота отбора

проб газовой смеси определялась временем хроматографического анализа; влияние отбора проб на давление в установке было незначительным. Перед каждым циркуляционным экспериментом проводилась проверка стабильности активности катализатора.

В результате данных экспериментов были определены кинетические параметры прямых и обратных реакций (1) и (2), при этом оказалось возможным получить адекватное описание экспериментальных данных в рамках псевдогомогенной модели.

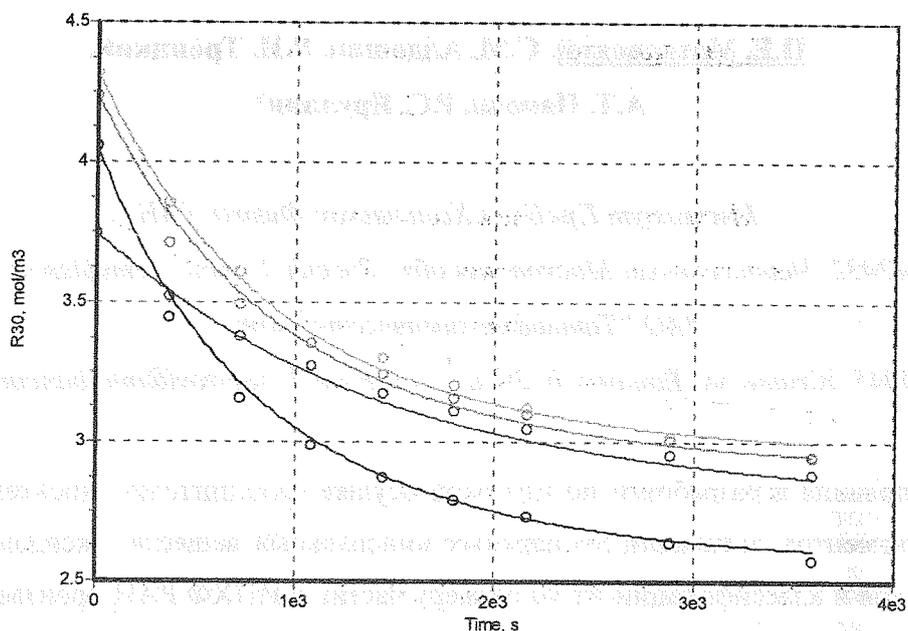


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (кривые) и расчетных (точки) концентраций дихлорметана для экспериментов, проведенных в циркуляционном режиме при различных температурах и начальных концентрациях реагентов. Каждой кривой и серии точек для данной кривой соответствует один эксперимент.

В работе изучена кинетика синтеза диформметана путем каталитического гидрофторирования дихлорметана в широком диапазоне степеней превращения.

Литература

1. Бенин А.С., Посецельский А.П., Розманов Д.А., Смыкалов П.Ю., Тихонов В.Е. Реактор с возвратным потоком для исследования кинетики гетерогенных каталитических процессов в газовой фазе. Тезисы 13 Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях». Санкт-Петербург, 2000, 188 – 191.
2. Розманов Д.А., Тихонов В.Е., Посецельский А.П. Экспериментальный автоматизированный программно-аппаратный комплекс для исследования кинетики гетерогенных каталитических процессов. Тезисы 13 Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях». Санкт-Петербург, 2000, 191 – 194.

**ТЕХНОЛОГИЯ СУШКИ, АКТИВАЦИИ СОЕДИНЕНИЯМИ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И КЛАССИФИКАЦИИ ПО РАЗМЕРУ
ЧАСТИЦ ВЫСОКО-ДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ГАЗО-ПЛАМЕННЫМ МЕТОДОМ В
АЭРОФОНТАННОМ РЕЖИМЕ**

П.Е. Матковский, С.М. Алдошин, В.Н. Троицкий,

А.Т. Папоян, Р.С. Яруллин*

Институт Проблем Химической Физики РАН

142432, Черноголовка, Московская обл., Россия, E-mail: pet@icp.ac.ru

**АО "Татнефтехиминвест-холдинг"*

420045, Казань, ул. Ершова, д. 29, а/я 113, E-mail: sabirov@tnhi.bancorp.ru

Исследования и разработки по глубокой осушке наполнителей, носителей катализаторов, пигментов, активации дисперсных минеральных веществ оксидами переходных металлов и классификации их по размеру частиц в ИПХФ РАН производились как этап разработки процессов получения полиэтилена (ПЭ) и синтеза ПЭ – композиционных материалов.

Сущность полимеризационного получения синтетических ПЭ композиционных материалов состоит в том, что композиции ПЭ – минеральный наполнитель заданного состава получают путем полимеризации этилена на поверхности предварительно осушенных и активированных оксидами переходных металлов частиц носителей или наполнителей. При этом процессы полимеризации этилена под действием, например, хромоксидных нанесенных катализаторов ($\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$) отличаются от процессов полимеризационного получения синтетических ПЭ композиционных материалов только количественно.

Процессы полимеризационного получения наполненного полиэтилена включают следующие стадии:

1. подготовка (сушка) наполнителя;
2. активация наполнителя соединениями переходных металлов;
3. полимеризация этилена в жидкой или газовой фазе;
4. удаление отработанного катализатора.

Цель настоящего этапа работ состояла в обосновании принципиальной возможности интенсификации первых двух стадий, упрощения технологического оформления процесса, а также улучшения качества композиционного материала.

Высказано предположение о том, что подготовку (сушку и дополнительное диспергирование) минеральных наполнителей можно производить газопламенным методом путем обработки их топочными газами во взвешенном состоянии при температурах 600-1200°C. Исследования по обоснованию этого предположения проводились на Мытищинском комбинате «Стройперлит». Используемая ранее для вспучивания перлита вертикальная лабораторная печь была оборудована приспособлениями, позволяющими регулировать и контролировать температуру факела и топочных газов, дозировать наполнитель и вводить в печь соединения переходных металлов.

В соответствии с этим способом при подготовке наполнителей (перлита, каолина, асбеста) использовался принцип «аэрофонтанной» сушки, при котором направления потоков топочных газов и осушаемого высокодисперсного наполнителя совпадают. Неосушенный наполнитель подавался непосредственно в факел газоздушной горелки, подхватывался топочными газами и перемещался в циклон, где он классифицировался, улавливался и накапливался. В процессе подготовки частицы минеральных наполнителей «витают» в топочных газах, которые подводят к ним тепло и уносят влагу. Температуру факела горелки варьировали от 800 до 1200°C. Время пребывания частиц в зоне осушки изменялось от 0.5 до 5 сек, температура топочных газов на выходе из циклона изменялась в пределах от 500 до 800°C. Некоторая часть материала через решетку проваливалась в поддон (в случае каолина ~ 5 мас.%; перлитного песка – 5-10 мас.%; туфа – 30%; кальцита – 5-20 мас.%). В указанном режиме происходит удаление не только адсорбированной, но и конституционной влаги. В случае, например, каолина $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ удаляется практически вся конституционная вода. В случае перлитного песка конституционная влага (3-5 мас.%) также испаряется, благодаря чему перлитный песок вспучивается. Обоснована принципиальная возможность сушки некоторых наполнителей (туфа, кальцита) в противотоке.

Реализация разработанного способа позволяет резко интенсифицировать подготовку сыпучих и волокнистых минеральных наполнителей. Достоинством способа является незначительное время контакта наполнителя с топочными газами, что обеспечивает высокую производительность и компактность оборудования. При этом можно исключить или резко сократить расход дорогостоящих очищенных инертных газов, обычно применяемых на стадии подготовки наполнителей и носителей катализаторов. После 2-3 минутной вакуумной деаэрации подготовленные дисперсные материалы при температуре 60-80°C затаривали в двухслойные ПЭ мешки и без какой-либо дополнительной

подготовки использовали в процессе полимеризационного получения композитов по разработанным в ИПХФ РАН способам.

Качество подготовки наполнителей газопламенным методом оценивали по результатам сравнительного испытания неподготовленных и подготовленных наполнителей в процессе полимеризационного получения композитов – по расходу компонентов катализатора и по выходу полимера. Совокупность полученных результатов подтверждает возможность, высокую эффективность и хорошее качество газопламенной подготовки упоминавшихся минеральных наполнителей. Показано, что качество подготовки наполнителей можно улучшить за счет создания каскада из двух – трех газопламенных сушилок.

С целью дальнейшего упрощения технологического оформления процесса получения синтетических ПЭ композиционных материалов и нанесённых катализаторов полимеризации этилена одновременно с осушкой наполнителя или носителя предложено производить и активацию его оксидами переходных металлов во взвешенном состоянии в пламени горелки или топочными газами.

Соединения переходного металла в зону осушки и активации наполнителя вводили:

- а) в виде углеводородного раствора (солярка + $Ti(O-n-C_4H_9)_4$, $TiCl_4$ или $VOCl_3$) с помощью специально приспособленной форсунки;
- б) в виде водного раствора (CrO_3 , бихромат аммония);
- в) в виде заранее приготовленной однородной смеси соединения хрома (CrO_3 , $(NH_4)_2Cr_2O_7$) с влажным минеральным наполнителем. В качестве соединения переходного металла брали масло- или водорастворимые соединения титана, ванадия или хрома, выбранные из группы оксидов, алкоксидов, карбоксилатов, ацетилацетонатов или хлоридов соответствующего металла или бихромат аммония.

Под действием высокой температуры и/или в результате реакции соединений переходного металла с кислородом и водой исходное соединение превращается в оксид переходного металла в высшей степени окисления, который в процессе горения и сушки закрепляется на поверхности частиц наполнителя.

Изучено влияние различных параметров процесса, природы наполнителя и природы соединения переходного металла на содержание оксидов металла на поверхности частиц наполнителя (метод ЭСХА, тестовая полимеризация).

Наработано около 40 образцов наполнителей, активированных оксидами Ti, V или Cr с содержанием переходного металла от 0.1 до 2.5 масс.%, изучена кинетика расходования этилена в процессе полимеризационного получения синтетических ПЭ композиционных материалов на основе наполнителей, активированных оксидами переходных металлов в комбинации с триэтил- или триизобутилалюминием. Обоснована возмож-

ность инициирования полимеризации этилена на поверхности частиц некоторых наполнителей (силикагеля, окиси алюминия, алюмосиликатов) оксидами хрома без активации их алюминийорганическими соединениями.

При получении синтетических ПЭ композиционных материалов с применением окисно-металлических катализаторов, закрепленных на поверхности минеральных наполнителей по разработанному методу, отпадает необходимость в удалении отработанного катализатора, что ведет к дальнейшему упрощению технологического оформления процесса за счет исключения этой стадии. Отсутствие хлорсодержащих соединений в катализаторе и сокатализаторе позволяет, кроме того, улучшить эксплуатационные свойства синтетических ПЭ композиционных материалов.

Показано, что в результате полимеризации этилена на поверхности частиц минеральных наполнителей, активированных окислами Ti, V или Cr, образуются синтетические ПЭ композиционные материалы со степенью наполнения от 90 до 25 мас.%. Синтетические ПЭ композиционные материалы со степенью наполнения до 50 мас.% характеризуются высокой прочностью на разрыв (до 30-32 МПа) и значительным относительным удлинением (60-210%).

Активность окиснометаллических катализаторов на минеральных носителях или наполнителях в процессе полимеризации этилена зависит от многих факторов, важнейшими среди которых являются:

1. степень осушки наполнителей в процессе газопламенной осушки и закрепления окислов Ti, V, Cr;
 2. изменение дисперсности наполнителя в процессе газо-пламенной его подготовки;
 3. среднее содержание переходного металла на поверхности частиц наполнителя.
- Общее содержание влаги и конституционных гидроксильных групп на поверхности частиц наполнителей (каолина, перлита, туфа, кальцита), подготовленных газопламенным методом, оценивали волюмометрическим методом по выходу этана при обработке подготовленных наполнителей триэтилалюминием. Установлено, что содержание ОН-групп при прочих неизменных условиях уменьшается с повышением температуры газопламенной осушки наполнителя (600-1100°C) в пределах от 0.25 до 0.07 ммоль/1 г наполнителя и почти не зависит от природы и содержания оксида переходного металла на поверхности наполнителя.

Массовое и числовое дифференциальное и интегральное распределение исходных и осушенных наполнителей по эквивалентному диаметру частиц на примере каолинов Глуховецкого, Еленинского и Ангреновского месторождений определялось методом малоглового рассеяния лазерного пучка суспензией препарата в н-гептане при постоян-

ном диспергировании на приборе Malvern ST-1800 с автоматической обработкой результатов по специальной программе на ЭВМ с числовой выдачей гистограмм.

Установлено, что массовое распределение частиц каолина по эквивалентному диаметру является унимодальным. Агрегирование частиц каолина в процессе газопламенной подготовки его не имеет места. Более того, в процессе газопламенной подготовки каолина наблюдается некоторое уменьшение среднечислового эквивалентного диаметра частиц (в случае каолина Ангренского месторождения от 150 до 50 мкм). Диспергирование наполнителей наблюдалось также в случае перлита и кальцита.

Методом ЭСХА показано, что образцы каолина, туфа, перлита, кальцита, активированные окислами переходных металлов газопламенным методом, содержат ионы переходных металлов. Приготовлены контрольные образцы наполнителей, содержащие от 0.1 до 2.5 мас.% Ti, V или Cr. Получена кривая зависимости интенсивности линии переходного металла в спектрах ЭСХА от содержания переходного металла на поверхности частиц наполнителя, что позволяет оценивать содержание переходного металла в образцах наполнителей, подготовленных газопламенным методом.

В ИПХФ РАН спроектирована, построена и испытана в работе улучшенная опытная установка производительностью до 50 кг осушаемого высоко дисперсного наполнителя в час. Усовершенствованная установка оснащена:

- автоматическим пневматическим дозирующим устройством оригинальной конструкции, обеспечивающим равномерный транспорт высоко дисперсного наполнителя воздухом или природным газом через горелку в описанную выше термо изолированную установку газопламенной сушки и активации минеральных дисперсных материалов;
- мультициклоном, обеспечивающим классификацию осушенных и активированных высокодисперсных наполнителей на узкие фракции по дисперсности частиц;
- вакуумным деаэратором-инертизатором горячего осушенного наполнителя перед введением его в реактор полимеризации;
- дымососом и рукавным фильтром исключаяющим выброс осушенных высокодисперсных наполнителей в атмосферу.

В результате исследования осушенных и активированных на этой установке наполнителей методом тестовой полимеризации этилена на поверхности частиц минеральных наполнителей обоснована возможность получения синтетических ПЭ композиционных материалов со степенью наполнения от 90 до 25-30 мас.% и комплексом хороших деформационно-прочностных свойств.

ЦЕНТРОБЕЖНЫЙ ФЛАШ-РЕАКТОР (ЦЕФЛАР) ДЛЯ ТЕРМОУДАРНОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ПЕРЕРАБОТКА ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В.И. Пинаков, О.И. Стояновский, А.А. Пикаревский, Б.Е. Гринберг, В.Н. Дряб,
Ю.Ю. Танашев*, Л.А. Исупова*, А.С. Иванова*, В.Ю. Кругляков*, И.В. Харина*,
А.А. Марчук*, Э.М. Мороз*, Г.С. Литвак*, В.Н. Пармон*

Конструкторско-технологический институт гидроимпульсной техники СО РАН

630090 Новосибирск, ул. Терешковой, 29

**Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск,
проспект Академика Лаврентьева, 5, E-mail: tanashev@catalysis.nsk.su*

Быстрый нагрев порошкообразных материалов с последующим охлаждением-закалкой необходим во многих областях химической технологии. Например, при производстве оксидных носителей и катализаторов типичной начальной стадией технологической цепочки является кратковременная термическая обработка (“термохимическая активация”) исходного сырья при температуре 300 °С и более – т.н. “флаш-процесс”. Фазовые превращения твердых кислородсодержащих соединений (гидроксидов, солей и т.п.), протекающие при характерной для каждого вещества температуре, определяются динамикой таких физико-химических процессов как удаление функциональных групп и трансформация кристаллической структуры исходного соединения в кристаллическую структуру оксида. При медленном нагреве указанные процессы сопряжены, поэтому исходная система, как правило, переходит из одного малоактивного в другое малоактивное в химическом отношении состояние [1]. Если же термолиз проводить в условиях, далеких от термодинамического равновесия, со скоростью нагрева более 100 градусов в минуту, то это может привести к образованию качественно новых метастабильных структур аморфной твердой фазы, обладающих запасенной энергией и повышенной реакционной способностью.

Известен способ активации кристаллических кислородсодержащих соединений путем быстрого нагрева частиц порошка при динамическом контакте с газообразным (дымовые газы) или твердым гранулированным теплоносителем [2,3]. Такой метод получил широкое распространение, однако имеет серьезные недостатки, например: запыленные газовые выбросы, возможность загрязнения исходных веществ за счет приме-

сей в топливе и продуктов его неполного сгорания, неустойчивость рабочего режима, низкая эффективность использования энергии теплоносителей, приводящая к высоким удельным энергозатратам – более 5 кДж/г сырья.

В КТИ ГИТ СО РАН при участии ИК СО РАН разработана концепция т.н. центробежного флэш-реактора (“ЦЕФЛАР”), отличающегося эффективной передачей тепла к частицам реагента, высокой скоростью нагрева и закалки, компактностью, экологической чистотой процесса. Принцип действия установки – дозированная подача порошка на вращающуюся нагретую металлическую поверхность, выполненную в виде конуса или имеющую криволинейный профиль с расширением кверху. Центробежная сила обеспечивает движение реагента по твердому теплоносителю с устойчивым контактом и выброс активированного продукта в зону охлаждения.

Изготовлен экспериментальный образец реактора, схема установки представлена на рис.1. Из загрузочного бункера 1 исходный порошок попадает в дозатор 2, выполненный в виде кольцевой щели с регулируемым зазором. Из дозатора порошок поступает на горячий приемный конус 3 тарели 4, затем происходит его дальнейший нагрев при движении в стороны – вверх по рабочей поверхности теплоносителя (тарели). Под тарелью расположены электронагреватели 5. Электросистема управления предусматривает регулировку тока в каждом нагревателе и измерение температуры над тарелью в нескольких точках. Нагреватели установлены в корпусе 6, имеющем теплоизоляцию, а также водоохлаждаемую трубопроводами 7 цилиндрическую боковую поверхность. Теплоизолированная крышка 8 образует над тарелью полость, в которой перемещается нагреваемый порошок. В крышке 8 выполнена кольцевая щель 16 для отбора перегретого пара и дальнейшего его отвода по кольцевому коллектору в трубопровод 17 и в теплообменник 18.

За счет центробежных сил порошок прижимается к поверхности тарели и нагревается путем теплопередачи при непосредственном контакте с горячим металлом. Время движения реагента по тарели (“время контакта”) регулируется изменением скорости вращения теплоносителя. Предлагаемый способ термоударной обработки обеспечивает более эффективный нагрев, чем при контакте порошка с потоком горячего газа. Выполнены оценки скорости нагрева частиц гидроксида алюминия до температуры дегидратации $T_d \approx 300$ °С. При температуре твердого теплоносителя 500 °С и размере частиц порошка 0,1 мм T_d может быть достигнута за время не более 0,1-0,2 с; в то же время скорость нагрева от газообразного теплоносителя той же температуры почти на порядок ниже.

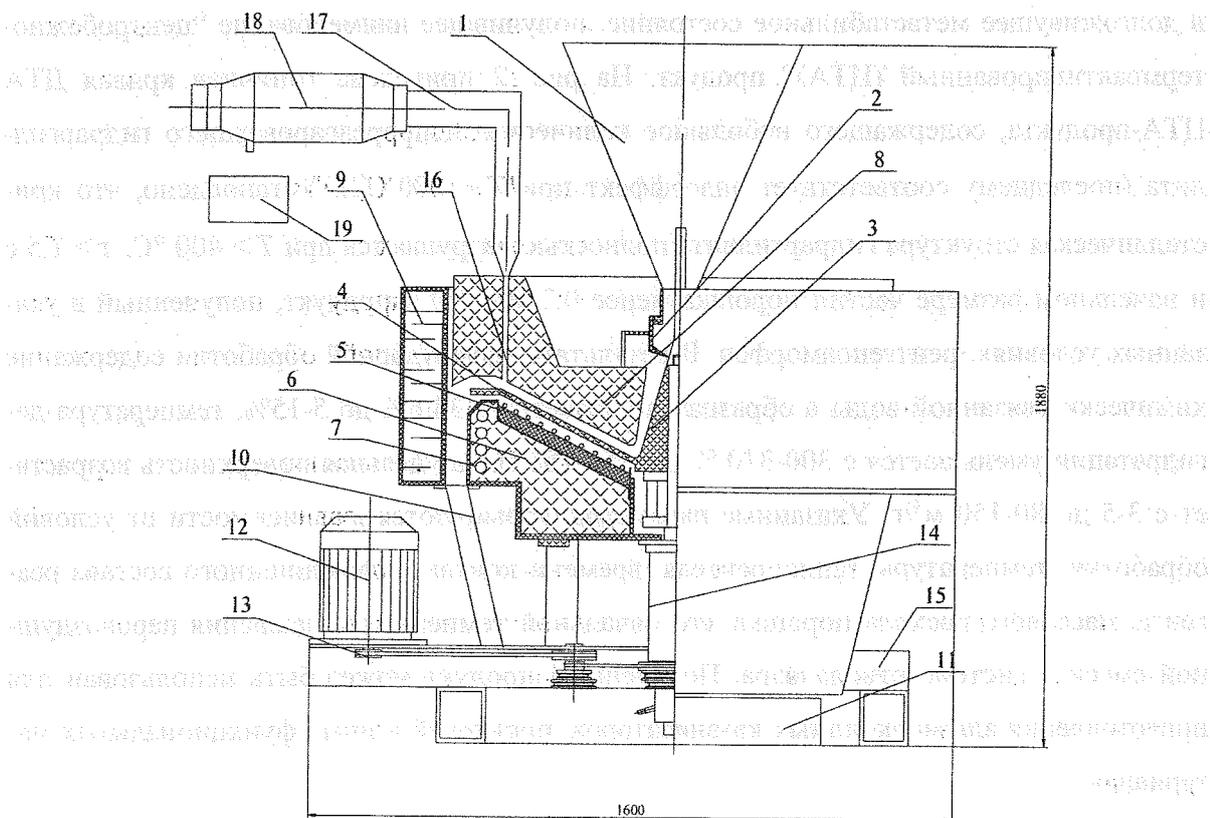


Рис. 1. Схема установки ЦЕФЛАР: 1 – бункер, 2 – дозатор, 3 – приемный конус тарели, 4 – тарель, 5 – электронагреватели, 6 – корпус, 7 – трубопровод с охлаждающей водой, 8 – крышка, 9 – холодильник, 10 – направляющая полость, 11 – емкость для продукта, 12 – электропривод, 13 – ременная передача, 14 – корпус подшипников, 15 – рама установки, 16 – кольцевая щель пароробота, 17 – паропровод, 18 – теплообменник, 19 – емкость для конденсата.

Сход порошка с тарели происходит со скоростью, окружная составляющая которой примерно в 7 раз больше радиальной. В результате порошок продолжает движение вниз вдоль внутренней цилиндрической поверхности холодильника 9 по спирали, что обеспечивает эффективный контакт с холодной стенкой и, как следствие, закалку продуктов термоударной обработки. Внутренняя полость холодильника заполнена циркулирующей водой. При движении вниз порошок попадает в направляющие полости 10 и далее в емкости для продукта 11.

Экспериментальный образец установки ЦЕФЛАР имеет следующие технические характеристики: масса установки – около 1500 кг; расход порошка – до 50 кг/ч; температура тарели – от 20 до 700 °С; потребляемая мощность в режиме нагрева – 30 кВт, в рабочем режиме – 18-25 кВт.

Установка использована для термообработки кристаллического гидроксида алюминия (гидраргиллита) различного фракционного состава при температуре $T = 300-600$ °С и времени контакта $\tau = 0,5-2,0$ с. Продукты реакции исследованы методами рентгенофазового и термического анализа. Зафиксирован переход исходного вещества

в долгоживущее метастабильное состояние, получившее наименование “центробежно-термоактивированный (ЦТА)” продукт. На рис. 2 приведена типичная кривая ДТА ЦТА-продукта, содержащего небольшое количество непрореагировавшего гидраргиллита (последнему соответствует эндоэффект при $T \approx 300$ °С). Установлено, что кристаллическая структура гидраргиллита полностью разрушается при $T > 400$ °С, $\tau > 1,5$ с и начальном размере частиц порошка менее 0,2 мкм. ЦТА-продукт, полученный в указанных условиях, рентгеноаморфен. В результате термоударной обработки содержание химически связанной воды в образцах понижается с 34,6% до 5-15%, температура дегидратации уменьшается с 300-310 °С до 150-180 °С, а удельная поверхность возрастает с 3-5 до 80-150 м²/г. Указанные параметры варьируются в зависимости от условий обработки: температуры теплоносителя, времени контакта, фракционного состава реагента, массового расхода порошка, его начальной температуры, давления паровоздушной смеси в системе отвода пара. Полученный продукт может быть использован для приготовления алюмооксидных катализаторов, носителей и иных функциональных материалов.

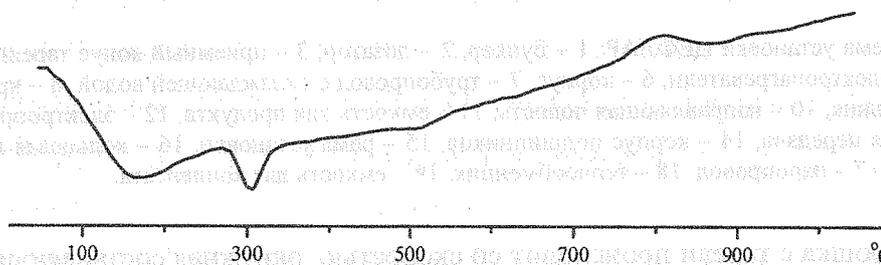


Рис. 2. Кривая ДТА центробежно-термоактивированного гидраргиллита

Работа поддержана Президиумом СО РАН (интеграционный проект №92), Министерством промышленности, науки и технологий РФ (в рамках Программы “Национальная технологическая база”) и Министерством образования РФ (Программы “Фундаментальные исследования в области технических наук” и “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники”).

Литература:

1. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1986, №11, вып.4, с.39-44.
2. А.с. СССР № 528733, 1973.
3. Патент РФ № 2064435, 1994.

ВИХРЕВОЙ ЦЕНТРОБЕЖНЫЙ БАРБОТАЖНЫЙ РЕАКТОР (ВЦБР)

А.О. Кузьмин, В.Н. Пармон, М.Х. Правдина*, А.И. Яворский, Н.И. Яворский***

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

630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева 5

**Институт теплофизики СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева 1*

***Новосибирский Государственный Технический Университет,*

630092 Новосибирск, пр. Карла Маркса 20, kuzmin@catalysis.nsk.su

Одной из актуальных задач современной химической технологии является обеспечение возможности эффективного проведения химических процессов в многофазных средах, где под многофазностью понимается как наличие в системе гетерогенного катализатора, так и присутствие в системе реагентов, находящихся в различном фазовом состоянии и обладающих малой взаимной растворимостью.

В настоящее время для проведения газожидкостных многофазных реакций используются различные типы газожидкостных многофазных реакторов [1]. К их числу относятся – барботажные, насадочные, плёночные, пенные, распыливающие аппараты и устройства с механическим диспергированием газа в жидкости. Основным предназначением таких устройств является увеличение скорости массообмена между жидкостью и газом за счёт увеличения поверхности контакта фаз и её турбулизации для увеличения константы скорости массопереноса.

Наибольшее распространение получили барботажные и насадочные аппараты. Однако при этом они обладают рядом существенных недостатков. К их числу относятся: высокое гидродинамическое сопротивление аппарата, слабая циркуляция жидкости, что не позволяет эффективно обрабатывать смеси несмешивающихся жидкостей, малая пропускная способность по газу, сложность проведения реакций с большим тепловым эффектом, возникновение пульсаций и вибраций, конструктивная сложность. Для эффективной работы насадочных аппаратов необходимы специальные насадки сложной формы. Другим недостатком является большой размер таких аппаратов ввиду небольшого значения отношения площади контакта фаз газ - жидкость к объёму аппарата.

В то же время известны, впервые разработанные в Институте теплофизики СО РАН, вихревые центробежные барботажные аппараты (ВЦБА), рабочие принципы которых могут быть с успехом применены для создания принципиально новых

газожидкостных химических реакторов для интенсификации процессов в многофазных средах [3, 4]. Принцип действия ВЦБА основан на закручивании потока жидкости с помощью потока газа, поступающего через большое количество тангенциальных щелей направляющего аппарата (Рисунок 1). В этом случае, при определённых режимах, на периферии вихревой камеры образуется высокодисперсный вихревой газожидкостный слой. После контакта в вихревом газожидкостном слое газовую и жидкую фазы выводят из вихревой камеры и разделяют в сепараторе.

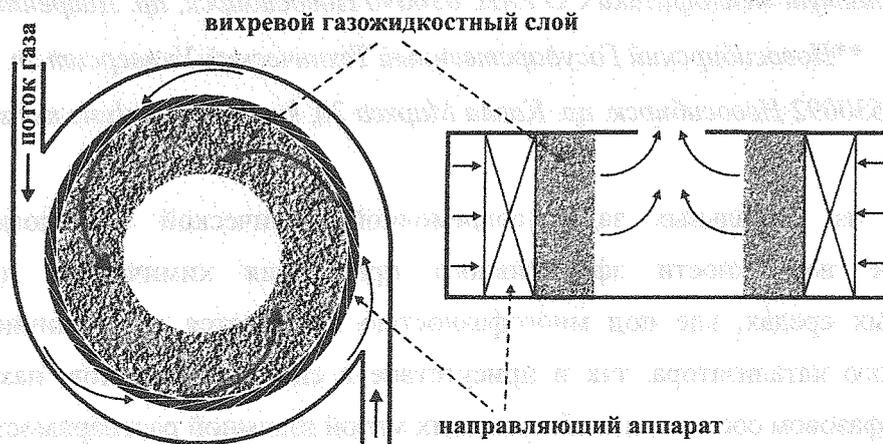


Рисунок 1. Принцип действия ВЦБА

Известен созданный на основе ВЦБА пенно-вихревой газожидкостный реактор [2], предназначенный для проведения химических процессов, в которых основное сопротивление процессу связано с массопереносом реагентов из газа в жидкость, а также когда подача газового компонента значительно превышает подачу жидкого компонента.

Существенным недостатком известных ВЦБА и устройств на их основе является отсутствие возможности управления таким важным параметром, как величина выноса жидкости из вихревого газожидкостного слоя с потоком выходящего газа, что существенно ограничивает возможность управления такими режимными параметрами вихревой камеры, как величина отношения расходов газа и жидкости, что, в свою очередь, приводит к узкой области устойчивости вихревого газожидкостного слоя. В результате резко ограничена возможность управления такими важными физическими параметрами вихревого газожидкостного слоя, как величина газосодержания и величина центробежного ускорения, которые определяют дисперсность и структуру газожидкостной среды и регулируются значениями расходов газа и жидкости и их соотношением в пределах устойчивости вихревого газожидкостного слоя.

С другой стороны, отсутствие управления величиной выноса жидкости не позволяет вести непрерывную обработку жидкости без её рециркуляции или

применения последовательного ряда вихревых камер, не позволяет использовать вихревой газожидкостный слой в качестве среды для проведения химической реакции, а не для обработки жидкости. Резко снижается интенсивность взаимодействия жидкости и газа за счёт непроизводительных затрат энергии на образование капель жидкости и их вынос с потоком газа, что также приводит к увеличению гидродинамического сопротивления реактора.

Нами разработан ряд мер, обеспечивающих возможность управления величиной выноса жидкости из вихревой камеры с потоком выходящего газа. Существенное уменьшение выноса жидкости достигается применением следующих технических решений: отрывом пограничного слоя от торцевой крышки путём нормального вдува газа через поверхность верхней торцевой крышки; уменьшением трения на торцевых крышках путём оттеснения газом вихревого газожидкостного слоя от их поверхности; увеличением центробежного ускорения в приосевой зоне вихревой камеры путём введения дополнительного закрученного потока газа через центральный патрубок с завихрителем; профилированием торцевых крышек по специальному закону для обеспечения существования области равномерного распределения устойчивых орбит; возможным применением электрофильтра. Разработаны методы расчёта основных параметров такой вихревой камеры. Создан экспериментальный ВЦБР (Рисунок 2).

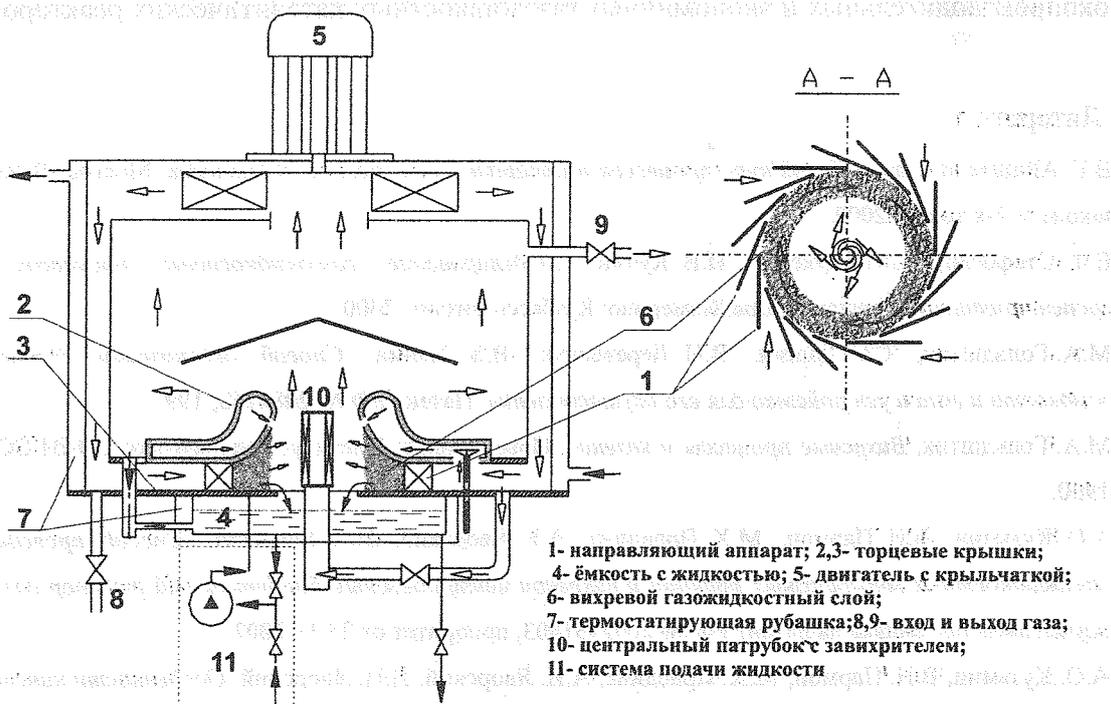


Рисунок 2. Принципиальная схема экспериментального химического ВЦБР

Проведён теоретический анализ физико-химических параметров ВЦБР. Впервые показана возможность достижения неравновесных концентраций растворённого в

жидкости трудно растворимого газа при проведении процесса в среде с быстро обновляемой поверхностью раздела фаз. Впервые получены экспериментальные данные о структуре вихревого газожидкостного слоя.

Разработанный ВЦБР обладает целым рядом уникальных характеристик:

- Гидродинамическое сопротивление – $50 \div 200$ мм H_2O ;
- Центробежное ускорение в вихревом газожидкостном слое - $10 \div 100$ g;
- Большая площадь межфазной поверхности $5 \div 10$ м²/(литр жидкости);
- Большая скорость обновления межфазной поверхности;
- Высокая пропускная способность по газу при малых габаритах и массе аппарата, через один объём жидкости может проходить несколько тысяч объёмов газа в минуту;
- Высокое газосодержание порядка $0.5 \div 0.6$;
- В реакционной зоне реактора отсутствуют движущиеся части. Не требуются насадки сложной формы для увеличения межфазной поверхности.

Таким образом, уникальные характеристики вихревого газожидкостного слоя представляются весьма перспективными для дальнейшего применения ВЦБР в химической технологии, в частности, для создания принципиально новых высокопроизводительных и экономичных газожидкостных каталитических реакторов.

Литература:

1. В.Г. Айнштейн и др., *Общий курс процессов и аппаратов химической технологии*, Москва: Высшая школа, в 2-х томах, 2002.
2. Е.Ф. Стефогло, О.П. Жукова, И.В. Кучин, *Моделирование газожидкостных процессов на суспендированном катализаторе*, Кемерово: Кузбассвузиздат, 2000.
3. М.А. Гольдштик, С.С. Дашин, В.П. Деревенчук, В.М. Ханин, *Способ организации контакта жидкости и газа и устройство для его осуществления*, Патент РФ № 2084269, 1997.
4. М.А. Гольдштик, *Вихревые процессы и явления*, Новосибирск: Институт теплофизики СОАН СССР, 1990.
5. А.О. Кузьмин, В.Н. Пармон, М.Х. Правдина, А.И. Яворский, Н.И. Яворский, *Способ проведения газожидкостных многофазных реакций и вихревой центробежный барботажный реактор для его осуществления*, Заявка на патент РФ № 2002131403, приоритет от 25.11.2002.
6. А.О. Кузьмин, В.Н. Пармон, М.Х. Правдина, А.И. Яворский, Н.И. Яворский, *Особенности кинетики массопереноса в среде с быстро обновляемой поверхностью раздела фаз*, Теоретические основы химической технологии, в печати.

СИНТЕЗ ТЕТРАФТОРИДА СЕРЫ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАКТОРЕ С ПАДАЮЩИМ СЛОЕМ

Ю.И. Алексеев, Д.С. Пашкевич

Федеральное государственное унитарное предприятие

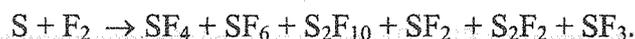
Российский научный центр «Прикладная химия»,

197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14, E-mail: pds@peterlink.ru

Четырехфтористая сера является селективным фторирующим агентом, который применяют для замены карбонильного кислорода на фтор в органических соединениях при производстве лекарственных препаратов.

Существуют различные способы получения этого соединения, однако наиболее перспективным для промышленного внедрения является синтез SF₄ из элементов.

Известно, что в зависимости от температуры продуктами взаимодействия серы и фтора могут быть различные соединения:



Среди них промышленное применение кроме тетрафторида серы SF₄ (T_{пл} = -121°C, T_{кип} = -38°C) находит гексафторид серы SF₆ (T_{пл} = -51°C, T_{возг} = -64°C).

Процесс фторирования серы обычно проводят, осуществляя контакт расплава серы и потока фтора. Способы осуществления этого контакта могут быть различные - барботаж, обдув поверхности и т.д. Однако, все они характеризуются трудностями, связанными с формированием диффузионной высокотемпературной зоны реакции, в которой достаточно сложно поддерживать необходимые для увеличения выхода SF₄ температуру и соотношение исходных компонентов. Вследствие этого возникают значительные трудности при масштабировании реакторного узла.

Для определения интервала температуры, в котором основным продуктом взаимодействия серы и фтора является четырехфтористая сера, были проведены термодинамические расчеты.*

Наибольшее содержание тетрафторида серы в продуктах (до 90%) имеет место при температуре 1100-1500К, при более низкой температуре основным продуктом является гексафторид серы, а при более высокой увеличивается количество SF₃ и SF₂, табл.1.

* О.Н.Молчанов, РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург.

Результаты расчета равновесного состава продуктов в системе сера-фтор
в зависимости от температуры*

C_s , масс. %	T, K	SF ₄ , %	SF ₆ , %	SF ₅ , %	SF ₃ , %	SF ₂ , %	S ₂ F ₂ , %	F, %
17.0	2100	0.25	0.00	0.01	0.18	0.13	0.00	0.43
12.0	1900	0.61	0.01	0.02	0.14	0.04	0.00	0.18
9.5	1700	0.79	0.04	0.02	0.09	0.02	0.00	0.03
7.0	1500	0.85	0.05	0.01	0.07	0.02	0.00	0.00
5.5	1300	0.87	0.05	0.00	0.06	0.02	0.00	0.00
4.0	1100	0.88	0.05	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00
3.0	900	0.81	0.13	0.00	0.01	0.01	0.04	0.00
1.7	700	0.38	0.46	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00
0.8	500	0.02	0.73	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00

* В первом столбце табл.1 приведена концентрация серы в смеси с дифторидом кальция, при фторировании которой смесь разогревается до температуры, приведенной во втором столбце.

Тепловой эффект фторирования серы фтором составляет 1207 кДж при получении SF₆ и 770 кДж при получении SF₄. Поэтому целесообразно использовать тепло реакции для разогрева реагирующей смеси до необходимой температуры. В тоже время при стехиометрическом соотношении серы и фтора по тетрафториду серы адиабатическая температура продуктов реакции может достичь 2500-3000 К, что приведет к увеличению образования SF₃ и SF₂ и снижению выхода SF₄.

Для поддержания оптимальной для получения SF₄ температуры было предложено проводить синтез целевого продукта в режиме теплового взрыва с использованием разбавления серы дифторидом кальция CaF₂. В этом способе смесь серы и CaF₂ с помощью шнекового устройства подают в верхнюю часть термостатированной вертикальной трубы 1, в которой формируется свободно падающий слой порошка. В эту же трубу, в ее верхнюю часть, подают поток фтора, рис.1.

Твердая сера и фтор представляют собой пару, самовоспламеняющуюся при комнатной температуре. Мощность теплового потока от падающего слоя порошка к стенке реактора пренебрежимо мала по сравнению с реакционным тепловыделением, поэтому взаимодействие серы и фтора протекает в режиме теплового взрыва, близком к адиабатическому. Тепло реакции расходуется на нагрев дифторида кальция, который затем охлаждают во внешнем по отношению к реактору теплообменнике.

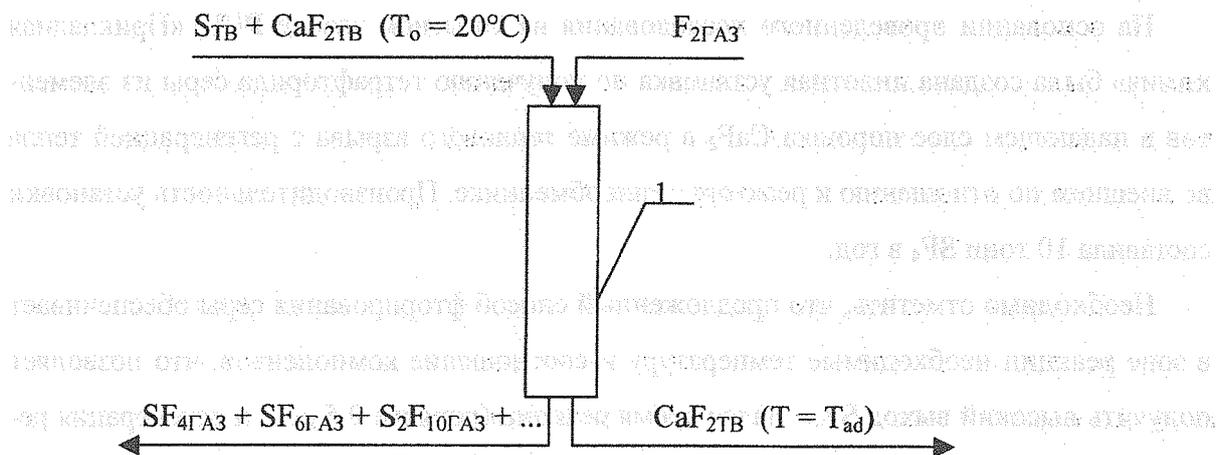


Рис.1. Схема процесса получения SF_4 из элементов в режиме теплового взрыва в реакторе с падающим слоем порошка.

Для исследования процесса получения тетрафторида серы в режиме теплового взрыва была создана пилотная установка. Реактор с падающим слоем представлял собой никелевую трубу диаметром 60 мм и высотой 1 м. В верхнюю часть трубы подавали смесь серы и дифторида кальция с помощью шнекового устройства и фтор. Соотношение расходов серы и фтора соответствовало стехиометрии по SF_4 . В опытах варьировали концентрацию серы в смеси с CaF_2 .

Отработанный дифторид кальция шнеком удаляли из приемного бункера, расположенного в нижней части реакционной трубы, охлаждали и направляли на приготовление свежей смеси CaF_2 и серы.

Результаты опытов по выходу тетрафторида серы приведены в табл.2, он достигал 80% при концентрации серы во флюорите 7.5 масс.%. Этому режиму соответствовала расчетная адиабатическая температура продуктов реакции 1600К.

Таблица 2

Выход тетрафторида серы при взаимодействии серы со фтором в режиме теплового взрыва в реакторе с падающим слоем в зависимости от концентрации серы в смеси с дифторидом кальция*

C_S , масс.%	2.0	7.5	14.3	23.0
T_{ad} , К	715	1600	2000	2200
SF_4 , масс.%	14	77	60	53

* Во второй строке таблицы приведено расчетное значение температуры, до которой разогревается реакционная смесь в адиабатических условиях.

На основании проведенного исследования на Опытном заводе РНЦ «Прикладная химия» была создана пилотная установка по получению тетрафторида серы из элементов в падающем слое порошка CaF_2 в режиме теплового взрыва с регенерацией тепла во внешнем по отношению к реактору теплообменнике. Производительность установки составила 10 тонн SF_4 в год.

Необходимо отметить, что предложенный способ фторирования серы обеспечивает в зоне реакции необходимые температуру и соотношение компонентов, что позволяет получить высокий выход SF_4 . Малое время реакции (порядка 0.5 сек) и регенерация реакционного тепла во внешнем по отношению к реактору теплообменнике позволяет получить высокую производительность при незначительных размерах и материалоемкости реакторного узла. Использование теплового взрыва в качестве режима синтеза обеспечивает простое и надежное масштабирование реактора.

Таблица 1. Параметры процесса

Параметр	Значение
Температура, °C	1000
Время, сек	0.5
Выход, %	95

СИНТЕЗ ТЕТРАФТОРМЕТАНА ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАКТОРЕ СО СТАЦИОНАРНЫМ СЛОЕМ ГРАФИТА

Д.С. Пашкевич, Ю.И. Алексеев, Д.А. Мухортов, В.Б. Петров,

В.С. Асович, В.Г. Барабанов

Федеральное государственное унитарное предприятие

Российский научный центр «Прикладная химия»,

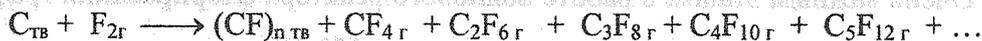
197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14, E-mail: pds@peterlink.ru

Тетрафторметан (ТМФ) CF_4 находит широкое промышленное применение при плазмохимическом изготовлении интегральных схем, в качестве хладоагента, ингибитора пламени и др. Мировое потребление ТФМ в настоящее время составляет величину порядка $1500 \text{ т} \cdot \text{год}^{-1}$. Поэтому разработка промышленных технологий синтеза данного соединения является актуальной задачей.

Существуют различные методы получения ТМФ – фторирование элементарным фтором метана, его хлор- и фторпроизводных, карбида кремния, политетрафторэтилена, фторирование тетрахлорметана различными неорганическими фторидами и т.д. Однако, наиболее перспективным методом получения ТФМ является синтез из элементов.

Фтор является коммерчески доступным сырьем, а в качестве углеродного материала может быть использован электродный графит, отличающийся высокой степенью чистоты и хорошими физико – механическими характеристиками, в частности, сыпучестью.

В зависимости от условий проведения процесса продуктами фторирования графита могут быть различные вещества - жидкие, твердые и газообразные:



Так, при температуре ниже 1000К образуется твердое термолabile соединение фторграфит $(CF)_n$ и перфторалканы – тетрафторметан, гексафторэтан, октафторпропан, декафторбутан и другие. В интервале температуры $1000\text{--}2000\text{К}$ единственным продуктом является тетрафторметан, тепловой эффект этого процесса составляет 932 кДж . При более высокой температуре появляются фторолефины – тетрафторэтилен и гексафторпропилен, а также гексафторэтан.

Перед разработчиками реакторного узла по синтезу тетрафторметана стояла задача организовать процесс так, чтобы, во-первых, не образовывался взрывоопасный твердый фторграфит и, во-вторых, не образовывались газообразные перфторуглероды с числом атомов углерода больше единицы.

Для предотвращения образования фторграфита и перфторалканов необходимо необходимо исключить контакт фтора и графита при температуре ниже 1000К. Для этого было предложено подавать фтор непосредственно в слой графита с помощью погружной форсунки.

В этом случае, как показали лабораторные опыты, в области выхода фтора из форсунки в слое графита образуется полость, поверхность которой представляет зону высокотемпературного фторирования графита. В связи с тем, что графит выгорает полностью, не образуя твердого продукта реакции, в его поверхностном слое формируется инверсная волна фильтрационного горения, через которую исключен проскок фтора. Таким образом, фтор не вступает в контакт с графитом в низкотемпературной области, которая образуется в месте контакта графита с охлаждаемыми стенками реактора. Поэтому образование взрывоопасного фторграфита и побочных перфторалканов исключено при стационарной работе реактора.

Следует отметить, что в инверсной волне фильтрационного горения зона температурного градиента шире зоны реакции и свежий конденсированный материал проходит термическую обработку перед вступлением в химическую реакцию. Использование инверсной волны фильтрационного горения при фторировании графита позволяет отогнать из последнего летучие соединения, например серу, до начала фторирования.

Таким образом, применение режима фильтрационного горения графита в стационарном слое позволяет получить тетрафторметан высокой степени чистоты на стадии синтеза.

Очень важным этапом в работе волнового реактора фторирования графита является его пуск. Действительно, при температуре до 150 °С скорость реакции графита со фтором пренебрежимо мала и не позволяет сформировать высокотемпературную зону реакции, особенно в слое графита ранее взаимодействовавшего со фтором. Кроме того, в интервале температуры 200-500 °С основным продуктом взаимодействия фтора и графита является фторграфит (CF)_n и его накопление в реакторе на стадии пуска является чрезвычайно опасным.

Поэтому для минимизации времени формирования высокотемпературной зоны реакции, в которой единственным продуктом фторирования графита является тетрафтор-

метан, был предложен и экспериментально исследован способ, который заключается в следующем. На стадии пуска в реактор коаксиально с потоком фтора подают газообразное вещество, которое в условиях графитовой засыпки образует самовоспламеняющуюся пару со фтором. Когда высокотемпературная зона сформирована за счет тепла газофазной реакции, подачу фторируемого газа прекращают и ведут синтез тетрафторметана.

В лабораторных условиях были испытаны различные газы - водород, этилен, их смеси, промышленная пропан-бутановая смесь. В результате для промышленного применения была рекомендована последняя. При использовании данного способа термопары установленные в слое графита вблизи от выхода газов из форсунки фиксируют практически ступенчатое изменение температуры до значений порядка 1000К и зона высокотемпературного горения графита во фторе формируется практически без времени задержки зажигания и образования взрывоопасного фторграфита.

При использовании газообразного горючего для формирования высокотемпературной зоны синтеза необходимо учитывать следующее обстоятельство. Если углеводородное газообразное горючее не самовоспламенилось во фторе, то межпоровое пространство графитовой засыпки оказывается заполненным смесью углеводорода и фтора. В качестве оценки безопасности применения газообразного горючего с помощью расчетов было показано, что в условиях графитовой засыпки дефлаграционное и детонационное горение в межпоровом пространстве распространяться не может.

Согласно оценкам, сделанным по формулам теории фильтрационного горения, температура в инверсной волне фильтрационного горения графита во фторе может достигать 3000К. Тетрафторметан при этой температуре диссоциирует, а полученные фторуглеродные радикалы, рекомбинируя в условиях избытка углерода, могут образовывать нежелательные примеси - тетрафторэтилен, гексафторпропилен, гексафторэтан и др. Без учета обратных реакций в приближении нулевого порядка были оценены характерные времена разложения 1% ТМФ при различной температуре по известным кинетическим моделям. Так, для 1500 К это время составило 18 с, для 1400К - 268 с, для 1300К - 5812 с.

Для оценки допустимого расхода фтора, при котором слой графита не перегревается выше 1600К, была предложена модель теплового состояния реактора, согласно которой теплоотвод из зоны реакции осуществляется излучением поверхности реагирующего графита на охлаждаемую форсунку.

Критическая мощность теплового потока, выше которой реализуется пленочный режим кипения теплоносителя, для воды составляет $1200 \text{ кВт}\cdot\text{м}^{-2}$. Этим значением ограничивается мощность теплового потока из зоны реакции для обеспечения безопасной эксплуатации реактора.

Если оценить характерный размер полости в графитовой засыпке как 0.5 м , то площадь теплообменной поверхности форсунки при диаметре 100 мм составит величину порядка 0.08 м^2 . Тогда максимально допустимый расход фтора, при котором исключен пленочный режим кипения воды в форсунке, составляет около $6 \text{ г}\cdot\text{с}^{-1}$, что соответствует производительности по ТФМ $200 \text{ т}\cdot\text{г}^{-1}$. При таком расходе фтора температура поверхности графитовой полости при диаметре последней 0.5 м составит 1150К , при диаметре 0.25 м - 1600К . Таким образом, для обеспечения стабильности ТФМ в инверсной волне фильтрационного горения и исключения прогара форсунки не следует задавать расход фтора выше $6 \text{ г}\cdot\text{с}^{-1}$.

Лучистый перенос позволяет сформировать настолько мощный тепловой поток внутри полости в слое графита, что температура поверхности полости выравнивается и в любой точке ее поверхности синтезируется тетрафторметан.

На основе проведенной разработки на ФГУП "Ангарский электролизный химический комбинат" было создано производство тетрафторметана мощностью 450 тонн в год с тремя реакторами, работающими в режиме инверсной волны фильтрационного горения с применением вышеописанного способа пуска реакторов. Единственным продуктом при фторировании графита на этих реакторах является тетрафторметан.

Таким образом, описанный комплекс научно-технических мероприятий позволил создать многотоннажное производство ТФМ, которое отличается высокой конкурентноспособностью.

ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ВТОРИЧНЫХ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ

О.В. Кислица, А.Е. Усанов, Э.М. Сульман

Тверской государственной технической университет,

170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22, E-mail: sulman@online.tver.ru.

До настоящего времени проблема утилизации изношенных автомобильных покрышек не имеет удовлетворительного решения, несмотря на то, что острота проблемы нарастает из года в год, так как по оценке специалистов в США и Европе ежегодно образуется около 5 млн. т изношенных шин. Страны с интенсивной автомобилизацией столкнулись с проблемой накопления отслуживших рабочий ресурс автомобильных шин. Кроме того, в связи с грядущим постепенным истощением природных источников сырья (нефти, каменного угля, руд для цветных и черных металлов) для всех отраслей народного хозяйства приобретает особую значимость полное использование всех видов промышленных отходов [1, 2].

Резинотехнические отходы занимают особое место в ряду вторичного органического сырья [1]. Долгое время регенерация являлась единственным методом, позволявшим частично перерабатывать и использовать старую резину. Однако при существенных объемах потребления регенерата, ограничиваемых его качеством, регенератная промышленность может переработать только около 30% изношенных шин. В настоящее время возникает необходимость обеспечить максимально возможную безвредность технологических процессов и полное использование всех отходов производства, то есть приблизиться к созданию безотходных технологий. Сложность решения всех этих проблем утилизации твердых промышленных и бытовых отходов объясняется отсутствием их четкой научно-обоснованной классификации, необходимостью применения сложного капиталоемкого оборудования и отсутствием экономической обоснованности каждого конкретного решения. Процесс высокотемпературного каталитического пиролиза резинотехнических отходов позволяет получить смесь горючих газов, которая может быть использована как источник энергии.

Проведение пиролиза каучуков в присутствии катализатора целесообразно по ряду причин: большей удельной производительностью установок, более мягкими температурными условиями процесса. Основное отличие каталитического процесса от термического состоит в том, что в присутствии ионных катализаторов наблюдается не гомолитический, а гетеролитический разрыв связей С-С. Происходит изменение механизма с радикально-цепного на ионный, также остающийся цепным.

Терморазложение твердой фазы и пластической массы, а также взаимодействие их с газообразными продуктами протекает в трех зонах:

- непосредственно в веществе полимера и жидких нелетучих продуктах термодеструкции;
- в порах частиц, когда выделяющиеся из твердой фазы летучие компоненты взаимодействуют с их стенками;
- в межзеренном пространстве (в слое).

Очевидно, что на все эти процессы внешние воздействия будут оказывать различное влияние. Однако деструкция самого полимерного вещества происходит практически без влияния диффузии и определяется, в основном, прочностью химических связей [2].

Выбор температуры играет важную роль при проведении пиролиза. С одной стороны, с повышением температуры скорость реакций возрастает. С другой стороны, высокие температуры приводят к термодинамической невыгодности протекания реакций, имеющих в качестве конечных продуктов органические соединения с высокой молекулярной массой; при повышении температуры основным продуктом будет водород, имеющий низкую теплоту сгорания. В результате получаемая газовая смесь будет иметь низкую теплоценность и ее использование окажется малоэффективным [3].

Данный вывод показывает необходимость поиска оптимальной температуры, обеспечивающей, с одной стороны, достаточно высокую скорость газификации, а с другой стороны, высокую теплотворную способность продуктов.

Особую роль в данном случае играет использование катализаторов: ускоряя процесс деструкции и газификации, они позволяют снизить температуру, обеспечивая, таким образом, синтез углеводородов с большой молекулярной массой [4, 5].

Экспериментальная часть

Эксперименты по газификации вторичных резинотехнических изделий проводились в периодическом режиме на лабораторной установке, изображенной на рис. 1. Установка состоит из стального реактора 1 объемом 20 мл, с обогревателем 2. Температу-

ра нагрева задается лабораторным трансформатором и может варьироваться в пределах 50-500°C. Реактор снабжен тефлоновыми штуцерами: 3 - для продувки, 4 - для выхода газовой смеси. Штуцер 4 соединен с пробоотборником 5 из резины, снабженным затвором 6 для предотвращения перемешивания получаемой газовой смеси в процессе газификации. Газовая смесь, проходя через затвор, поступает в эвдиометр, служащий для измерения количества газа.

В качестве катализаторов были исследованы Fe(III), Co и Ni, вводимые в систему путем обработки субстрата спиртовым раствором хлоридов солей с последующим удалением растворителя. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вводились из расчета 1 г металла на 100 г сырья. Термолиз проводили в интервале температур 300 – 680°C, навеску смеси сырье+катализатор вносили в количестве 2 г.

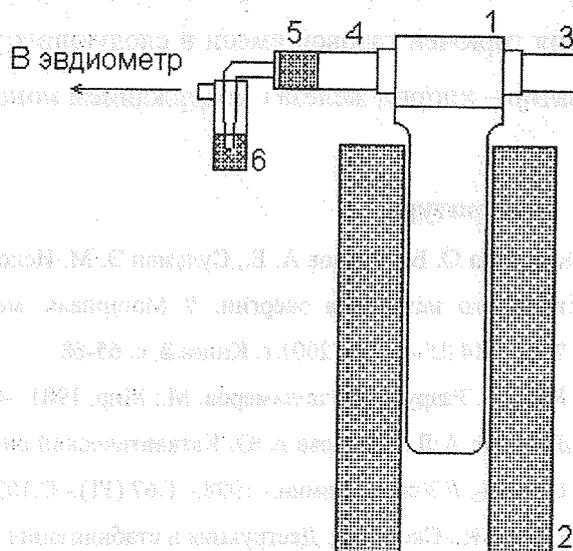


Рис.1. Установка для проведения газификации.

Результаты проведенных экспериментов показали, что с наибольшей эффективностью процесс термолиза резинотехнических изделий протекает при температуре 480°C.

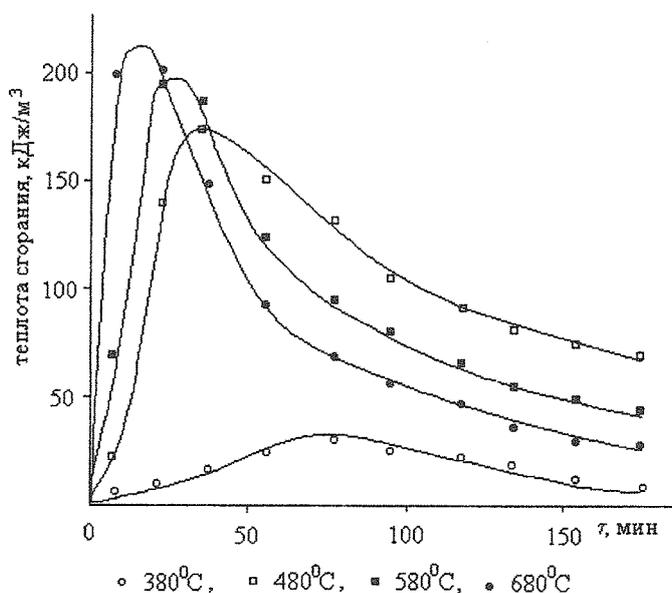


Рис. 2. Зависимость теплоты сгорания газовой смеси от температуры процесса.

Несмотря на несколько меньшие теплоты сгорания, наблюдается больший выход углеводородов и образуется меньшее количество твердого остатка (рис. 2).

Максимальная теплота сгорания газовой смеси наблюдается при использовании 0,5 %-го железосодержащего катализатора. В этом случае получен самый большой выход пропана, что является важным фактором при оценке теплотенности горючей смеси, т. к. пропан обладает

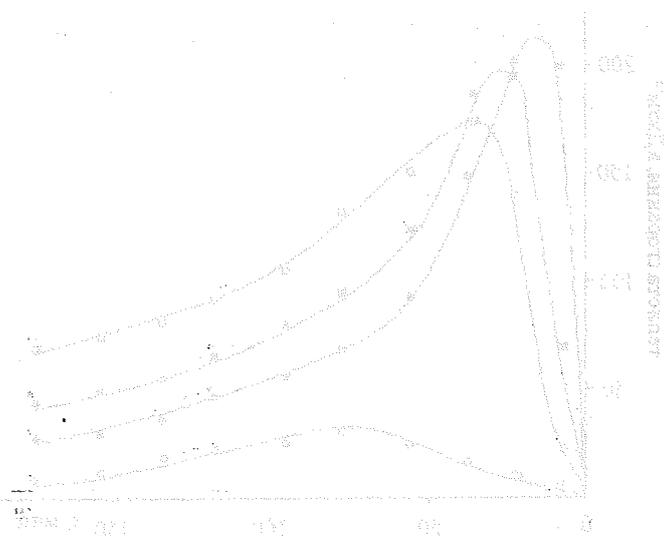
максимальной теплотой сгорания из всех полученных в процессе газификации компонентов горючих газообразных продуктов.

Выводы

В соответствии с приведенными результатами эксперимента, можно рекомендовать проведение процесса газификации отходов резинотехнических изделий с целью получения горючей газовой смеси в следующих условиях: температура – 420 - 480°C, катализатор – хлорид железа с содержанием ионов металла 0,5 % от массы субстрата.

Литература

1. Кислица О. В., Усанов А. Е., Сульман Э. М. Использование резинотехнических отходов как нетрадиционного источника энергии. // Материалы международной научно-технической конференции. Тверь, 14-15 ноября 2001 г. Книга 2, с. 65-68.
2. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981. -440 с.
3. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводородов из СО и Н₂. // Успехи химии.- 1998.- Т.67 (11).- С.1032-1043.
4. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. - М.: Мир, 1988. - 446 с.
5. Т. В. Бухаркина, Н. Г. Дигуров. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. Учебное пособие.-М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1998.



РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ И РЕАКТОРОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ УТИЛИЗАЦИИ ЗАРЯДОВ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ НА ТВЕРДОМ ТОПЛИВЕ

**В.Ф. Комаров, В.А. Шандаков, А.С. Жарков,
З.Р. Исмагилов*, М.А. Керженцев*, В.В. Малахов*, А.С. Heywood****

ФНПЦ «Алтай», Бийск, 659322, Социалистическая 1, e-mail: post@frpc.sekna.ru

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

Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева 5, e-mail: zri@catalysis.nsk.su,

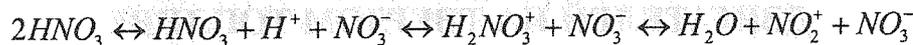
***Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, USA*

Состояние разработок. Актуальность задачи экологически чистой утилизации десятков тысяч тонн твердых ракетных топлив (ТРТ), находящихся в ракетных двигателях (РДТТ), очевидна [1]. Большая часть таких топлив представляют собой композит, состоящий из порошкообразных алюминия, перхлората аммония и октогена, помещенных в шпитуую трехмерную каучуковую матрицу, содержащую пластификатор и функциональные добавки, включая ферроценовые соединения. К настоящему времени предложен ряд методов решения этой задачи, из которых масштабно проверены два. Один сводится к извлечению топлива из корпуса РДТТ гидроразмывом или гидрорезкой с переработкой извлеченной массы в промышленные ВВ. Однако из-за наличия в топливе перхлората аммония такие ВВ не получили разрешения даже для открытых карьерных работ. Другой способ сводится к сжиганию топлива в РДТТ на открытых или закрытых стендах. В этом случае из каждой тонны топлива в среднем образуется ~ 330 кг твердых, ~ 670 кг газообразных, в том числе ~ 400 кг токсичных продуктов сгорания, а также и обугленный корпус. Нейтрализация токсичных продуктов требует утилизации их вторичных продуктов.

Экологически чистой может быть химическая утилизация. Суть такого способа сводится к разрушению трехмерной полимерной матрицы ТРТ и высвобождению его порошкообразных составляющих.

Разработка основ технологии химического разрушения шпитуой полимерной матрицы ТРТ. Научной предпосылкой возможности осуществления такого процесса могут служить известные факты разрушения трехмерной полимерной сетки атакой

протоном или катионом в кислой среде. В качестве катиона может выступать ион нитрония NO_2^+ , образующийся при диссоциации азотной кислоты по схеме:



Наличие в такой системе как протона, возможно, в состоянии H_3O^+ , так и катиона NO_2^+ придает ей для рассматриваемых целей универсальные свойства. Необходимой является лишь доставка такого реагента в глубь разрушаемого материала.

Средством доставки деструктирующего агента в полимерную матрицу может быть процесс диффузии органического растворителя, в котором сшитый полимер хорошо набухает. Большинство подлежащих утилизации ТРТ имеют углеводородную полимерную матрицу. В рассматриваемом случае объектом исследований было топливо на основе пластифицированного нефтяным маслом бутадиенового каучука. Если использовать неполярный растворитель, то диссоциация азотной кислоты происходить не будет. Необходима термодинамически совместимая пара растворителей, во второй составляющей которых кислота могла бы диссоциировать. Таковой может служить уксусная кислота, хорошо совместимая с растворителями бензольного ряда и даже образующая с ними азеотронные смеси. Ионное произведение уксусной кислоты $\kappa_a = 1 \times 10^{-13}$, что лишь на порядок ниже κ_a воды. В качестве органических растворителей выбраны бензол, толуол и ксилол, константы Флори-Хаггенса которых для бутадиенового каучука минимальны. Таким образом, деструктирующие системы (ДС) представляли собой смесь бензола (толуола, ксилола) с уксусной кислотой в соотношении 85:15 с добавлением 0,5 % азотной кислоты.

Исследование кинетики процесса набухания сшитого полимера и топлива как в чистых растворителях, так и смесях с уксусной кислотой в области температур 50-70°C показали, что характер набухания сшитого полимера и топлива может существенно различаться. Так, система ксилол - уксусная кислота для поставленных целей оказалась непригодной. Эффективность массопереноса системой толуол-уксусная кислота была выше эффективности аналогичной смеси с бензолом. Аналогичной оказалась и кинетическая эффективность процесса деструкции топлива, что позволило выбрать систему на основе толуола как самую оптимальную.

При изучении состава продуктов деструкции топлива под действием ДС установлено, что при разрушении полимерной матрицы происходит количественное высвобождение алюминия, перхлората аммония и октогена. По данным анализа

жидкой фазы методами хромато-масс-спектрометрии, ИК спектроскопии и протонного магнитного резонанса разрушение полимерной матрицы протекает с образованием карбоновых кислот, альдегидов и нитросоединений, включая нитротолуол.

Обнаружена температурно-временная аномалия скорости деструкции топлива, содержащего в своем составе диэтилферроцен, заключающаяся в замедлении процесса при 80°C по истечении ~ 2 часов с общей разницей скоростей более чем в два раза. При этом в системе топливо-ДС визуально наблюдается диффузия пластификатора и диэтилферроцена в жидкую фазу с образованием окрашенного соединения ферроцена и его осаждения на поверхности топлива, что приводит к образованию поверхностной жесткой корки и прекращению процесса. Введение в состав ДС ацетилаcetона частично снимает эту проблему. Более полно задача решается введением операции предварительного экстрагирования растворимых ингредиентов смесью толуола с уксусной кислотой, что приводит к снижению расхода азотной кислоты на стадии деструкции и двукратному увеличению скорости. Для массивного заряда РДТТ операции экстрагирования и деструкции должны циклически повторяться. Количественные величины линейной глубины деструкции (h) в одном цикле для двух топлив при 80°C в зависимости от режима экстрагирования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав топлива	Температура экстраг., °C	Время экстраг., час	h в мм - за время деструкции	
			1 час	2,5 часа
Топливо с диэтилферроценом	30	10	2,0	7,0
		20	7,0	13,0
	50	5	1,7	4,7
		10	1,0	9,6
	80	2,5	1,0	5,0
5		3,0	7,8	
Топливо без диэтилферроцена	30	10	4,7	9,7
		20	5,6	14,3
	50	10	4,3	13,1
		80	5	3,3

Выбор технологической схемы производства. Приведенные результаты были проверены и подтверждены в разработанных пилотных химических реакторах с загрузкой 0,2 кг топлива в виде кубиков со стороной 10 мм или цилиндрической шашки с толщиной свода $h = 24$ мм. Для утилизации органических продуктов деструкции

предложен и отработан в пилотном реакторе процесс экологически чистого сжигания в псевдоожиженном слое катализатора с утилизацией тепла.

В табл. 2 представлены расчетные данные производительности (N) производства по двум видам топлива условных зарядов РДТТ с толщиной свода $h = 840$ мм, различных режимов экстрагирования и деструкции при 80°C . Схема оптимизирована одновременной установкой двух зарядов, обслуживаемых объединенной линией подвижных контейнеров объемом 6 м^3 для транспортировки пульпы разрушенного топлива и ее разгрузки от жидкой фазы, а также вымытого перхлората аммония. На проведение этих операций требуется 8-10 часов. В таблице 2 приведены также данные о требуемом количестве контейнеров, коэффициенте их технологического использования (k) и времени (τ), необходимом для полной деструкции одного заряда.

Таблица 2

Состав топлива	Режим	Количество контейнеров	k	τ , сутки	N, штук/год
	экстрагирования				
Топливо с диэтилферроценом	20 час при 30°C	3	0,6	65	10
	10 час при 50°C	4	0,7	44	15
	*10 час при 50°C	4	0,7	35	19
	5 час при 80°C	6	0,3	36	19
Топливо без диэтилферроцена	20 час при 30°C	3	0,6	59	11
	10 час при 50°C	4	0,7	32	21
	5 час при 80°C	6	0,3	31	22

*данные для оптимизированного состава ДС по содержанию ацетилацетона.

Таким образом, в наиболее экономичном циклическом режиме экстрагирования в течение 10 часов при 50°C и деструкции при 80°C в течение 2,5 часов с одновременной работой с двумя РДТТ может быть создано экологически чистое производство химической утилизации твердого ракетного топлива производительностью 19-21 заряд в год с извлечением его порошкообразных компонентов и эффективной утилизацией органических продуктов деструкции с выработкой тепла.

Авторы благодарны МНТЦ за поддержку исследований (проект МНТЦ № 1632).

Литература:

1. Л.В.Забелин, Р.В.Гафиятуллин, Л.Р.Гусева. Экологические аспекты проблем утилизации зарядов твердотопливных ракетных двигателей (РДТТ). //Химия в России-1999 - № 2 - С. 4-7.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА И ГАЗИФИКАЦИИ БИОМАССЫ В РЕАКТОРАХ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ

В.Н. Кручинин, З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев, В.Н. Коротких,
Г.М. Заборцев*, Ю.М. Островский*, Н.Ж. Veringa**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Акад. Лаврентьева 5, 630090,
Новосибирск, Россия, zri@catalysis.nsk.su*

**Новосибирский научно-проектный институт ВНИПИЭТ, пр-т. Б. Хмельницкого 5,
630075, Новосибирск, Россия, zgm@vni Piet-nsk.ru*

***University of Twente, Faculty of Mechanical Engineering, P.O. Box 217, 7500 AE En-
schede, The Netherlands veringa@ecn.nl*

В настоящее время наиболее перспективным путем переработки биомассы является ее тепловая деструкция: пиролиз и газификация. В результате проведения этих процессов можно получать не только синтез-газ, являющийся ценным сырьем для химической промышленности, но и жидкое топливо и адсорбенты [1].

Процессы пиролиза и газификации включают эндотермические реакции, требующие подвода к реакционной зоне большого количества тепла, поэтому представляется актуальным включение в технологический цикл этих процессов каталитических генераторов тепла (КГТ) [2]. Полное сжигание топлив в КГТ осуществляется при относительно невысоких температурах 600-750°C в результате быстрого протекания реакций полного окисления на поверхности катализатора, причем процесс осуществляется в псевдооживленном слое гранулированных оксидных катализаторов. Использование КГТ позволяет исключить образование продуктов недожога: сажи и канцерогенных углеводородов, и значительно снизить выбросы CO и NO_x.

Цель данной работы состояла в исследовании процессов пиролиза и газификации биомассы с использованием экспериментальных установок, имеющих в своем составе реакторы КГТ (обозначены далее как установки 1, 2, 3; см. рис: 1-3). Основное отличие в конструкциях установок заключалось в способе проведения процессов пиролиза и газификации. В установке 1 подача биомассы осуществлялась непосредственно в верхнюю часть реакционной зоны КГТ, где происходило окисление топлива (рис. 1);

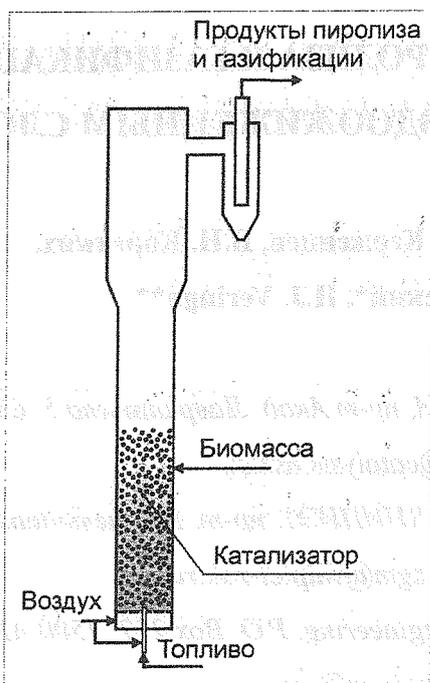


Рис. 1. Схема установки 1.

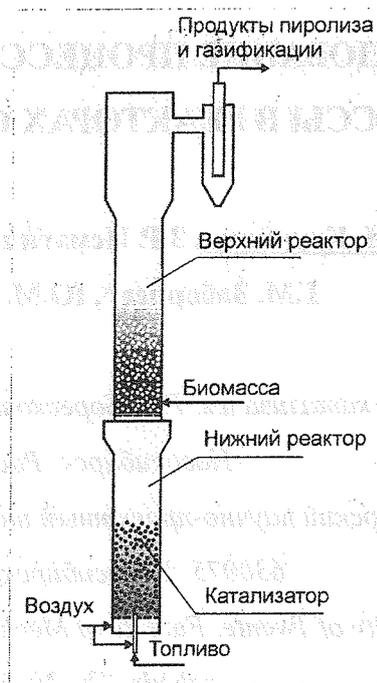


Рис. 2. Схема установки 2.

в установках 2 и 3 пиролиз и газификация исследовались в псевдооживленном слое инертной насадки ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), причем в установке 2 эти процессы осуществлялись в верхней зоне реактора в атмосфере газов, поступающих из нижней зоны КГТ; в установке 3 пиролиз и газификация происходили во внутренней части реактора, которая имела лишь тепловой контакт с реактором КГТ (внешняя зона).

Для исследования процессов пиролиза и газификации был выбран модельный объект – манная крупа, химический состав которой (в % по весу) следующий: водород – 6.92; углерод – 39,18; азот – 1.81; зола – 1.17; остальное – кислород. Подача биомассы в рабочую зону на всех установках осуществлялась с помощью эжекторных питателей, причем в качестве рабочего газа использовались как воздух, так и азот.

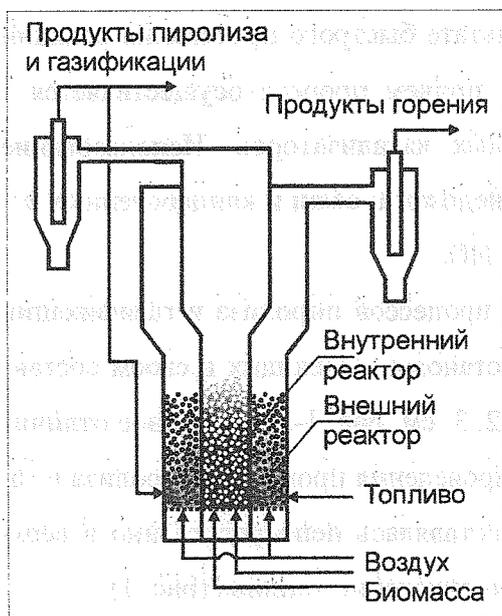


Рис.3. Схема установки 3.

В работе использовался медно-хромовый катализатор полного окисления ИК-12-72. В качестве инертной насадки на установках 2 и 3 использовалась $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Анализ газов осуществлялся с помощью метода газовой хроматографии (ГХ).

Экспериментальные результаты

Как показал ГХ анализ газообразных продуктов процесса, при пиролизе и газификации биомассы выделялись в заметных количествах: водород, метан, оксид углерода, диоксид углерода. Относительное количество этих газов зависело от величин расхода биомассы, расхода воздуха, расхода топлива и температуры процесса (см. таблицу 2) и составляло (в % об.): водорода – 1.5-9; оксида углерода – 3-18; метана – 0.2-2.7; диоксида углерода – 3.5-15 (см. таблицу 1). Эти значения хорошо согласуются с данными, полученными другими авторами при исследовании процессов пиролиза и газификации биомассы (отходы деревообрабатывающей и пищевой промышленности) [5, 6]. Кроме газообразных продуктов было заметно выделение жидких и твердых продуктов процесса.

Пиролиз и газификация биомассы с использованием установок 1 и 2 осуществлялись в атмосфере газов, образующихся в реакторе КГТ при сгорании топлива. Чтобы не допустить превышения кислорода в рабочей зоне реактора биомасса подавалась в потоке инертного газа (азот). Как показали эксперименты, процессы слабо зависят от температуры (в диапазоне температур 650-750°C), но очень чувствительны к величине расхода биомассы (рис. 4) и содержанию газа-окислителя в реакторе; с увеличением содержания окислителя процессы пиролиза и газификации практически полностью прекращались и биомасса подвергалась глубокому окислению. На выходе из реактора помимо воздуха в этом случае обнаруживался только диоксид углерода. На установках 2 и 3 исследована также паровоздушная конверсия биомассы.

Таблица 1. Продукты процессов пиролиза и газификации биомассы.

Расходы газов, топлива и биомассы					Т°С	Продукты, % об.			
Воз- дух, м ³ /ч	Био- масса, кг/ч	Азот м ³ /ч	Топ- ливо, кг/ч	Н ₂ O, кг/ч		Н ₂	СО	СН ₄	СО ₂
Установка 1									
1.5-2	0.2-0.3	1.0	0.1-0.2	-	650-750	2.3-5	3.6-6	0.5-2.7	7.0-8.5
Установка 2									
6.0	0.6-2.1	2.5	0.3	-	650-750	1.5-5.1	3.2-4.3	0.2-0.8	10-12
5.0	0.5-0.6	1.0	0.2-0.3	0.02- 0.08	650-700	3.8-6.8	6.3-12	0.7-1.6	14-15
Установка 3									
8.2*	1.7-7.3	-	1-1.5	-	650-750	6.2-8	10.7-18	1.1-2.6	12.6-15
8.2*	4.1-8.3	-	1-1.5	0.5-1.8	600-700	5.5-9	7-15	0.9-2	3.5-13

* - указан расход воздуха только для внутреннего реактора.

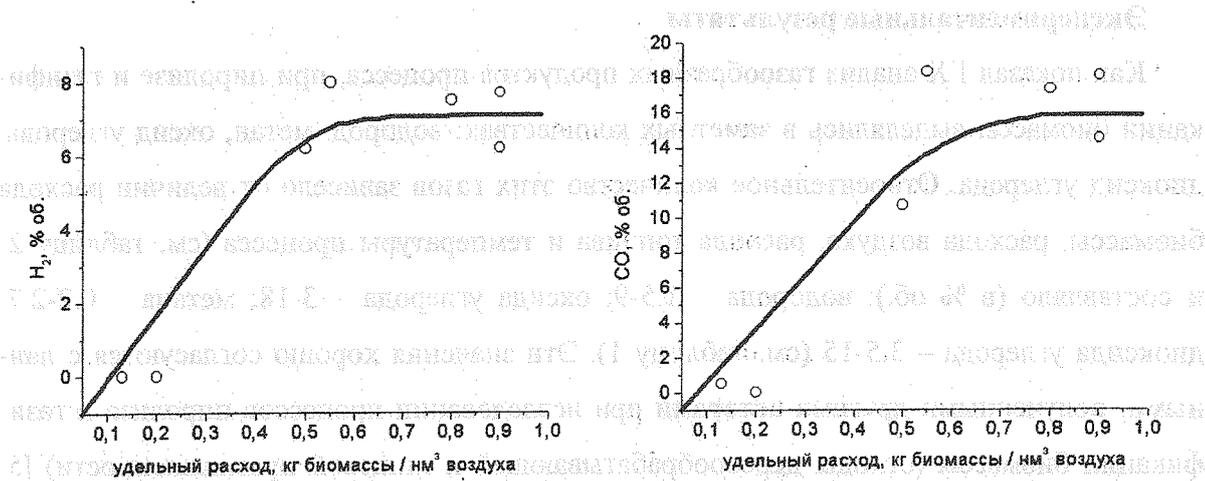


Рис. 4. Зависимость содержания H₂ и CO от удельного расхода биомассы (установка 3).

Литература

1. З. Р. Исмагилов, А. С. Носков, Материалы XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 1998, Ч. 2, С. 420.
2. Г. К. Боресков, Э. А. Левицкий, З. Р. Исмагилов, Журнал Всесоюзного Химического Общества им. Д. И. Менделеева, 1984, Т. 29, С. 379.
3. V. N. Parmon, Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, Perspectives in Catalysis, a "Chemistry for 21st Century monograph", J. M. Thomas, K. I. Zamaraev eds., Blackwell: Oxford, 1992, P. 337.
4. Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, Catalysis Today, 1999, V. 47, P. 339.
5. W. Wang, N. Padban, Z. Ye, G. Olofsson, A. Andersson, I. Bjerle, Ind. Eng. Chem. Res., 2000, V. 39, P. 4075.
6. M. Gabra, E. Pettersson, R. Backman, B. Kjellstrom, Biomass and Bioenergy, 2001, V. 21, P.351.

Работа выполнена при поддержке гранта NWO 2000.

Установка 1				Установка 2				
CO	H ₂	CH ₄	С ₂ H ₆	CO	H ₂	CH ₄	С ₂ H ₆	С ₃ H ₈
0.05	0.1	0.02	0.01	0.05	0.1	0.02	0.01	0.01
0.1	0.2	0.04	0.02	0.1	0.2	0.06	0.03	0.02
0.2	0.4	0.08	0.04	0.2	0.4	0.12	0.06	0.04
0.3	0.6	0.12	0.06	0.3	0.6	0.18	0.09	0.06
0.4	0.8	0.16	0.08	0.4	0.8	0.24	0.12	0.08
0.5	1.0	0.20	0.10	0.5	1.0	0.30	0.15	0.10
0.6	1.2	0.24	0.12	0.6	1.2	0.36	0.18	0.12
0.7	1.4	0.28	0.14	0.7	1.4	0.42	0.21	0.14
0.8	1.6	0.32	0.16	0.8	1.6	0.48	0.24	0.16
0.9	1.8	0.36	0.18	0.9	1.8	0.54	0.27	0.18
1.0	2.0	0.40	0.20	1.0	2.0	0.60	0.30	0.20

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

SECRET



МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ “OVERSHOOT” В ПРОТИВОТОЧНОЙ КОЛОННЕ

Т.А. Акрамов, В. Станек*, В. Ижичный*, П. Свобода*

БашГУ, Уфа

**Institute of Chemical Process Fundamentals, Prague*

Противоточные реактора и колонны весьма широко используются в современных промышленных технологиях. В качестве примеров можно привести упакованные дистиллиционные колонны, процессы десорбции и орошения газов, процессы очистки и утилизации газов в абсорбционных аппаратах, процессы разделения и очистки нефтепродуктов. Использование противоточных процессов с регулированием расходами (скоростями) газа и жидкости на входах в систему позволяет реализовать различные гидродинамические режимы, регулировать времена контактов компонентов в разных фазах и оптимизировать выходы продуктов. Характер подачи газа (непрерывный или импульсный) на входах дает сильно различающиеся режимы движения фаз внутри колонны, существенно изменяя даже такие усредненные по длине характеристики как перепад давления, задержку жидкости в колонне. Зачастую это ведет к увеличению коэффициентов межфазного массопереноса, интенсификации процессов, происходящих в колонне, и позволяет получить большую концентрацию полезных продуктов на выходе из колонны или химического реактора [1]. Поэтому весьма важно экспериментальное и теоретическое исследование скоростей противоточного движения газа и жидкости в колонне с неподвижной и упакованной структурой твердых частиц при скачкообразном увеличении или уменьшении скорости подачи жидкости.

Отметим, что в случае разрывных граничных данных приходится отказаться от классических решений дифференциальных уравнений и строить обобщенные решения интегральных законов сохранения. Математическая теория обобщенных решений для нелинейных систем далека от завершенности [2]. Поэтому исследование даже простейших моделей, возникающих реальных задач, и сравнение решений с экспериментальными данными представляет как теоретический (с математической точки зрения), так и практический (с точки зрения изучения физико-химического процесса) интерес.

Группа авторов данной работы наблюдала на эксперименте явление резкого увеличения (overshoot) перепада давления и задержки жидкости в упакованной стеклянными шариками колонне с противотоком воздуха и воды при скачкообразном изменении скорости подачи жидкости на входе. При определенных соотношениях на скорости подач воздуха и воды (режим «захлебывания» = “flooding point”) отмечалось явление (over-

shoot) «выстреливания» значений задержки жидкости в колонне выше стационарного, с последующей релаксацией по времени сверху к этому стационарному значению.

В данной работе доказывается принципиальная возможность описания явления "overshoot" обобщенными решениями гиперболической системы

Математическая постановка задачи

Рассматривается следующая задача для системы уравнений неразрывности[2]:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_L h_L) - \frac{\partial}{\partial z}(\rho_L v_L) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho_G h_G) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_G v_G) = 0 \end{cases} \quad (1.1)$$

$$v_G(z, t)|_{z=0} = \psi(t), \quad v_L(z, t)|_{z=L} = \varphi(t). \quad (1.2)$$

$$v_G(z, 0) = v_G^0(z), \quad v_L(z, 0) = v_L^0(z), \quad (1.3)$$

Здесь $t \geq 0$ – время, $0 \leq z \leq L$ – пространственная координата по высоте колонны, ρ_L, ρ_G – плотности жидкости и газа, h_L, h_G – объемные доли жидкости и газа в колонне.

По физическому смыслу величин h_L, h_G имеем, что $h_L + h_G = \varepsilon - const.$, где ε – пористость.

В дальнейшем считаем, что плотности ρ_L, ρ_G постоянные, а величины h_L, h_G являются такими функциями от скоростей v_L, v_G , что на решениях (1.1) выполняется условие

$$h_L(v_G, v_L) + h_G(v_G, v_L) \equiv \varepsilon = const. \quad (1.4)$$

В силу сделанных предположений и закона сохранения (1.4) из (1.1) следует, что

$$\frac{\partial}{\partial z}(v_G - v_L) = 0, \text{ то есть} \quad v_G(z, t) = v_L(z, t) + S(t), \quad (1.5)$$

где $S(t)$ – функция, зависящая лишь от переменной t .

Поэтому в дальнейшем мы рассмотрим задачу лишь на функцию $v(z, t) = v_L(z, t)$, задавая различные виды зависимости $h(v) = h_L(v_G, v_L)$ от v .

Модель нелинейной зависимости задержки жидкости от скорости ее движения

Рассмотрим случай, когда $h_L(v_G, v_L)$ зависит явно лишь от скорости $v_L(z, t)$ нелинейным образом. Тогда получаем из (1.1)-(1.5) следующую задачу

$$\frac{\partial}{\partial t}(h(v)) - \frac{\partial}{\partial z}(v) = 0 \quad (2.1)$$

$$v(L, t) = \varphi(t) \quad (2.2)$$

$$v(z, 0) = v^0 \quad (2.3)$$

Пусть для простоты функция $\varphi(t)$ – кусочно-гладкая функция с разрывами первого рода, причем число разрывов конечно на интервале $[0, T]$ и $\varphi(t) \equiv const.$ при $t > T$, например, следующего вида:

$$\varphi(t) = \begin{cases} \varphi_- = v_0 & \text{при } 0 \leq t < t_- \\ \varphi_+ & \text{при } t_- \leq t < t_+ \\ \varphi_- & \text{при } t_+ \leq t < \infty \end{cases}, \quad (2.4)$$

где $v^0(z) = v^0 = \varphi_- < \varphi_+$ – значения скорости жидкости на входе в моменты времени t_- и t_+ . Обозначим через K класс функций $v(z, t)$, удовлетворяющих требованиям [2]:

К1. В любой конечной части цилиндра $Q = \{(z, t) : 0 \leq z \leq L, 0 \leq t < \infty\}$ имеется конечное число линий разрыва $z = z(t)$ и конечное число точек разрыва, вне этих линий и точек функция $v(z, t)$ непрерывна и обладает непрерывными первыми производными.

К2. На линиях разрыва $z = z(t)$ существуют левые $v(z-0, t)$ и правые $v(z+0, t)$ предельные значения.

Определение. Функцию $v(z, t) \in K$ будем называть обобщенным решением (2.1), если для произвольного кусочно-гладкого контура C и ограниченной им области $G_C \subset Q$ удовлетворяется интегральный закон сохранения

$$\oint_C h(v(z, t)) dz + v(z, t) dt = 0 \quad (2.5)$$

Исходя из (2.5), для задержки жидкости $\overline{h(t)} = \frac{1}{L} \int_0^L h(v(z, t)) dz$ получим формулу

$$\overline{h(t)} = \overline{h(0)} + \frac{1}{L} \int_0^t \varphi(\tau) d\tau - \frac{1}{L} \int_0^t v(0, \tau) d\tau = \overline{h(0)} + I(t) \quad (2.6)$$

Используя методику построения обобщенного решения задачи Коши для уравнения Хопфа [2], при $h(v) = Av^2$ для начально-краевой задачи (2.1)-(2.3) получаем формулу для интеграла

$$I(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } 0 \leq t < t_- \\ \frac{1}{L}(\varphi_+ - \varphi_-)(t - t_-) & \text{при } t_- \leq t < t_- + \tau_- \\ \frac{1}{L} \left[\varphi_+(t - t_-) - \frac{\varphi_- \tau_-}{2} - \frac{\varphi_- (t - t_-)^2}{2\tau_-} \right] & \text{при } t_- + \tau_- \leq t < t_- + \tau_+ \\ \frac{1}{L} \left[\varphi_+ \tau_+ - \frac{\varphi_- \tau_-}{2} - \frac{\varphi_- \tau_+^2}{2} \right] = I(t_+) & \text{при } t_- + \tau_+ \leq t < t_+ \\ I(t_+) + \frac{1}{L}(\varphi_- - \varphi_+)(t - t_+) & \text{при } t_+ \leq t < t_+ + \tau_0 \\ 0 & \text{при } t_+ + \tau_0 \leq t < \infty \end{cases} \quad (2.7)$$

Здесь $\tau_- = 2AL\varphi_-$; $\tau_0 = AL(\varphi_+ + \varphi_-)$; $\tau_+ = 2AL\varphi_+$. Можно убедиться, что значение I_{\max} достигается на интервале $[t_- + \tau_+, t_+]$ и равно скачку задержки $I_{\max} = A(\varphi_+^2 - \varphi_-^2) = [h(v)]$. Отсюда следует неравенство

$$\overline{h(t)} \leq \overline{h(0)} + I_{\max} = A(\varphi_-^2) + A(\varphi_+^2 - \varphi_-^2) = A(\varphi_+^2) = h(\varphi_+^2) = h(\max \varphi(t)),$$

показывающее невозможность описания явления "overshoot" для задержки жидкости предложенной моделью.

Линейная модель задержки жидкости от скоростей движения газа и жидкости.

Рассмотрим случай, когда $h_L(v_G, v_L) = Av_L + Bv_G$. Тогда из (1.5) следует, что $h(v) = (A+B)v + BS(t)$. Решая методом характеристик задачу (2.1)-(2.3), получим для задержки следующую формулу:

$$\overline{h(t)} = \overline{h(0)} + \frac{1}{L} \left(\int_0^t \varphi(\tau) d\tau - \int_0^t \tilde{\varphi}(\tau) d\tau \right) + \frac{B}{A+B} \frac{1}{L} \left(\int_0^t S(\tau) d\tau - \int_0^t \tilde{S}(\tau) d\tau \right), \quad (2.8)$$

где $\tau_0 = L(A+B)$, а функции $\tilde{\varphi}(\tau)$ и $\tilde{S}(\tau)$ определяются как

$$\tilde{\varphi}(\tau) = \begin{cases} \varphi_-, & \text{если } 0 \leq \tau < \tau_0 \\ \varphi(\tau - \tau_0), & \text{если } \tau \geq \tau_0 \end{cases}; \quad \tilde{S}(\tau) = \begin{cases} S(0), & \text{если } 0 \leq \tau < \tau_0 \\ S(\tau - \tau_0), & \text{если } \tau \geq \tau_0 \end{cases}$$

Выбирая функцию $S(\tau)$ аналогично $\varphi(\tau)$ кусочно-постоянной, из (2.8) получаем

при $B > 0$ интеграл $\frac{B}{A+B} \frac{1}{L} \left(\int_0^t S(\tau) d\tau - \int_0^t \tilde{S}(\tau) d\tau \right)$ положительным. Тогда имеем для за-

держки следующее неравенство $\overline{h(t)} > \overline{h(0)} + \frac{1}{L} \left(\int_0^t \varphi(\tau) d\tau - \int_0^t \tilde{\varphi}(\tau) d\tau \right)$, показывающее

возможность описания явления "overshoot" для задержки данной моделью.

Параметрический анализ формул (2.7) и (2.8) показал, что подбирая $A, B, \tau_-, \tau_0, \tau_+, \varphi(t), S(t)$ можно описать качественно и количественно экспериментальные данные.

Литература:

1. В.А. Кириллов. Реакторы с участием газа, жидкости и твердого неподвижного катализатора. Изд-во СО РАН, Новосибирск.-1997, 484с.
2. Б.Л. Рождественский, Н.Н. Яненко. Системы квазилинейных уравнений и их приложения к газовой динамике. Изд-во Наука, Москва.-1968, 592с.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В МЕМБРАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

О.К. Алексеева, С.Ю. Алексеев, Б.Л. Шапир, Д.М. Амирханов

Российский научный центр "Курчатовский институт", ИВЭПТ, Москва

e-mail: alex@hepti.kiae.ru

Процесс дегидрирования углеводородов в каталитическом мембранном реакторе (КМР) позволяет добиваться смещения равновесия химической реакции в сторону образования целевых компонентов и, например, увеличивать выход водорода в процессах дегидрирования. При создании КМР, наряду с разработкой каталитически активного и селективно-проницаемого по водороду элемента, важнейшим аспектом его успешной эксплуатации в реальных условиях является разработка и подбор конструкционных и уплотнительных материалов, стойких в содержащих водород и углеводороды средах при высоких температурах. Принципиальное отличие используемого в данной работе КМР заключается в том, что вместо так называемых плотных мембран из фольги на основе драгоценных металлов платиновой группы, проницаемых по водороду при высоких перепадах давлений (от 5 до 10 МПа), применяются пористые композиты из керамики с размерами пор от 140 до 10 нм с каталитически активным поверхностным слоем. Разделительный эффект в данном случае основан на различной проницаемости водорода и других компонентов через пористую структуру с заданными характеристиками [1,2].

В работе изучена возможность получения водорода при каталитическом дегидрировании смеси пропан-бутан в мембранном каталитическом реакторе с каталитическим трубчатым мембранным элементом (КТМЭ), изготовленным по сухой технологии (исключающей жидкофазные стадии). В качестве основы КТМЭ использованы мезопористые керамические трубки на базе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с наружным диаметром 8 мм, толщиной стенки – 1 мм, длиной 120-400 мм.

Проведены исследования каталитической активности исходного КТМЭ на основе двухслойной мембраны со средним диаметром пор 0,2 мкм; КТМЭ, модифицированного летучими фторидами без изменения пористой структуры; а также КТМЭ с дополнительным внешним селективным слоем на основе различных металлов и их соединений.

В качестве модифицирующих агентов исходной мембраны были использованы следующие фториды: газообразный фтор (с примесью фтористого водорода), пары гексафторида молибдена, трифторида бора, их смеси. Обработку проводили при значении парциального давления фторирующего агента 0,01-0,1 МПа, длительности экспозиции до 200 часов и в диапазоне температур 20-105 °С. Эффективность процесса фторирования оценивали по изменению веса образцов, визуальному изменению окраски и механических свойств носителя, результатам рентгено-фазового анализа и микрофотографирования модифицированного поверхностного слоя [3].

Для формирования на наружной поверхности КТМЭ дополнительного барьерного слоя толщиной 3-15 мкм использовали методы магнетронного распыления (соединения молибдена, титана, алюминия) или химического осаждения из паровой фазы термическим разложением металлоорганических соединений (соединения хрома).

Мембранные газоразделительные свойства КТМЭ оценивали методом проницаемости по пропану и гелию в диапазоне давлений до 0,6 МПа [4].

Структуру и состав КТМЭ изучали с помощью спектрального атомно-эмиссионного анализа, метода рентгеновской дифракции (ДРОН-3), сканирующей электронной микроскопии на приборе S-570 (Hitachi).

Каталитическую активность КТМЭ различных типов исследовали с использованием пропан-бутановой смеси при скорости потока 0,3-0,9 л/ч и избыточном давлении на входе в реактор 2-6 мм.рт.ст. в диапазоне температур 400-750 °С. Анализ исходной смеси и образовавшихся в процессе дегидрирования продуктов проводился хроматографическим методом на приборе ЛХМ-8. Эффективность процесса дегидрирования оценивалась по выходу водорода, степени конверсии пропан-бутановой смеси, а также визуально по степени почернения поверхности образцов. Полученные результаты сопоставлены с каталитической активностью исходных и фтормодифицированных промышленных гранулированных катализаторов сферической или цилиндрической формы на основе α - или γ - Al_2O_3 .

Результаты проведенных экспериментов показывают, что наибольший выход водорода (до 10-15 об.%) получен на КТМЭ с покрытием из карбидов хрома. Близкие результаты получены на фтормодифицированных КТМЭ. Газофазное фторирование повышает выход водорода в 1,2-2,5 раза по сравнению с данными для исходного КТМЭ, глубину превращения сырья с дополнительным образованием непредельных углеводородов. Для сравнения в аналогичных условиях было проведено фторирование гранулированных промышленных катализаторов на основе γ - Al_2O_3 , что позволило добиться

увеличения относительного выхода водорода уже в 1,5-8 раз, однако с течением времени их активность падала. Основное увеличение выхода водорода происходит при температуре ≥ 600 °С. По оценкам, применение в качестве модифицирующего агента КТМЭ гексафторида молибдена позволяет получить аналогичный выход водорода при снижении температуры процесса на 100-150 °С, трифторида бора - при снижении на 50-100 °С.

Определены условия интенсивной карбонизации КТМЭ в потоке пропан-бутановой смеси [5]. Наиболее интенсивно процесс пиролиза протекает на керамике, предварительно модифицированной MoF_6 , при достижении температуры 580 °С. За 2 часа проведения процесса в диапазоне температур 580-605 °С получены карбонизированные образцы, содержание углерода в которых составило 0,16-0,23 %масс. На образцах, не обработанных фтором, углеродное покрытие в этих же условиях не образуется, а при повышении температуры они приобретали слабый сероватый оттенок.

Таким образом, разработаны лабораторные образцы мембранных каталитических реакторов (КМР) с трубчатыми элементами, позволяющие проводить процесс дегидрирования парафиновых углеводородов при температурах от 550 до 850 °С. Предложены газофазные методы получения трубчатых каталитически активных элементов путем их фтормодифицирования и нанесения на внешнюю поверхность дополнительного хромсодержащего слоя. Для повышения конкурентноспособности разработанного КМР необходима оптимизация параметров как процесса фторидной модификации, так и химического осаждения с последующим получением каталитически активного соединения хрома при совместном использовании обоих методов в одном КТМЭ.

Литература

1. Алексеева О.К., Алексеев С.Ю., Шапир Б.Л., Тульский М.Н. Модифицированный трубчатый мембранно-каталитический реактор. ICHMS'99 Кацивели, Ялта, Украина, 2-8.09.1999: 283.
2. Alexeeva O.K., Alexeev S.Yu., Amirhanov D.M., Chelyak M.M., Shapir B.L., Shkolnikov E.I., Volkov V.V. Degydrogenation Process in Catalytic Membrane Reactors // 5th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (ICCMR-5). Program and Book of Abstracts. Dalian, China, 26-28.06.2002. P.152-154.
3. Амирханов Д.М., Алексеева О.К., Алексеев С.Ю. и др. Газофазная фторидная модификация мезопористых керамических мембран. ICHMS'01 Алушта, Украина. 2001.
4. Alexeeva O.K., Alexeev S.Yu., Shapir B.L., Tulsii M.N. Modified tubular catalytic reactor for hydrogen production from hydrocarbons // M.D.Hampton et al. (eds.), Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides, 339-347. 2002 Kluwer Academic Publishers.
5. Шапир Б.Л., Алексеева О.К., Алексеев С.Ю. и др. Возможность получения углеродных покрытий на мезопористых керамических мембранах. ICHMS'01 Алушта, Украина. 2001.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ α -ПИНЕНА В ЦИС-ПИНАН

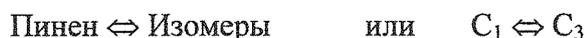
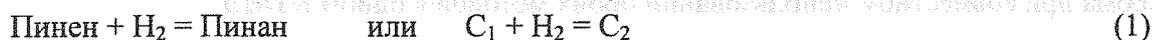
А.В. Балаев, Л.З. Касьянова, Ю.П. Баженов, А.Н. Хазипова

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

α -Пинен является исходным сырьем для получения ряда ценных продуктов: синтетической камфоры, линейных и циклических терпенов, душистых веществ и лакокрасочных материалов. Важное практическое значение имеет продукт гидрирования α -пинена – цис-пинан, окислением которого получают стабильную гидроперекись, используемую в качестве инициатора низкотемпературной полимеризации бутадиена со стиролом.

Разработка кинетической модели процесса гидрирования α -пинена проводилась на базе экспериментальных данных, полученных в лабораторных реакторах непрерывного действия (проточном и барботажном) и лабораторном автоклаве периодического действия. В ходе экспериментов обнаружено, что реакция протекает как в газовой, так и в жидкой фазе.

На основе анализа экспериментальных данных предлагается двухстадийная схема гидрирования α -пинена на никельсиликатном катализаторе, которая включает в себя необратимую стадию взаимодействия α -пинена с водородом с образованием цис-пинана и обратимую стадию – изомеризацию α -пинена. В качестве изомера α -пинена выбран усредненный аналог между дипентеном и α -терпиненом.



Кинетические уравнения данных стадий имеют вид:

Для жидкой фазы:

$$W_1 = \bar{k}_1 C_1 P_H = k_1 x_1 u_H \quad \text{где} \quad k_1 = \bar{k}_1 P_{CL} \quad (2)$$

$$W_2 = \bar{k}_2 C_1 - \bar{k}_3 C_3 = k_2 x_1 - k_3 x_3 \quad \text{где} \quad k_2 = \bar{k}_2 C_L, \quad k_3 = \bar{k}_3 C_L$$

Для газовой фазы:

$$\omega_1 = \bar{k}_4 C_1 C_H = k_4 u_1 u_H \quad \text{где} \quad k_4 = \bar{k}_4 C_G^2 \quad (3)$$

$$\omega_2 = \bar{k}_5 C_1 - \bar{k}_6 C_3 = k_5 x_1 - k_6 x_3 \quad \text{где} \quad k_5 = \bar{k}_5 C_G, \quad k_6 = \bar{k}_6 C_G$$

Для изучения закономерностей гидрирования α -пинена в цис-пинан в реакционной системе газ-жидкость-твердый катализатор разработана двухфазная математическая модель, которая учитывает уменьшение числа молей в газовой фазе за счет расхода-

ния водорода в реакции гидрирования, а также изменение числа молей в жидкой и газовой фазах за счет испарения или конденсации компонентов. Математическое описание неізотермического процесса гидрирования α -пинена в цис-пинан в реакторе с неподвижным слоем катализатора представляются системой уравнений материального и теплового балансов (4):

$$\frac{1}{S} (C_p^L L + C_p^G G) \frac{dT}{dl} = \sum Q_j [(1-\varphi)W_j + \varphi\omega_j] - \frac{V_{\text{vap}}}{V_p} \sum \Delta H_i^V Y_i + \alpha_x S_{x1} (T_x - T)$$

$$\frac{G_w C_w}{S} \frac{dT_x}{dl} = \alpha_x S_{x2} (T - T_x)$$

$$\frac{1}{S} \frac{dL}{dl} = -\frac{V_{\text{vap}}}{V_p} = F_L$$

$$\frac{1}{S} \frac{dx_i}{dl} = \frac{F_i - x_i F_L}{L}, \quad F_i = \sum_j (1-\varphi) \nu_{ij} W_j - \frac{V_{\text{vap}}}{V_p} Y_i, \quad i=1...3 \quad (4)$$

$$\frac{1}{S} \frac{dG}{dl} = -(1-\varphi)W_1 - \varphi\omega_1 + \frac{V_{\text{vap}}}{V_p} = \Phi_G$$

$$\frac{1}{S} \frac{dy_i}{dl} = \frac{\Phi_i - y_i \Phi_G}{G}, \quad \Phi_i = \sum_j \varphi \nu_{ij} \omega_j + \frac{V_{\text{vap}}}{V_p} Y_i, \quad i=1...3$$

$$\frac{1}{S} \frac{dy_H}{dl} = \frac{-(1-\varphi)W_1 - \varphi\omega_1 - y_H \Phi_G}{G}$$

$$Y_i = \{x_i \text{ при } V_{\text{vap}} > 0\} \text{ или } \{y_i \text{ при } V_{\text{vap}} < 0\}$$

$$\text{граничные условия - } l=0: \quad x_i = x_i^0, \quad L=L_0, \quad y_i = y_i^0, \quad G = G_0, \quad T=T_0, \quad T_x=T_x^0$$

где x_i и y_i – концентрации компонентов в жидкой и газовой фазах; W_j и ω_j – скорости химических реакций в жидкой и газовой фазах; V_{vap} – мольная скорость испарения; φ – мольная доля газовой фазы; L и G – мольные расходы жидкости и газа; C_L и C_G – мольные плотности жидкой и газовой фаз, C_p^L и C_p^G – мольные теплоемкости жидкости и газа; Q_j – тепловые эффекты реакций; T и T_x – температуры реакционной среды и хладагента; ΔH_i^V – теплоты испарения компонентов; G_w и C_w – массовые расход и теплоемкость хладагента; α_x – коэффициент теплопередачи через стенку трубок; S_{x1} и S_{x2} – внутренняя и внешняя удельные поверхности трубок; S и V_p – площадь поперечного сечения и объем трубок; l – осевая координата.

Входящая в систему уравнений (4) скорость испарения (V_{vap}) оопределяется на основе равновесного подхода, который позволяет для данных значений фазовых переменных (P, T) рассчитать доля отгона φ и равновесное количество газовой фазы G^* . Сравнение G^* с реальным содержанием G позволяет определить скорость испарения:

$V_{\text{vap}} = G^* - G$. При испарении эта величина больше нуля, а при конденсации меньше. Если $\phi > 0$, скорость испарения максимальна: $V_{\text{vap}} = G^*$.

На первом этапе разработки проведен расчет процесса в адиабатическом реакторе объёмом $3,5 \text{ м}^3$. Характерный профиль температуры в адиабатическом реакторе приведен на рис. 1. Из рис. 1 видно, что в адиабатических условиях за счет высокой экзотермичности реакции гидрирования α -пинена в цис-пинан разогрев в реакторе превышает $300 \text{ }^\circ\text{C}$, что значительно выше предельных значений максимальной температуры в реакторе порядка $150 \text{ }^\circ\text{C}$, рекомендуемых экспериментом. Кроме того, высокие температуры в реакторе недопустимы из-за потери управляемости процесса и протекания побочных реакций разложения компонентов реакционной смеси.

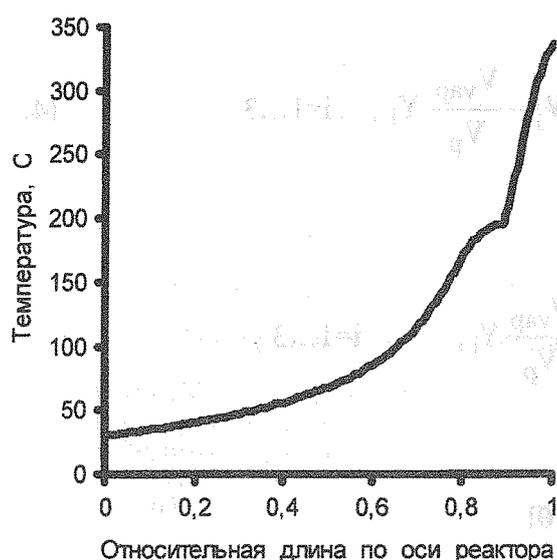


Рис. 1. Температурный профиль в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора при значениях управлений:
 $P = 4 \text{ атм}$; $T_0 = 30^\circ\text{C}$;
 $L = 900 \text{ л/ч}$, $G = 190 \text{ м}^3/\text{ч}$

Поэтому был проведен расчет трубчатого реактора объёмом $3,5 \text{ м}^3$ с использованием в качестве хладагента воды. С помощью математического описания (4) проведен вычислительный эксперимент и

найлены зависимости выхода цис-пинана и максимальной температуры реакции от режимных параметров: давления в реакторе, входной температуры и нагрузок по α -пинену и водороду.

Проведенные расчеты показали, что чувствительность режимных показателей гидрирования α -пинена к входной температуре слабая, поэтому во всех дальнейших расчетах принято, что эта величина равна $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

На завершающем этапе работы проведена оптимизация процесса в трубчатых реакторах с диаметром трубок 25 мм , 50 мм и 75 мм . В качестве критерия оптимизации выбран максимальный выход цис-пинана (кг/ч). Управляющими параметрами процесса являются: 1) давление в реакторе (P , атм); 2) расход потока жидкости (α -пинена) на входе в реактор (L , л/ч); 3) расход газового потока (водорода) на входе (G , $\text{м}^3/\text{ч}$).

Рассчитанные значения оптимальных управляющих параметров (давление в реакторе, нагрузки по α -пинену и водороду) и основных режимных показателей (концентрации компонентов на выходе из реактора, выход цис-пинана и максимальная температура в реакторе) приведены в таблице.

Таблица. Численные значения оптимальных управляющих и режимных параметров для трубчатых реакторов с загрузкой катализатора $3,5 \text{ м}^3$

Диаметр трубок (мм)	Значения оптимальных управляющих параметров				Значения режимных показателей для оптимальных режимов		
	Давление в реакторе (атм)	Входная температура ($^{\circ}\text{C}$)	Нагрузка по α -пинену (л/ч)	Нагрузка по H_2 ($\text{м}^3/\text{ч}$)	$S_{\text{пинан}}$ на выходе (%мас.)	$G_{\text{пинан}}$ на выходе (кг/ч)	T_{max} в реакторе ($^{\circ}\text{C}$)
25	5,5	30	420	65,0	96,2	351,6	132,1
50	3,5	30	310	55,0	96,7	260,9	149,1
75	3,0	30	160	38,5	97,4	135,7	142,6

Из таблицы видно, что для одинаковой загрузки катализатора с уменьшением диаметра трубок увеличивается выход цис-пинана. Однако стремление к уменьшению диаметра трубок имеет негативный момент, связанный с уменьшением мольного соотношения поток газа:поток жидкости (или водород: α -пинен) на входе в реактор. Поэтому возможные колебания или незначительные перебои при подаче сырья могут привести к срыву режима и потере производительности реактора. Наиболее приемлемым является использование трубчатого реактора с диаметром трубок 50 мм, в котором соотношение водород: α -пинен на входе в реактор составляет 1,25:1, что позволит сохранить режимные показатели на рекомендуемом уровне.

Графические результаты оптимального режима для реактора с диаметром трубок 50 мм и длиной 2 м приведены на рис. 2.

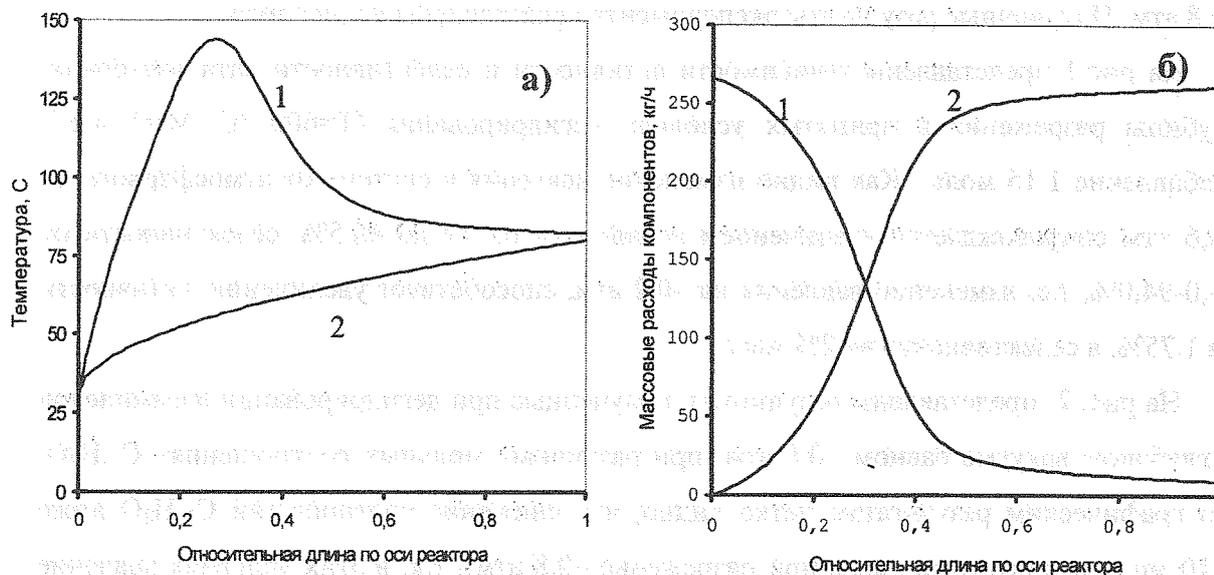


Рис. 2. Изменение по длине трубок для найденного оптимального режима:

- а) – температуры реакционной среды и хладагента;
- б) – массовых расходов α -пинена и его изомеров и цис-пинана

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ (МЕТИЛБУТЕНОВ) ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

А.И. Бокин, Ю.П. Баженов, Б.И. Кутепов*, Л.З. Касьянова

ЗАО «Каучук», 453110, Башкортостан, Стерлитамак, ул. Техническая, 14

E-mail: nshulaev@sfugntu.bashnet.ru

*Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН

450075, Башкортостан, Уфа, пр. Октября, 141, E-mail: ink@anrb.ru

В настоящей работе рассмотрены вопросы дегидрирования метилбутенов на лабораторной установке в атмосферном давлении и вакууме. Изучены зависимости активности железоксидного катализатора дегидрирования от режимных параметров (от температуры, объемной скорости подачи сырья, разбавления углеводородов водяным паром). Установлено критическое разбавление углеводородного сырья водяным паром, ниже которого активность катализатора падает независимо от глубины разрежения. Произведен расчет минимально необходимого количества пара для поддержания температуры процесса и регенерации в промышленных условиях.

Эксперименты проводились на лабораторной установке проточного типа, на стационарном слое катализатора. Установка обеспечивает создание вакуума до $-0,8$ атм. Полученные результаты эксперимента представлены на рисунках 1, 2.

На рис.1 представлены зависимости активности и селективности катализатора от глубины разрежения в принятых условиях дегидрирования ($T=600$ °С, $W=1$ час⁻¹, разбавление 1:15 моль). Как видно изменение давления в системе от атмосферного до $-0,6$ атм сопровождается увеличением активности от 39 до 46,5%, селективности от 86,0-94,0%, т.е. изменение давления на $-0,2$ атм, способствует увеличению активности на 1,75%, а селективности на 2% масс.

На рис. 2 представлены результаты, полученные при дегидрировании изоамиленов в глубоком вакууме равном $-0,8$ атм. при различных мольных соотношениях $C_5:H_2O$. По графическим результатам четко видно, что снижение соотношений $C_5:H_2O$ ниже 1:10 моль недопустимо, даже при разрежение $-0,8$ атм., т.к. в этих условиях значение активности катализатора становится ниже, чем значение активности катализатора при стандартных опытах.

Для дальнейшего изучения влияния вакуума на процесс дегидрирования изоамиленов выбрали постоянное значение вакуума равное $-0,4$ атм., варьировали соотношение $C_5:H_2O$ от 1:15 до 1:5 мольн. Полученные результаты представлены на рис.2. Видно, что в выбранных условиях стандартную активность катализатора можно сохранить при снижении разбавления углеводородного сырья водяным паром до 1:10-12 мольн. Если разбавление оставить на уровне как для стандартных опытов, 1:15 мольн., то создание вакуума равного $-0,4$ атм обеспечивает увеличение активности и селективности на 3-4% масс.

Выводы:

1. При эксплуатации железоксидного катализатора К-24И в изотермических условиях увеличение температуры дегидрирования выше 620 °С приводит к резкому снижению селективности.
2. Увеличение расхода пара на разбавление углеводородного сырья в соотношении $C_5:H_2O$ выше 1:20 моль, не обеспечивает компенсацию дополнительного расхода пара существенным повышением селективности процесса и выхода целевого продукта. При разбавлении ниже 1:20 моль, снижаются показатели процесса.
3. Катализатор К-24И имеет приемлемую активность и селективность при объемных скоростях подачи сырья от $0,5$ до $1,5$ час⁻¹.
4. Изменение давления в системе на $-0,2$ атм способствует увеличению активности катализатора на 1,75%, а селективности на 2% масс.
5. Мольное соотношение $C_5:H_2O$ ниже 1:10 недопустимо, при любом разрежении.



Ученые НИИ-4 Академии наук СССР и их коллеги изобрели катализаторы для дегидрирования углеводородов, которые позволяют получать ценные продукты с высокой селективностью и активностью.

СД-4

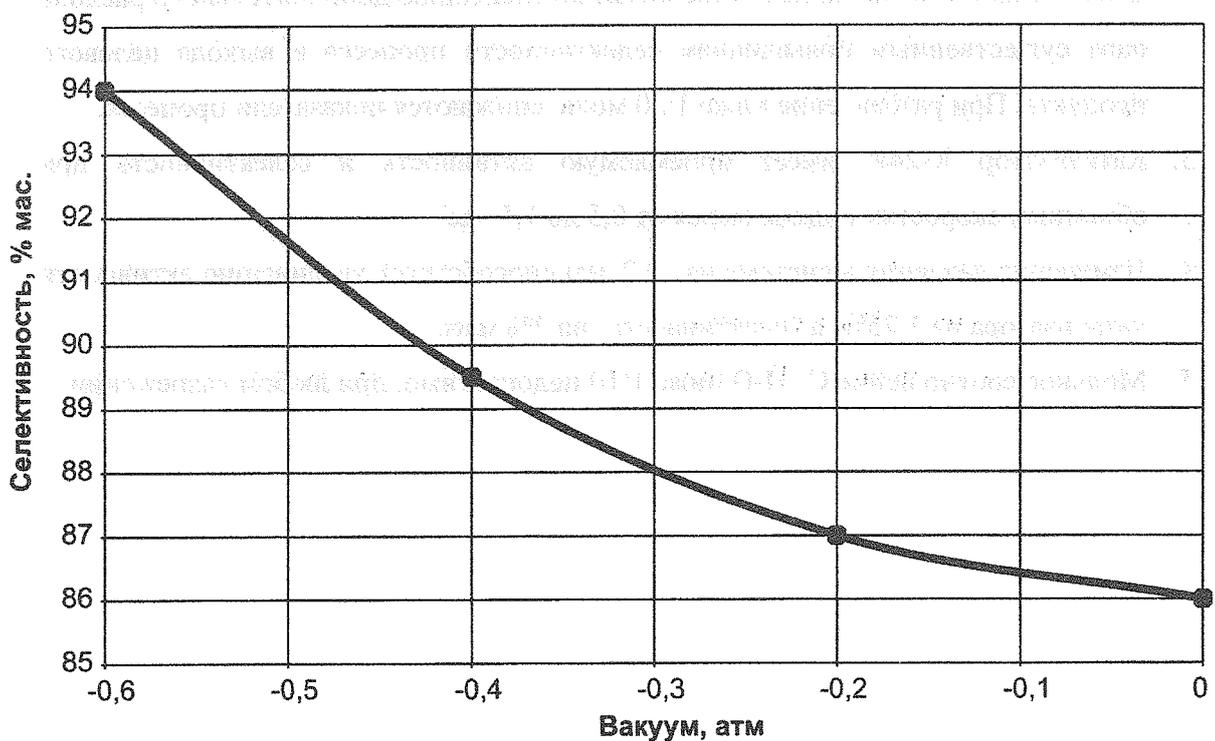
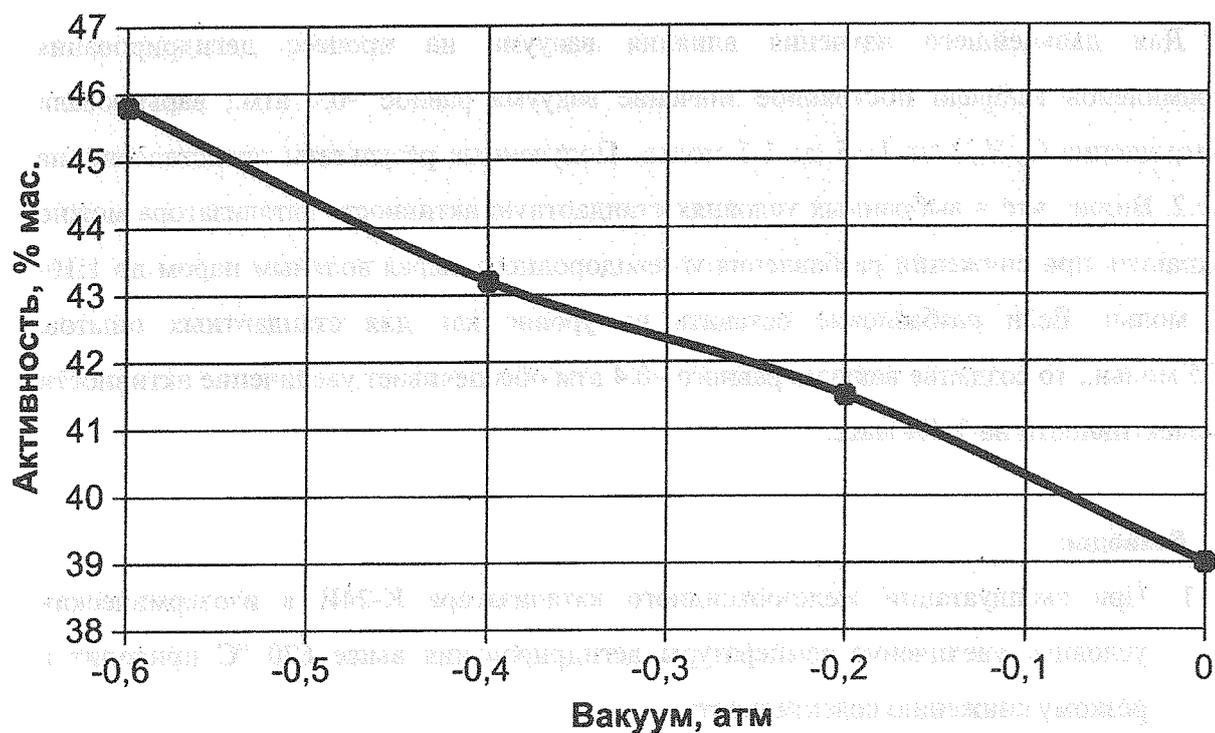


Рисунок 1. Зависимость активности и селективности катализатора К-24И в процессе дегидрирования метилбутенов от глубины разряжения (режим $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W=1\text{ ч}^{-1}$, разбавление $C_5:H_2O=1:15$).

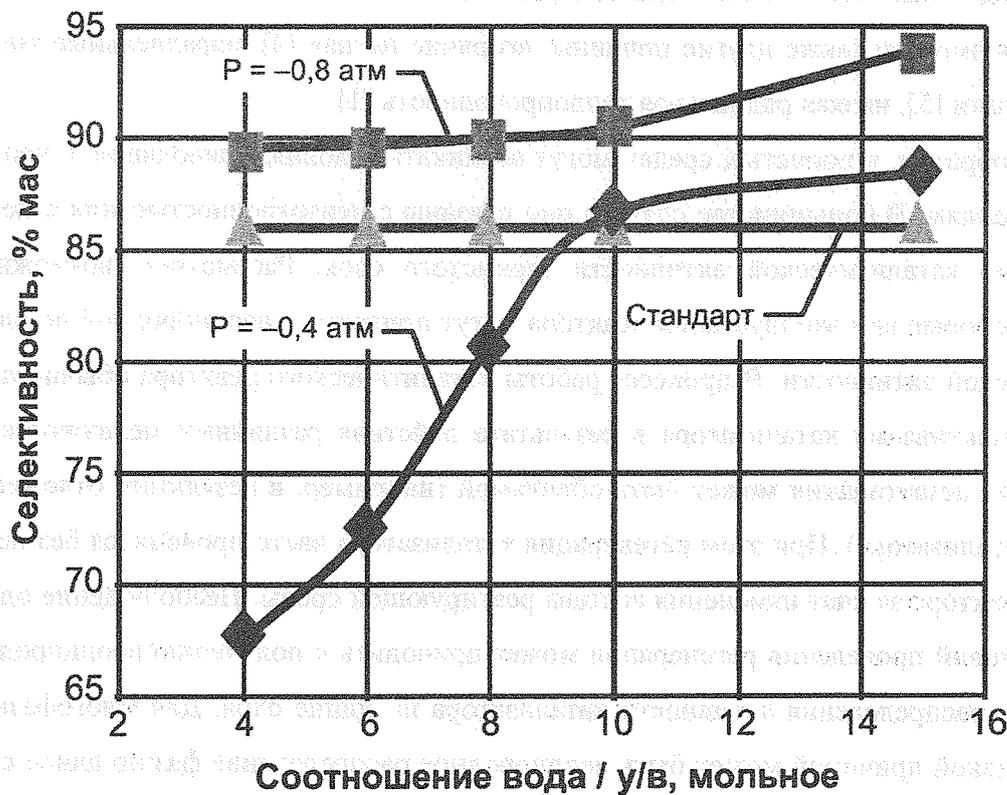
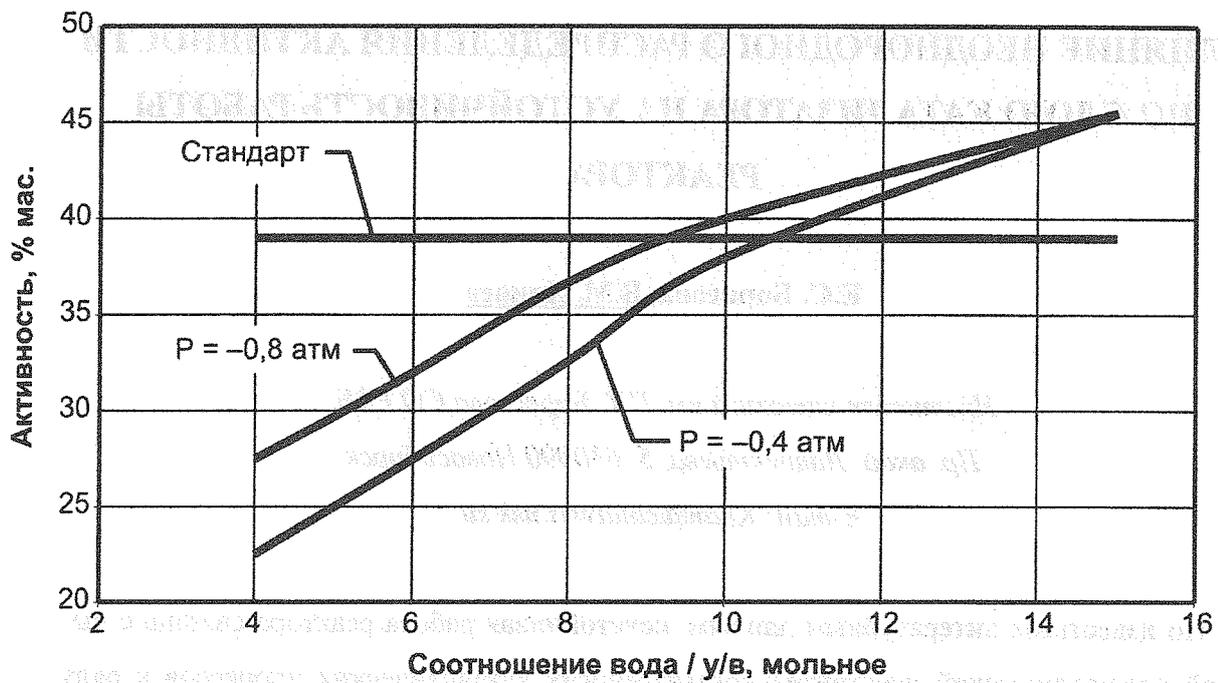


Рисунок 2. Дегидрирование изоамиленов под вакуумом при различных соотношениях вода / C_5
 ($T=600\text{ }^\circ\text{C}$, $W=1\text{ ч}^{-1}$, в качестве стандартных выбраны условия:
 $T=600\text{ }^\circ\text{C}$, $W=1\text{ ч}^{-1}$, $P=1\text{ атм}$, разбавление 1:15 мольное)

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ ПО СЛОЮ КАТАЛИЗАТОРА НА УСТОЙЧИВОСТЬ РАБОТЫ РЕАКТОРА

Е.С. Борисова, В.М. Ханаев

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

Пр. акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск

E-mail: Khan@catalysis.nsk.su

По известным литературным данным, неустойчивая работа реактора связана с высокой параметрической чувствительностью многих каталитических процессов к ряду параметров [1]. Параметрами, которые могут привести к критическим явлениям, являются неоднородная загрузка катализатора [2] и неоднородная каталитическая активность [3]. Возможны также другие причины: «горячие пятна» [4], параллельные химические реакции [5], низкая радиальная теплопроводность [1].

Таким образом, в пористых средах могут возникать условия, приводящие к критическим явлениям. В большинстве случаев они связаны с неизотропностью или с неоднородностью каталитической активности зернистого слоя. Рассмотрим возможные причины, которые при эксплуатации реактора могут привести к неоднородной по слою каталитической активности. В процессе работы каталитического реактора обычно происходит дезактивация катализатора в результате действия различных механизмов. В ряде случаев дезактивация может быть обратимой (например, в результате отложения кокса на катализаторе). При этом регенерация катализатора часто проводится без перезагрузки реактора за счет изменения состава реагирующей среды. Несоблюдение однородных условий проведения регенерации может приводить к получению неоднородного профиля распределения активности катализатора по длине слоя. Для многофазных реакторов такой причиной может быть неоднородное распределение фаз по длине слоя или осушение части каталитического слоя. Дополнительными причинами, приводящими к неоднородности каталитической активности по длине слоя, могут быть неоднородная укладка каталитического слоя, механическое разрушение и перемещение части активного компонента и т.п. Однако изменение каталитической активности по длине слоя не всегда приводит к наблюдаемому изменению степени превращения реагента на

выходе из слоя. В идеальном варианте может сохраняться после регенерации и общая активность катализатора по всему слою. Таким образом, обычно наблюдаемые параметры могут говорить о нормальной работе реактора, несмотря на появления зон с неоднородной активностью. В то же время возможно появление других стационарных режимов работы реактора, которые могут приводить к неустойчивой работе реактора в целом. Обычно наиболее опасно появление высокотемпературных режимов работы каталитического слоя, которые могут привести к разрушению реактора. Целью данной работы является изучение влияния неоднородного распределения активности катализатора на устойчивость работы реактора.

Постановка задачи

Рассмотрим задачу о возможности существования высокотемпературного режима. Для этого решим задачу о получении максимальной степени превращения реагента на выходе из реактора при неоднородном распределении активности катализатора по длине слоя. В работе [6] было показано, что в условиях внешнедиффузионного торможения и/или неизотермическом режиме существует такое распределение активности катализатора, которое обеспечивает наиболее высокую в данных условиях степень превращения реагента, при этом нахождение этого неравномерного по длине слоя рас-

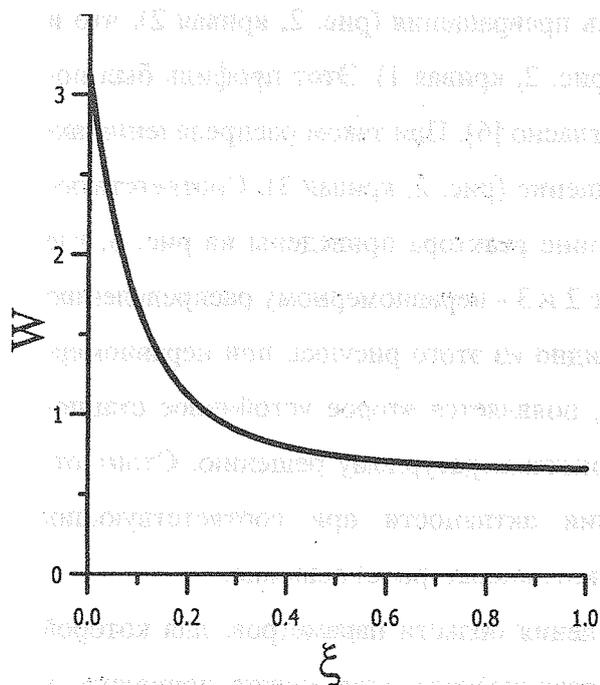


Рис. 1. Нормированный профиль распределения активности катализатора (w) по длине слоя (ξ) (общая активность слоя составляет 97% от первоначальной).

пределения активности сводится к решению вариационной задачи. Анализируя поставленную задачу, можно показать, что в некоторых случаях существуют два устойчивых стационарных решения. Это связано с тем, что в области высокой каталитической активности возможно «зажигание» слоя (переход во внешнедиффузионный режим). Реализация высоко- или низкотемпературного режима при заданном распределении активности зависит от условий запуска реактора, в частности, от температуры начального разогрева каталитического слоя. На рис.

1. для случая кинетического уравнения 1-го порядка, для адиабатического реактора

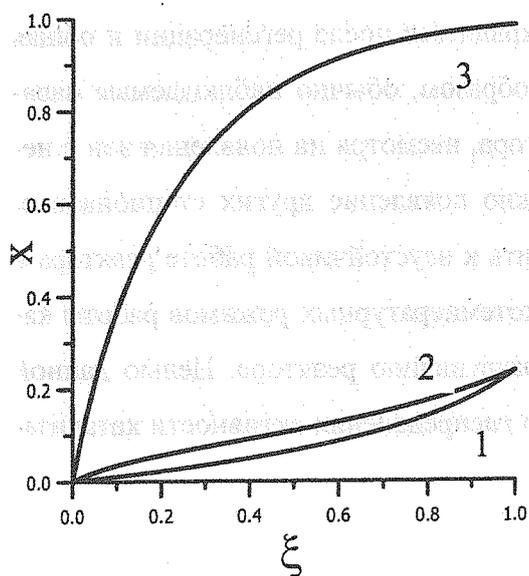


Рис. 2. Изменение степени превращения реагента (x) по длине слоя (ξ) для равномерного (1) и неравномерного распределений активности катализатора (2, 3).

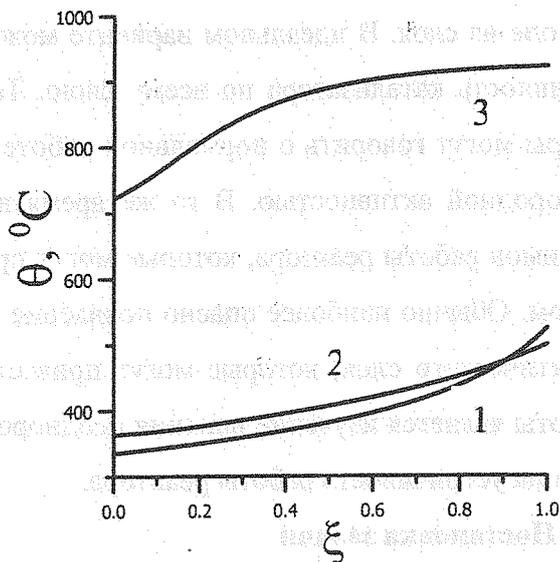


Рис. 3. Профили температур катализатора (θ) по длине слоя (ξ) для равномерного (1) и неравномерного (2 и 3) распределений активности по длине слоя.

идеального вытеснения с экзотермической реакцией, приведен профиль распределения активности катализатора (общая активность слоя около 97% от исходной), который обеспечивает практически ту же самую степень превращения (рис. 2, кривая 2), что и при равномерном распределении активности (рис. 2, кривая 1). Этот профиль был получен в ходе решения вариационной задачи, согласно [6]. При таком распределении активности, однако, существует также другое решение (рис. 2, кривая 3). Соответствующие профили температуры катализатора по длине реактора приведены на рис. 3, где кривая 1 соответствует равномерному, а кривые 2 и 3 - неравномерному распределению активности катализатора по длине слоя. Как видно из этого рисунка, при неравномерном распределении активности катализатора, появляется второе устойчивое стационарное состояние, которое соответствует высокотемпературному решению. Стоит отметить, что при равномерном распределении активности при соответствующих условиях существует только единственное (низкотемпературное) решение.

Принципиальным является вопрос определения области параметров, для которой перераспределение активности по длине каталитического слоя может приводить к множественности стационарных состояний. Очевидно, может существовать бесконечно много таких распределений активности, для которых возникает множественность режимов работы реактора, но среди них необходимо найти такое распределение ([6]), ко-

торое обеспечивает максимальную степень превращения реагента, и, следовательно, максимальную температуру в слое катализатора. Если при найденном таким образом распределении активности катализатора по длине слоя невозможно «зажигание» каталитического слоя, то, очевидно, при всех прочих возможных распределениях активности режим работы реактора будет низкотемпературным.

Выводы

1). Перераспределение активности катализатора по длине каталитического слоя может приводить к появлению множественности стационарных состояний и, в частности, к появлению высокотемпературных режимов работы реактора.

2). Для определения возможности существования высокотемпературного режима необходимо решить задачу по определению такого распределения активности катализатора по длине слоя, при котором степень превращения реагента на выходе из слоя будет наибольшей. Если при этом невозможно «зажигание» слоя, то и при любом другом перераспределении активности оно также невозможно и работа реактора будет устойчивой.

Авторы данной работы выражают благодарность за поддержку данной работы в рамках объединенного интеграционного проекта СО РАН 2003 (№36 «Исследование критических явлений в активных реагирующих средах»).

Литература

1. Gan Y., Fan Y., Wu P. Trans. Tianjin Univ., V. 4(1), pp.40-46, 1998.
2. Song N., Zhang D., Huang H., Zhao H., Tian F. Catal.Today, V.51(1), pp.85-91, 1999.
3. Quina M. M. J., Ferreira R. M. Ind. Eng. Chem. Res., V.38(12), pp.4615-4623, 1999.
4. Wu P., Fan Y., Li S. Chin. J. Chem. Eng., V.7(4), pp.307-314, 1999.
5. Wu P., Liao H., Chen J., Li X.. Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi, V.15(4), pp.337-342, 1999.
6. Ханаев В.М., Борисова Е.С., Носков А.С. Доклады Академии Наук, Т.385, №5, с.644-647, 2002.

НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

В.И. Быков, С.Б. Цыбенова*

Красноярский государственный технический университет,

660074, Красноярск, ул. Киренского, 26, bykov@fvt.krasn.ru

**Сибирский юридический институт МВД РФ,*

660131, Красноярск, ул. Рокоссовского, 20, tsybenova@sibli.ru

При моделировании гетерогенно-каталитических процессов типа «газ-твердое» часто используют математическую модель реактора идеального вытеснения, для которой предполагают, что температуры газа и катализатора совпадают. Это приближение хорошо работает в стационарном случае [1, 2]. Однако известно [3], что многие каталитические реакции в кинетической области могут характеризоваться критическими эффектами – множественностью стационарных состояний, гистерезисами стационарной скорости реакции при изменении параметров и существенно нестационарными режимами (незатухающими во времени осцилляциями скорости реакции).

Возникающая при критических явлениях нестационарность может приводить к нарушению равновесия между газом и поверхностью катализатора, что при моделировании требует построения двухтемпературной нестационарной модели.

В работе впервые предложена двухтемпературная нестационарная модель проточного реактора с каталитическими стенками в приближении идеального вытеснения. На примере каталитического механизма окисления, допускающего в кинетической области множественность стационарных состояний и автоколебания, показана специфика взаимодействия температурной и кинетической нелинейностей и нестационарности, которое может приводить к достаточно сложной динамике поведения реактора с каталитическими стенками.

В соответствии с принятыми предположениями о нестационарности и неизотермичности двухтемпературная модель проточного каталитического реактора (см. рис. 1) идеального вытеснения имеет вид:

уравнения материального и теплового балансов для газовой фазы

$$V \left(\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial \ell} \right) = S \sum_s \gamma_s^\Gamma w_s(c, x, T_k), \quad (1)$$

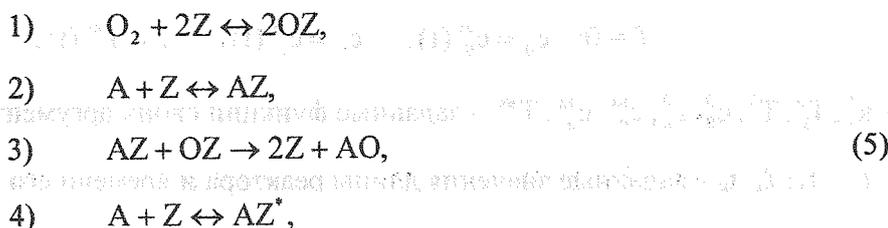
$$C_p V \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial \ell} \right) = \alpha S (T_k - T), \quad (2)$$

для каталитической поверхности –

$$\rho_k C_{pk} \frac{\partial T_k}{\partial t} = \sum_s \Delta H_s w_s(c, x, T_k) + \alpha (T - T_k) + \beta (T_x - T_k), \quad (3)$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \sum_s \gamma_s w_s(c, x, T_k), \quad (4)$$

где c , x – векторы концентраций реагентов в газовой фазе и степеней покрытия адсорбированных веществ на поверхности катализатора, соответственно; T , T_k – температура газа и катализатора; S , V , v – площадь каталитической поверхности, объем и скорость потока в реакторе, соответственно; ρ , ρ_k , C_p , C_{pk} – плотности и теплоемкости газа и катализатора; γ_s^Γ , γ_s – стехиометрические векторы для реагентов в газе и интермедиатов; T_x – температура холодильника; ΔH_s , w_s – тепловой эффект и скорость s -й реакции; α , β – коэффициенты теплопередачи газ-твердое и стенка катализатора-холодильник соответственно; t – время; ℓ – текущая длина реактора. В уравнениях (1), (2) учтено предположение об отсутствии реакций в газовой фазе: изменение концентраций реагентов и температуры обусловлено лишь взаимодействием газовой фазы с активной поверхностью. Кроме того, предполагается, что реакция идет без существенного изменения объема, так что $v = \text{const}$. Нестационарность и неизотермичность катализатора (3), (4) индуцирует нестационарность и неизотермичность и газовой фазы (1), (2). Система (1)–(4) должна быть дополнена соответствующими начальными и входными данными. Если каталитическая подсистема (4) допускает несколько стационарных состояний или более того, автоколебания, то поведение системы в целом (1)–(4) может иметь достаточно сложный характер, т.к. само уже взаимодействие «газ-твердое» нелинейно [3–5]. Не стремясь к максимальной общности в качестве примера рассмотрим каталитический механизм окисления:



СД-6

где буферная стадия 4) отражает возможность существования на поверхности катализатора Z кроме AZ второй формы адсорбированного вещества AZ*. Для схемы (5) модель (1)-(4) можно записать в виде:

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} + v \frac{\partial c_0}{\partial l} = -\varepsilon w_1,$$

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} + v \frac{\partial c_a}{\partial l} = -\varepsilon(w_2 + w_4), \quad (6)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial l} = \bar{\alpha}(T_k - T),$$

$$\frac{\partial T_k}{\partial t} = \sum_i h_i w_i + \alpha_k(T - T_k) + \beta_k(T_x - T_k), \quad (7)$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} = 2w_1 - w_3,$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial t} = w_2 - w_3, \quad (8)$$

$$\frac{\partial x_3}{\partial t} = w_4,$$

где

$$w_1 = k_1 c_0 z^2 - k_{-1} x_1^2,$$

$$w_2 = k_2 c_a z - k_{-2} x_2, \quad (9)$$

$$w_3 = k_3 x_1 x_2,$$

$$w_4 = k_4 c_a z - k_{-4} x_3,$$

$$z = 1 - x_1 - x_2 - x_3,$$

$$\varepsilon = \frac{S}{V}, \quad \bar{\alpha} = \frac{\alpha}{\rho C_p}, \quad \alpha_k = \frac{\alpha}{\rho_k C_{pk}}, \quad \beta_k = \frac{\beta}{\rho_k C_{pk}}, \quad h_s = \frac{\Delta H_s}{\rho_k C_{pk}},$$

x_1, x_2, x_3 – степени покрытия интермедиатов OZ, AZ, AZ* соответственно, Z – доля свободной поверхности катализатора; c_0, c_a – концентрации O₂ и A; k_i – константы скоростей стадий (5).

Система (6)–(8) должна быть дополнена начальными и входными условиями:

$$t = 0: \quad x_i = x_i^0(l), \quad i = 1, 2, 3, \quad T_k = T_k^0(l);$$

$$T = T^0(l), \quad c_0 = c_0^0(l), \quad c_a = c_a^0(l); \quad (10)$$

$$l = 0: \quad c_0 = c_0^{bx}(t), \quad c_a = c_a^{bx}(t), \quad T = T^{bx}(t),$$

где $x_i^0, T_k^0, T^0, c_0^0, c_a^0, c_0^{bx}, c_a^{bx}, T^{bx}$ – заданные функции своих аргументов; $0 < t < t_k$;

$0 < l < l_k; l_k, t_k$ – заданные значения длины реактора и времени его работы.

Известно [3], что при постоянных T_k , c_0 , c_a кинетическая подсистема (8) допускает три стационарных состояния и автоколебания. Это означает, что динамика системы в целом (6) – (9) зависит от начальных данных и условия на входе. При одних условиях скорость каталитической реакции в стационарном режиме будет определяться тем, в области притяжения какого устойчивого состояния находились профили $x_i(\ell)$. Более того, если стационарное состояние в подсистеме единственно и неустойчиво, то стабилизации к стационарному режиму в полной системе «газ-твердое» вообще может не быть. Кроме того, из-за распределенности системы в ней могут быть явления, связанные с расслоением фазового пространства: в разных точках длины система будет стабилизироваться к разным стационарным состояниям [3].

Расчеты проводились при значениях кинетических и теплофизических параметров, обеспечивающих множественность стационарных состояний и автоколебания в кинетической области. При этом в реакторе процесс осуществляется в автоволновом режиме. Пульсации температуры и концентраций реагентов по времени и по длине реактора существенно зависят от тепловой инерционности системы «газ-твердое». Расчеты показывают, что в случае нестационарности каталитической поверхности колебания скорости реакции индуцируют нестационарность и в газовой фазе.

Список литературы

1. Слинько М.Г. Пленарные лекции конференций по химическим реакторам: «Химреактор-1» – «Химреактор-13». Новосибирск: ИК СО РАН. 1996. 180 с.
2. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л.:Химия. 1967. 328 с.
3. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.:Наука. 1988. 264 с.
4. Вуков V.I., Trotsenko L.S. // React. Kinet. Catal. Lett. 2002. Vol.76. №1. p. 69–74.
5. Вуков V.I., Trotsenko L.S. // Ibid. 2002. Vol.76. №2. p. 281–286.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕМ ЦЕОЛИТЕ

Д.М. Величкина, А.В. Восмериков, А.Е. Ермаков*, П.Н. Соколов**

Институт химии нефти СО РАН, 634021, Томск, пр. Академический, 3

E-mail: dmps@ipc.tsc.ru

**Институт физики металлов УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18*

E-mail: Yermakov@imp.uran.ru

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

Процесс переработки низкооктановых прямогонных нефтяных или газоконденсатных бензинов в высокооктановые основан на способности цеолитов группы пентасилов превращать низкооктановые углеводороды бензиновых фракций (парафины и нафтены) в высокооктановые (арены и углеводороды изостроения). В настоящее время существуют только две промышленно освоенные технологии производства высокооктановых бензинов на цеолитных катализаторах: процесс "Цеоформинг", разработанный научно-инженерным центром "Цеосит" Объединенного Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, и "M2-Forming" фирмы "Mobil Oil" (США). В проведенных нами исследованиях был использован цеолитсодержащий катализатор типа ИК-30 процесса "Цеоформинг". Для модификации свойств катализатора в него вводили никель как методом пропитки из раствора его азотнокислой соли, так и путем механического смешения в случае наноразмерного порошка (НРП). Пропитка осуществлялась на водяной бане до полного выпаривания водного раствора $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Соотношение цеолит:раствор составляло 1:10, концентрация никеля в цеолитном катализаторе в пересчете на металл - 0,25 % мас. Смешение ИК-30 и рассчитанного количества НРП Ni проводилось в шаровой вибрационной мельнице в течение 2 часов. Концентрация НРП Ni в ИК-30 изменялась от 0,1 до 1,5 % мас. НРП Ni был получен газофазным способом, преимущественный размер частиц составлял 70 нм. Все образцы подвергались прессованию, измельчению и затем отбиралась фракция 1-2 мм.

Одной из важнейших характеристик цеолитных катализаторов является кислотность, которую можно определить по адсорбции молекул-зондов, обладающих

основными свойствами. В таблице представлены результаты, полученные с помощью метода термопрограммированной десорбции аммиака. Исходный ИК-30, ИК-30, пропитанный азотнокислой солью никеля, и образец, содержащий небольшое количество НРП Ni (0,1 % мас.) имеют два типа кислотных центров. При добавлении к ИК-30 НРП Ni в количестве более 0,1 % мас. на термодесорбционных спектрах появляется третий пик в области высоких температур. Немодифицированный ИК-30 имеет наибольшее количество кислотных центров (745 мкмоль/г), добавка никеля уменьшает их концентрацию, но увеличивает силу. По кислотным характеристикам наиболее близки образец, полученный методом пропитки, и образец, содержащий 0,1 % мас. НРП Ni. Сила кислотных центров обоих типов для этих цеолитов, о чем можно судить по температурным максимумам пиков (200 и 405 °С), и их количество отличаются незначительно. Увеличение концентрации НРП Ni в ИК-30 от 0,25 до 1,5 % мас. наиболее заметно сказывается на силе кислотных центров третьего типа: происходит смещение максимума в область более высоких температур. С ростом содержания никеля в цеолите концентрация кислотных центров третьего типа несколько снижается.

Таблица. Кислотные свойства ИК-30 и катализаторов на его основе.

Образец	T _{мах пика} , °С			Конц. кислотных центров, мкмоль/г			
	1	2	3	1	2	3	сумма
ИК-30	185	390	-	445	300	-	745
0,1%НРПNi/ИК-30	200	405	-	307	200	-	507
0,25%НРПNi/ИК-30	200	395	420	307	207	50	564
0,5%НРПNi/ИК-30	200	390	440	318	206	52	576
0,75%НРПNi/ИК-30	200	390	490	316	200	41	557
1,0%НРПNi/ИК-30	200	390	535	316	199	29	544
1,5%НРПNi/ИК-30	185	385	565	315	198	28	541
0,25%Ni(проп)/ИК-30	200	405	-	333	215	-	548

Таким образом, проведенные исследования показали, что модифицирование ИК-30 никелем как в виде НРП, так и введением “традиционным” способом – пропиткой, снижает концентрацию высокотемпературных кислотных центров и увеличивает их силу. По кислотным свойствам очень близки катализатор, полученный методом пропитки, и ИК-30, содержащий 0,1 % мас. НРП Ni. Дальнейшее повышение концентрации НРП Ni в цеолите приводит к появлению третьего пика в области 420-530 °С.

Каталитическую активность и стабильность полученных образцов определяли проточным методом в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти (н.к.-180 °С). Исследования проводили при атмосферном давлении, объемная скорость подачи сырья составляла 2 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом. На рисунке 1 представлена зависимость выхода и состава катализата, полученного на ИК-30, содержащем различное количество НРП Ni.

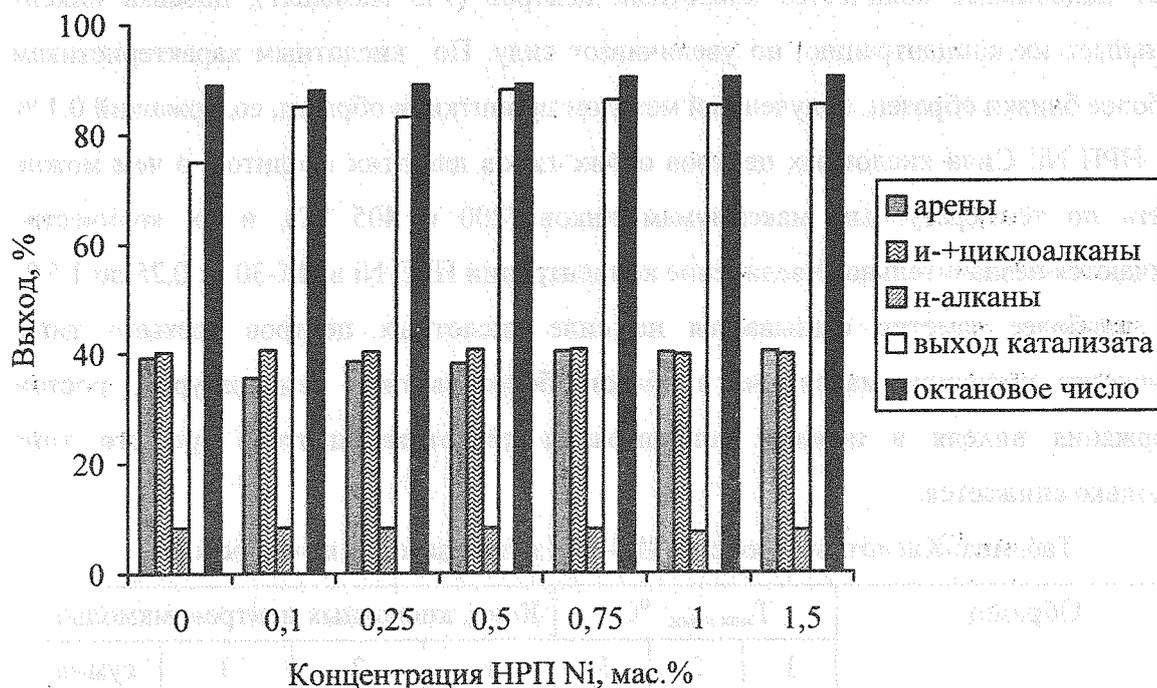


Рисунок 1. Влияние концентрации НРП Ni в ИК-30 на состав жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции ($T_{\text{реакции}}=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=2\text{ ч}^{-1}$).

Добавка к ИК-30 НРП Ni не изменяет состава продуктов реакции. На никельсодержащих образцах наблюдается увеличение выхода образующихся бензинов при температуре реакции 300 °С с 75 % до 85-88 %. При этом не происходит уменьшения октановых чисел бензинов, они составляют около 90 пунктов. Таким образом, при модифицировании ИК-30 НРП Ni наблюдается увеличение выхода катализата при практически неизменном его качественном составе. Повышение концентрации вводимой добавки не влияет на выход и качество продуктов, поэтому для увеличения выхода бензина на 10 % достаточно добавить в ИК-30 всего 0,1 % мас. НРП Ni. Очень важное значение имеет температура проведения процесса: увеличение выхода целевого продукта происходит при начальных температурах - 280-340 °С. При более высоких температурах основной вклад в направление протекания процесса

вносят реакции термического крекинга, в результате чего увеличивается выход побочных продуктов – газообразных углеводородов.

Для установления влияния состояния модифицирующей добавки в цеолите на его каталитическую активность был получен образец, содержащий никель, введенный пропиткой. Полученный никельсодержащий катализатор характеризуется высокой ароматизирующей активностью, на нем образуется существенно больше ароматических углеводородов, чем на образцах, модифицированных НРП Ni. Выход катализата при этом снижается, но его октановые числа растут и при 320 °С составляют около 100.

На рисунке 2 представлены сравнительные данные по составу и выходу бензинов, полученных на ИК-30, ИК-30, содержащем НРП Ni, и ИК-30, модифицированном методом пропитки.

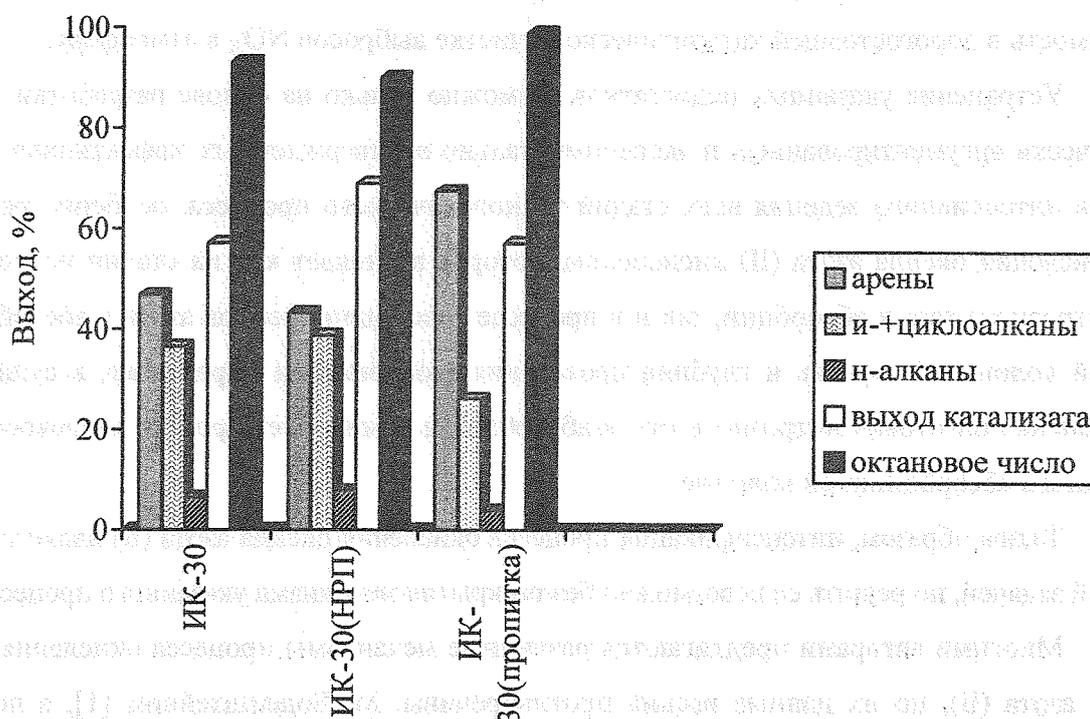


Рисунок 2. Влияние способа введения никеля на каталитическую активность ИК-30 в процессе превращения прямогонного бензина ($T_{\text{реакции}}=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=2\text{ ч}^{-1}$).

Таким образом, добавка НРП Ni к цеолиту приводит к росту выхода катализатов при сохранении высоких октановых чисел получаемых бензинов, а при пропитывании цеолита Ni происходит резкое увеличение содержания в них ароматических углеводородов.

Авторам приятно выразить свою благодарность Фонду содействия отечественной науке.

АНАЛИЗ И ПРЕДПОСЫЛКИ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ NO КИСЛОРОДОМ

М.И. Ворожбян, А.С. Савенков, А.В. Кобзев, И.В. Багрова

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,

Украина, 61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, kobzev@kpi.kharkov.ua

Агрегаты, используемые в СНГ и Украине для производства азотной кислоты (УКЛ-69 и АК-72) на сегодняшний день обладают рядом существенных недостатков. К ним относятся: невысокая концентрация продукционной азотной кислоты; относительно низкая степень абсорбции NO_x в абсорбционной колонне и, как следствие, необходимость в дорогостоящей каталитической очистке выбросов NO_x в атмосферу.

Устранение указанных недостатков возможно только на основе разработки теоретически аргументированных и экспериментально подтвержденных эффективных методов интенсивного ведения всех стадий технологического процесса, особенно реакции окисления оксида азота (II) кислородом, которая протекает как на стадии подготовки нитрозного газа к абсорбции, так и в процессе абсорбции оксидов азота в абсорбционной колонне. Скорость и глубина протекания этой реакции определяет, в сущности, степень подготовки нитрозного газа к абсорбции и лимитирует процесс кислотообразования в абсорбционной колонне.

Таким образом, интенсификация процесса окисления оксида азота (II) является важной задачей, но решить ее невозможно без раскрытия механизма указанного процесса.

Многими авторами предлагаются различные механизмы процесса окисления оксида азота (II), но их данные весьма противоречивы. М. Боденштейном [1], а позднее М. Шольцем [2] был предложен механизм окисления оксида азота (II) с промежуточным соединением N_2O_2 , протекающий в две стадии. Атрощенко В.И. и Каргин С.И. [3] приводят механизм окисления NO кислородом до NO_2 с образованием в качестве промежуточного соединения комплекса $\text{NO}_3 \cdot \text{NO}$. Авторы [4] считают наиболее вероятным механизмом окисления NO кислородом до NO_2 реакционный путь с участием стабилизированного пероксидрадикала O_2NO .

Мнение автора [1] сводилось к тому, что реакция окисления NO чисто гомогенная. Противоположное мнение имеет автор [3], который утверждает, что при покрытии сте-

нок реакционного сосуда парафином скорость реакции снижается на 20 %. Другой автор [5] утверждает, что адсорбция реагирующих компонентов оказывает влияние на процесс и основным условием является адсорбция NO на поверхности твердого тела с последующим его окислением.

Существует ряд реакций, к которым можно отнести и окисление NO, на скорость которых оказывает влияние поверхность твердой фазы, присутствующая в зоне реакции.

Так как у исследователей не сложилось единого мнения в отношении механизма окисления NO, нами с учетом гомогенно-гетерогенного характера процесса окисления NO кислородом, была проведена серия экспериментов по изучению влияния характеристик насадок разных типов на степень окисления оксида азота (II) [6]. В качестве основных показателей, влияющих на процесс, были приняты высота слоя насадки (H) и ее удельная поверхность ($S_{уд}$).

Были получены данные по влиянию давления, температуры, содержания кислорода в газе, линейной скорости газового потока, продолжительности окисления, содержания в газе NO и кислорода, высоты слоя загруженной насадки и ее удельной поверхности.

По результатам проведенных экспериментальных исследований было выведено уравнение для расчета степени окисления NO кислородом с учетом гомогенно-гетерогенного характера протекания этого процесса, α

$$\alpha = \frac{\beta}{1+\beta} + \left[-0,49081 \cdot H^{0,3} \cdot (1 - 0,2478 \cdot S_{уд}^{0,4}) \cdot \left(1 - \frac{\beta}{1+\beta} \right) \right], \quad (1)$$

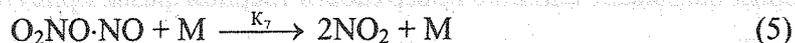
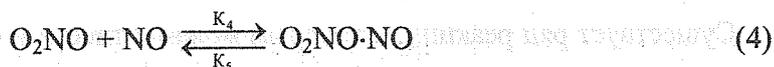
$$\beta = 39,6 \cdot \tau \cdot P_{NO}^{0,69} \cdot P_{O_2}^{0,80} \cdot e^{\frac{5071,4}{R \cdot T}} \cdot F^{0,21}, \quad (2)$$

β – газодинамический коэффициент; H – высота слоя насадки, м; $S_{уд}$ – удельная поверхность насадки, m^{-1} ; τ – продолжительность окисления, с; P_{NO} – парциальное давление оксида азота (II), МПа; P_{O_2} – парциальное давление кислорода, МПа; R – универсальная газовая постоянная, $R=8,31 \frac{Дж}{моль \cdot K}$; T – температура, К; $F = w \cdot \sqrt{p}$ – фактор,

отвечающий за постоянство гидродинамической обстановки в аппарате; w – линейная скорость газа в реакторе, м/с; p – давление в реакторе, МПа.

Анализируя данные многих авторов и предложенные ими механизмы протекания процесса окисления NO, в том числе, с точки зрения теоретических предпосылок, нами был предложен следующий механизм процесса окисления NO, с учетом влияния

$S/V=S_{уд}$ и отрицательного температурного коэффициента реакции на скорость окисления NO:



$$W = K \cdot P_{NO} \cdot P_{O_2} \quad (7)$$

Скорость приведенных реакций можно описать следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dP_{NO}}{dt} = -K_1 \cdot P_{NO} \cdot P_{O_2} + K_2 \cdot P_{O_2NO} - K_4 \cdot P_{O_2NO} \cdot P_{NO} + K_5 \cdot P_{O_2NO \cdot NO} \\ \frac{dP_{O_2}}{dt} = -K_1 \cdot P_{NO} \cdot P_{O_2} + K_2 \cdot P_{O_2NO} \\ \frac{dP_{O_2NO}}{dt} = K_1 \cdot P_{NO} \cdot P_{O_2} - K_2 \cdot P_{O_2NO} - K_4 \cdot P_{O_2NO} \cdot P_{NO} + K_5 \cdot P_{O_2NO \cdot NO} \\ \frac{dP_{O_2NO \cdot NO}}{dt} = K_4 \cdot P_{O_2NO} \cdot P_{NO} - K_5 \cdot P_{O_2NO \cdot NO} - K_7 \cdot P_{O_2NO \cdot NO} \cdot M \\ \frac{dP_{NO_2}}{dt} = K_7 \cdot P_{O_2NO \cdot NO} \cdot M \end{cases} \quad (8)$$

Кроме того,

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2}; \quad K_6 = \frac{K_4}{K_5}; \quad K = K_7 \cdot K_3 \cdot K_6 \quad (9)$$

Решение системы дифференциальных уравнений методом Рунге-Куты позволило определить константы K_1, K_2, K_4, K_5, K_7 . Сравнение расчетных и экспериментальных данных (см. рис.) свидетельствует об их хорошей сходимости, что дает основание утверждать об адекватном описании полученных экспериментальных данных предложенным механизмом.

Сравнение констант, полученных при различных температурах, позволяет сделать важное для теории кинетики реакций 3-го порядка (какой является реакция окисления NO в NO_2) заключение – с повышением температуры общая кажущаяся константа скорости K снижается с 692 до 375, но, вместе с тем, если ее представить как произведение истинной константы скорости K_7 на константы равновесия K_3 и K_6 , то становится понятен и отрицательный температурный коэффициент и отрицательная энергия активации.

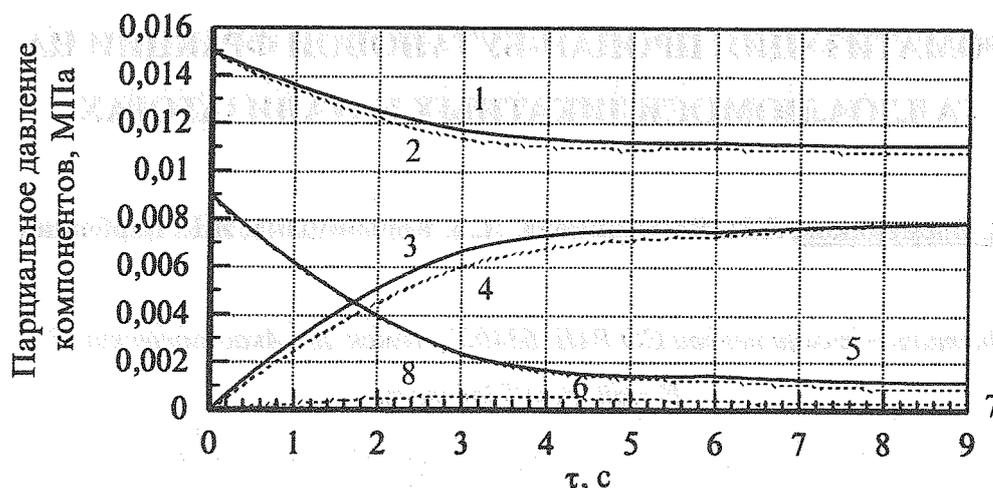


Рис. Изменение состава компонентов от времени.

Экспериментальные данные: 1 – O₂; 3 – NO₂; 5 – NO; расчетные данные: 2 – O₂; 4 – NO₂; 6 – NO; 7 – O₂NO·NO; 8 – O₂NO

Падение общей кажущейся константы скорости K с ростом температуры происходит благодаря существенному снижению констант K_3 и K_6 . Истинная же константа скорости K_7 с ростом температуры возрастает в 3 раза. При этом зависимость K_7 от температуры может быть описана уравнением Аррениуса

$$K_7 = K \cdot e^{\frac{E}{R \cdot T}}, \quad (10)$$

а энергия активации составляет $E = 13,96$ кДж/моль.

Увеличение $S_{уд}$ в реакторе при температуре 293 К не приводит к изменению констант K - K_7 , что также свидетельствует о работоспособности предложенного механизма.

Литература:

1. Bodenstein M. Bildung und Zerlegung von Stickstoffoxyd // Z. Phys. Chem. – 1922. – Vol. 100. – P. 63-72.
2. Sols M. Kinetik der reaktion des stickoxids mit sauerstoff II. Abweichungen von der kinetik dritter ordnung // Collection of Czechoslovak Chem. Communications Vol. – 1965. – Vol. 30, № 11. – P. 3798-3803.
3. Атрошенко В., Каргин С. Технология азотной кислоты. – М.: Химия, 1970. – 496 с.
4. Физико-химические и теплофизические свойства химически реагирующей системы $N_2O_4 = 2NO_2 = 2NO + O_2$ / Нестеренко В.Б., Бубнов В.П., Котелевский Ю.Г., Лантратова Н.Я., Малько М.В., Сухотин А.М., Тимофеев Б.Д. – Минск: Наука и техника, 1976. – 344 с.
5. Stoddart E.M. The reaction between oxygen and nitric oxide // J. Chem. Soc. – 1939. – Vol. 1. – P. 5-12.
6. Ворожбян М.И., Кобзев А.В., Шапка А.В. Влияние поверхности насадки на скорость процесса окисления NO в динамических условиях // Интегрированные технологии и энергосбережение. Ежеквартальный научно-практический журнал. Харьков: ХГПУ. – 2000. №3. – С. 85-90.

АРОМАТИЗАЦИЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ НА ГАЛЛОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.В. Восмери́ков, Л.Н. Восмери́кова, Л.Л. Кори́бицына, Я.Е. Барба́шин

Институт химии нефти СО РАН, 634021, Томск, пр. Академический, 3

E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Высококремнеземные цеолиты семейства пентасила являются перспективными катализаторами ряда важных нефтехимических процессов. Благодаря определенному строению кристаллической решетки, они селективно ведут процесс в сторону образования целевого продукта. Наличие на их поверхности кислотных центров различных типов позволяет применять цеолиты в различных химических реакциях, в том числе и в превращении низших алканов в ароматические углеводороды. Однако при использовании немодифицированных цеолитов селективность образования ароматических углеводородов не превышает 30%, поэтому с целью увеличения образования ароматических углеводородов в состав цеолитов вводят промотирующие добавки, преимущественно Pt, Zn или Ga. В то же время полученные катализаторы, несмотря на их высокую активность и селективность, не могут использоваться на промышленных установках, т.к. характеристики образцов не отвечают требованиям по прочности на раскалывание и истирание. Повысить механическую прочность катализаторов возможно путем введения в состав цеолита связующего вещества. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение влияния псевдобемита (ПБ), как связующего вещества, на каталитические свойства галлоалюмосиликата (ГАС) в ароматизации пропан-бутановой фракции, а также на дезактивацию катализатора вследствие зауглероживания.

Галлоалюмосиликат синтезировали в гидротермальных условиях из щелочных алюмокремнегелей с использованием гексаметилендиамина в качестве органической добавки. Содержание оксида галлия в цеолите составляло 2.2% мас. Полученный образец подвергали декатионированию путем обработки 25% раствором NH_4Cl при 90°C в течение 2 ч с последующим высушиванием при 100°C и прокаливанием в атмосфере воздуха при 550°C в течение 6 ч. Затем ГАС смешивали с ПБ до однородной массы. Приготовленную смесь пропускали через экструзер с диаметром фильера 3 мм. Количество связующего вещества, введенного в Н-ГАС, изменяли от 10 до 30% мас. Для испытаний отбирали фракцию катализатора 0.25-0.50 мм.

Ароматизацию пропан-бутановой фракции (пропан - 73.7, бутаны - 24.1% мас.) проводили на установке проточного типа с объемом реактора 5 см^3 при атмосферном давлении, температуре реакции $500-550^\circ\text{C}$ и объемной скорости 100 ч^{-1} . Перед испытаниями ГАС обрабатывали воздухом при 300°C в течение 2 ч и при 520°C в течение 3 ч, а затем восстанавливали в токе водорода при 520°C в течение 2 ч, объемная скорость подачи воздуха и водорода 1 л/ч . При определении времени стабильной работы катализаторов испытания проводили непрерывно в течение нескольких суток, анализ продуктов реакции осуществляли через определенные равные для всех образцов промежутки времени. Стабильность работы катализаторов оценивали по изменению как степени превращения исходного сырья, так и выхода ароматических углеводородов, отнесенного к количеству превращенного сырья. Дериватограммы закоксованных катализаторов снимали на дериватографе-С фирмы МОМ (Венгрия) в интервале $20-1000^\circ\text{C}$.

Результаты исследований влияния времени работы ГАС, содержащего различное количество связующего вещества, на его каталитические свойства приведены в табл. 1. Исходный ГАС показал высокую каталитическую стабильность в ароматизации низших алканов. Межрегенерационный пробег его при 500°C составил более 200 ч, причем селективность образования ароматических углеводородов сохраняется высокой и после 200-часового испытания. При повышении температуры процесса до 550°C восстанавливается первоначальная активность и селективность ГАС. Введение в ГАС 10% ПБ приводит к незначительному снижению его общей активности (оцениваемой по степени превращения исходного сырья) и селективности образования ароматических углеводородов. В то же время, как видно из данных табл. 1, он работает более стабильно – снижение селективности образования ароматических углеводородов за 216 ч работы не происходит, а даже, напротив, она несколько возрастает. Степень превращения, как и в случае с ГАС, уменьшается до 84%. Повышение температуры процесса до 550°C приводит к увеличению степени превращения и селективности образования ароматических углеводородов. ГАС, содержащий 20% ПБ, не значительно отличается по каталитической активности и селективности от ГАС/10% ПБ, а по стабильности работы несколько превосходит его. При этом он обладает гораздо более высокой механической прочностью. По мере снижения ароматизирующей активности ГАС/20% ПБ, постепенным подъемом температуры до 600°C , возможно продлить его реакционный цикл до 300 и более часов. ГАС, содержащий 30% ПБ, характеризуется также высокой селективностью образования ароматических углеводородов, но по стабильности работы он уступает ГАС/20% ПБ. Так, уже после 144 ч пробега конверсия на нем составляет всего 84% при температуре 500°C , тогда как на ГАС/20% ПБ она составляла 85% после 216 ч

работы. При температуре процесса 550°C образец ГАС/30% ПБ быстро теряет каталитическую активность (табл. 1).

Таблица 1. Изменение каталитических свойств ГАС и ГАС, содержащих ПБ, в процессе ароматизации низших алканов со временем их работы (t) (W=100 ч⁻¹)*

Катализатор	t, ч	T _{реакции} , °C	X, %	A, %	S ₁ , %	S ₂ , %	S ₃ , %
ГАС	1	500	98	54.8	55.9	39.6	0.3
	96	500	98	51.7	52.8	42.2	0.6
	192	500	90	40.2	44.7	47.7	2.2
	216	500	84	38.5	45.8	43.5	3.9
	217	550	98	53.3	54.4	37.0	1.7
	240	550	91	49.8	54.8	33.9	4.9
ГАС/10% ПБ	1	500	93	45.5	48.9	44.8	0.8
	96	500	93	44.1	47.4	45.9	1.6
	192	500	87	44.1	50.7	41.2	2.4
	216	500	84	43.8	52.1	38.6	3.1
	217	550	98	57.4	58.6	33.2	1.5
	240	550	95	50.8	53.5	36.3	3.0
ГАС/20% ПБ	1	500	93	44.3	47.6	46.1	0.8
	96	500	90	43.7	48.5	42.8	2.2
	192	500	86	42.3	49.2	41.8	2.9
	216	500	85	40.5	47.6	43.4	2.9
	240	500	81	38.8	47.9	42.1	3.7
	241	550	98	53.5	54.6	37.2	1.0
	288	550	92	45.0	48.9	39.2	4.2
	312	550	82	42.6	52.0	33.4	8.0
	316	600	98	54.0	55.1	34.2	3.7
340	600	74	29.1	39.3	34.9	20.6	
ГАС/30% ПБ	1	500	94	42.4	45.1	48.5	1.0
	96	500	89	41.5	46.6	46.2	2.1
	144	500	84	41.2	49.0	42.7	3.1
	146	550	99	55.0	55.6	36.7	1.4
	192	550	79	37.1	47.0	38.0	8.5

* X – конверсия; A – выход ароматических углеводородов; S₁, S₂ и S₃ – селективности ароматизации, крекинга и дегидрирования соответственно.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что оптимальное содержание связующего вещества в ГАС – 20% мас. ГАС/20% ПБ характеризуется сравнимой с другими катализаторами активностью и селективностью, а по стабильности работы он превосходит ГАС/30% ПБ и не уступает ГАС/10% ПБ, обладая при этом высокой механической прочностью.

По данным термического анализа для всех исследуемых образцов установлено наличие перекрывающихся экзотермических эффектов в области 380-1020°C с ярко выраженными экстремумами в области температур 540-600°C и менее выраженными экстремумами в высокотемпературной области, что свидетельствует о наличие широкого спектра коксовых от-

ложений (табл. 2). Наибольшее количество кокса содержится на ГАС/20% ПБ, что объясняется существенно более продолжительным циклом его работы.

Таблица 2. Характеристика зауглероженных катализаторов*

Катализатор (время работы, ч)	Т _{макс} форм выгорания кокса (°С)			Т _к (°С)	Количество кокса (%)
	I	II	III		
ГАС (240)	600	690	760	800	11.9
ГАС/10% ПБ (240)	550	610	-	плечо до 770	12.0
ГАС/20% ПБ (340)	580	700	-	плечо до 1020	19.6
ГАС/30% ПБ (200)	540	640	-	плечо до 925	16.4

* Т_к – температура конца горения кокса.

Для ГАС/20% ПБ на кривой ДТА можно выделить два экзотермических пика в области 400-640°С и 640-740°С с максимумами соответственно при 580 и 700°С и широкое плечо до 1020°С. Степень поликонденсации коксовых отложений на нем очень высокая, о чем свидетельствует температура конца горения кокса – 1020°С. По природе коксовые отложения, образующиеся на ГАС/20% ПБ и ГАС/30% ПБ, очень близки. На исходном ГАС и ГАС/10% ПБ содержится существенно меньше кокса и образующиеся продукты уплотнения менее конденсированы, что подтверждается более низкой температурой конца горения кокса. Для ГАС/10% ПБ характерно наличие двух экзотермических пиков в области 400-580°С и 580-680°С с максимумами соответственно при 550 и 610°С и небольшое плечо до 770°С. Количество образовавшегося на нем кокса за 240 ч работы составляет 12.0%.

Таким образом, данные дифференциально-термического анализа показывают, что увеличение продолжительности работы катализатора свыше 240 ч приводит к постепенному формированию высококонденсированных продуктов уплотнения и в результате этого его регенерация будет чрезвычайно затруднена. Поэтому межрегенерационный период работы ГАС/20% ПБ не должен, по-видимому, превышать 240-250 ч, после чего необходимо провести окислительную регенерацию. Повышение содержания связующего вещества в ГАС до 30% приводит к более интенсивному, чем на других образцах, протеканию на нем процесса коксообразования. Образующийся на ГАС/30% ПБ кокс характеризуется высокой степенью поликонденсации, несмотря на то, что он проработал меньшее количество часов.

На основании полученных результатов исследований можно заключить, что наиболее эффективным катализатором процесса ароматизации низших алканов С₃-С₄ является галлоалюмосиликат, содержащий 20% связующего вещества, а его реакционный цикл для полного удаления кокса путем окислительной регенерации не должен превышать 240-250 ч работы. В то же время можно отметить, что срок службы ГАС/20% ПБ составляет более 300 ч.

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

С.А. Галушин, Э.Д. Иванчина, С.А. Кудakov*, Л.И. Бочина*

Томский политехнический университет, 634034, Томск, пр. Ленина, 30

**ОАО «НК НПЗ», Томск, e-mail: bird@tpu.ru*

Динамические процессы на поверхности платиновых катализаторов связаны прежде всего с дезактивацией катализатора. Это обусловлено как химическими реакциями, протекающими на поверхности, так и процессами изменения самой поверхности катализатора. Изучение этих процессов экспериментальными методами в промышленных условиях практически невозможно, к тому же в реальных условиях необходимо учитывать и фактор сырья, который оказывает существенное влияние на параметры ведения процессов и выбор катализатора. Поэтому учет всех этих факторов возможен только с применением метода математического моделирования, в основе которого лежат физико-химические основы протекающих процессов. Это позволяет количественно рассчитать динамические процессы, протекающие на поверхности катализатора, такие как коксообразование, отравление и спекание катализатора. С помощью этого метода можно определить текущую и оптимальную активности катализатора, дезактивацию, а также осуществить подбор катализатора исходя из технологических условий и качества перерабатываемого сырья.

При оценке степени дезактивации различают «начальную», «текущую» и «оптимальную» активности катализатора процесса риформинга.

«Начальная» активность определяется правильностью выбора «типа» катализатора и режимами его регенерации, оксихлорирования, восстановления и осернения.

«Текущая» активность зависит от режимов эксплуатации.

«Оптимальная активность» соответствует максимальной селективности при заданной активности катализатора и определяется условиями равновесия реакций коксообразование ↔ гидрирование промежуточных продуктов уплотнения (ППУ). Оптимальный режим эксплуатации катализатора соответствует поддержанию оптимальной активности. Он обеспечивается варьированием независимых параметров.

Снижение активности, выраженное в градусах ΔT , представляет разность активностей реального и «свежего» катализатора.

Расчет ΔT является основным этапом поддержания оптимальной активности, что позволяет отслеживать спад активности и прогнозировать срок службы катализатора.

Еженедельный расчет ΔT (соответствующий датам хроматографического анализа сырья и катализата) позволяет оценить дезактивацию и причины ее вызывающие. При этом различают зависимые и независимые параметры процесса риформинга.

Независимые параметры	Зависимые параметры
Тип катализатора	Выход
Активность	ИОЧ.
T	Стабильность (срок службы)
Нагрузка по сырью	
P	
H ₂ /сырье	
Качество сырья	

Активность катализатора A определяется, как известно [1], с учетом скорости химических реакций, где

$$A = W_k - W_0(1 - \varphi) \quad (1)$$

W_k , W_0 – скорость химической реакции, моль/см³·с, с катализатором и без катализатора соответственно, φ – доля свободного объема, занятого катализатором и недоступного для реагирующей смеси, $A_{удельная} = A/S$, S – активная поверхность, см².

Динамика активности катализатора риформинга определяющим образом зависит от следующих факторов: углеводородного состава сырья, ИОЧ продукта, соотношения H₂/сырье, давления.

Влияние этих факторов является неоднозначным и взаимосвязанным. Возникает необходимость учета интегрального показателя дезактивации, которым является уровень относительной активности, определяемый через температуру:

$$Akt = \frac{\Delta - \Delta T}{\Delta} \quad (2)$$

где Δ – максимально возможный температурный интервал процесса, а уровень относительной активности свежего катализатора равен 1, ΔT – температура, компенсирующая дезактивацию.

По своей сущности активность симбатна скорости целевых реакций и может быть выражена количеством целевого продукта в единицу времени. При этом необходимо

СД-10

указать условия ее определения (второй и третий множители в формуле (3)), что очень важно при сравнении катализаторов.

$$W = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(C) \quad (3)$$

E – мера запаса внутримолекулярной энергии, необходимой для протекания реакции; k_0 – мера вероятности протекания реакции.

$$k_0 = A \cdot e^{-\frac{\Delta S}{R}} \quad (4)$$

A – мера частоты межмолекулярных столкновений, которые не обязательно приводят к реакции, определяется числом и природой активных центров;

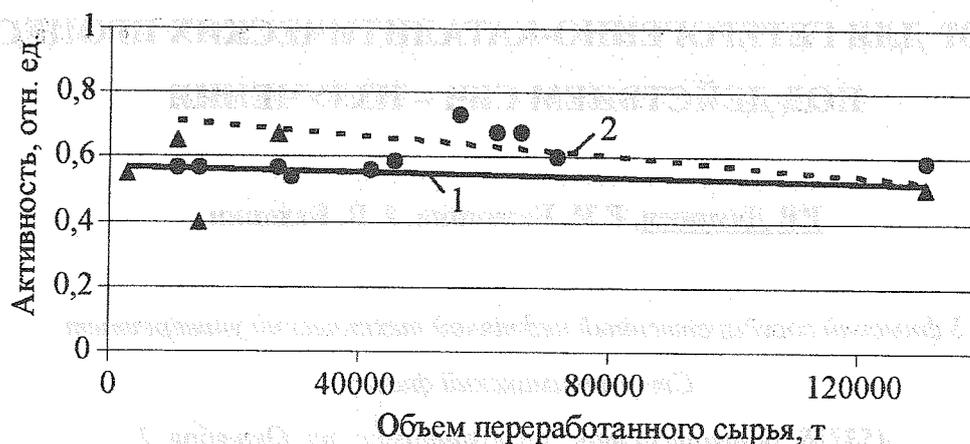
S – вероятность или энтропия столкновений молекул.

Таким образом, текущая активность катализатора определяется W , а его стабильность – k_0 . Значения W рассчитываются в компьютерной системе по данным хроматографического анализа сырья и продукта, а k_0 – по значениям независимых параметров, приведенных выше (температура, давление, активность).

Широко используемый на практике критерий «стационарной активности» ($a_{\text{стац.}}$) наиболее пригоден для Pt-катализаторов риформинга, где дезактивация сопровождается саморегенерацией. Численное значение $a_{\text{стац.}}$ соответствует условию равновесия реакции коксообразование – гидрирование ППУ. Однако стационарная активность является постоянной величиной только при неизменном технологическом режиме. В реальной заводской практике стационарная активность зависит и от состава перерабатываемого сырья.

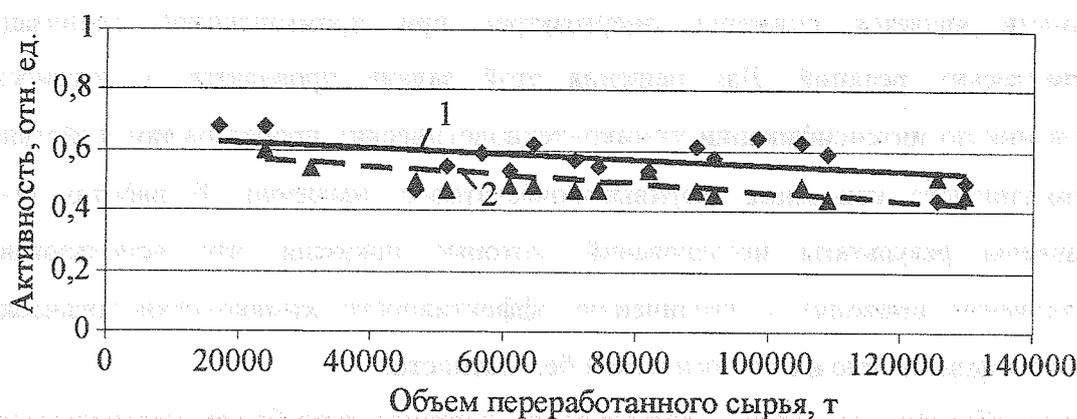
Метод математического моделирования позволяет переносить процесс на другое сырье, на другие условия и, тем самым, стабилизировать условия испытаний. При этом определяющим понятием является «оптимальная активность», при которой имеет место максимальная производительность и активность катализатора.

Влияние начальной активности катализатора в пусковой период показано сопоставлением результатов на рисунке 1 и рисунке 2 на примере работы установки Л-35-11/300. Очевидно, что высокая начальная активность, задаваемая катализатору в пятом цикле, приводит к быстрой потере активности в процессе промышленной эксплуатации катализатора. Так, задание высокой начальной активности привело к быстрой дезактивации контакта (рисунок 2) при переработке одинакового объема сырья.



▲ оптимальная активность ● текущая активность

Рисунок 1. Зависимость оптимальной (1) и текущей (2) активности от объема переработанного сыра на установке Л-35-11/300, 4-ый сырьевой цикл.



▲ оптимальная активность ◆ текущая активность

Рисунок 2. Зависимость оптимальной (1) и текущей (2) активности от объема переработанного сыра на установке Л-35-11/300, 5-ый сырьевой цикл.

Таким образом, метод математического моделирования позволяет количественно оценить дезактивацию катализатора, по изменению текущей активности, спрогнозировать изменение активности в зависимости от технологических условий и перерабатываемого сыра, а также на основе расчетов осуществить подбор оптимального катализатора.

Таким образом, компьютерный анализ режимов работы различных промышленных установок позволил нам сделать следующие выводы:

1. На дезактивацию катализатора определяющим образом влияет отклонение текущей активности от оптимальной.
2. Оптимальная активность зависит от технологических условий и состава перерабатываемого сыра.

РЕАКТОР ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЧ – ИЗЛУЧЕНИЯ

Р.Р. Даминев, Е.И. Бахонина, А.В. Бахонин

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Стерлитамакский филиал

453118, Башкортостан, Стерлитамак, пр. Октября, 2

E-mail: nshulaev @ sfugntu.bashnet.ru

Одной из основных научно-технических задач химических и нефтехимических производств является снижение энергозатрат при промышленной реализации эндотермических реакций. Для решения этой задачи проводятся, в частности, исследования по интенсификации химико-технологических процессов под действием электромагнитного излучения сверхвысокочастотного диапазона. В работах [1–2] представлены результаты исследований, которые показали, что использование СВЧ-излучения приводит к увеличению эффективности химико-технологических процессов и повышению их экологической безопасности.

Таким образом, становятся актуальными вопросы разработки промышленных аппаратов для проведения процессов под действием СВЧ-излучения, вопросы выбора способов подвода СВЧ-энергии в реакционную зону.

Рассмотрим предлагаемую нами принципиальную конструкцию СВЧ-реактора для газофазного гетерогенно – каталитического промышленного процесса.

В промышленности используется реактор [3] для дегидрирования бутилена - вертикальный цилиндрический сосуд без внешнего обогрева с неподвижным катализатором. Необходимое для процесса тепло подводится за счет разбавления исходного бутилена большим количеством перегретого водяного пара. Реактор адиабатический, по гидродинамическим условиям близок к аппарату идеального вытеснения. Катализатор может быть размещен одним или несколькими слоями; в последнем случае часть пара подается между этими слоями. Основным недостатком такого типа реакторов является использование лишь незначительной части тепловой энергии, вводимой в реактор с перегретым паром.

В предлагаемом нами каталитическом реакторе в качестве основного энергоносителя для проведения эндотермических гетерофазных реакций используется сверхвысокочастотное электромагнитное излучение, которое полностью поглощается веществом катализатора и сырья, при этом теплопередача теплоноситель – катализатор отсутствует [4].

Конструктивно и по функциональному назначению реактор (рисунок 1) состоит из трех основных частей: это узел ввода, реакционный узел и узел вывода.

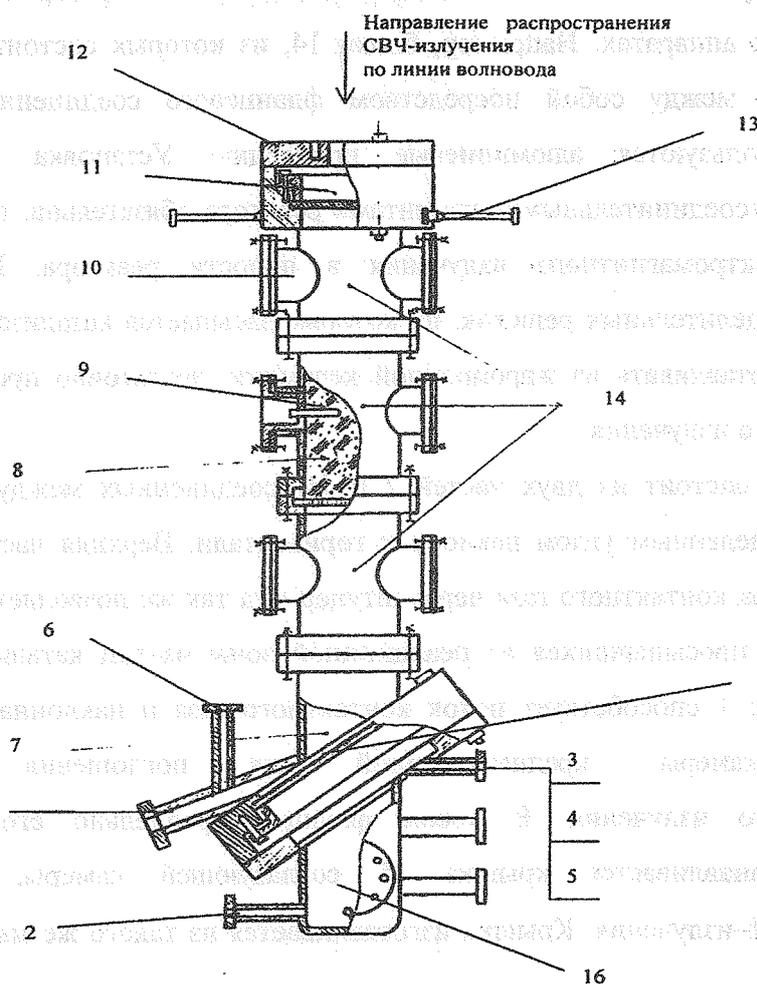


Рисунок 1 – Реактор

- 1 – штуцер сбора частиц катализатора; 2 и 3-5 – штуцера ввода и вывода воды соответственно;
- 6 – штуцер вывода контактного газа; 7 – узел вывода (верхняя часть); 8 – катализатор;
- 9 – карман термопары; 10 – люк; 11 – узел ввода; 12 – шайба переходная; 13 – штуцер ввода сырья;
- 14 – реакционный узел; 15 – фторопластовая крышка согласующей камеры;
- 16 – узел вывода (нижняя часть, согласующая камера).

Для изготовления мембраны могут быть использованы различные диэлектрические материалы, такие как фторопласт, кварцевое стекло, керамика и др. Материал мембраны выбирается специальным образом.

Узел ввода 11 снабжается четырьмя штуцерами 13 (рисунок 1) для тангенциального ввода сырья в реакционную зону максимально приближенно к мембране с целью охлаждения мембраны до допустимой рабочей температуры материала мембраны и, что очень важно, для предотвращения металлизации мембраны возможной возгонкой металла из материала катализатора.

Реакционный узел — это локальный объем, заполненный катализатором, где непосредственно протекает химическая реакция. Данный узел и реактор в целом проектировался с учетом возможности использования элементов, широко применяемых в промышленных аппаратах. Например, блоки 14, из которых состоит реакционный узел, соединены между собой посредством фланцевого соединения, в качестве уплотнения используются алюминиевые прокладки. Установка металлических прокладок между соединительными элементами реактора обязательна, т.к. это условие локализации электромагнитного излучения в полости реактора. Предусмотрена установка распределительных решеток, на которые засыпается катализатор и которые предлагается изготавливать из жаропрочной керамики, достаточно проницаемой для электромагнитного излучения.

Узел вывода состоит из двух частей 7 и 16, соединенных между собой косым фланцем, с определенным углом наклона к горизонтали. Верхняя часть служит для отвода из реактора контактного газа через штуцер 6, а так же позволяет осуществлять сбор и выгрузку просыпавшихся из реакционной зоны частиц катализатора. Сбору частиц в штуцере 1 способствует поток контактного газа и наклонная поверхность согласующей камеры, предназначенной для поглощения остаточного электромагнитного излучения. В косом фланце параллельно его поверхности соединения устанавливается крышка 15 согласующей камеры, проницаемой воздействию СВЧ-излучения. Крышка изготавливается из такого же материала, как и мембрана.

Согласующей нагрузкой может быть вода, заполняющая камеру. Ввод и вывод воды производится через штуцеры 2, 3, 4 и 5. Остаточное электромагнитное излучение в случае неполного поглощения электромагнитной энергии веществом катализатора проникает сквозь мембрану согласующей камеры и поглощается посредством трансформации энергии излучения в тепловую в массе воды.

Согласующая камера 16 предназначена для устранения отражения, электромагнитной волны от внутренней поверхности днища реактора. Наклонная

поверхность способствует как сбору просыпавшихся частиц катализатора в штуцере 1, так и ослаблению отражения СВЧ излучения.

Материал для изготовления СВЧ-реактора наряду с традиционными требованиями должен удовлетворять и ряду дополнительных, которые обеспечивают малые потери электромагнитной энергии при ее распространении по длине реактора.

Эффективность СВЧ-установки (реактор вместе с генератором СВЧ-энергии) также превышает эффективность традиционного реактора в 1,2 раза.

Внедрение СВЧ-реактора в производство позволит улучшить экологическую обстановку на предприятии, снизить потребление природных ресурсов. Например, использование СВЧ-реакторов в процессе дегидрирования изоамиленов в изопрен (мощностью 120000 тонн в год), на ЗАО «Каучук» (г. Стерлитамак) позволит снизить потребление воды на 749 м³/час (6378540 м³/год) вследствие того, что при дегидрировании углеводородов в электромагнитном поле в качестве энергоносителя используется СВЧ-излучение становится возможным заменить водяной пар на инертный газ (азот, диоксид углерода и т.д.) который будет использован в замкнутом цикле лишь в качестве разбавителя для снижения парциального давления. Замена разбавителя (воды на инертный газ) позволяет сократить образование сбросов. Так, по традиционной технологии сточные воды, образующиеся при конденсации разбавителя сырья – водяного пара, после цикла контактирования содержат в своем составе до 43 мг/л углеводородов, при этом количество сбрасываемого вредного вещества составляет 548,4 т/год от всех используемых на производстве шаровых, адиабатических реакторов дегидрирования, что исключается при их замене на СВЧ-реакторы.

Таким образом, использование разработанного реакционного устройства позволит значительно снизить энергозатраты на проведение термokatалитических процессов.

Литература

1. Baghurst D.R. and Mings D.M.P. Синтез неорганических соединений с помощью микроволнового облучения. Заявка № 2215321 Великобритания. РЖ. -1989. -Б.17 -с.23.
2. Архангельский Ю.С., Девяткин И.И. Сверхвысокочастотные нагревательные установки для интенсификации технологических процессов. Саратов: Изд-во. Саратовского университета, 1983.- 140 с.
3. Тюрчев И.Я. Физико-химические и технологические основы получения дивинила из бутана и бутилена. Химия, М.-Л., 1966.-с.180.: ил.
4. Патент РФ №2117650, Оpubл. 20.08.98. Приор. от 22.03.96. Способ каталитического дегидрирования углеводородов под действием СВЧ-излучения. Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Кутузов П.И., Арсланова А.Х.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Р.Р. Даминев, И.Х. Бикбулатов, Н.С. Шулаев

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Стерлитамакский филиал

453118, Башкортостан, Стерлитамак, пр. Октября, 2

E-mail: nshulaev @ sfugntu.bashnet.ru

Качество химической технологии определяется ее эффективностью, экологической безопасностью, энергосбережением.

Одним из путей достижения экологической безопасности и эффективности новых технологий является использование физических методов воздействия на технологические среды, в частности, электромагнитного излучения сверхвысокочастотного диапазона.

В СтФ УГНТУ на кафедре общей химической технологии в течении ряда лет проводятся исследования по использованию в качестве энергоносителя в химической технологии электромагнитного излучения сверхвысокочастотного диапазона.

Так, в частности, изучалась возможность осуществления эндотермических гетерогенно-каталитических процессов под действием электромагнитного СВЧ-излучения на примере промышленного процесса получения мономеров дегидрированием бутенов [1]. Выбор данного процесса обусловлен тем, что основные энергозатраты (70%) в производстве синтетического каучука имеют место именно при синтезе мономеров.

Исследовалось влияние СВЧ-излучения частотой 2450 МГц на промышленные оксидные (марки К-16у, К-24и, ИМ-2204) и металлические (Pd и Ni) катализаторы. Предложен дополнительный критерий подбора катализаторов для проведения эндотермических реакций, по степени трансформации электромагнитной энергии веществом катализатора в тепловую. Установлено явление электромагнитной разработки катализатора, состоящее в том, что при цикличном воздействии на катализатор СВЧ-излучения скорость трансформации энергии излучения в тепловую сначала возрастает, а затем принимает стационарное значение (см. рисунок 1,2).

Типичная зависимость температуры катализаторов в СВЧ-поле, характерная для всех исследованных нами катализаторов, представлена на рисунке 1.

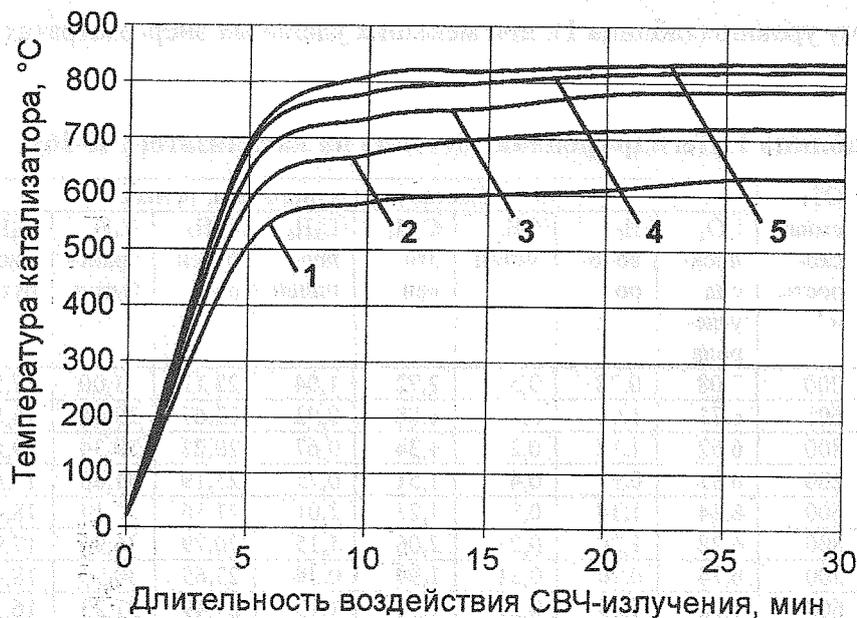


Рисунок 1. Нагрев катализатора К-16у в электромагнитном поле
1, 2, 3, 4, 5 – циклы нагрева катализатора.

Согласно экспериментальным данным, каждому катализатору, нагреваемому СВЧ-излучением с фиксированной частотой и мощностью, соответствуют различные скорости нагрева. Зависимость скорости нагрева катализатора от числа циклов показана на рисунке 2.



Рисунок 2. Зависимость скорости нагрева катализатора К-16у от числа циклов

Таким образом, для использования катализатора в процессах, проводимых под воздействием СВЧ-излучения, необходимо учитывать помимо традиционных характеристик (активности, селективности, срока службы и т.д.), также дополнительный критерий – скорость нагрева. Использование катализатора с высокой скоростью нагрева приводит к сокращению времени выхода процесса на рабочий режим, повышается управляемость процессом.

Исследования показали, что выход целевого продукта – бутадиена при каталитическом дегидрировании бутенов в электромагнитном поле соответствует промышленному уровню (таблица 1), при меньших удельных энергозатратах.

Таблица 1. Дегидрирование бутенов на катализаторе К-16у

Температура, °С	Разбавление, моль	Объемная скорость, ч ⁻¹	Состав контактного газа, % масс								
			СО ₂ диоксид углерода	Н ₂ водород	СН ₄ метан	С ₂ Н ₄ этилен	С ₃ Н ₆ пропилен	С ₄ Н ₈ бутен α+ι	С ₄ Н ₈ транс-бутен	С ₄ Н ₈ цис-бутен	С ₄ Н ₆ бутадиен
600	1:5,9	200	7,08	0,78	0,5	2,72	1,04	23,11	31,00	17,53	16,24
	1:5,3	600	6,73	1,01	0,3	1,88	0,93	22,67	29,44	18,86	18,18
	1:5,5	800	6,52	1,12	0,27	1,34	0,67	20,21	29,34	19,82	20,71
	1:10,7	200	6,81	0,97	0,4	1,51	0,75	23,19	31,63	17,42	17,32
	1:9,8	600	6,34	1,18	0,3	1,23	2,01	21,36	27,14	18,47	21,97
	1:10,2	800	6,28	1,20	0,25	2,06	1,15	20,79	26,96	17,93	23,38
	1:19,9	200	6,74	0,90	0,31	1,99	0,59	23,65	30,33	18,47	17,02
	1:20,4	600	6,12	1,19	0,29	1,72	1,13	23,49	37,23	16,59	22,24
	1:20,2	800	6,15	1,29	0,30	1,81	0,40	21,16	27,70	16,54	24,65

Использование в качестве разбавителя инертного газа – азота, вместо водяного пара, приводит к упрощению технологической схемы (рисунок 3), поскольку из технологической линии производства бутадиена исключаются пароперегревательные печи. Роль энергоносителя выполняет электромагнитное излучение СВЧ-диапазона, трансформируясь в веществе катализатора в тепловую энергию необходимую для проведения реакции. В результате полностью устраняется загрязнение атмосферы вредными продуктами сгорания топлива, используемого в пароперегревательных печах для конвективного нагрева водяного пара и сырья.

На основании проведенных исследований разработан СВЧ-реактор для проведения термокatalитических процессов [2].

Исходя из теплового баланса определены значения удельных энергозатрат СВЧ-реактора и его уровня эффективности в сравнении с удельными энергозатратами на получение целевого продукта (бутадиена) в традиционном промышленном адиабатическом реакторе. Эффективность определяется долей энергии, расходуемой на получение бутадиена, от общего количества энергии, поступающей в реактор.

Согласно расчетам, эффективность разработанного СВЧ-реактора более чем в 2 раза превышает эффективность традиционного реактора.

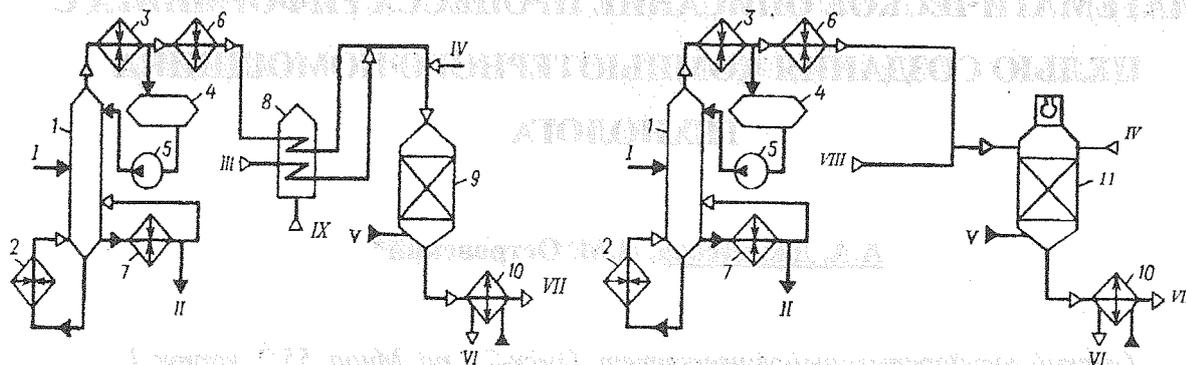


Рисунок 3. Схема дегидрирования бутенов в бутадиен.

а) Традиционная схема получения бутадиена дегидрированием бутенов.

б) Схема получения бутадиена с использованием СВЧ-реактора

1 – ректификационная колонна; 2 – кипятильник; 3 – дефлегматор; 4 – емкость; 5 – насос; 6 – перегреватель; 7 – испаритель; 8 – трубчатая печь; 9 – реактор; 10 – котел утилизатор; 11 – СВЧ-реактор. I – бутеновая фракция; II – тяжелые углеводороды; III – водяной пар; IV – воздух на регенерацию; V – паровой конденсат на заcalку; VI – водяной пар; VII – контактный газ; VIII – азот; IX – топливный газ.

Разработаны также технологии сушки солей, гидратов, каучуков и других технологических сред в электромагнитном поле. Процесс сушки материалов под действием СВЧ-излучения значительно интенсифицируется вследствие объемного нагрева материала и ускорения фазового перехода испаряемой жидкости. Так, КПД СВЧ-сушилки составляет порядка 49,9 %, а КПД традиционных сушилок не превышает 20 %.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали высокую эффективность использования электромагнитного излучения СВЧ-диапазона при проведении вышеуказанных технологических процессов.

Применение данных технологий в производстве позволит сэкономить значительные количества энергии и решить проблемы экологической безопасности.

Литература

1. Патент № 2117650 Способ каталитического дегидрирования углеводородов. Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Кутузов П.И., Арсланова А.Х.
2. Патент № 2116826 Сверхвысокочастотный реактор для эндотермических гетерофазных реакций. Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Шулаев С.Н.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА С ЦЕЛЮ СОЗДАНИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО ПОМОЩНИКА ТЕХНОЛОГА

А.А. Джунусова, Н.М. Островский*

*Омский государственный университет, Омск-77, пр. Мира, 55^А, корпус 1,
химический факультет. E-mail: aikend@mail.ru*

**Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск*

В области нефтепереработки особый интерес представляет процесс риформинга бензинов, что обусловлено его сложностью и нестационарностью. Существует ряд моделей риформинга, но наиболее надежные модели основаны на известных закономерностях механизма и кинетики превращения индивидуальных углеводородов. Однако на практике трудно использовать модели каталитических процессов (в т.ч. риформинга), опирающиеся на жесткую и детально регламентированную схему превращений.

Для адекватного описания процесса, при одновременной простоте использования, нам представляется целесообразным комбинировать модели с разной степенью агрегирования. Цель настоящей работы – на основании ранее полученных данных о кинетике основных реакций [1] создать математическую модель и компьютерную программу для прогнозирования процесса риформинга с возможностью корректировки параметров на базе текущих промышленных данных. В качестве примера использован риформинг фракции 62-105 °С на промышленном Pt-Re катализаторе типа КР.

С учетом литературных данных [2,3] и указанных экспериментов была предложена схема превращений групповых компонентов [1]. В настоящей работе эта схема уточнена и дополнена, а затем взята за основу компьютерного прогнозирования процесса на уровне «индивидуальных компонентов» (схема 1, рис. 1)

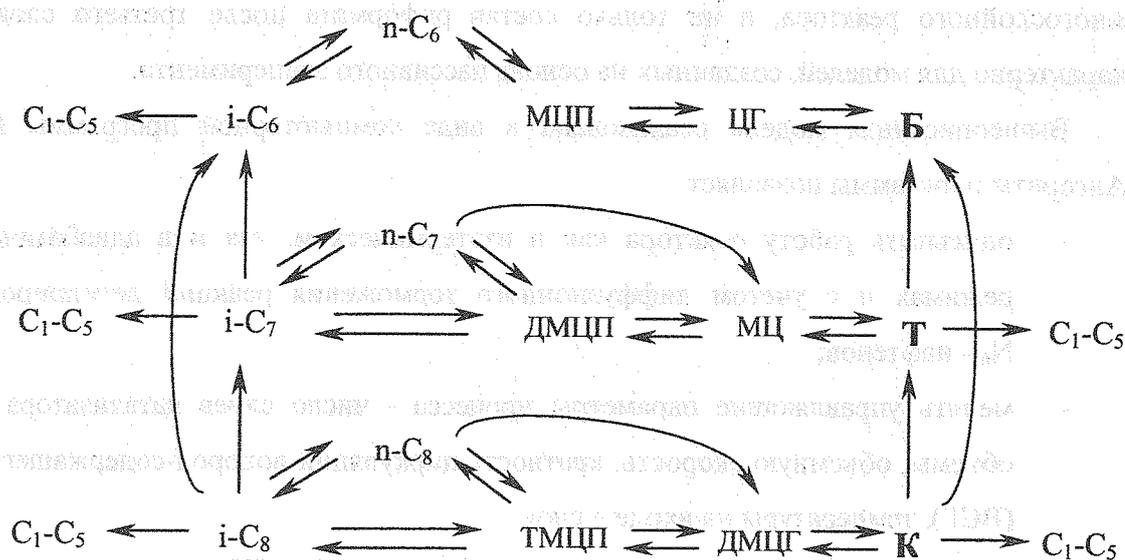


Рис. 1. Схема 1 – превращения «индивидуальных» компонентов.
 C₁-C₅ – газ; n-C₆, n-C₇, n-C₈ – нормальные парафины;
 i-C₆, i-C₇, i-C₈ – изопарафины; МЦП, ДМЦП, ТМЦП – N₅-нафтены;
 ЦГ, МЦГ, ДМЦГ – N₆-нафтены; Б, Т, К – бензол, толуол, ксилолы.

В модели принято, что кинетика всех реакций подчиняется уравнениям первого порядка:

$$r_j = k_j Y_i \phi_j \eta_j a_j, \quad w_i = \sum v_{ij} r_j \quad (1)$$

где k_j , r_j – константа и скорость реакции; w_i – скорость образования компонента; Y_i – его мольная доля; ϕ_j – параметр обратимости реакции; η_j – степень использования внутренней поверхности зерна; a_j – относительная активность.

Описание процесса в элементарном слое катализатора имеет следующий вид:

$$\alpha dY_i / d\xi = \tau (w_i - Y_i r_v), \quad d\alpha / d\xi = \tau r_v \quad (2)$$

$$dT / d\xi = \tau / C_p \sum r_j Q_j \quad (3)$$

где α , r_v – степень и скорость изменения числа молей; ξ – безразмерная длина слоя; T – температура; τ – время контакта; C_p – теплоемкость реагирующей смеси; Q_j – тепловой эффект реакции.

Основное преимущество модели заключается в опоре на эксперименты «в кинетических условиях», когда процессы переноса тепла и вещества либо не лимитируют (безградиентный реактор), либо обоснованно учитываются в модели (интегральный реактор). Другим существенным моментом является использование экспериментов в широком интервале объемных скоростей ($V_L = 2 - 40 \text{ ч}^{-1}$). Хорошее описание закономерностей при больших V_L позволяет оптимизировать все слои

многослойного реактора, а не только состав риформата после третьего слоя, что характерно для моделей, созданных на основе пассивного эксперимента.

Вышеописанная модель реализована в виде компьютерной программы RIF-1. Алгоритм программы позволяет:

- описывать работу реактора как в изотермическом, так и в адиабатическом режимах и с учетом диффузионного торможения реакций дегидрирования N_6 - нафтенов;
- менять управляющие параметры процесса - число слоев катализатора и их объемы, объемную скорость, кратность циркуляции водород-содержащего газа (ВСГ), температуры на входе в слой;
- использовать в расчетах различные составы сырья и ВСГ.

Для технологических расчетов, в большинстве случаев, достаточна значительно более простая (агрегированная) схема (схема 2, рис. 2):

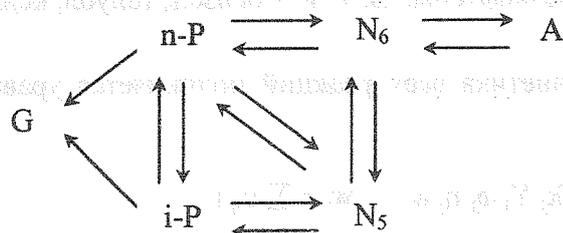


Рис. 2. Схема 2 – превращение агрегированных компонентов.

G – газ; n-P – нормальные парафины; i-P – изопарафины; N_5 – пятичленные нафтены; N_6 – шестичленные нафтены; А – "ароматика"

Уравнения скоростей агрегированных реакций имеют вид:

$$r_j^* = k_{jk} S_j Y_i^* \varphi_j \eta_j a_j, \quad S_j = z_i q_{ij} \quad (4)$$

где k_{jk} – константа скорости для ключевого компонента схемы (1); $Y_i^* = Y_i$ – мольная доля агрегированного компонента; $z_i = Y_i / Y_i^*$ – доля компонента исходной схемы (1) в агрегированном компоненте схемы (5); $q_{ij} = k_j / k_{jk}$ – относительные константы исходной схемы.

Погрешность агрегирования состоит в том, что коэффициенты S_j , оцениваемые с применением схемы 1, считаются постоянными при описании процесса по схеме 2. Для оценки S_j значения q_{ij} рассчитывали по схеме 1 при средней температуре в реакторе, а z_i при средних составах. Важно, что расчет коэффициентов S_j не требует большого объема экспериментальных данных.

Дальнейшие технологические расчеты проводились по схеме 2 с помощью программы RIF-2. В частности, рассчитывали суммарный выход ароматических,

нафтеновых, парафиновых и изопарафиновых углеводородов. Выходные потоки определяются на основе материальных балансов для каждого из 6 агрегированных компонентов на основе уравнений (2-4). Полученные данные свидетельствуют о достаточно хорошей обоснованности агрегированной модели.

Отметим, что современное производство нуждается в компьютерных программах нового типа, условно называемых «компьютерный помощник технолога» (КПТ). При создании КПТ двухуровневый подход и интеграция моделей разной степени сложности позволит на стадии «настройки» КПТ детализировать модель, учесть конкретный вид катализатора и состав сырья, а на стадии работы с программой обеспечит простоту и обобщенный характер выдаваемых прогнозов.

Литература

1. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. Математические модели и их применение. Москва: Наука, 2001. 334 с.
2. Ramage M.P., Graziani K.R., Krambeck F. J. // Chem. Eng. Sci. 1980. Vol. 35. P. 41-48.
3. Соколов В.П., Зайдман Н.М., Шпорт В.И., Алабужев Ю.А. // Каталитическая конверсия углеводородов. Киев: Наук. Думка, 1978. № 3. С. 20-28.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ В СИСТЕМАХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ УСЛОВИИ АВТОКАТАЛИЗА И КИНЕТИЧЕСКОГО КОМПЕНСАЦИОННОГО ЭФФЕКТА

Л.А. Долomatова, М.Ю. Долomatов

*Уфимский государственный институт сервиса, Россия, 450077 Уфа,
ул. Чернышевского, 145; тел.(3472) 28-93-95; E-mail: dolomatov@ufacom.ru*

Одним из главных требований к химическим реакторам является обеспечение максимальной производительности и интенсивности работы при малых энергетических затратах. Большинство процессов в химических реакторах представляют гомогенную или гетерогенную систему со сложной физико-химической и математической интерпретацией, превращения в которых можно представить в виде схемы цепочек последовательных и обратных реакций (Таблица). В последние годы в сложных физико-химических системах обнаруживают колебательные реакции различной природы [1-4], которые протекают в условиях сочетания кинетических и диффузионно-контролируемых стадий.

Из теории [5] известно, что в многокомпонентной системе константы и энергии активации характеризуют не элементарные стадии, а системы реакций. Наблюдаются отклонения от закона действующих масс, сопровождающиеся изменением природы вещества самой системы. Следствием этого является дрейф кинетических констант во времени и кинетический компенсационный эффект (КЭФ), который заключается в линейной зависимости аррениусовской предэкспоненты и эффективной энергии активации в макроскопических константах скоростей (K):

$$K = K_0 \exp(-E/RT), \quad (1)$$

$$\ln K_0 = \alpha + \beta E, \quad (2)$$

где K_0 – эффективная предэкспонента уравнения Аррениуса, ч^{-1} ; E – энергия активации, кДж/моль ; R – газовая постоянная; T – температура, $^{\circ}\text{K}$; α , β – коэффициенты, характеризующие природу вещества, в ч^{-1} и $(\text{моль} \cdot \text{ч}^{-1})/\text{кДж}$, соответственно.

Целью настоящей работы является изучение с помощью компьютерного эксперимента процессов последовательного превращения многокомпонентных реакций с учетом автокатализа и кинетического компенсационного эффекта. Была поставлена задача установить макроскопические кинетические константы, граничные температуры, время и эффективные энергии активации, при которых процесс переходит из хаотического состояния в колебательный режим и из колебательного режима – в равновесное состояние. Кроме этого, предполагалось установить кинетические причины устойчивости и неустойчивости систем.

Таблица. Кинетические параметры, определяющие возникновение концентрационных колебаний в процессах высокотемпературной конденсации ароматических мономеров.

№	Схема исследуемых реакций	Темп. возникновения колебаний, T, °K	Энергия активации, E, кДж/моль	Увеличение энергии активации, ΔE	Предэкспонента K ₀ , ч ⁻¹	Константа скорости, K, ч ⁻¹	Время устан. равного режима, t, ч.	Наличие или отсутствие колебаний *
1.	A→B→C→D→E→F ↑-----	743	30.3-30.8	0.1	1117.32-1174.61	8.26-8.01	1.4	+
			30.3-32.8	0.5	1117.32-1434.67	8.26-7.07		+
			30.3-35.3	1.0	1117.32-1842.15	8.26-6.06		-
			30.3-37.8	1.5	1117.32-2365.37	8.26-5.19		-
2.	A→B→C ↑-----	723	30.3-30.4	0.05	1117.32-1128.55	7.31-7.16	0.9	+
			30.3-30.5	0.1	1117.32-1139.89	7.31-7.12		+
			30.3-31.3	0.5	1117.32-1234.83	7.31-6.75		+
			30.3-32.3	1.0	1117.32-1364.70	7.31-6.31		-
3.	A+B→C→D ↑----- A : B = 60 : 40	773	27.0-28.0	0.5	803.30-887.75	12.00-11.36	1,25	+
			27.0-29.0	1.0	803.30-981.11	12.00-10.74		+
			27.0-30.0	1.5	803.30-1084.30	12.00-10.16		-

* + обозначает наличие колебаний; – колебания отсутствуют.

В качестве исследуемых реакций были выбраны типичные цепочки, которые характерны для высокотемпературных процессов поликонденсации ароматических

олигомеров и конденсации ароматических мономеров. Процессы рассматривались на макроуровне или с учетом исходной бимолекулярной стадии. Для достижения поставленной цели использовали алгоритм прямой кинетической задачи. Однако, математическая модель имела некоторые особенности [6,7]. В ходе машинного эксперимента в реальном диапазоне времени до 4 час исследована кинетика процессов в условиях неоднородности и нестационарности процессов (рис. 1). Для этого в физически допустимых пределах варьировалось значение констант α , β в уравнении КЭФ (2) [5].

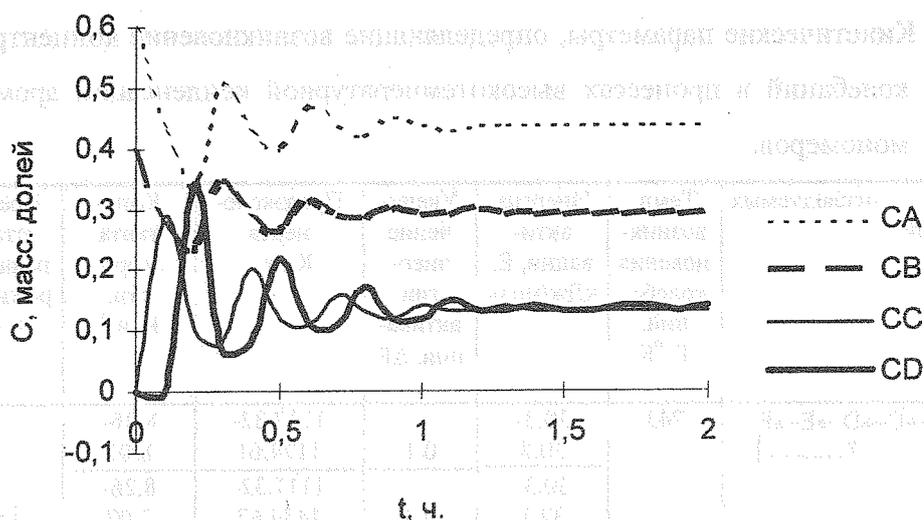


Рис. 1. Распределение концентраций во времени схемы 3 (табл.) при A:B=60:40, $T=773$ °К, $E=27,0$ кДж/моль и $\Delta E=0,5$ кДж/моль.

При каждом их значении проводилось решение систем дифференциальных кинетических уравнений методом Эйлера. Кроме этого, исследовалось влияние на бифуркацию таких параметров как температура, время, начальная энергия активации и изменение энергии активации, измерение которых эквивалентны изменению природы вещества. Устанавливались граничные константы перехода системы из хаотического состояния в колебательный режим, из колебательного режима в равновесное состояние. Определялись условия, при которых в процессах отсутствовал колебательный режим или когда равновесие не наступало вовсе [6].

При исследовании цепочек систем с автокатализом и КЭФ выявлены фазовые траектории систем (аттракторы) в виде предельных циклов, что характерно для периодических колебаний, аттракторы в форме "подковы", что соответствует фрактальной структуре системы, аттракторы со "седловой" точкой, которые характерны для систем с длинноволновой колебательной неустойчивостью [7]. Для систем на границе возникновения концентрационных колебаний с начальной

бимолекулярной стадией или в цепочке последовательных реакций характерен вид аттракторов, отличающийся несимметричностью (рис. 2 и 3).

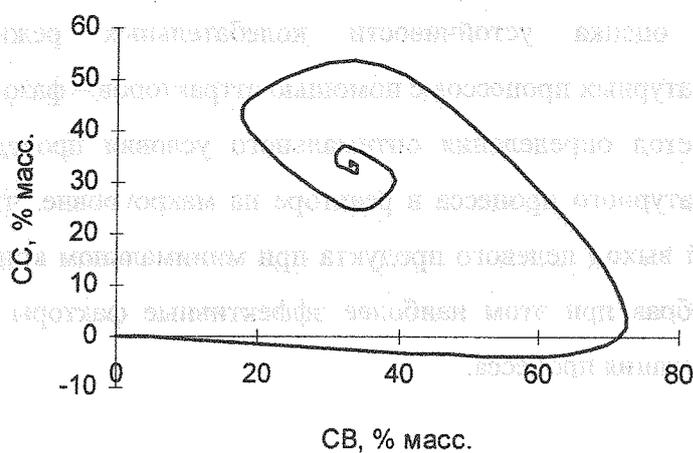


Рис. 2. Фазовая траектория схемы 2 (табл. 1) при $T=723^{\circ}\text{K}$, $E=30,0$ кДж/моль и $\Delta E=0,1$ кДж/моль.

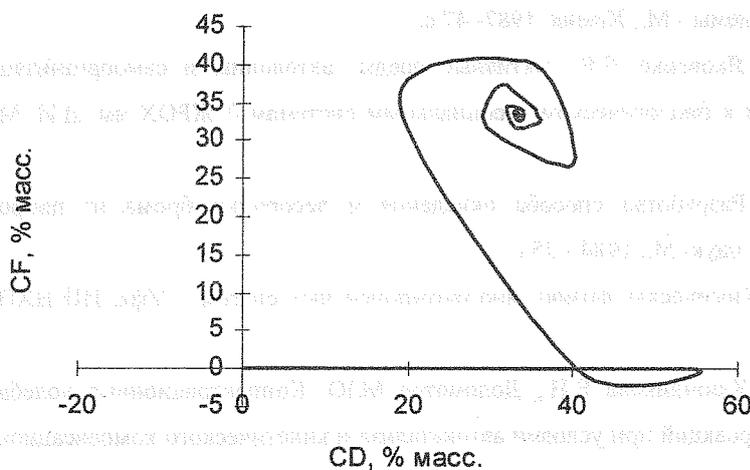


Рис. 3. Фазовая траектория схемы 1 (табл. 1) при $T=743^{\circ}\text{K}$, $E=30,0$ кДж/моль и $\Delta E=0,1$ кДж/моль.

Их отличие в том, что фазовые траектории при критической температуре зарождения колебательных процессов имеют устойчивый предельный цикл, когда предельный цикл стягивается в фокусе и особая точка есть устойчивый узел (рис.2), и - неустойчивый предельный цикл, когда осуществляется ход от фокуса (рис.3).

Выводы

1. Методом компьютерного эксперимента исследованы кинетические модели последовательных высокотемпературных превращений сложных систем в условиях автокатализа и КЭФ.

2. Установлены температурные, временные и энергетические границы перехода в сложных высокотемпературных процессах из хаотического состояния в колебательный режим, из колебательного – в равновесный.
3. Произведена оценка устойчивости колебательных режимов сложных высокотемпературных процессов с помощью аттракторов – фазовых траекторий.
4. Предложен метод определения оптимального условия проведения сложного высокотемпературного процесса в реакторе на макроуровне, что обеспечивает максимальный выход целевого продукта при минимальном контакте исходных реагентов, выбрав при этом наиболее эффективные факторы воздействия на скорость протекания процесса.

Литература

1. Гарел Л., Гарел О. Колебательные химические реакции. Пер. с англ. - М., Наука, 1986-304с.
2. Жаботинский А.Н. Колебания и волны в гомогенных химических системах // Физическая химия. Современные проблемы - М., Химия, 1987- 47 с.
3. Твердислов В.А., Яковенко Л.В. Активные среды, автоволны и самоорганизация. От физико-химических систем к биологическим и социальным системам // ЖРОХ им. Д.И. Менделеева, № 3, 2000- с. 21-32.
4. Долomatова Л.А. Разработка способа окисления и десорбции брома из природных рассолов. Автор...канд. техн. наук- М., 1984.- 25 с.
5. Долomatов М.Ю. Химическая физика многокомпонентных систем. - Уфа: ИП НХП АН РБ, УТИС, 2000- 124 с.
6. Долomatова Л.А., Ключникова Е.Н., Долomatов М.Ю. Концентрационные колебания в системах последовательных реакций при условии автокатализа и кинетического компенсационного эффекта. // Башк. хим. журнал, 2001, т. 8, №1 - с. 47- 50.
7. Долomatова Л.А., Долomatов М.Ю., Ильина Е.Ю. и др. Компьютерный эксперимент по исследованию концентрационных колебаний в процессах высокотемпературной дегидрополиконденсации карбоариленов. / Материалы XV Междунар. науч.-техн. конф. "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2002" -Уфа: Реактив, 2002- с. 130-137.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ АНЕСТЕЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКИМ ГИДРИРОВАНИЕМ В РЕАКТОРЕ С МЕШАЛКОЙ

О.П. Жукова, А.В. Кравцов, И.В. Кучин, Е.Ф. Стефогло

Институт угля и углехимии СО РАН, ул. Рукавишниковая, 21, Кемерово, 650610 Россия

E-mail: Stefoglo@yandex.ru, Факс: 7 - (3842) 21-18-38, Тел.: 7-(3842) - 36-55-61

Изучен новый газожидкостный процесс на суспендированном катализаторе в реакторе периодического действия. Разработан метод гидрирования пара-нитробензойной кислоты (ПНК) в анестезин в реакторе периодического действия 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 концентрированный исходный раствор предварительно насыщается водородом при тех же условиях (T и p).

После того, как суспензия насыщается газом, она переводится небольшим избыточным давлением из верхнего в нижний реактор, затем включается мешалка, открывается клапан подачи водорода и начинается реакция. 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 ПНК в анестезине протекал в изопропиловом спирте на 5% Pd/C порошковом катализаторе ($d_p=10 \mu\text{m}$). Было изучено влияние температуры на растворимость водорода в изопропанолe и растворах ПНК и анестезина в этом растворителе. Концентрация растворённого водорода в суспензии измерялась хроматографически. Условия опытов $T=40-120^\circ\text{C}$ и $p=1-6$ бар. Учитывая механизм восстановления нитроароматических соединений и адсорбцию обоих компонентов, предложен следующий вид уравнения скорости реакции:

$$R_{cat} = \frac{k K_H C_{HL}}{1 + K_H C_{HL}} \cdot \frac{K_L C_L}{1 + K_L C_L + K_P C_P}, \quad \frac{\text{кмоль}}{\text{кг Pd} \cdot \text{с}} \quad (1)$$

Температурная зависимость констант:

$$K_H = 5.38 \cdot 10^{-9} \exp(66.58/RT), K_L = 8.186 \cdot 10^{-4} \exp(25.23/RT),$$

$$K_p = 0.025 \exp(19.7/RT), k = 1.544 \cdot 10^{11} \exp(-81.7/RT).$$

Константа Генри для исходного раствора нитроэфира в изопропиловом спирте: $C_{NE_0} = 0.73 \text{ кмоль/м}^3$, $He_{NE} = 1.708 \cdot 10^6 \exp(7.15/RT) \text{ Па м}^3/\text{кмоль}$; для анестезина $C_{AN_0} = 0.64 \text{ кмоль/м}^3$, $He_{AN} = 1.681 \cdot 10^6 \exp(6.85/RT) \text{ Па м}^3/\text{кмоль}$.

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 значениях T (Рис.1,2) и сопоставлены с рассчитанными значениями из ур.(1), используя полученные константы (Рис.3).

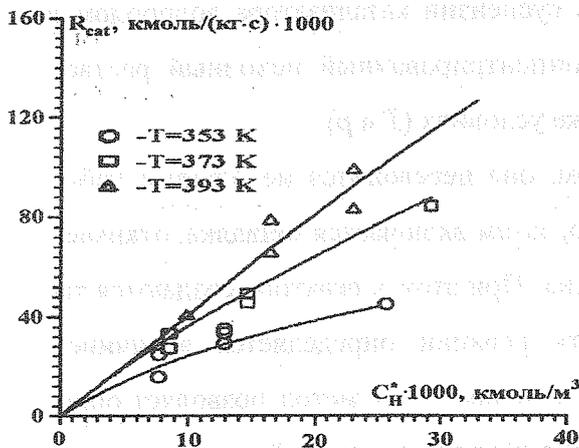


Рис. 1. Зависимость R_{cat} от C_H^* (экспериментальные и расчетные данные ур.(1))
 $C_{cat} = 0.02 \text{ кг}_{Pd}/\text{м}^3$, $C_{L_0} = 0.73 \text{ кмоль/м}^3$.

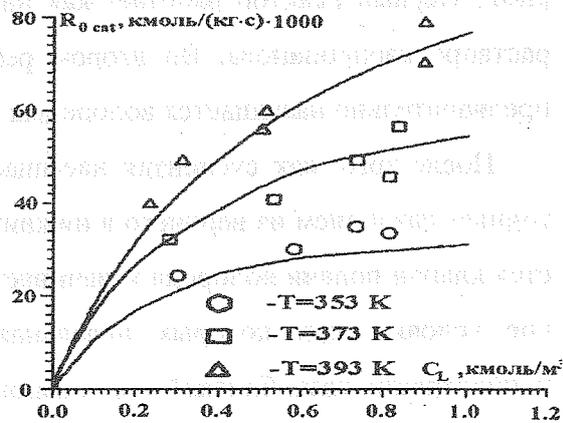


Рис. 2. Экспериментальные значения R_{0cat} ур.(1) для различных T ($P_{H_2} = 2.5 \text{ бар}$, $C_{cat} = 0.02 \text{ кг}_{Pd}/\text{м}^3$).

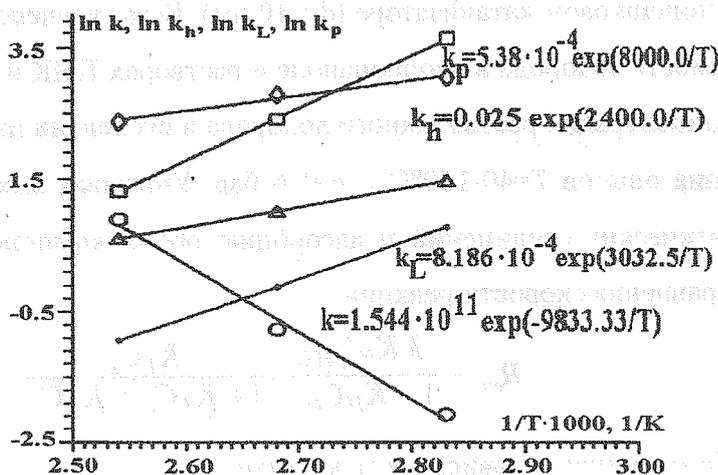


Рис. 3. Температурная зависимость констант ур.(1).

Разработан оптимальный режим промышленного адиабатического процесса в аппарате с мешалкой.

На специальной установке, позволяющей фиксировать изменение состава паро-газовой фазы над реакционной суспензией, были проведены исследования, которые количественно определили влияние испарения растворителя на динамику процесса гидрирования нитроэфира. Схема установки представлена на рис. 4.

Установка состоит из реактора объемом 1 литр, снабженного мешалкой. Реактор термостатирован, предусмотрен специальный нагрев крышки реактора, дросселирующего вентиля и капилляра, по которому паро-газовая смесь подается в термостатированную дозу, установленную на шестиходовом кране в термостате хроматографа. Все эти меры гарантируют постоянство поля температур во всех точках установки. Перед загрузкой в реактор исходный раствор нитроэфира в изопропаноле нагревался до 70 °С. Небольшое количество изопропанола использовалось для загрузки в реактор навески катализатора 5% Pd/C. Реактор продувался водородом, и устанавливалось давление 0,5 МПа. Перед началом реакции отбирались нулевые пробы паро-газовой и жидкой фазы для определения концентрации реагентов. Во время реакции производился отбор жидких реагентов, и хроматографически определялось содержание растворенного водорода, нитроэфира и анестезина. Одновременно производился отбор паро-газовой фазы в дозу на шестиходовом кране хроматографа. В исследованиях использовался изопропиловый спирт-ректификат, содержащий 0,25% вес. воды.

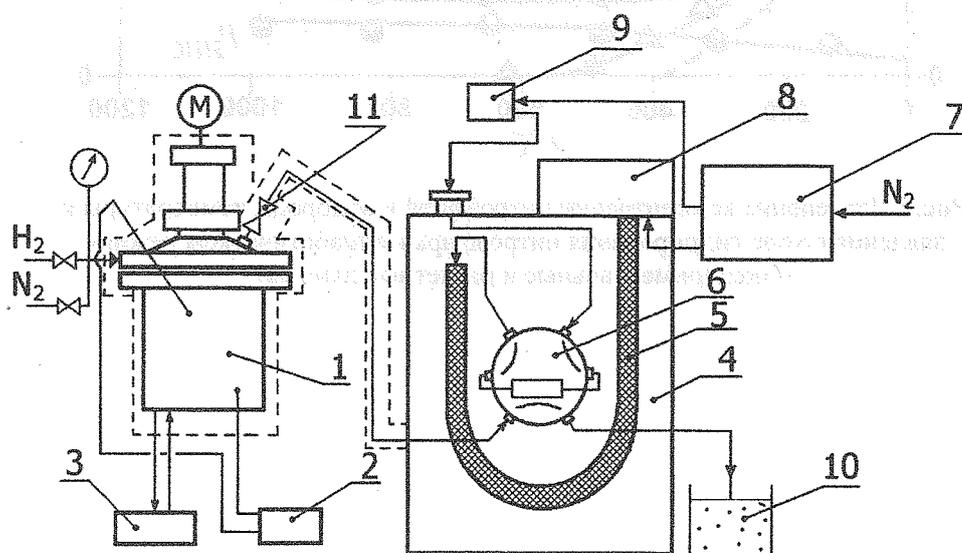


Рис. 4. Схема экспериментальной установки:

- 1 - реактор с мешалкой, 2 - КСП, 3 - термостат, 4 - термостат хроматографа,
5 - разделительная колонна, 6 - шестиходовый кран, 7 - блок подготовки газов,
8 - испаритель, 9 - кран-дозатор, 10 - сборник конденсата, 11 - регулирующий вентиль.

На рис. 5 представлены экспериментальные и расчетные данные, описывающие протекание процесса гидрирования нитроэфира при постоянном общем давлении в реакторе, равном $5 \cdot 10^5$ Па. Пунктиром нанесены расчетные зависимости по модели, не учитывающей испарение растворителя. Видно, что экспериментальные данные удовлетворительно описываются моделью, учитывающей испарение изопропилового спирта и воды в ходе реакции. Скорость химической реакции существенно замедляется из-за падения концентрации водорода.

По результатам исследования составлен технологический регламент на производство анестезина в периодическом реакторе, производительностью 500 кг/сутки по анестезину на НПО "Органика", г. Новокузнецк.

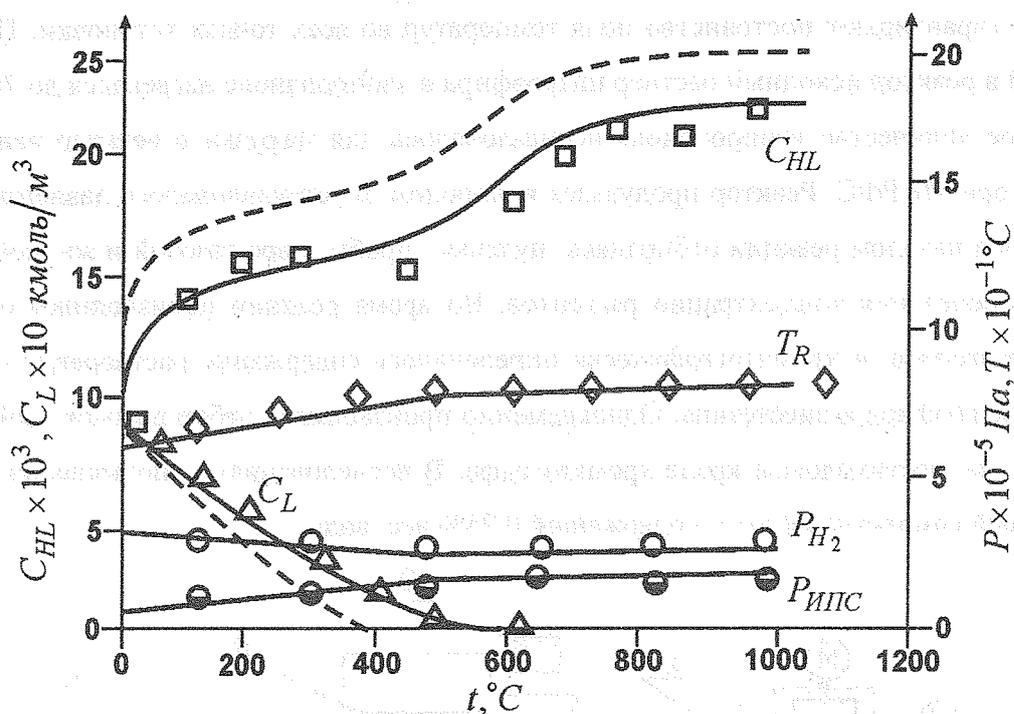


Рис. 5. Изменение концентрации нитроэфира и водорода, температуры и давления в ходе гидрирования нитроэфира в адиабатическом режиме (экспериментальные и расчетные данные).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД С УЧЕТОМ ФЛОКУЛ АКТИВНОГО ИЛА

Н.Н. Зиятдинов, В.Н. Шарифуллин*, Т.В. Лаптева

Казанский государственный технологический университет, Казань, ziat@mi.ru

** Казанский государственный энергетический университет, Казань*

Процессы биологической очистки сточных вод протекают в многофазной среде газ – сточная вода – флокулы активного ила. В работе [1] на основе эволюционного подхода показано, что лимитирующей областью протекания гетерогенной реакции биоокисления по загрязнителям является кинетика биохимической реакции, а по кислороду – диффузионная, либо диффузионно-кинетическая область. Теоретически предсказано и экспериментально доказано явление значительного перераспределения концентраций органических загрязнителей в жидкости и во флокулах активного ила, которое предложено рассматривать как процесс экстракции. Так, полученные уравнения изотерм экстракции ряда органических загрязнителей (моноэтиленгликоля, фенола, полиэтиленгликоля и обобщенной концентрации загрязнителей сточной воды, выраженной через ХПК), во флокулы активного ила свидетельствуют, что концентрации загрязнителей во флокулах активного ила во много раз превышают их концентрации в сточной воде. Таким образом, сорбционные свойства флокул активного ила играют существенную роль в протекании процесса биоочистки и их необходимо учитывать как при проектировании, так и при эксплуатации очистных сооружений.

В докладе предлагается математическая модель промышленной системы биологической очистки сточных вод, включающей аэротенк – вторичный отстойник – регенератор, в которой учтены флокулы активного ила. Приняты следующие допущения. Система сточная вода – флокулы активного ила рассматривается как система жидкость – жидкость, а процесс перераспределения органических загрязнителей между фазами – как процесс экстракции. Все жизнеспособные микроорганизмы сосредоточены во флокулах, а микроорганизмами, находящимися в дисперсном состоянии, можно пренебречь. Исследования гидродинамической структуры потока в аэротенке и регенераторе показали, что она может быть описана ячеечной моделью, в которой выявленные неоднородности учтены обратными потоками между ячейками и застойными зонами. В модели кинетики биоокисления учтена многокомпонентность субстрата, поскольку требования к качеству очищенных стоков, сбрасываемых в водоем, накладываются не только на обобщенные показатели (химическое и биохимическое потреб-

ление кислорода), но и на концентрации и массовый сброс конкретных компонентов сточных вод. Кроме того, в модели кинетики учтены образование и окисление неактивной биомассы – мертвых клеток и продуктов автолиза, что позволило замкнуть математическую модель системы биоочистки.

Разработанная математическая модель аэротенка включает следующие уравнения. Рост активной биомассы и ее отмирание представлен зависимостью Герберта:

$$v_{i-1}x_{i-1} - v_i x_i + v^R(x_{i+1} - x_i) + v^z(x_z - x_i) = (k_1 x_i - \mu_i^1 x_i) \cdot V_i \quad (1)$$

Изменения концентрации загрязнения и неактивной биомассы в сточной воде и во флокулах активного ила выражены следующей системой уравнений:

$$l_i v_{св} s_{св ж_i}^j + v_{i-1} s_{ж_{i-1}}^j - v_i s_{ж_i}^j + v^R(s_{ж_{i+1}}^j - s_{ж_i}^j) + v^z(s_{ж_z}^j - s_{ж_i}^j) = -K_S^j f(s_{ж_i}^j - s_{ж_i}^{*j}) \cdot V_i \quad (2)$$

$$v_{i-1} s_{\phi_{i-1}}^j - v_i s_{\phi_i}^j + v^R(s_{\phi_{i+1}}^j - s_{\phi_i}^j) + v^z(s_{\phi_z}^j - s_{\phi_i}^j) = \left(K_S^j f(s_{ж_i}^j - s_{ж_i}^{*j}) \frac{x_{\phi_i}}{x_i} - \alpha_1 \mu_i^1 x_{\phi_i} \right) \cdot V_i \quad (3)$$

$$v_{i-1} y_{ж_{i-1}} - v_i y_{ж_i} + v^R(y_{ж_{i+1}} - y_{ж_i}) + v^z(y_{ж_z} - y_{ж_i}) = K_Y f(y_{\phi_i} - y_{\phi_i}^*) \frac{x_i}{x_{\phi_i}} \cdot V_i \quad (4)$$

$$v_{i-1} y_{\phi_{i-1}} - v_i y_{\phi_i} + v^R(y_{\phi_{i+1}} - y_{\phi_i}) + v^z(y_{\phi_z} - y_{\phi_i}) = \left(k_1 x_{\phi_i} - k_2 x_{\phi_i} y_{\phi_i} - K_Y f(y_{\phi_i} - y_{\phi_i}^*) \frac{x_i}{x_{\phi_i}} \right) \cdot V_i \quad (5)$$

$$s_{\phi_i}^j = \frac{a^j \cdot s_{ж_i}^j}{b^j + s_{ж_i}^j} \quad (6) \quad y_{\phi_i}^* = y_{ж_i} K_{PY} \quad (7)$$

В (1) – (7) и далее индексы: i – ячейка, j – компонент загрязнений, z – застойная зона, R – обратное перемешивание, $св$ – сточная вода, $ж$ – жидкость, ϕ – флокула; v – расход потока, $m^3/ч$; x – концентрация активного ила, $мг/л$; k_1, k_2 – коэффициенты скоростей гибели биомассы ($1/ч$) и скорости окисления неактивной биомассы, ($л/(мг \cdot ч)$); V – объем ячейки, m^3 ; l – доля потока сточной воды; x_{ϕ} – плотность сухого вещества во флокуле, $мг/л$; $s, y, (s^*, y^*)$ – концентрации (равновесные) загрязнения и неактивной биомассы, $мг/л$; K_S, K_Y – коэффициенты массоотдачи загрязнения и неактивной биомассы в системе сточная вода – флокулы, $м/час$; f – удельная поверхность флокул, $1/м$; a, b – коэффициенты изотермы экстракции загрязнений во флокулы; K_{PY} – коэффициент распределения неактивной биомассы в системе сточная вода – флокулы, α_1 – стехиометрический коэффициент.

В качестве функции удельной скорости роста микроорганизмов использовалась мультипликативная функция:

$$\mu_i^j = \bar{\mu}_i^j \frac{c_{\phi_i}}{K_c + c_{\phi_i}} \cdot \frac{1}{1 + d \cdot y_{\phi_i}} \quad (8)$$

$$\bar{\mu}_i^j = k_j \frac{s_{\phi_i}^j}{S_L^j + s_{\phi_i}^j} \quad (9)$$

где μ_i^j – субстратная составляющая удельной скорости роста биомассы, рассчитываемая по формуле Моно (9), 1/ч; c – концентрация растворенного кислорода, мг/л; K_c – коэффициент полунасыщения по кислороду, мг/л; d – коэффициент ингибирования процесса роста микроорганизмов неактивной биомассой, л/мг; k – максимальная удельная скорость роста, 1/ч; S_L – коэффициент полунасыщения по субстрату, мг/л.

Второй множитель, представленный формулой Моно, учитывает влияние растворенного кислорода. Третий множитель, как и в модели Иерусалимского, учитывает ингибирующее влияние неактивной биомассы.

Для расчета коэффициента массоотдачи из сточной воды во флоккулу K_S использована формула, полученная на основе модели диффузионного слоя:

$$\frac{K_S}{D_S} = \frac{2,0}{d_\phi} + 0,31 \cdot \left(\frac{\Delta\rho \cdot g}{\mu_l \cdot d_\phi} \right)^{1/3}, \quad (10)$$

где D_S – коэффициент диффузии, см²/с; d_ϕ – диаметр флокул, м; $\Delta\rho$ – разность плотностей сточной воды и флокул, кг/м³; g – ускорение свободного падения м/с²; μ_l – динамическая вязкость сточной воды, кг/(м·с).

Удельная поверхность флокул f рассчитывается по формуле:

$$f = 3x_i / (\rho_\phi \cdot r), \quad (11)$$

где ρ – плотность флокулы, кг/м³; r – радиус флокулы, м.

Процесс массопередачи и потребления кислорода в зоне аппарата с идеальным смешением потоков с учетом флокул представлен с помощью системы уравнений:

материального баланса по кислороду в газовой фазе

$$G_i \rho_\Gamma (z_0 - z_i) = K_L a \cdot (c_i^* - c_i) \cdot V_i \cdot 10^{-3}, \quad (12)$$

материального баланса по растворенному кислороду

$$K_L a \cdot (c_i^* - c_i) = K_f f \cdot (c_i - c_{\Pi i}), \quad (13)$$

диффузии во флокуле с учетом потребления кислорода клетками

$$\frac{\partial^2 c_{\phi i}}{r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c_{\phi i}}{r} = \frac{1}{D_C} \alpha_{O_2} \mu_i^1 x_{\phi i}, \quad (14)$$

$$\text{(при граничных условиях: } r = R : c_{\phi i} = c_{\Pi i}; \quad r = 0 : \frac{\partial c_{\phi i}}{\partial r} = 0 \text{),}$$

где G – расход газа, м³/ч; ρ_Γ – плотность газа, кг/м³; z_0, z_i – мольные доли кислорода на входе и выходе воздуха из ячейки; $K_L a$ – коэффициент массопередачи в системе газ – жидкость, 1/ч; c^*, c – равновесная концентрация и концентрация кислорода в сточной воде, мг/л; K_f – коэффициент массоотдачи кислорода в системе сточная вода – флокулы, м/ч; c_{Π}, c_ϕ – концентрации кислорода на поверхности флокулы и внутри, мг/л; D_C – коэффициент диффузии кислорода во флокуле, м²/ч; α_{O_2} – стехиометрический коэффициент.

В качестве математической модели регенератора активного ила была принята модель аэротенка с учетом того, что в регенераторе процессы окисления отмершей биомассы и продуктов автолиза преобладают над процессами окисления активной биомассы и образования продуктов автолиза. Так как система биоочистки обладает единым биоценозом, для регенератора проводилась идентификация процесса окисления неактивной биомассы и ее образования.

Математическая модель вторичного отстойника также построена с учетом флокул активного ила. В основу модели вторичного отстойника положена теория лимитирующего потока Дика. Модель позволяет установить взаимосвязь между площадью зеркала вторичного отстойника и концентрацией уплотненного ила.

Модель системы биоочистки была идентифицирована по данным лабораторных и промышленных экспериментов. В результате моделирования системы аэротенк – вторичный отстойник – регенератор получен концентрационный профиль распределения биомассы, загрязнения и неактивной биомассы в системе (см. рис.1). Получены зависимости от размера флокул активного ила содержания взвешенных веществ, суммарных загрязнений (в сточной воде и флокулах) в осветленной воде, суммы платежей в экофонд за сброс загрязняющих веществ в водные ресурсы. Определены оптимальные размер флокул, концентрация кислорода в жидкости, концентрация активного ила в аэротенке, при которых расходы предприятия, связанные с компенсацией вреда окружающей среде в результате неполной очистки сточной воды, будут минимальными.

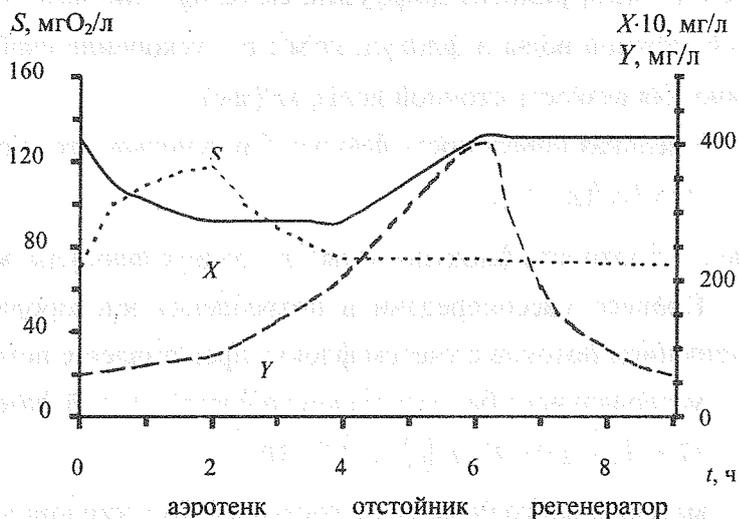


Рис. 1.

Литература

1. Шарифуллин В.Н., Зиятдинов Н.Н. Процессы сорбции и биоокисления во флокулах активного ила // Химическая промышленность. – 2001. – № 3. – С. 11–13.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ГИДРООКСИ АЛЮМИНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В.К. Иконников, А.В. Берш, В.Ю. Рыжкин, Н.Н. Жуков*, О.А. Трубачев*

ФГУП Российский научный центр «Прикладная химия»,

197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова д.14

**ЗАО «Фирма Риком СПб», 195273, Санкт-Петербург, Пискаревский пр. 63, офис 308*

Порошкообразный алюминий является эффективным высокоэнергетичным горючим. Исследованию процесса гидротермального окисления высокодисперсных порошков алюминия водой посвящено в настоящее время достаточно много работ. Главной целью этой работы является разработка реактора непрерывного гидротермального синтеза оксида гидроокиси алюминия – бемита. Для достижения этой цели были проведены экспериментальные исследования макрокинетических закономерностей окисления высокодисперсных порошков алюминия жидкой водой.

Размер частиц порошков алюминия оказывает сильное влияние на их свойства и реакционную способность. Установлено, что ультрадисперсные порошки (УДП) способны активно окисляться водой с образованием оксидно-гидрооксидных фаз и выделением водорода уже при температуре более 320 К.

Окисление алюминия водой идет по одной из реакций:



Авторами для исследований выбраны высокодисперсные порошки алюминия марок АСД-4 и АСД-6. В процессе исследований решались задачи:

- оценка полноты и скорости окисления алюминия при разных соотношениях $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ в реакторах различных конструктивных схем,
- определение состава и дисперсности твердофазных продуктов окисления и температурного диапазона воды, в котором образуется бемит.

Определение фазового состава и размера кристаллов продуктов водного окисления алюминия осуществляли методом рентгенографического фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) с использованием внешних стандартов. Гранулометрический состав порошков определяли кондуктометрическим методом на установке с датчиком Коултера (ТА-2).

Объем выделявшегося водорода оценивали двумя способами:

- исходя из давления в реакторе, температуры и количества жидкой фазы, температуры и давления насыщенных паров воды, объема реактора;
- по давлению и температуре в сборной емкости водорода известного объема.

На I этапе исследования проводили в реакторе объемом 225 см^3 , с внутренним диаметром 43 мм. Снаружи реактор обогревался нихромовой спиралью и был теплоизолирован. В процессе испытаний измеряли давление и температуру в 3 точках внутри реактора и наружной поверхности корпуса. Масса испытываемого алюминиевого порошка изменялась в пределах 5 – 30 г, количество воды относительно массы Al составляло от 1:1 до 6:1. Реактор нагревался со скоростью $\sim 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры стенки 520 К. Время нагрева реактора с суспензией до $T = 320 \text{ К}$ составляло ~ 15 мин. Начиная с $T = 320 \dots 330$ скорость реакции окисления заметно возрастала.

Для порошка АСД-6 в диапазоне температуры воды 330-510 К средняя скорость окисления алюминия составляла $dm/dt \sim 0,018 \text{ г/с}$. При температуре $T \geq 510 \text{ К}$ и давлении $P=20,0 \text{ МПа}$ скорость окисления Al возрастала до $0,039 \text{ г/с}$. Окончательная степень окисления алюминия достигала $\varphi = 0,95-1,0$. Для порошка АСД-4 скорость окисления в температурном диапазоне 330-510 К равна $\sim 0,008 \text{ г/с}$, при $T_{\text{H}_2\text{O}} \sim 550 \text{ К}$ $dm/dt = 0,017 \text{ г/с}$. Степень окисления алюминия составляла $\varphi = 0,95-1,0$.

Анализ состава продуктов окисления порошков АСД-6 и АСД-4 показал, что общая степень окисления, химический и фазовый состав продуктов окисления зависят от соотношения $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$. При малом количестве воды ($\text{H}_2\text{O}:\text{Al} < 2$) продукты окисления представляют собой порошок с твердыми агломератами разного размера. Агломераты имеют состав: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – до 80...90% мас., $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlOOH – до 10%, Al – до 10%. В порошке содержится $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – до 50 % мас., AlOOH – до 50%, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – до 10%, Al – до 10%. С увеличением относительного количества воды (до 5) степень окисления алюминия возрастает до 1,0, количество агломератов снижается до нуля, доля бемита увеличивается до 100%. Размер кристаллов бемита согласно рентгенофазовому анализу со-

ставляет в большинстве опытов 600...900 Å. Средний медианный размер частиц превышает исходный в 3 раза и равен 14 – 15 мкм.

Вторая серия испытаний была проведена в цилиндрическом реакторе объемом 3,5 л с внутренним диаметром 100 мм и длиной 500 мм. С наружной стороны реактор нагревался нихромовой спиралью и был теплоизолирован. Внутри реактора с зазором $\delta \sim 1$ мм помещалось цилиндрическое «корыто», изготовленное из стального листа $t = 1$ мм, в которое заливалась суспензия, содержащая 150-200 г порошка алюминия марки АСД-4 или АСД-6 и 750-1200 см³ дистиллированной воды.

Нагрев реактора осуществляли со скоростью ~ 4 °С/мин до достижения температуры воды 520 К, затем нагрев отключали. Реактор вскрывали после охлаждения до $T \sim 320$ К и сброса водорода из него. Температура водной суспензии Al при превышении $T > 340...350$ К за счет теплоты реакции окисления Al возрастала с градиентом ~ 25 °С/мин для порошка АСД-4 и ~ 60 °С/мин для АСД-6. Средняя скорость окисления алюминиевого порошка заметно увеличилась по сравнению с малым реактором: для АСД-4 до 0,3 г/с и для АСД-6 до 1,1 г/с в интервале температур $T = 200...260$ °С. При соотношении $H_2O:Al = 5:1$ была достигнута температура 340 К и максимальная скорость окисления до 3 г/с для АСД-6. Продукты окисления представляли собой высокодисперсный порошок, содержащий 100% бемита с размером кристалла 600–900 Å, размеры частиц находились в пределах от 1 до 20 мкм, при среднем размере 14 мкм. Общее время окисления в данном реакторе, отсчитываемое от момента достижения 70 °С, составляло для 200 г алюминия марки АСД-4 – 600 с, для АСД-6 – 300 с.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что при автоклавном способе получения бемита достигнуть высокой скорости окисления Al не удастся.

Для повышения скорости гидротермального окисления алюминия и получения оксида Al в форме бемита требуется быстрый нагрев водной суспензии алюминия до необходимой температуры $T = 550...590$ К. Эта задача решается путем приготовления суспензии порошка алюминия в воде при требуемом соотношении (1:5-6) и ее подачи путем распыла в реактор с водой, предварительно нагретый до требуемой температуры $T = 570...590$ К.

Экспериментальный проточный реактор был изготовлен из трубы 56x76 мм, сталь марки 12Х18Н10Т, длиной 1230 мм, объемом 3 л. Снаружи реактор нагревался нихромовой спиралью с общей мощностью 3 кВт, был теплоизолирован. На верхнем днище имелись 2 штуцера; в центральный, по оси реактора, устанавливался распылитель, через другой штуцер отводился водород. В центре нижнего днища конической формы

имелось отверстие с наружным штуцером для отвода суспензии бемита. В процессе испытаний измерялись давление и температура парогаса и воды внутри реактора в 6 точках по высоте с шагом ~ 200 мм и 3-х точках на наружной поверхности реактора, равномерно по высоте. В сборной емкости водорода измерялись давление и температура, что позволяло дополнительно оценивать количество получаемого водорода и степень окисления алюминия.

Водная суспензия алюминия при заданном соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$ готовилась в специальном смесителе с непрерывно работающей мешалкой и подавалась плунжерным насосом высокого давления (до 40,0 МПа) в реактор. Расход суспензии можно было регулировать настройкой плунжерного насоса в пределах $5 - 33 \text{ см}^3$.

По результатам экспериментальной отработки процесса окисления порошка алюминия марки АСД-6 были установлены требуемые величины рабочих параметров в проточном реакторе:

- номинальная температура предварительного нагрева корпуса реактора $600-620 \text{ К}$;
- соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}$ составляет 6,5-8,0;
- скорость нагрева водной суспензии Al до $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$, что обеспечивается тонкостью распыла суспензии \varnothing менее 200 мкм;
- скорость отвода пароводородной смеси должна обеспечивать постоянство давления и температуры в реакторе при непрерывной работе и регулируется расходной шайбой на линии сброса;
- минимальное время, необходимое для полного гидротермального окисления алюминия марки АСД-6 при $T_{\text{раб}} = 580\text{К} \div 600\text{К} - 50 \div 60 \text{ сек}$.

Через каждые 80 с – время, гарантирующее полное окисление алюминия и образование гидроокиси Al в форме бемита – AlOOH , должен производиться отвод суспензии бемита через нижний штуцер в количестве, при котором в реакторе остается не менее 500 см^3 воды.

Отработанная конструкция проточного реактора обеспечивает при непрерывной работе с расходом суспензии $30 \text{ см}^3/\text{с}$ ($\text{Al} - 4 \text{ г}/\text{с}$) получение порошка бемита высокого качества при использовании исходного сырья – порошка алюминия марки АСД-6 и дистиллированной воды. Размер кристалла бемита практически не изменяется при постоянстве рабочих параметров и составляет $800-900 \text{ \AA}$, средний медианный размер частиц $\sim 5 \text{ мкм}$.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАРТИНЫ ТЕЧЕНИЯ В РЕАКТОРЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА АК72

О.П. Кленов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5, klen@catalysis.nsk.su

Введение

В реакторах окисления аммиака в производстве азотной кислоты используются в качестве катализатора пакеты платиновых сеток, имеющие сравнительно низкое гидравлическое сопротивление. Так как реакция проходит с интенсивным выделением тепла и лимитируется массопереносом, то вопросы обеспечения однородности потока реакционной смеси через катализаторные сетки играют определяющую роль. Конструкция реактора должна обеспечивать в месте расположения катализатора полное перемешивание аммиачно-воздушной смеси и одинаковую скорость потока по сечению реактора.

Современный уровень вычислительной техники позволяет в настоящее время проводить детальные расчеты трехмерной картины течения в адиабатических реакторах на основе уравнений Навье-Стокса, обеспечивая надежную экспертную оценку конструкции реактора. В данной работе использовался пакет CFD программ Fluent5.5, вычисления проводились на 2-х процессорной рабочей станции SGI-550.

Исходные данные

Общий вид реактора окисления аммиака АК72 и узла перемешивания аммиачно-воздушной смеси представлены на Рис. 1. Внутренний диаметр реактора в месте расположения катализаторных сеток равен 3.78 м, общая высота реактора – 14.0 м. Воздух поступает в реактор через патрубок $\varnothing 0.9$ м и далее проходит в верхнюю часть реактора по кольцевому каналу, образованному двойной стенкой. Ширина канала – 0.09 м. В горловине реактора в поток воздуха вводится аммиак через отверстия в стенке реактора. Геометрия подвода аммиака различается в разных конструкциях реактора АК72. В данной работе подвод аммиака производился через 918 отверстий $\varnothing 0.004$ м, расположенных по окружности стенки кольцевого канала в 6 рядов с шагом по высоте 0.02 м. Перед катализатором в реакторе размещен фильтр для очистки аммиачно-воздушной смеси, ниже по потоку за катализатором – котел-утилизатор.

Исходные данные для потоков приведены в Таблице 1. Во входных участках поток, как воздуха, так и аммиака имеет турбулентный характер течения, величины чисел Рейнольдса равны, соответственно, $Re=4.0 \cdot 10^5$ и $2.5 \cdot 10^4$.

Таблица 1. Параметры потоков на входе в реактор.

Параметр	Единица измерения	Воздух	Аммиак
Расход	м ³ /час	85000	10500
Температура	°С	205	90
Давление (изб.)	кгс/см ²	2.8	3.1

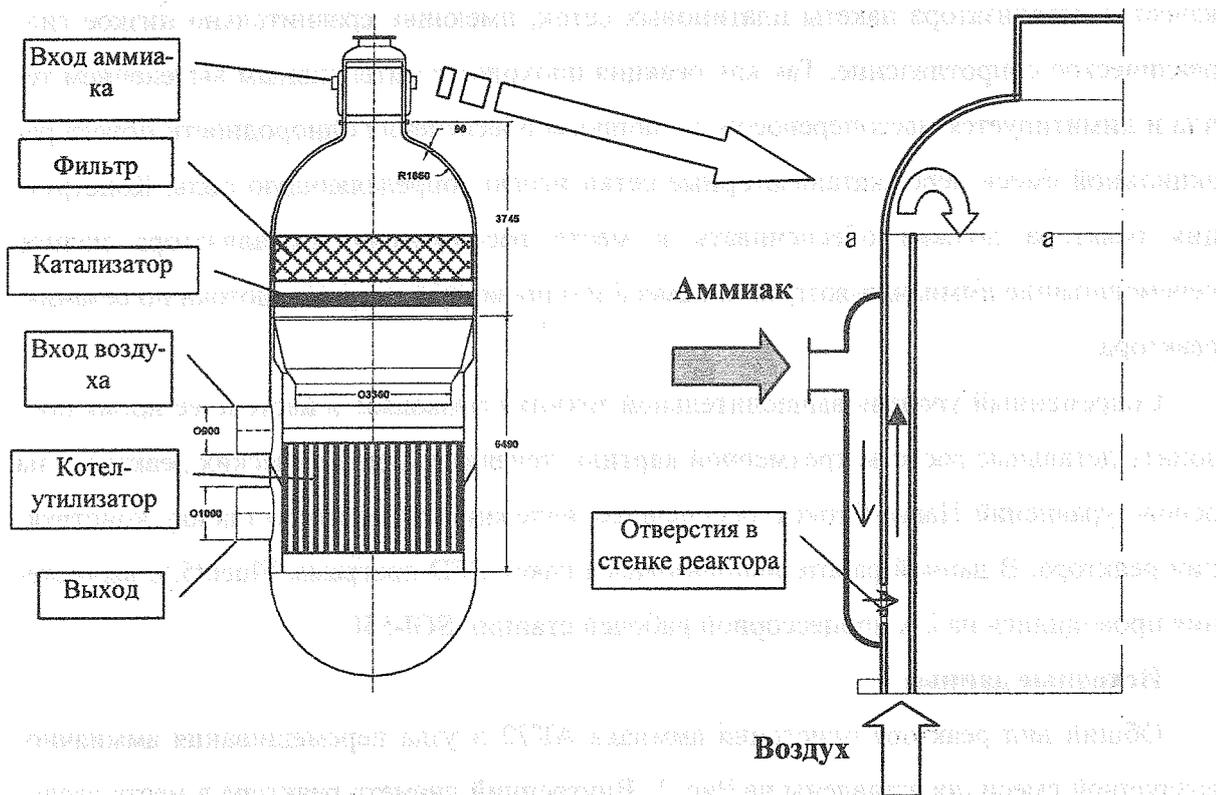


Рис. 1. Общий вид реактора и узла смешения.

Методика расчета

При расчетах решались трехмерные уравнения Навье-Стокса в К-ε приближении. Задаваемые граничные значения: скорость, температура, давление, интенсивность турбулентности $I_{турб.}$ и гидравлический диаметр δ для двух входов. Для воздуха и аммиака величины $I_{турб.}$ и δ равны, соответственно, 3.2%, 0.9 м и 4.7%, 0.004 м. Значение интенсивности турбулентности определялось как для развитого течения в трубе по формуле $I_{турб.} = 0.16 \cdot (Re)^{-1/8}$.

Использовалась трехмерная расчетная сетка переменного размера с четырех- и шестигранными ячейками. Размер ячеек варьировался от 0.001 м (участок узла смешения со струйным вводом аммиака) до 0.01 м (слой катализатора). Суммарное число ячеек в модели – 1,120,614.

Фильтр, котел-утилизатор и катализаторные сетки моделировались как пористая изотропная среда с заданным гидравлическим сопротивлением. При расчетах варьировалась величина гидравлического сопротивления фильтра ($\Delta P_{\text{огнепр.}}=45, 120 \text{ и } 717 \text{ мм вод. ст.}$) при $\Delta P_{\text{котел.}}=\text{const}=63 \text{ мм вод.}$ Влияние каталитической реакции на распределение потока в данной работе не рассматривалось.

Результаты моделирования

На рис. 2 показаны распределение изолиниями скорости потока в вертикальной

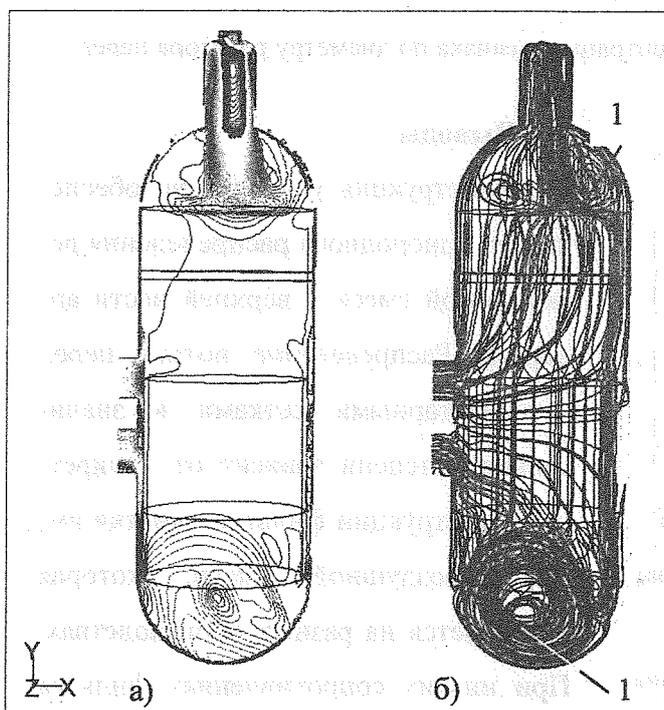


Рис. 2. Распределение скорости в вертикальном сечении а) и линий тока в объеме реактора б).

фильтра $\Delta P_{\text{огнепр.}}=45 \text{ мм вод. ст.}$

Увеличение сопротивления фильтра снижает неоднородности поля скорости на входе в катализаторные сетки, т.е. фильтр может выполнять функции распределителя потока. На Рис. 4 показано влияние гидравлического сопротивления фильтра на степень неоднородности поля скорости $\Delta W=(W_{\text{max}}-W_{\text{min}})/W_{\text{сред.}}*100\%$.

плоскости и линий тока в объеме реактора. Картина течения в верхней части реактора несимметрична относительно вертикальной оси. Это обусловлено перекосом потока воздуха в кольцевом канале подвода воздуха к узлу смешения. Перед фильтром и на выходе из котла возникают интенсивные вихревые течения (поз. 1 на рис. 2).

Профили скорости потока и концентрации аммиака по диаметру реактора, лежащему в плоскости сечения, показанного на рис.2, перед катализаторными сетками даны на рис. 3. Расчет сделан для величины гидравлического сопротивления

Неоднородность распределения аммиака на выходе из узла смешения (сечение а-а на Рис. 1) превышает $\Delta C = (C_{\max} - C_{\min}) / C_{\text{сред}} * 100 \geq 300\%$, что свидетельствует о неудачной конструкции узла смешения. Интенсивное перемешивание в горловине реактора снижает неоднородности потока по составу до 4-10%, что является слишком большой неоднородностью для рассматриваемого процесса.

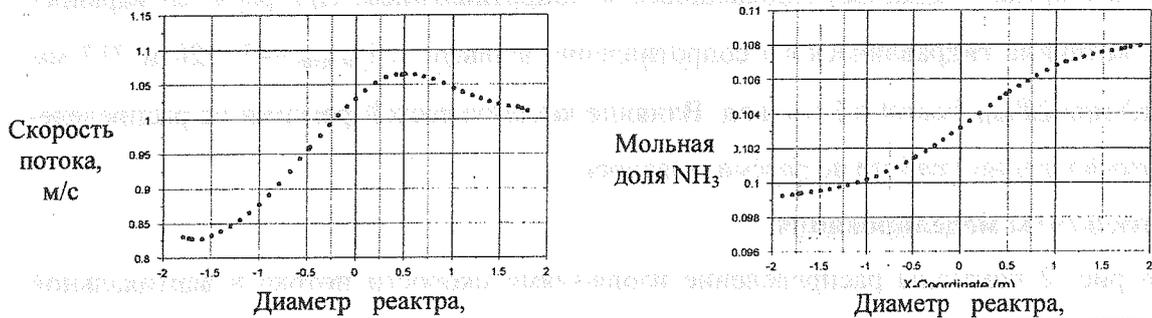


Рис. 3. Распределение скорости потока и концентрации аммиака по диаметру реактора перед катализаторными сетками.

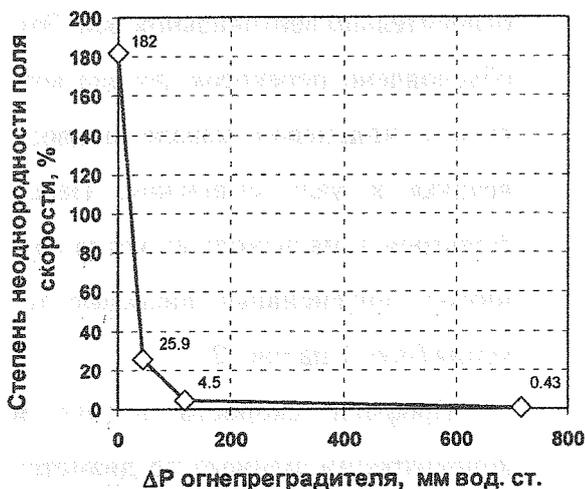


Рис. 4. Влияние гидравлического сопротивления фильтра на степень неоднородности скорости потока

Выводы

Конструкция реактора не обеспечивает однородного распределения реакционной смеси в верхней части аппарата. Распределение потока перед катализаторными сетками в значительной степени зависит от конкретной конструкции фильтра очистки аммиачно-воздушной смеси, которая различается на разных производствах.

При низких сопротивлениях фильтра (<<100 мм вод. ст.) необходима установка специальных распределительных устройств.

Конструкция узла смешения также не обеспечивает надежного перемешивания потоков на входе в каталитические сетки, поэтому для повышения эффективности работы реактора необходима установка дополнительных смесителей.

Такие устройства, обеспечивающие необходимую степень однородности потока на входе в катализаторные сетки при минимальном гидравлическом сопротивлении, разработаны в Институте катализа.

НОВЫЙ МЕТОД ЗАГРУЗКИ ТРУБЧАТЫХ РЕАКТОРОВ. ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

О.П. Кленов, И.Г. Сенцов*, А.Г. Постоев*, А.А. Постольник*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5*

**ЗАО «Метанол»,*

634067, Томск, Северный промузел, площадка ТНХК

klen@catalysis.nsk.su

Введение

Реакторы паровой конверсии природного газа, применяемые в производствах метанола и аммиака, выполнены в виде пакета труб высотой более 12 м и диаметром 76 или 100 мм, помещенного в прямоугольный корпус. Количество труб достигает 500. Для эффективной работы реактора необходимо, чтобы гидравлическое сопротивление слоя катализатора было одинаковым в каждой трубе и это сохранялось в течение всего пробега катализатора. Как показал опыт эксплуатации таких реакторов, для этого необходима плотная упаковка катализатора в каждой трубе. При традиционных методах загрузки это достигается путем вибрации верхнего торца каждой загруженной трубы с многократным замером сопротивления слоя. Загрузка считается успешной, если разброс величин гидравлического сопротивления труб лежит в интервале $\pm 5-5.5\%$ от среднего значения [1]. Такой метод выравнивания гидравлического сопротивления, тем не менее, не гарантирует сохранения одинакового сопротивления труб в процессе работы. При вибрации верхней части трубы в процессе загрузки в трубе образуются локальные участки слоя с повышенным сопротивлением – «пробки», которые позволяют выровнять сопротивление. Однако в процессе работы под влиянием ряда факторов: фильтрации потока через слой, колебания температуры, вибрации происходит усадка и уплотнение «рыхлых» участков слоя, что приводит к росту разброса величин гидравлического сопротивления труб, перераспределению потока по трубам и снижению производительности реактора в целом.

Описание метода загрузки

Для гарантированного обеспечения однородности гидравлического сопротивления труб, таким образом, необходима плотная и однородная упаковка частиц катализатора по всей высоте трубы. Как показали эксперименты, проведенные в Институте катализа, однородность упаковки слоя достигается обеспечением одинаковой высоты падения частиц в формируемый в трубе слой. Этот параметр загрузки однозначно определяет плотность упаковки слоя в трубе. На рисунке 1 приведена зависимость порозности слоя в трубе от высоты падения частиц при загрузке.

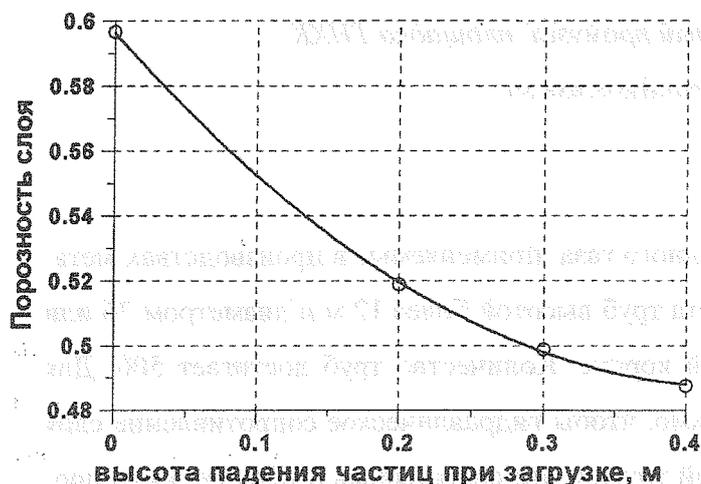


Рис. 1. Зависимость порозности слоя (кольца Рашига) от высоты падения частиц при загрузке.

Для реализации такой технологии загрузки необходимо было разработать способ транспорта частиц в трубе до высоты, с которой происходит свободное падение частицы в слой для получения заданных параметров. Способ должен гарантированно обеспечить сохранность частиц при перемещениях по высоте трубы. Такой способ разработан в Институте катализа и основан на аэродинамическом торможении частиц встречным потоком воздуха. Так как частицы катализатора паровой конверсии имеют достаточно сложную форму, например, это могут быть кольца Рашига, цилиндры с 4 или 7 отверстиями или «четырёхлистники» - скрепленные по образующей 4 кольца, то предварительно на аэродинамическом стенде были определены коэффициенты аэродинамического сопротивления каждого типа частиц и рассчитаны режимы торможения встречным потоком воздуха. Было разработано загрузочное устройство, реализующее такую технологию загрузки труб [2]. Перед началом загрузки в трубу опускается гибкий шланг, через который в трубу подается воздух. Из-за большого гидравлического сопротивления нижней части трубы поток воздуха движется вверх по загружаемой трубе и тормозит падающие частицы катализатора. По мере загрузки трубы шланг в авто-

матическом режиме поднимается вверх, выдерживая постоянным расстояние между поверхностью формируемого слоя и нижним срезом шланга.

Результаты промышленного применения

Технология и загрузочное устройство были использованы при загрузке реактора паровой конверсии природного газа производства метанола ЗАО «Метанол» (г. Томск) в феврале 2002 г. Загружено 53 т катализатора в 496 труб. Среднее время загрузки одной трубы, включая перестановку устройства на соседнюю трубу, составило 9 мин. Никаких дополнительных манипуляций с трубами: вибрация, простукивание и т.п. не производилось. Гидравлическое сопротивление слоя в трубах не превышало аналогичных величин для традиционного метода загрузки, полученных после многократного вибрирования и прочих манипуляций.

Сравнение результатов загрузок по технологии Института катализа и традиционным методам [1] показано на Рис. 2, где приведены гистограммы распределения количества труб (в % от общего числа труб в реакторе) с определенным перепадом давления. При загрузке по технологии Института катализа разброс величин перепада давления составляет $\pm 4.5\%$ от среднего значения, что меньше, чем для лучших показателей при традиционном методе загрузки.

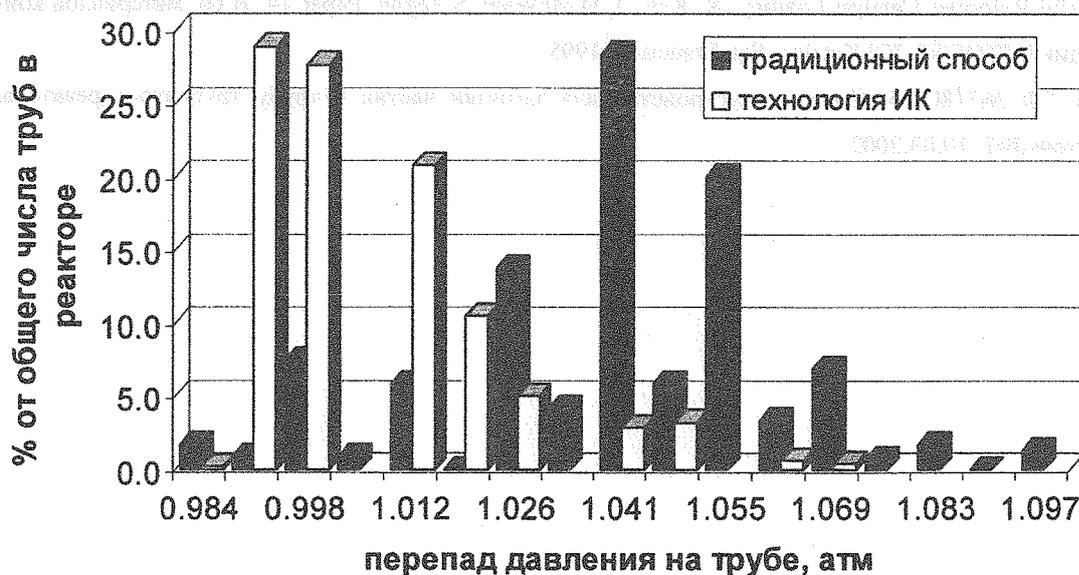


Рис. 2. Сравнение результатов загрузки реактора. Гистограмма показывает количество труб (в % от общего числа труб в реакторе) с определенной величиной перепада давления при контрольных замерах после загрузки.

Опыт промышленной загрузки показал важные дополнительные свойства этого метода. При производстве и транспортировке катализатора на место загрузки, как правило, образуется катализаторная пыль, которая при традиционных методах загрузки по-

падает в слой и вызывает как неоднородное увеличение сопротивления слоя, так и забивание теплообменного и другого оборудования ниже по потоку от реактора. Применение описанного метода позволяет полностью очистить катализатор от пыли в процессе загрузки и удалить пыль из трубы. Другим свойством является очистка стенок труб от продуктов коксования и их полное удаление из загружаемых труб.

Выводы

Разработана технология загрузки труб реактора паровой конверсии природного газа, которая позволяет производить однородную по высоте трубы и одинаковую для всех труб плотную упаковку катализатора без механических (вибрационных) воздействий на слой.

Проведено полномасштабное тестирование технологии при загрузке промышленного реактора. Было загружено 53 т катализатора. Разброс гидравлического сопротивления труб не превысил $\pm 4.5\%$ от среднего значения, что меньше, чем для лучших показателей при традиционном методе загрузки.

Литература

1. Successful Reformer Catalyst Loading. R. Kew, L.D.McWain, S.Zeglin. Paper 14. В сб. материалов конференции IMTOF'95, ICI Katalco, San Francisco, 1995.
2. Патент РФ №2180265. Способ и устройство для загрузки частиц в трубу трубчатого реактора. Бюллетень №7. 10.03.2002.

ТЕХНОЛОГИЯ БИМТ. ИЗМЕНЕНИЕ ВЫХОДОВ И СОСТАВА ТОПЛИВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

О.В. Климов, Д.Г. Аксенов, Г.В. Ечевский,

М.Р. Яруллин*, Г.Г. Гарифзянова*, Г.Г. Гарифзянов*

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

**ООО «Плазмохим», Казань*

В последние годы в Институте катализа СО РАН разрабатываются различные варианты процесса одностадийного превращения широкой углеводородной фракции н.к.-360°C различного происхождения в качественные моторные топлива с использованием цеолитного катализатора – технология БИМТ [1-4]. Некоторые варианты процесса разработаны совместно с ООО «Плазмохим», г.Казань [5-8]. Ранее было показано [2,6,8], что, в зависимости от поставленной задачи, с использованием одного и того же катализатора ИК-30-БИМТ, путем варьирования условий проведения процесса из нефтяного дистилята может быть получен бензин с октановым числом, определяемым по моторному методу (далее везде обозначено ОЧММ) от 72 до 90, что перекрывает весь спектр выпускаемых Российской промышленностью неэтилированных бензинов. При этом вторым, не менее ценным продуктом технологии БИМТ, является низкокостывающее (не выше -50 °С) дизельное топливо (далее везде ДТ), имеющее цетановое число (далее везде ЦЧ) не менее 50.

В настоящей работе изучены выходы и углеводородный состав топлив, которые образуются в процессе БИМТ в режимах получения бензинов с различным октановым числом. Все эксперименты проведены на катализаторе и установке, которые описаны в [6], с той лишь разницей, что давление в реакторе составляло 10 атм. ОЧММ и ЦЧ исходных дистилятов и продуктов определяли расчетным способом по методике близкой к [9], а также непосредственным измерением на сертифицированном экспресс-октанометре СВП 1.00.000 производства Института химии нефти СО РАН. В качестве сырья использовали дистиляты н.к.-360 °С: 1) нефти Верх-Тарского месторождения Новосибирской области, 2) нефти Татарстана, предоставленные ООО «Плазмохим». Содержание основных компонентов (масс.%), а также ОЧММ и ЦЧ отдельных фракций

использованных дистиллятов приведены в таблице. За бензин принимали фракцию н.к.-195 °С, за ДТ- фракцию 196 °С –к.к.

№ дистиллята	Растворенный газ	Бензин, в том числе			ОЧММ	ДТ, в том числе			ЦЧ
		Н-алканы	Ароматика	Изоалканы + нафтены		Н-алканы	Ароматика	Изоалканы + нафтены	
1	1,24	63,52			61,6	35,24			48
		31,5	9,5	59,0		28,1	5,0	66,9	
2	0,36	46,52			62,0	53,12			47
		31,9	9,0	59,1		32,7	6,8	60,5	

Из таблицы следует, что оба дистиллята характеризуются высоким содержанием линейных парафинов, причем н-алканы C_5-C_{11} являются низкооктановой составляющей бензина, а н-алканы $C_{12}-C_{23}$ обуславливают высокую температуру застывания дизельного топлива. Остальные компоненты обоих дистиллятов – это преимущественно циклоалканы с двумя и более углеводородными радикалами, связанными с нафтеновым кольцом и изоалканы. Эти вещества, вследствие их свойств, являются желательной составляющей как бензина, так и дизельного топлива. Ранее установлено, что использованный в работе немодифицированный катализатор ИК-30-БИМТ не обладает заметной активностью в реакциях изомеризации н-парафинов, с другой стороны он также и малоактивен в конверсии изопарафинов и полизамещенных нафтенов. В связи с этим, наиболее ожидаемым результатом технологии БИМТ для этого катализатора и этих дистиллятов будет:

1. Полное превращение н-алканов $C_{12}-C_{23}$ в более легкие компоненты, вследствие чего сильно понизится температура застывания ДТ. Выход ДТ должен составить около 25% для дистиллята 1 и 35% для дистиллята 2.
2. Относительно небольшая конверсия всех изоалканов, а также полизамещенных нафтенов.
3. Получение дополнительных количеств высокооктановых компонентов бензина из н-алканов $C_{12}-C_{23}$, которое должно привести к пропорциональному увеличению выхода бензина и росту его октанового числа.
4. Превращение н-алканов C_5-C_{11} и легких нафтенов C_6-C_7 в высокооктановые ароматические соединения, которое приведет к некоторому уменьшению выхода бензина, однако при этом его ОЧММ сильно возрастет.
5. Возрастание выхода сжиженного газа с возрастанием октанового числа получаемого бензина, вследствие более жестких условий процесса и увеличением доли реакций крекинга и деалкилирования.

Все эти прогнозируемые результаты получены экспериментально в различных режимах проведения процесса БИМТ (Рис.1, 2). Из рис. 1 следует, что содержание н-алканов в исходных дистиллятах оказывает большее влияние на выходы отдельных

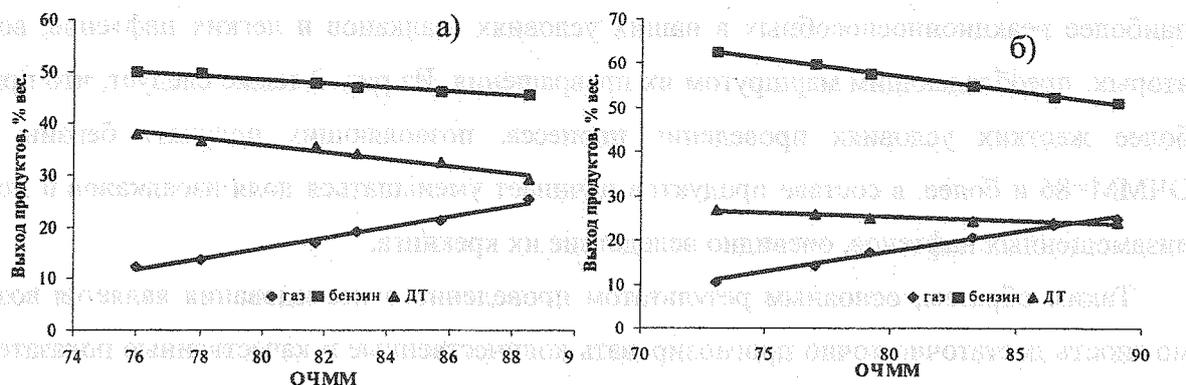


Рисунок 1. Выходы продуктов БИМТ при различных режимах - а) дистиллят 2, б) дистиллят 1. фракций, чем условия проведения процесса. Особенно показательные величины получены в режиме получения бензина с ОЧММ=83-84, что примерно соответствует наиболее распространенной в России марке АИ-92. Так, для дистиллята 2 в этом режиме получен полностью совпадающий с прогнозируемым выход ДТ 35%, соответствующий полной конверсии н-алканов C₁₂-C₂₃. Выход бензина в данном случае даже несколько выше содержания бензиновой фракции в исходном дистилляте. Ранее нами было показано, что выход бензина и его октановое число тем выше, чем выше температура конца кипения исходного дистиллята [1,6]. Это утверждение справедливо для дистиллятов с высоким содержанием н-алканов – именно такое природное сырье преобладает на территории России, оно же и является наиболее подходящим для переработки по технологии БИМТ.

Поскольку углеводородный состав получаемой в процессе БИМТ бензиновой

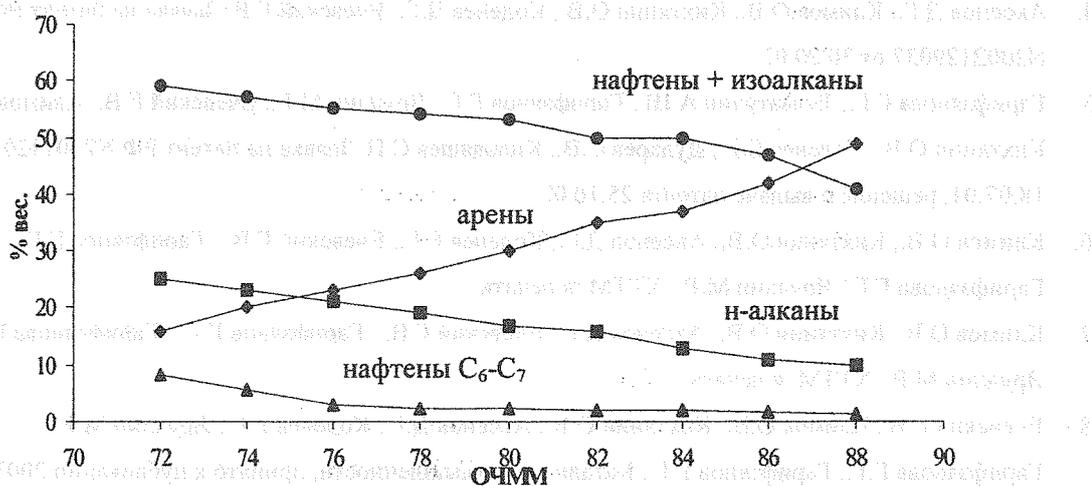


Рисунок 2. Содержание различных углеводородов в бензине.

фракции сильно отличается от ее состава в исходных дистиллятах (Табл., рис. 2), то близкое совпадение выхода бензиновой фракции в режиме получения АИ-92 с исходным ее количеством в дистилляте 2 обусловлено во-первых, начальным количеством наиболее реакционноспособных в наших условиях *n*-алканов и легких нафтенов, во-вторых, преобладающим маршрутом их превращения. Из рис. 2 также следует, что при более жестких условиях проведения процесса, позволяющих получать бензин с ОЧММ=86 и более, в составе продуктов начинает уменьшаться доля изоалканов и полизамещенных нафтенов, очевидно вследствие их крекинга.

Таким образом, основным результатом проведенного исследования является возможность достаточно точно прогнозировать количественные и качественные показатели получаемых продуктов в различных режимах процесса БИМТ, в зависимости от химического состава используемого углеводородного сырья. Следует отметить, что всё вышесказанное справедливо не для всех модификаций технологии БИМТ, а только для катализатора ИК-30-БИМТ первого поколения, который производится в промышленном масштабе. С другой стороны, в Институте катализа СО РАН на различных стадиях разработки находятся катализаторы БИМТ второго поколения, например, катализаторы обеспечивающие повышенные выходы целевых продуктов, или позволяющие перерабатывать углеводородное сырье с высоким содержанием тиофеновой серы.

Литература

1. Ечевский Г.В., Климов О.В., Кихтянин О.В., Коденев Е.Г., Кильдяшев С.П., патент РФ №2181750.
2. Ечевский Г.В., Наука и технологии в промышленности. 2002. №2. С.62.
3. Климов О.В., Аксенов Д.Г., Кихтянин О.В., Коденев Д.Г., Ечевский Г.В. Заявка на патент РФ N2002129038 от 30.20.02.
4. Аксенов Д.Г., Климов О.В., Кихтянин О.В., Коденев Д.Г., Ечевский Г.В. Заявка на патент РФ N2002129037 от 30.20.02.
5. Гарифзянова Г.Г., Тухватулин А.Ш., Гарифзянов Г.Г., Яруллин М.Р., Ечевский Г.В., Климов О.В., Кихтянин О.В., Коденев Е.Г., Дударев С.В., Кильдяшев С.П. Заявка на патент РФ N2001120192 от 18.07.01, решение о выдаче патента 25.10.02.
6. Климов О.В., Кихтянин О.В., Аксенов Д.Г., Коденев Е.Г., Ечевский Г.В., Гарифзянов Г.Г., Гарифзянова Г.Г., Яруллин М.Р., ХТТМ, в печати.
7. Климов О.В., Кихтянин О.В., Аксенов Д.Г., Ечевский Г.В., Гарифзянов Г.Г., Гарифзянова Г.Г., Яруллин М.Р., ХТТМ, в печати.
8. Ечевский Г.В., Климов О.В., Кихтянин О.В., Аксенов Д.Г., Коденев Е.Г., Яруллин М.Р., Гарифзянова Г.Г., Гарифзянов Г.Г., Катализ в промышленности, принято к публикации 2003г.
9. Черепица С.В., Бычков С.М., Гашиха С.В., Коваленко А.Н., Мазаник А.Л., Кузьменков Д.Е., Лучинина Я.Л., Гремяко Н.Н., ХТТМ 2001. №4. С. 44.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ РАСЧЕТА БЛОКА РЕАКТОРОВ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВКАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

С.Н. Кондрашов, В.Г. Плехов

ООО "ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез" 614055, Пермь, ул. Промышленная, 84
skondrashov@npz.perm.lukoil.com, vplekhov@npz.perm.lukoil.com

При производстве высокооктановых компонентов моторных топлив на установках каталитического риформинга отечественных нефтеперерабатывающих предприятий значительную долю затрат составляют затраты на регенерацию неподвижных слоев катализатора в реакторах. Следовательно, актуальной задачей является увеличение периода времени между регенерациями, что достигается путем снижения объемной скорости подачи сырья в реакторы. С этой целью с начала 90-х годов ряд установок каталитического риформинга ООО "ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез" были оборудованы первым по ходу газосырьевой смеси дополнительным реактором – конвертером нафтеновых углеводородов.

Для определения количества загружаемого в дополнительный реактор катализатора проводились вычислительные эксперименты с использованием математической модели блока реакторов, основанной на использовании методов формальной кинетики и схемы реакций с агрегированием индивидуальных углеводородов [1,2]. В научной литературе отмечается ограниченность математических моделей такого типа для решения практических задач, однако, в промышленных условиях, отличающихся невозможностью проведения активного эксперимента на действующем промышленном агрегате, неполнотой и недостоверностью исходной информации, использование более детальных математических моделей нецелесообразно.

В рассматриваемой математической модели принято, что химические превращения углеводородов протекают: в реакторах идеального вытеснения, в адиабатических условиях, в квазигомогенной среде. В модели используется упрощенная схема четырех реакций компонентов газосырьевой смеси:

- превращение нафтеновых углеводородов в ароматические углеводороды



– превращение нафтеновых углеводородов в парафиновые углеводороды



– гидрокрекинг нафтеновых углеводородов



– гидрокрекинг парафиновых углеводородов



где n – число атомов углерода.

Уменьшение количества углеродов описывается дифференциальными уравнениями:

$$-dN_{n1}/dv_R = k_1 p_n - \frac{k_1}{k_{p1}} p_a p_{H_2}^3 \quad (5)$$

$$-dN_{n2}/dv_R = k_2 p_n p_{H_2} - \frac{k_2}{k_{p2}} p_n \quad (6)$$

$$-dN_{n3}/dv_R = k_3 \frac{p_n}{p} \quad (7)$$

$$-dN_n/dv_R = k_4 \frac{p_n}{p} \quad (8)$$

где N_{ni} , N_n – доля соответственно нафтеновых и парафиновых углеводородов в сырье, подвергшихся превращениям по реакциям, кмоль/кмоль; v_R – обратная объёмная скорость подачи сырья, кг катализатора/(кмоль сырья/ч); k_1 – константа скорости реакции, кмоль/(ч × Па × кг катализатора); p_n , p_a , p_n , p_{H_2} – парциальные давления соответственно нафтеновых, ароматических, парафиновых углеводородов и водорода, Па; k_{p1} – константа химического равновесия, Па³; k_2 – константа скорости реакции, кмоль/(ч × Па × кг катализатора); k_{p2} – константа химического равновесия, Па⁻¹; k_3 , k_4 – константы скорости реакций, кмоль/(ч × кг катализатора); p – давление в системе, Па.

Дифференциальные уравнения для каждого из реакторов решаются конечно-разностным методом. Предполагается в процессе гидрокрекинга парафиновых и нафтеновых углеводородов эквимольный выход лёгких парафиновых углеводородов.

Зависимости констант скоростей химических реакций от температуры, приведенные в работах [1,2], аппроксимировались уравнением:

$$k = e^{\left(A+B \frac{1000}{T} \right)}, \quad (9)$$

где k – константа скорости реакции; T – температура, К; A , B – кинетические параметры.

Для коррекции кинетических параметров использовались данные функционирования промышленных установок и оптимизационная процедура Нелдера-Мида [3]. Оптимизационная процедура осуществлялась в два этапа. На первом этапе определены усреднённые для всех последовательных реакторов кинетические параметры, затем уточнялись параметры для каждого из последовательных реакторов. Целевая функция для минимизации предложена в работе [4]:

$$F = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left\{ \omega_Z \left(\frac{Z_k^p - Z_k^э}{Z_k^э} \right)^2 + \omega_A \left(\frac{A_k^p - A_k^э}{A_k^э} \right)^2 + \right. \\ \left. + \omega_P \left(\frac{P_k^p - P_k^э}{P_k^э} \right)^2 + \sum_{i=1}^m \omega_{T,i} \left(\frac{T_{k,i}^p - T_{k,i}^э}{T_{k,i}^э} \right)^2 \right\}, \quad (10)$$

где F – целевая функция; n – количество экспериментальных данных; k – номер эксперимента; Z – массовый выход стабильного катализата, % масс.; A , P – концентрации ароматических и парафиновых углеводородов в стабильном катализате, % масс.; T – температура газосырьевой смеси на выходе из реактора, °С; m – число реакторов; i – номер реактора; p – индекс расчётной величины; $э$ – индекс экспериментальной величины; ω_Z , ω_A , ω_P , ω_T – коэффициенты.

Математическая модель использована для оптимизации загрузки катализатора в реакторах риформинга в ООО “ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез” [5].

Список литературы

1. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчёты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. - Л., Химия, 1974. – 344 с.
2. Судаков Е.Н. К расчёту материального баланса каталитического риформинга бензиновых фракций // Химия и технология топлив и масел. – 1996. - № 1. С. 20-21.
3. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. Изд. 3-е, пер. и доп. - М., Химия, 1976.
1. Жоров Ю.М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. - М., Химия, 1978. - 376 с.
4. Плехов В.Г. Управление качеством стабильного катализата промышленного автоматизированного процесса риформинга бензиновых фракций: Дис. ... канд. техн. наук: 05.13.06 / ПГТУ. – Пермь, 2001. – 173 с.

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИТА НАТРИЯ И НИТРОЗОДИФЕНИЛАМИНА В ГАЗОЖИДКОСТНЫХ РЕАКТОРАХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

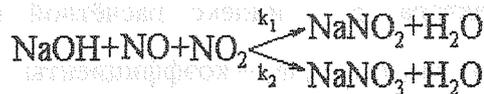
А.В. Кравцов, И.В. Кучин, Е.Ф. Стефогло

Институт угля и углекислоты СО РАН, ул. Рукавишниковая, 21, Кемерово, 650610 Россия

E-mail: Stefoglo@yandex.ru, ФАКС: 7 - (3842) 21-18-38, Тел.: 7-(3842) - 36-55-61

Нитрат натрия служит нитрозирующим агентом в процессе получения нитрозо-дифениламина (п-ДФА) из дифениламина (ДФА). Получаемый при этом N-нитрозо-дифениламин является промежуточным продуктом при производстве диафена ФП – антиоксиданта полимерных материалов. В настоящее время единственное старое производство диафена ФП в СНГ расположено на Кемеровском ОАО "Азот".

Абсорбция окислов азота водным раствором NaOH протекает следующим образом:



Соотношение между нитритом и нитратом натрия зависит от температуры и степени окисления окислов азота, а также от соотношения NO и NO₂. Оптимальный состав газовой смеси соответствует эквимолекулярному соотношению NO₂:NO=1:1.

Кинетика газожидкостного процесса нитрозирования раствора NaOH изучалась в реакторе с мешалкой объемом 1 л [1].

Согласно полученным результатам кинетическим уравнением скорости превращения NaOH является $r = kC_{GL}C_L$, где $k = k_1 + k_2$. Запишем материальный баланс по нитрозным газам N₂O₃ (NO+NO₂):

$$-\frac{dC_G}{dt} = \beta(C_{GL}^* - C_{GL})$$

для газа, растворенного в жидкости

$$\frac{dC_{GL}}{dt} = \beta(C_G^* - C_{GL}) - (k_1 + k_2)C_L C_{GL}$$

для NaOH:
$$\frac{dC_L}{d\tau} = -(k_1 + k_2)C_L C_{GL}$$

для NaNO₂:
$$\frac{dC_{NaNO_2}}{d\tau} = k_1 C_L C_{GL}$$

для NaNO₃:
$$\frac{dC_{NaNO_3}}{d\tau} = k_2 C_L C_{GL}$$

Были найдены значения k_1 , k_2 и энергии активации обеих реакций в температурном интервале 10-30 °С. Проведены полупромышленные испытания, в эжекторном реакторе и периодическом реакторе с мешалкой объемом 8 л. Результаты представлены на рис. 1. Газовая смесь NO:NO₂ (1:1), получаемая путем окисления NO кислородом, проходит через буферный сосуд в эжектор при атмосферном давлении и увлекается текущей струей из сопла. Сравнение производительности реакторов показывает, что эжекторный реактор является более эффективным даже при таком низком давлении. Это подтверждает тот факт, что эжекторный реактор выгоден не только при высоком давлении газа, но и при его хорошей растворимости (высоком значении параметра $Q = C_{GL}^*/C_{L0}$), где C_{GL}^* – равновесная концентрация N₂O₃ в воде, C_{L0} – начальная концентрация ДФА в растворителе. В рассматриваемом случае (T=20 °С, P=1 бар) растворимость N₂O₃ в воде достаточно высока. На рис. 1. сравниваются экспериментальные и расчетные данные по изменению концентраций C_{GL} и C_L во времени в периодическом реакторе с мешалкой и в эжекторном реакторе.

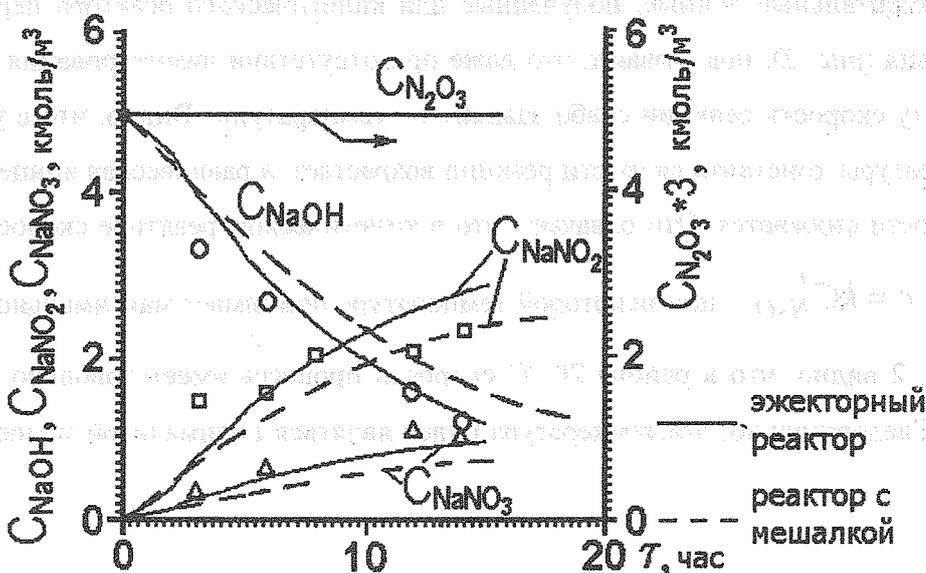


Рис. 1. Нитрозирование NaOH в водном растворе. $k_1=2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, $k_2=65 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, $C_{L0}=4.8 \text{ кмоль/м}^3$, $C_{N_2O_3}=1.63 \text{ кмоль/м}^3$

Значение коэффициента массопереноса между газом и жидкостью β для основного реактора (нижняя часть эжекторного реактора) составляет $0,005 \text{ с}^{-1}$, а для реактора с мешалкой – $0,1 \text{ с}^{-1}$. Константа скорости реакции $k=k_1+k_2$ в уравнении реакции $r = k \cdot C_{GL} \cdot C_L$ при условиях эксперимента равна $k=0,05 \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с} \cdot \text{кмоль})$.

Внедрение промышленного способа получения нитрита натрия позволит отказаться от его импорта. Недостатком способа является наличие значительных стоков солей натрия.

В настоящее время большой практический интерес представляет изучение процесса нитрозирования дифениламина (ДФА) в N-нитрозодифениламин (N-ДФА) смесью окислов азота $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$. При этом в отличие от использования раствора нитрита натрия исключается образование солевых натриевых отходов. Нитрозирование дифениламина окислами азота является газожидкостным процессом, проводимым в жидкой среде - трихлорэтилене.

Для изучения возможности проведения такого процесса ранее была изучена растворимость нитрозных газов (N_2O_3) в трихлорэтилене при различных температурах, а также кинетика реакции нитрозирования дифениламина [2].

В результате исследования был установлен нулевой порядок реакции нитрозирования по дифениламину и первый по газовому реагенту. Поэтому уравнение скорости принимает вид:

$$r = k C_{\text{N}_2\text{O}_3} \cdot C_{\text{ДФА}}^0 = k C_{\text{N}_2\text{O}_3}$$

Экспериментальные данные, полученные для кинетического реактора периодического действия (рис. 2), показывают, что даже при отсутствии лимитирования по жидкому реагенту скорость реакции слабо зависит от температуры. Видно, что с увеличением температуры константа скорости реакции возрастает, а равновесная концентрация газа в жидкости снижается. Это означает, что в кинетическом реакторе скорость реакции, равная $r = k C_{\text{N}_2\text{O}_3}^*$, при некоторой температуре принимает максимальное значение. Из рис. 2 видно, что в районе $20 \text{ }^\circ\text{C}$ скорость процесса имеет довольно пологий максимум. Следовательно, эта температура будет являться оптимальной температурой процесса.

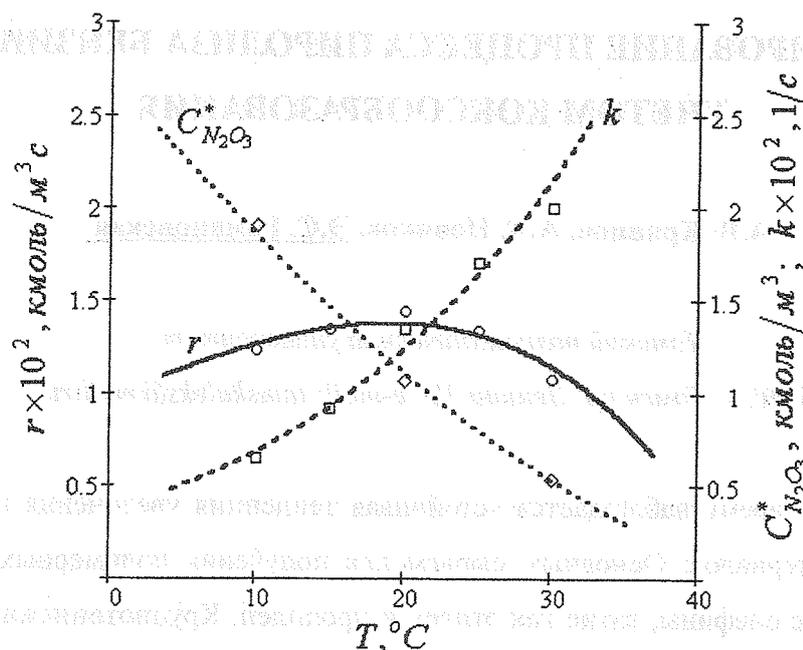


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные зависимости скорости реакции нитрозирования дифениламина, константы скорости реакции и равновесной концентрации N_2O_3 в трихлорэтилене от температуры.

В завершение исследования были проведены опытно-промышленные испытания процесса нитрозирования ДФА оксидами азота в реакторе непрерывного действия, объемом 7 л с турбинной самовсасывающей мешалкой, а также в эжекторном реакторе такого же объема. Проведено математическое моделирование газожидкостного процесса нитрозирования данных типов промышленных аппаратов. Результаты испытаний и проведенных расчетов свидетельствуют о возможности использования предложенных математических моделей для описания процесса нитрозирования. Результаты исследования вошли в состав исходных данных на проектирование промышленной стадии производства N-нитрозодифениламина - промежуточного продукта в синтезе антиоксиданта полимерных материалов диафена ФП, мощностью 8 тыс. т/год.

Литература

1. E.F. Stefoglo, O.P.Zhukova. Effectiveness of the Liquid-Phase Hydrogenation Process on a Suspended Catalyst// World Congress III of Chemical Engineering, Tokyo, Japan, 21-25 September 1986: Abstracts.- Tokyo, 1986.- Pp.44.
2. E.F.Stefoglo, O.P.Zhukova, I.V.Kuchin, S.N.Albrecht. A.T.Nagirnyak, L. van Dierendonck. Reaction engineering of catalytic gas-liquid processes in loop-venturi reactors in comparison with stirred vessel operation// Chem.Eng.Sci. 54(1999), pp. 5279-5284.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВ С УЧЕТОМ КОКСООБРАЗОВАНИЯ

А.В. Кравцов, А.А. Новиков, Э.С. Романовская

Томский политехнический университет

634034 Томск пр. Ленина 30, e-mail: tomskaleks@mail.ru

В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция увеличения производства полимерных материалов. Основным сырьем для получения полимерных материалов являются низшие олефины, такие как этилен и пропилен. Крупнотоннажным источником получения низших олефинов служит процесс пиролиза углеводородного сырья.

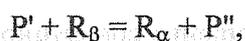
Наряду с низшими моноолефинами в процессе пиролиза образуется также твердый коксообразный продукт (пиролизный кокс). Глубина превращения исходных углеводородов в кокс невелика, но неблагоприятное воздействие пленки кокса, отлагающейся в трубах, на результаты пиролиза значительно. Отложения кокса затрудняют теплопередачу через стенку реактора, способствуют процессу науглероживания, коррозии и износа материала труб, что ведет к снижению выходов олефинов, снижению срока службы труб, уменьшению длительности межремонтных периодов эксплуатации печей, поэтому изучение процессов коксообразования и отложения кокса на стенках реакторов пиролиза имеет большое практическое значение [1].

Анализ литературных данных показывает, что, хотя общая методология моделирования процесса пиролиза в трубчатых змеевиках достаточно разработана, но на практике используются только простейшие типы моделей, учитывающие изменения концентрации углеводородов по длине змеевика, без учета коксоотложения на стенках змеевика с течением времени эксплуатации. Многие вопросы, связанные с физико-химическими особенностями процесса пиролиза также недостаточно разработаны.

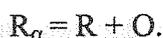
Поскольку гомогенный пиролиз протекает по радикально-цепному механизму, то при его моделировании возникают проблемы, связанные со сложностью описания кинетики этого процесса, характеризующейся большим количеством элементарных реакций и веществ, участвующих в них. Для решения этих проблем в настоящее время применяются различные методы, однако, проблема агрегирования в процессе пиролиза в настоящее время окончательно не решена. Очевидно, что упрощение математического

описания может быть достигнуто лишь за счет учета особенностей кинетики процесса. В связи с этим нами был разработан метод упрощения кинетического описания процесса пиролиза.

Основные положения предлагаемого метода. Основной путь превращений предельных углеводородов в процессе пиролиза согласно литературным данным следующий: исходные вещества (парафины) распадаются на радикалы, легкие радикалы (H, CH₃, C₂H₅, C₂H₃ – β-радикалы) вступают в реакции обмена атомом водорода с парафинами (реакции Н-перехода) с образованием тяжелых алкильных радикалов (α-радикалы)



которые в дальнейшем распадаются на более легкие радикалы и олефины



Учитывая эту особенность процесса пиролиза, когда за бимолекулярной реакцией Н-перехода следуют реакции мономолекулярного распада образующихся α-радикалов, можно предположить схему упрощения кинетики процесса.

Допустим, что некоторый парафин может в результате реакции Н-перехода давать несколько α-радикалов:



Скорости каждой реакции соответственно равны

$$w_1 = k_1 \cdot C_P \cdot C_R, \quad w_2 = k_2 \cdot C_P \cdot C_R, \quad \dots, \quad w_N = k_N \cdot C_P \cdot C_R \quad (1)$$

где C_P – концентрация парафина,

C_R – концентрация β-радикала.

Доля каждого направления превращения в общей доле прореагировавшего вещества P равна

$$\alpha_i = \frac{k_i \cdot C_P \cdot C_R}{\sum_j k_j \cdot C_P \cdot C_R} = \frac{k_i}{\sum_j k_j} \quad (2)$$

Каждый радикал i в свою очередь может распадаться также по нескольким направлениям l , давая разный набор продуктов



Доля каждого направления распада радикала i равна

$$\beta_{il} = \frac{k_{il} \cdot C_{R_i}}{\sum_l k_{il} \cdot C_{R_i}} = \frac{k_{il}}{\sum_l k_{il}} \quad (4)$$

И, следовательно, общую реакцию распада исходного парафина можно записать в виде

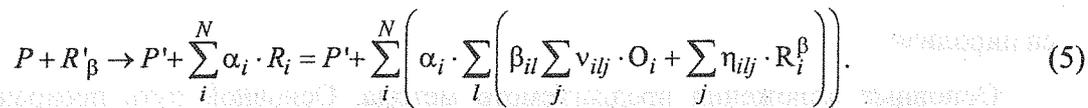


Таблица 1.

Уменьшение количества реакций и констант при пиролизе н-бутана

	До уменьшения	После уменьшения	% уменьшения
Кол-во реакций	9	3	33
Кол-во констант	18	10	56

В итоге, с помощью такого упрощения совокупность элементарных реакций можно представить в виде одной реакции с дробными стехиометрическими коэффициентами, причем их значения зависят только от физико-химических свойств реагирующих веществ, но не зависят от их концентраций. Также анализ показывает, что от температуры эти коэффициенты зависят очень слабо, так что в рабочем интервале температур процесса пиролиза (750–840 °С) их можно считать постоянными.

При этом дробные стехиометрические коэффициенты представляют собой относительные выходы продуктов пиролиза. Если распад всех тяжелых углеводородов (выше C₂H₆) представить в виде совокупности таких реакций, то система дифференциальных уравнений не будет "жесткой" и может решаться обычными методами, применяемыми для решения дифференциальных уравнений. Коэффициенты, входящие в эти уравнения, легко могут быть определены из анализа состава образующихся продуктов пиролиза.

Промышленный процесс гомогенного пиролиза в трубчатой печи можно описать моделью реактора идеального вытеснения. Динамика процесса пиролиза связана с увеличением K_p - коэффициента теплопередачи через стенку вследствие увеличения толщины слоя кокса. Таким образом, при описании динамики процесса наиболее важно оценить толщину слоя кокса.

Скорость отложения кокса зависит от многих факторов, и, в частности, от состава сырья, параметров процесса, а также, в некоторой степени – от материала стенок реактора.

При изучении данной проблемы нами был проведен анализ процесса коксоотложения при пиролизе бензинов на действующем производстве ЭП-300.

В реальных условиях количество кокса в змеевиках не измеряется. Даже тогда, когда производится замена реакционных труб, кокс из них предварительно выжигается. Вследствие этого серьезной задачей явилась разработка способа оценки количества образующегося кокса на основе анализа фиксируемых технологических данных.

Отложение кокса в трубах змеевиков должно проявляться в закономерном изменении каких-либо технологических параметров. Следовательно, по этим параметрам можно определять глубину закоксовывания как качественно, так и количественно. Поэтому предварительный анализ данных был посвящен именно этому.

Анализ данных реальной эксплуатации показал, что температуры на входе в змеевик и расход топливного газа не имеют тенденции к изменению.

Однако было обнаружено закономерное изменение расхода входных потоков сырья и пара. Это изменение можно объяснить закоксовыванием труб и связанным с этим изменением гидравлического режима движения потоков.

Закоксовывание труб также влияет на давление на входе и на выходе змеевика.

Как видно из графика (рис. 2), давление на входе в змеевики значительно повышается, что косвенно свидетельствует об их закоксовывании. Аналогичное повышение давления на выходе из змеевиков свидетельствует о закоксовывании ЗИА.

Изменение давления на входе в змеевик (рис. 2) свидетельствует о закоксовывании труб. Давление на выходе из змеевиков (рис. 3) свидетельствует о закоксовывании ЗИА.

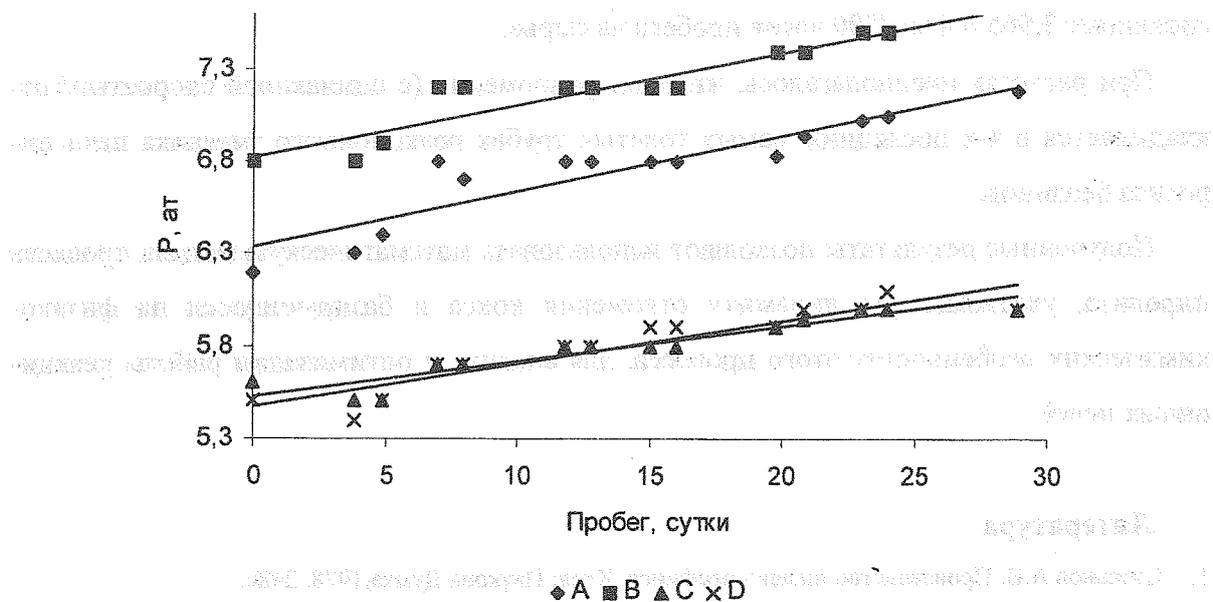


Рис. 2. Давление на входе в змеевик

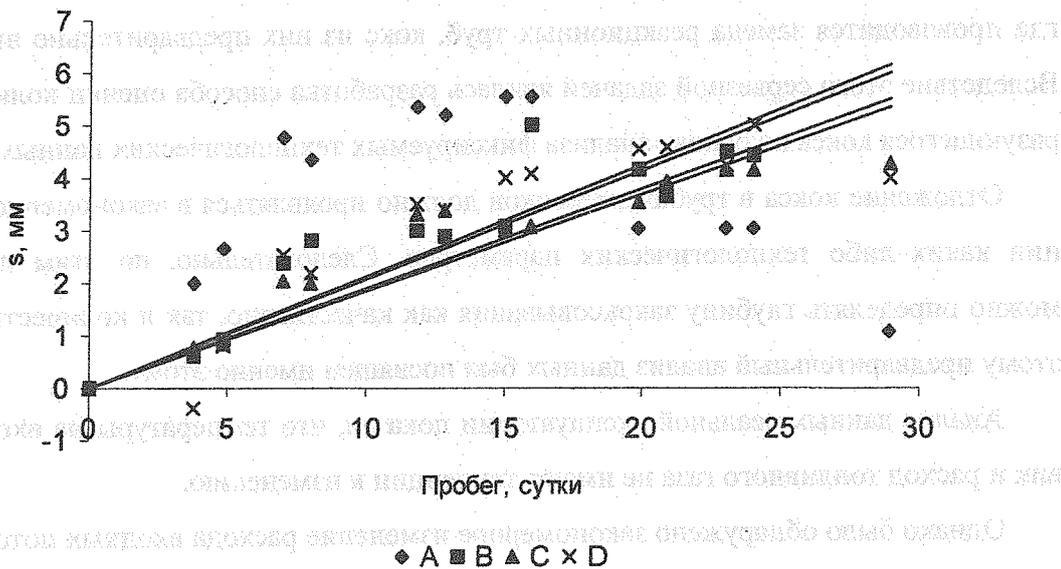


Рис. 3. Средняя толщина кокса

В дальнейшем для проведения расчета коксовых отложений использовались данные по давлению в змеевиках.

На основе приведенных данных была рассчитана средняя толщина коксовых отложений. Для всех змеевиков наблюдается увеличение расчетной толщины коксовых отложений примерно с одинаковой скоростью (рис. 3). Средняя скорость коксоотложения составляет $3,965 \approx 4$ мм/500 часов пробега на сырье.

При расчетах предполагалось, что кокс равномерно (с одинаковой скоростью) откладывается в 4-х последних, самых толстых трубах реакционного змеевика печи пиролиза бензинов.

Полученные результаты позволяют использовать математическую модель процесса пиролиза, учитывающую динамику отложения кокса и базирующуюся на физико-химических особенностях этого процесса, для анализа и оптимизации работы реакционных печей.

Литература

1. Степанов А.В. Производство низших олефинов. Киев: Наукова Думка, 1978. 248с.
2. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. М.:Химия, 1985. 464с.
3. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И. Компьютерный анализ технологических процессов. Новосибирск: Наука. Сиб.предприятие РАН, 1998. 216с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА МЕТАНОЛА С УЧЕТОМ ДИНАМИКИ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ СО

А.В. Кравцов, А.А. Новиков, А.А. Сайфулин

Томский политехнический университет,

634034, Томск, пр. Ленина 30, e-mail: tomskaleks@mail.ru

Одним из наиболее рациональных способов переработки природного газа является синтез метанола. В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция увеличения спроса на метанол. В связи с этим задача повышения технологической и экономической эффективности процесса синтеза метанола на низкотемпературных катализаторах с учетом его динамики является важной задачей. Необходимость ее решения требует создания динамических математических моделей, учитывающих изменение активности и селективности катализатора в процессе его эксплуатации.

Нестационарная модель синтеза метанола на низкотемпературных Zn-Cu-Al катализаторах. Изменение селективности катализатора в основном связано с его дезактивацией. При этом селективность катализатора сложной реакции меняется за счет изменения механизма реакции, снижения скоростей элементарных стадий и за счет изменения способа организации контакта катализатора и газообразных компонентов. Нестационарная модель целевой реакции синтеза метанола, достаточно хорошо разработана [1, 2]. Следовательно, основная проблема заключается в исследовании взаимосвязи активности и селективности катализатора в процессе синтеза и формирования на этой основе нестационарной модели, учитывающей изменение селективности процесса.

Учет побочных реакций в математической модели синтеза метанола.

Из литературных данных [3] известно, что побочные вещества в синтезе метанола могут образовываться как прямым взаимодействием молекулы СО с водородом, так и при вторичных превращениях молекулы метанола.

Однако общей физико-химической схемы превращения, приводящей к образованию побочных продуктов, в литературе не приводится. Поэтому на основе данных о составе метанола-сырца [3] и анализа возможного механизма образования побочных продуктов нами была сформирована вероятная схема образования побочных продуктов.

Сформированная схема базируется на следующих основных положениях:

- Принципиальным является форма адсорбции монооксида углерода. На оксидном Zn-Cu-Al катализаторе в синтезе метанола молекула адсорбируется в форме $[\text{CO}]^{\delta+}$, однако возможна и адсорбция в форме $[\text{CO}]^{\delta-}$ на перевосстановленных центрах катализатора, либо на примесях.
- Большая группа органических веществ образуется путем вторичных превращений молекулы метанола.
- Рост при образовании длинноцепочечных кислородсодержащих углеводородов осуществляется внедрением молекулы CO по связи металл-углерод. Обрыв цепи приводит к образованию спиртов и других соединений.

Моделирование кинетики подобных сложных разветвленных реакций представляет значительные трудности. Базируясь на общих принципах описания сложных последовательно-параллельных реакций, можно сформулировать некоторые допущения [2], позволяющие упростить кинетическую модель:

- Рост углеводородной цепи представляет собой ряд быстрых стадий поверхностных превращений, лимитирующихся образованием хемосорбированного комплекса;
- В целом схему образования побочных продуктов можно рассматривать как комплекс псевдогомогенных реакций (малая концентрация металлических активных центров, обеспечивающих адсорбцию CO в форме $[\text{CO}]^{\delta-}$ и, следовательно, предположение о протекании побочных реакций в области кинетики Генри Ленгмюра).

В табл. 1 приведены уравнения основных реакций образования побочных продуктов, входящих в общую схему основных реакций.

Таблица 1

Уравнения реакций синтеза метанола с учетом образования побочных продуктов

№ стадии	Уравнения реакций
1	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
4	$2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-O-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
8	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH}$
10	$\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCOO-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
16	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
17	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

Кинетические уравнения реакций образования побочных продуктов:

$$\begin{aligned}
 W_4 &= k_4 C_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 & W_{16} &= k_{16} C_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2} \\
 W_8 &= k_8 C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} & W_{17} &= k_{76} C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2} \\
 W_{10} &= k_{10} C_{\text{HCOOH}} C_{\text{CH}_3\text{OH}}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Общая форма математической модели реактора синтеза метанола с учетом побочных реакций записывается как система дифференциальных уравнений вида:

$$\frac{dm_j}{dV} = \sum_i W_{i,j}
 \tag{2}$$

где j -компонент реакционной смеси;

i -номер элементарной стадии, в которой компонент принимает участие.

На основании регламентных данных завода «Метанол», г. Томск, по составу метанола-сырца была выполнена оценка констант скоростей реакций образования кислородсодержащих соединений на промышленном низкотемпературном Zn-Cu-Al катализаторе на начало, середину и конец срока эксплуатации катализатора. На рис. 1 приведено изменение эффективных констант скорости реакций роста цепи (k_{16} , k_{17} , k_{18} , k_{19}), и на рис. 2 – изменение эффективных констант скорости реакций обрыва цепи (k_4 , k_{10} , k_{21} , k_{22} , k_{23}).

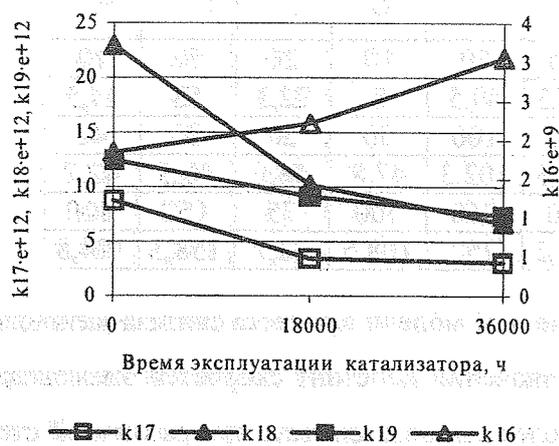


Рис. 1. Изменение констант скоростей реакций роста цепи

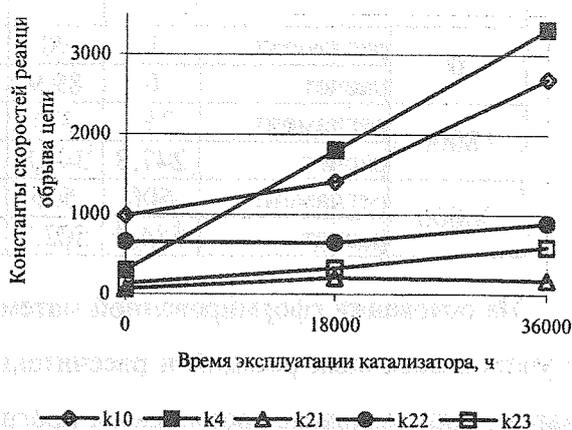


Рис. 2. Изменение констант скоростей реакций обрыва цепи

На рис. 3–4 показано изменение эффективных констант скорости реакций роста и обрыва цепи при дезактивации катализатора.

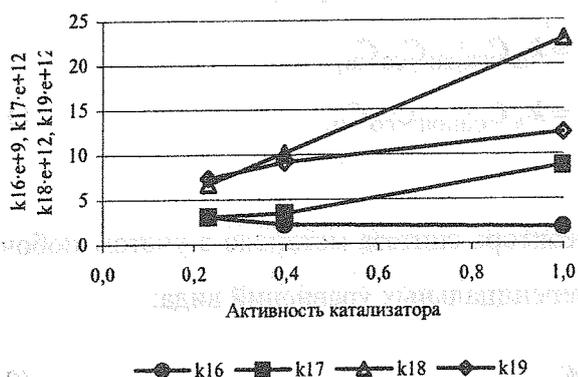


Рис. 3. Изменение констант скоростей реакций роста цепи

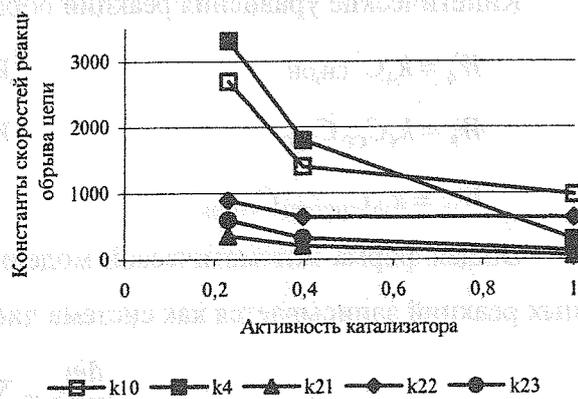


Рис. 4. Изменение констант скоростей реакций обрыва цепи

Результаты расчета концентраций некоторых побочных продуктов в метаноле-сырце приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные и регламентные концентрации побочных продуктов в метаноле-сырце

Время пробега катализатора, ч		Концентрации побочных веществ, ppm на метанол-сырец							
		HCOOCH_3	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CHON-CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{OH}$
0	регламент	1	90	150	50	10	20	50	10
	расчет	0	89,9	152,3	49,5	8	22,1	53	11,5
18000	регламент	250	350	400	100	50	50	80	40
	расчет	247,8	347,8	402,5	102,3	47,8	48,6	90,5	42,7
36000	регламент	600	500	700	250	100	75	150	100
	расчет	584,2	502,3	711,2	250	108,6	72,7	158,3	104,8

На основании сформированной математической модели процесса синтеза метанола с учетом побочных реакций и рассчитанных значений констант скоростей элементарных стадий становится возможным прогноз селективности синтеза при различной степени дезактивации катализатора в течение всего срока его эксплуатации.

Литература

- Новиков А. А., А. В. Кравцов // Изв. вузов: Химия и химическая технология. 2000. Т. 43. Вып. 3. С.73–81.
- Новиков А. А. Прикладная кинетика процессов на основе синтез-газа. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2001. 256 с.
- Караваев М. М. Технология синтетического метанола. М.: Химия, 1984. 240 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВОГО КОМПОНЕНТА БЕНЗИНА ФРАКЦИОНИРОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТА РИФОРМИНГА

В.Т. Ливенцев, В.А. Карякин, Р.И. Кузьмина*, Г.М. Сидоров**, В.Б. Марышев***

ОАО Саратовский нефтеперерабатывающий завод, Саратов

**Саратовский государственный университет, Саратов*

***Уфимский нефтяной институт, Уфа*

****Фирма «Олкат», Санкт-Петербург*

kuzminaraisa@mail.ru

Высокие экологические требования, предъявляемые к автомобильным бензинам, ужесточили требования к катализату риформинга по содержанию бензола [1]. Высококипящие фракции катализата имеют высокое октановое число, а легкие фракции риформата характеризуются невысоким октановым числом и значительным содержанием бензола [2]. Актуальной является разработка технологии разделения риформата непосредственно в колонне стабилизации на две части – среднеоктановую и высокооктановую, содержащую меньше бензола.

В данной работе исследованы несколько схем разделения риформата на высокооктановую и среднеоктановую части непосредственно в колонне стабилизации риформата. Это позволяет экономить капитальные затраты на монтаж дополнительной колонны и другого оборудования, а также энергозатраты на фракционирование. По одной из схем (схема 1) предложено вывести низкооктановые легкие компоненты риформата боковым погоном из укрепляющей секции колонны стабилизации в кипятильник с паровым пространством, с возвратом паров из кипятильника в зону вывода бокового погона из колонны. При этом в качестве остатка с низа колонны получается компонент для приготовления высокооктанового неэтилированного бензина с низким содержанием бензола, а с низа кипятильника при смешении с частью остатка колонны – компонент для приготовления среднеоктанового бензина.

Расчетное сравнение (табл.) показало, что схема 1 позволяет получить 46.6 % масс. на сырье остатка с октановым числом 85.8 вместо 78.8 по обычной схеме. Это дает возможность получать из него неэтилированный бензин АИ-91, а боковой погон, имеющий октановое число 72.2, использовать в смеси с остатком для приготовления неэти-

лированного бензина А-76. При этом расход острого орошения снижается с 50.42 до 47.28 % на сырье.

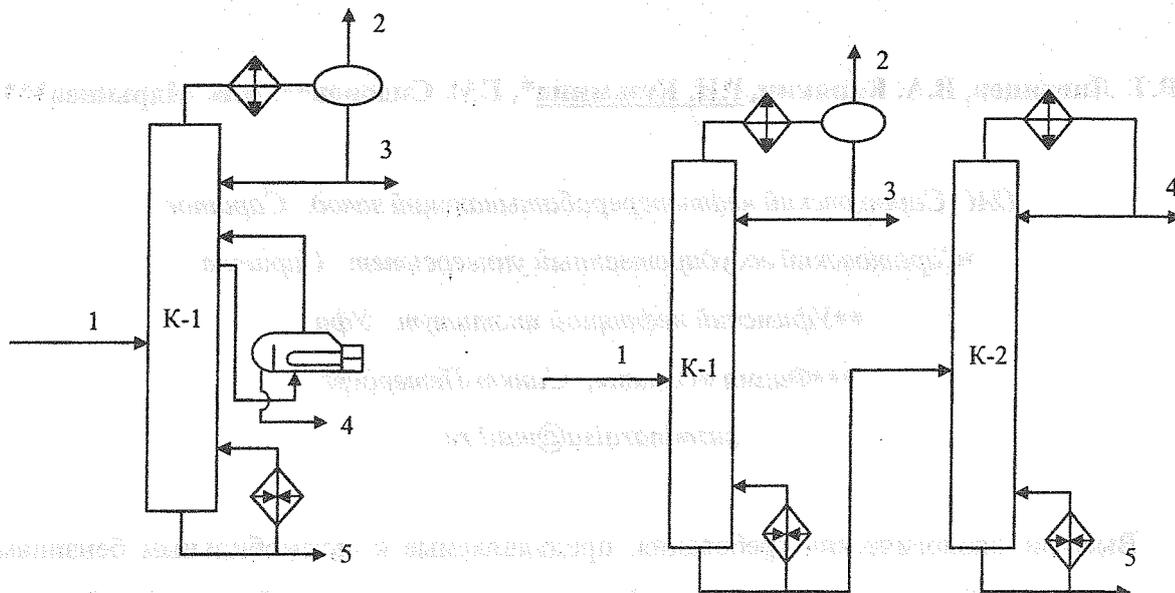


СХЕМА 1

СХЕМА 2

СХЕМА 3

Рис. Схемы разделения риформата.

1 – сырье; 2 – газ; 3 – головка стабилизации;
4 – среднеоктановая фракция; 5 – высокооктановая фракция.

В схеме 1 по сравнению с промышленной схемой содержание в остатке фр. н.к. – С₄ снижается с 0.64 до 0.001 % масс., бензола с 5.9 до 0.6 % масс. То есть получаемый из остатка высокооктановый бензин будет более экологически чистым. Установлено, что оптимальной тарелкой вывода бокового погона из колонны является 21 тарелка (счет с низа колонны).

Основные показатели работы колонн

Показатели		Обыч- ная схе- ма	Схема 1	Схема 2		Схема 3
				Вар.1	Вар.2	
Колонна К-1						
Расход, % на нефть	острого орошения	50,42	47,28	28,54	9,91	28,16
	боковых погонов	-	48,0	64,0	72,0	64,0
	из укрепляющей сек- ции	-	48,0	-	-	24,0
	из отгонной секции	-	-	64,0	72,0	40,0
	остатка	94,83	46,59	30,59	22,59	30,59
Темпера- тура, °С	ввода сырья	145	80	80	80	80
	верха колонны	66	65	62	55	63
	вывода бокового по- гона	-	167	189	192	151* /202**
	низа колонны	225	237	238	242	241
Тепловая нагрузка, Мдж на 1 т сырья	теплообменников для нагрева сырья	329,92	173,60	173,6	173,6	173,6
	печи	367,92	486,08	428,48	341,20	406,64
	конденсаторов-холо- дильников	235,00	206,0	129,2	44,96	12,0
	кипятильника	-	33,36	-	-	22,72
	общий теплоподвод	697,84	693,04	602,08	514,8	602,96
Содер- жание фракций, % масс.	изо С ₅ – к.к. в дистил- ляте	0,01	0,17	0,01	0,11	0,24
	н.к.-С ₄ в боковом по- гоне	-	0,83	0,48	0,47	1,41* /0,22**
	п-ксилол – к.к. в боко- вом погоне	-	4,31	12,54	14,15	3,2*/ 15,13**
	н.к. – С ₄ в остатке	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00
	н.к. – 2, 5 диметилгек- сан в остатке	48,36	9,58	9,42	6,45	6,87
	бензола в остатке	5,90	0,60	0,81	0,49	0,47
Октано- вое число (мотор- ный метод)	бокового погона	-	72,2	75,3	76,1	70,4*/ 76,0**
	остатка	78,8	85,8	85,3	86,4	86,2

* - в боковом погоне из укрепляющей секции, ** - в боковом погоне из отгонной секции

В связи с тем, что вывод бокового погона из укрепляющей секции связан с необходимостью большого количества жидкостного потока в укрепляющей секции, предполагается также другая схема вывода бокового погона, а именно из отгонной секции в жидкой фазе (схема 2). В этом случае даже без увеличения энергозатрат обеспечивается достаточное количество жидкости для вывода бокового погона за счёт жидкой фазы сырья. Оптимальной тарелкой вывода бокового погона следует считать 13 тарелку (с низа колонны).

Преимуществом вывода бокового погона из отгонной секции является возможность значительного снижения энергозатрат. Однако при этом получается существенно меньше высокооктанового компонента (остатка колонны) с заданным октановым числом.

В связи с этим рекомендуется выводить часть бокового погона из укрепляющей секции (с 21 тарелки, счет с низа колонны), а остальное количество – из отгонной секции (с 13 тарелки). При этом сырье подается на 17 тарелку (счет с низа) колонны (схема 3). Основные показатели одного из вариантов работы колонны по схеме 3 приведены в табл. 1.

Итоги расчета показывают, что схема 3 по сравнению со схемой 2 (вариант 1) с отбором бокового погона только из отгонной секции, практически при одинаковом расходе высокооктанового компонента (остатка колонны) позволяет снизить тепловую нагрузку печи для нагрева горячей струи с 428.5 до 406.6 МДж/1 т сырья, то есть на 5.1 % и увеличить октановое число остатка с 85.3 до 86.2 (м.м.). При этом получается два среднеоктановых компонента: более легкий, выводимый из укрепляющей секции в количестве 24 % на сырье с октановым числом 70.4 (м.м.) и более тяжелый, выводимый из отгонной секции в количестве 40 % на сырье с октановым числом 76.0, что может облегчить процесс приготовления товарных бензинов. По другому варианту работы колонны, по схеме 3 с увеличением теплоподвода с горячей струей до 485.2 МДж/1 т сырья и суммарного отбора боковых погонных до 72 % на сырье удалось получить 48 % на сырье легкого бокового погона с октановым числом 72.7 и 24 % тяжелого бокового погона с октановым числом 81.5 (м.м.). При этом получается 22.6 % на сырье остатка с октановым числом 87.8 (м.м.).

Таким образом, наиболее гибкой является схема 3 с отбором бокового погона одновременно из укрепляющей и отгонной секций. Работа по этой схеме позволяет вывести боковой погон только из укрепляющей или из отгонной секции, или одновременно из укрепляющей и отгонной секций. Последний является наиболее экономичным.

1. Ахметов А.Ф. и др. Нефтехимия и нефтепереработка, 1998, №7, с.42-47.
2. Ахметов А.Ф. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1985, № 2, с.3-5.

МЕХАНИЗМ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРА Cr_2ZrCl_2

Л.В. Парфенова, И.М. Губайдуллин, С.В. Печаткина, А.В. Балаев, Л.М. Халилов

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: irekmars@mail.ru

В литературе широко обсуждались различные синтетические аспекты реакции гидрометаллирования олефинов. Большое число работ выполнено японскими исследователями во главе с профессором Сато, которые испытали большое число гидридов алюминия и несколько типов каталитических систем на основе переходных металлов. Одновременно и независимо Е. Negishi и Джемилевым У.М. было показано, что Cr_2ZrCl_2 катализирует гидроалюминирование олефинов и ацетиленов под действием Bu^i_3Al и Bu^i_2AlCl . Авторами был постулирован механизм катализированного гидроалюминирования олефинов триалкилаланами, предусматривающий стадии алкилирования, элиминирования изобутилена, гидроцирконирования и переметаллирования. Таким образом, механизм реакции гидрометаллирования олефинов алкилаланами (HAlBu^i_2 , AlBu^i_3 , ClAlBu^i_2) в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 не изучался, и в этой связи идентификация промежуточных комплексов в реакции гидроалюминирования и построение кинетической модели с расчетом констант промежуточных стадий является важной и актуальной задачей.

В результате проведенных экспериментальных исследований с использованием литературных данных были найдены условия (АОС, соотношение реагентов, растворитель, $t, ^\circ\text{C}$), в которых осуществляется практически полное гидроалюминирование двойной связи олефина.

Показано, что среди выбранных АОС наибольшей способностью к гидроалюминированию обладает AlBu^i_3 . В случае ClAlBu^i_2 обнаружен длительный индукционный период (до трех часов). А наименьшую активность среди всех АОС проявляет HAlBu^i_2 . В качестве растворителей были выбраны бензол и 1,2-дихлорэтан, т.к. в их среде реакция гидроалюминирования протекает с количественным выходом (>95%), тогда как в ТГФ выход значительно меньше ($\approx 15\%$). При увеличении концентрации катализатора скорость реакции увеличивается, особенно для реакции с

HAlBu_2^i . На скорость гидроалюминирования влияет также температура. Для всех АОС с повышением температуры выход продукта увеличивается. Следует также отметить, что скорость реакции не зависит от длины углеводородной цепи алкена.

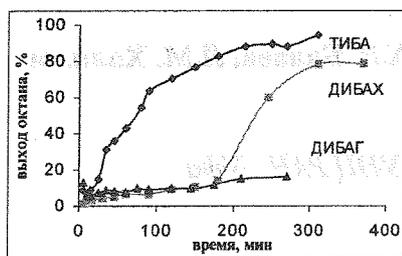


Рис. 1. Зависимость скорости реакции гидроалюминирования от типа АОС

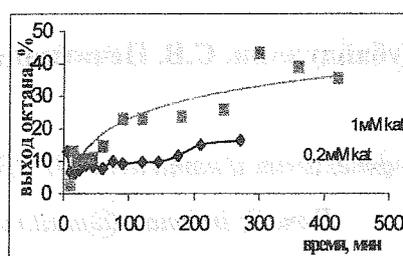


Рис. 2. Влияние концентрации Cp_2ZrCl_2 на скорость гидроалюминирования октана-1 ДИБАГом

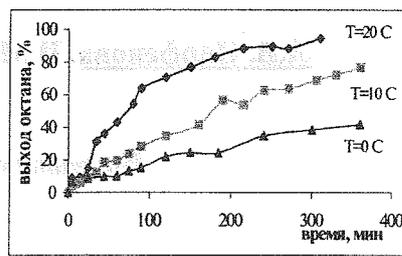


Рис. 3. Зависимость скорость гидроалюминирования от температуры (ТИБА)

Методом динамической ЯМР-спектроскопии изучено строение промежуточных комплексов в реакции гидроалюминирования олефинов, катализируемая Cp_2ZrCl_2 , и предложена схема механизма реакции. Во всех трех системах $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{ClAlBu}_2^i$, $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{HAlBu}_2^i$, $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{AlBu}_3^i$ происходит образование смешанных Zr,Al-гидридных комплексов, среди которых только комплекс состава $\text{Cp}_2\text{ZrClH} \cdot \text{HAlBu}_2^i$ (3) является той активной формой катализатора, которая гидроалюминирует олефины (схема 1). В зависимости от природы АОС этот комплекс образуется по трем разным вариантам. Например, в случае AlBu_3^i первоначально образуется Zr,Al-комплекс 9 с мостиковыми и концевыми изобутильными группами, который в результате β -гидридного переноса водорода и отщепления изобутилена переходит в Zr,Al-гидридный комплексы 3. Комплекс 3 находится в равновесии с Zr,Al-тригидридным комплексом 5. В случае HAlBu_2^i это равновесие практически полностью смещено в сторону комплекса 5, который с олефином не реагирует, и малая скорость процесса объясняется малой концентрацией комплекса 3. Повышение температуры, по-видимому, способствует сдвигу равновесия в сторону комплекса 3 и увеличивает скорость реакции. В случае ClAlBu_2^i или AlBu_3^i картина равновесия между комплексами 3 и 5 изменяется. ДИБАХ и ТИБА, по-видимому, выступают в качестве дестабилизирующих факторов для комплекса 5, и поэтому концентрация комплекса 3 достаточна для прохождения быстрых процессов гидрометаллирования олефинов в данных системах.

Наличие индукционного периода для ClAlBu_2^i можно объяснить небольшой скоростью обмена Bu^i -группы и атома Cl на первой стадии процесса, а также

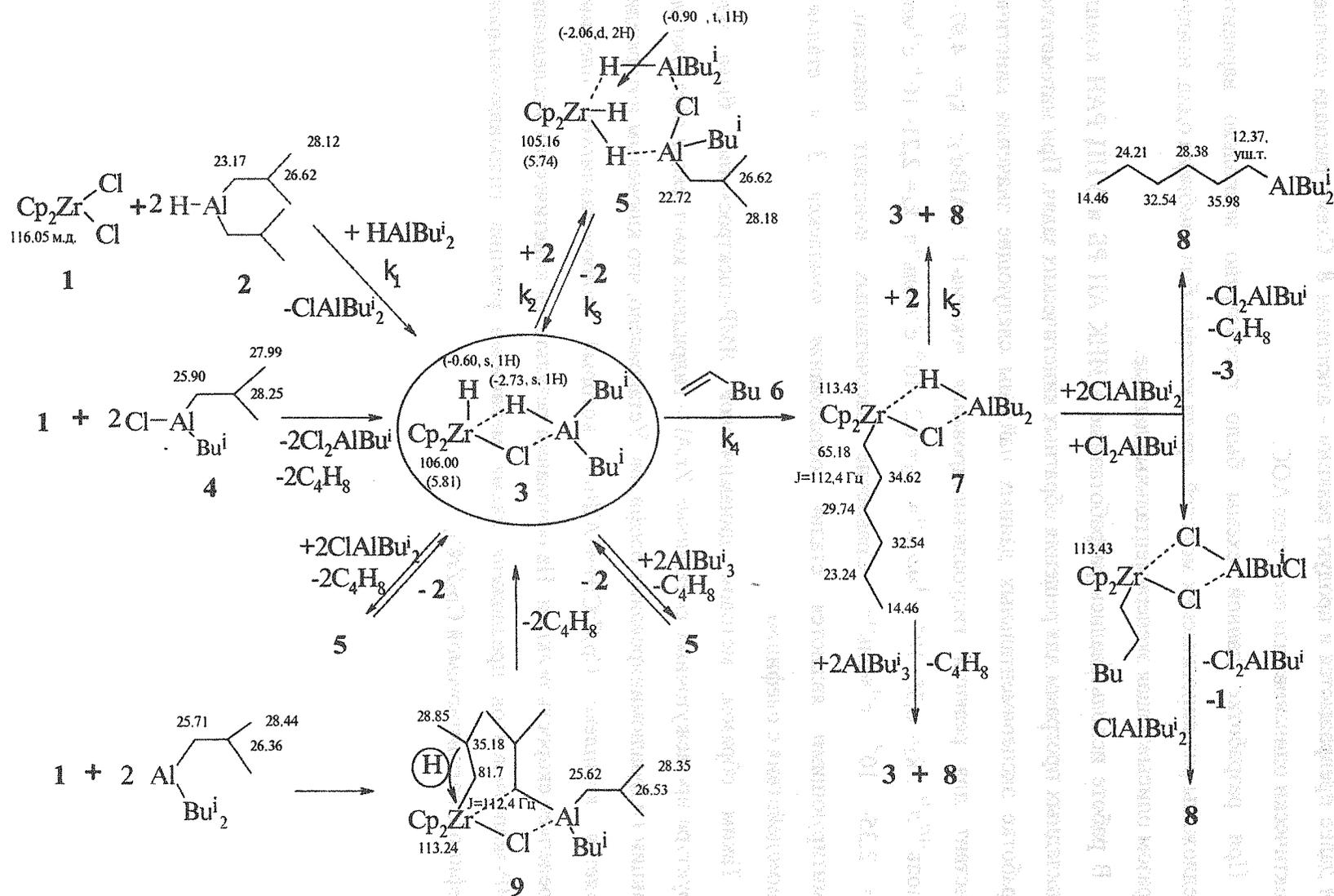
усложнением схемы еще одним направлением по которому регенерируется Cr_2ZrCl_2 . Реагируя с олефинами, комплекс 3 образует один единственный переходный комплекс 7 и далее превращается в продукт реакции - алкилалан 8. Схема распада комплекса 7 практически одинакова для всех АОС.

При разработке данной схемы было рассмотрено несколько вариантов и предложены ряд кинетических моделей, среди которых была выбрана одна, наилучшим образом описывающая экспериментальные данные.

В работе использовались разработанные в ИНК АН РБ и УНЦ РАН комплексы прикладных программ для решения обратных кинетических задач. При математической обработке экспериментальных данных найдены следующие значения кинетических констант для реакции гидроалюминирования гексена-1 HAlBu^1_2 : $k_1 = 4,97 \cdot 10^{-5} \text{ с моль}^{-1/2} \text{ л}^{1/2}$, $k_2 = 6,35 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$, $k_3 = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$, $k_4 = 2,21 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$, $k_5 = 2,35 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$. Сравнение рассчитанных констант показало, что лимитирующими являются стадии образования комплекса 3 и стадия его взаимодействия с олефином.

Таким образом, методом динамической ЯМР-спектроскопии была изучена структура промежуточных смешанных Zr,Al – гидридных комплексов образующихся в реакции гидроалюминирования олефинов. Установлено, что ключевым интермедиатом является комплекс $\text{Cr}_2\text{ZrClH} \cdot \text{HAlBu}^1_2$, который гидроталлирует олефины и определяет скорость реакции. На основании результатов кинетических исследований и ЯМР-экспериментов предложена схема механизма реакции гидроалюминирования олефинов, катализируемой Cr_2ZrCl_2 .

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ГИДРОМЕТАЛЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ АЛКИЛАЛАНАМИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА Cp_2ZrCl_2 (приведены данные ЯМР ^1H и ^{13}C)



АЛГОРИТМ ИССЛЕДОВАНИЯ ЧИСЛА УСТОЙЧИВЫХ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ В КИНЕТИКЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Э.С. Патмар, Н.И. Кольцов

*Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова,
428015, Чебоксары, Московский пр. 15, E-mail: edi@chuvsu.ru*

Одной из актуальных проблем химической кинетики является исследование множественности стационарных состояний (МСС) - различных значений скорости реакции при одних и тех же концентрациях реагирующих веществ. В работах [1-3] разработан критерий МСС [1] и установлены различные формы проявления множественности на монопараметрических кинетических кривых [2-3]: S - образные гистерезисы, самопересечения, изолы и грибовидности. В [4] показано, что каталитические реакции могут характеризоваться достаточно сложными кинетическими кривыми. В [5] установлено, что число внутренних СС (ВСС) - стационарных состояний, для которых все концентрации промежуточных веществ ненулевые, может неограниченно возрастать с ростом числа промежуточных веществ. В [6] показана возможность экспоненциального увеличения числа ВСС с ростом количества промежуточных веществ: для механизмов с тремя промежуточными веществами возможно до 9 ВСС, для механизмов с четырьмя промежуточными веществами - 27 ВСС и вообще для механизмов с n промежуточными веществами возможны 3^{n-1} ВСС. С другой стороны, для известных реакций каталитического окисления монооксида углерода и водорода экспериментально наблюдаемые кинетические зависимости с МСС характеризуются не более, чем двумя устойчивыми ВСС (УВСС). Отсутствие в настоящее время реальных примеров с тремя и более УВСС можно объяснить следующим образом:

- 1) возможно, что специфика уравнений кинетики каталитических реакций не позволяет реализоваться трем и более УВСС;
- 2) условия (значения параметров), при которых для конкретной реакции возможны три и более устойчивых ВСС, очень сложно воспроизвести, так как они реализуются в очень узком диапазоне параметров.

Возникает естественный вопрос какое же реальное число устойчивых ВСС может быть реализовано в каталитических реакциях? Для получения ответа на данный вопрос нами разработан алгоритм, который, являясь развитием метода, изложенного в работе [7], позволяет исследовать возможное число УВСС для конкретных механизмов, а также "конструировать" механизмы, характеризующиеся определенным числом УВСС.

Итак, будем считать что нам известен детальный механизм реакции, обладающей МСС, а также управляемые параметры, которые можно изменять (концентрации основных веществ, температура, давление). Задача состоит в нахождении таких значений этих параметров, при которых реакция будет характеризоваться тем или иным числом УВСС.

На первом этапе определяется общее число ВСС (необязательно устойчивых) [7]. Если получим, что число ВСС невелико, то тем более будет невелико число УВСС. В этом случае нужно отбросить данный механизм и перейти к анализу другого, быть может, более "удачного механизма". Если же число ВСС достаточно велико, то переходим ко второму этапу, на котором считаем возможное число УВСС при условии, что могут меняться все константы скоростей стадий реакции. Для этого вначале берется произвольная совокупность стадий (часть) исследуемой схемы. Для этой совокупности определяются число и типы (число нулевых координат и их устойчивость по ненулевым координатам) граничных СС (ГСС) – стационарных состояний, имеющих хотя бы одну нулевую концентрацию по промежуточным веществам. Затем к этой совокупности стадий последовательно добавляются стадии исходного механизма, не вошедшие в эту совокупность стадий. Для полученной совокупности стадий исследуется появление новых ГСС и направление в симплексе реакции движения найденных на предыдущем этапе ГСС. Под движением понимается смена типа ГСС, то есть переход нулевых координат в ненулевые. При этом возможны три случая:

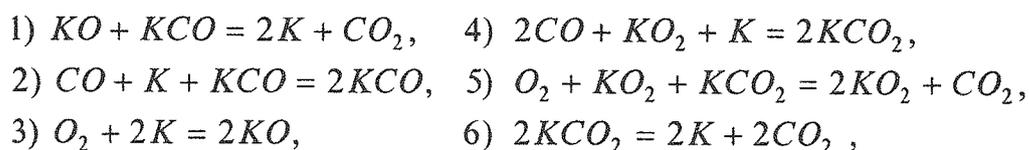
а) ГСС могут выйти из симплекса реакции в "нефизичную" область, то есть некоторые из нулевых координат станут отрицательными. Дальнейший анализ этих ГСС не проводится, так как обратный процесс перехода СС из "нефизичной" в симплекс реакции не возможен;

б) ГСС остаются в симплексе реакции, но теряют устойчивость. В дальнейшем такие ГСС также не рассматриваются, так как обратное изменение устойчивости невозможно;

в) ГСС не только остаются в симплексе реакции но и сохраняют устойчивость. Эти ГСС представляют наибольший интерес, так как только они могут перейти в УВСС.

Последовательно добавляя стадии, на каждом шаге получается механизм, все более приближающийся к исходному. Причем число УВСС на некоторых шагах может увеличиваться (за счет перехода устойчивых ГСС в УВСС), что позволяет оценить снизу число УВСС для исходного механизма реакции. При этом УВСС, возникшие на предыдущем этапе, не исчезают, если значения констант скоростей добавляемых стадий достаточно малы. Заметим, что получаемая оценка числа УВСС существенно зависит от того, каким образом происходит переход от исходной совокупности стадий к исходному механизму. Однако алгоритм перебирает все возможные "конструирования" механизма и поэтому позволяет достаточно точно оценивать число УВСС. Отметим также, что последовательность добавления стадий, при которой реализуется данное число УВСС, по существу определяет условия на константы скоростей стадий (порядок их взаимной малости). При этом, чем большее число УВСС мы хотим получить, тем более жесткие требования налагаются на константы скоростей и тем в более узком диапазоне возможно конкретное количество УВСС. Далее рассматриваются все возможные наборы констант скоростей стадий, при которых реализуется данное число УВСС. Затем выясняется, можно ли добиться данных ограничений на значения констант скоростей стадий на основе регулируемых параметров (температура, давление, концентрации реагентов). Отметим, что данный алгоритм не позволяет строить всей области регулируемых параметров, в которой возможна реализация определенного числа УВСС, так как построение всей этой области - задача значительно более сложная, чем построение конкретных примеров, характеризующихся определенным числом УВСС. Однако мы предполагаем, что даже такой алгоритм позволит помочь в определении реального числа УВСС конкретных каталитических реакций.

Используя приведенный выше алгоритм, для реакции каталитического окисления монооксида углерода установлен следующий механизм



который может обладать четырьмя УВСС. Хотя ряд стадий данного механизма с химической точки зрения маловероятны, однако ее наличие указывает, что в кинетике каталитических реакций принципиальных ограничений на число УВСС нет.

На основе выше описанного алгоритма нами разработана компьютерная программа на языке Delphi 5, которая для конкретных реакций позволяет исследовать возможность

возникновения трех и более УВСС, а также подобрать условия, при которых реализуются эти УВСС.

Литература

1. Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В. // Доклады АН. 1988. Т. 302. №1. С.126.
2. Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В. - В кн. Прямые и обратные задачи в химической кинетике. Новосибирск: Наука, 1993.
3. Кожевников И.В., Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 6. С. 914.
4. Toroudis C. G., Schmidt H. D., Aris R. // Chem. Eng. Sci. V. 36, № 2, P.377
5. Alekseev B.V. and Koltsov N.I. // Mendeleev Communication. 1998. V.8. №3.P.116
6. Патмар Э.С., Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. //Доклады РАН. 2000. Т.371. №5. С.638.
7. Патмар Э.С., Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. //V Международная научная конференция "Методы кибернетики химико-технологических процессов". Тезисы докл., Уфа, 1999, т.2, кн.1, С.125.

БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ю.Ю. Смирнов

ГУП Институт нефтехимпереработки,

450065, Уфа, ул. Инициативная, 12, тел/факс (3472) 429171, egast@ufa.ru

Изучение традиционных качественных и количественных составов сточных вод НПЗ позволило рекомендовать глубокую доочистку сточных вод с возвратом очищенных вод в оборотную систему водоснабжения. По нашему мнению, полную очистку от органических загрязнений с наибольшим эффектом можно осуществить только биохимическим методом.

Принципиальная схема состоит из нескольких узлов. На узле предварительного концентрирования загрязнений осуществляется извлечение из сточных вод основного количества нефтепродуктов и растворённых органических веществ с помощью пористых материалов. Благодаря хорошо развитой поверхности специально подобранные типы фильтрующей загрузки поглощают из воды до 60-80% органических веществ и нефтепродуктов. В процессе очистки предусмотрены разработанные специальные приёмы для придания материалу загрузки дополнительных гидрофобных свойств. Благодаря этому упрощается процесс регенерации фильтров и уменьшается объем промывных вод. Регенерационные сточные воды, содержащие в небольшом объеме значительное количество загрязнений, перед биологической очисткой подвергаются эмульгированию с помощью определённой композиции поверхностно-активных веществ. Основными компонентами композиции служат производственные отходы предприятия. В результате эмульгирования в 2-3 раза повышается окислительная способность микробов, так как размеры коллоидных частиц загрязнений становятся соизмеримы с размерами микроорганизмов.

Основной стадией в предлагаемой технологической схеме является узел биохимической обработки сточных вод. В качестве реакторов для проведения такой обработки предлагается использовать анаэробные биофильтры с неподвижной загрузкой или высокоскоростные анаэробные реактора с гранулированной биомассой (UASB реактор).

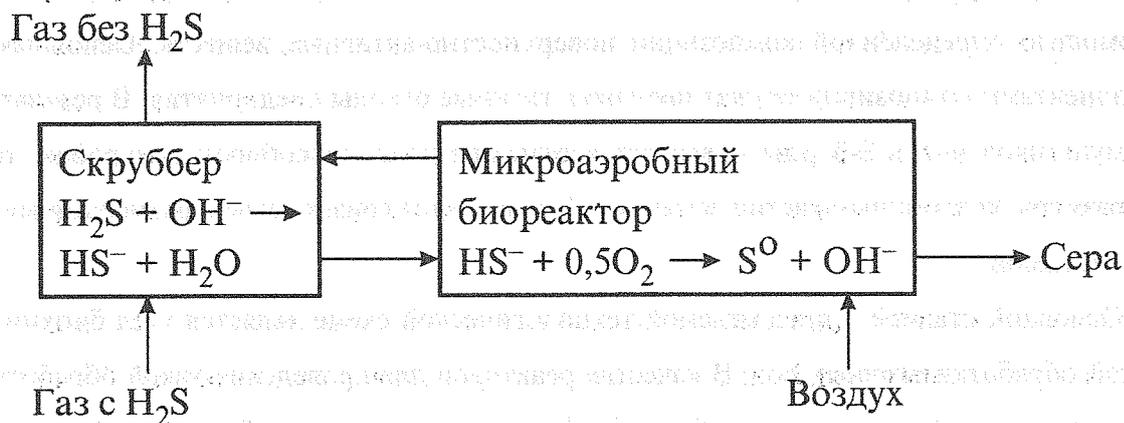
Особенностью предлагаемой биологической системы очистки с помощью специально подобранных бактериальных культур является ее способность само организовываться. При этом возникает высокоактивный консорциум микроорганизмов, в том числе углеводородокисляющих, фенол окисляющих и др. Специализированный биоценоз микроорганизмов, иммобилизованный на загрузке биофильтра, позволяет осуществить эффективное удаление растворённых органических веществ до требуемых норм.

Преимущества предлагаемой технологии очистки по сравнению с традиционной аэробной очисткой (аэротенки, биофильтры, биопруды):

- кардинальное снижение энергозатрат из-за отсутствия аэрации;
- прирост избыточной биомассы по сухому веществу в 5-10 раз меньше, а по объему - в 25-30 раз;
- в анаэробной системе достигается очень высокая концентрация биомассы – до 30-50 г/л и более, по сравнению с 4-8 г/л;
- производительность высокоскоростных анаэробных реакторов типа UASB, EGSB, IC-UASB доходит до 30-60 кг ХПК/м³сутки, по сравнению с 5-10 кг ХПК/м³сутки;
- анаэробная очистка требует в 5-10 раз меньше биогенной подпитки, чем аэробная.

Нами (совместно с Химфакультетом МГУ им. Ломоносова) также предлагается технология очистки как природного газа, так и биогаза от сероводорода.

Существенно более дешевой по сравнению с традиционными технологиями является разработанная практически безреагентная биокаталитическая технология удаления сероводородсодержащих газов. Технологическая схема этого процесса может быть представлена (упрощённо) следующим образом:



В соответствии с этой схемой загрязнённый газ пропускается через скруббер, где происходит поглощение H_2S слабощелочным раствором ($pH = 8-8,5$) водной фазы. Близкий к нейтральным значениям pH (около 7) раствор сероводорода подаётся в микроаэробный биореактор со строгим контролем концентрации растворённого кислорода и содержащий бактерии рода *Thiobacillus*, способные к окислению H_2S до элементарной серы и транспорту последней во внеклеточную среду. Надосадочная жидкость, представляющая собой слабощелочной раствор ($pH = 8-8,5$), возвращается в скруббер для абсорбции очередной порции H_2S из природного газа. Образовавшаяся сера удаляется из реактора путём седиментации и может представлять товарный продукт.

Преимущества биокаталитической очистки сероводородсодержащих газов по сравнению с традиционными технологиями:

- практически безреагентный характер;
- дешевизна;
- высокие эффективности удаления сероводорода;
- практически замкнутый цикл и минимум сточных вод;
- процесс проходит при комнатной температуре и атмосферном давлении, что делает его безопасным;

– компактность.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА В СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ

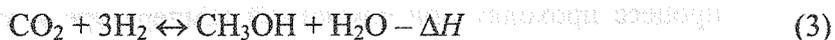
А.Ф. Соколов, В.Р. Аншелес

ОАО «Череповецкий «Азот», Россия, Череповец

В разрабатываемом для нашего предприятия процессе совместного производства аммиака и метанола для реактора синтеза метанола наиболее целесообразно использовать кожухотрубчатый аппарат. Как известно, процесс синтеза метанола часто описывается двумя независимыми реакциями. В [1,2] для низкотемпературного синтеза на медьсодержащем катализаторе рассматривают реакции:



Розовский А.Я. и др. показывают [3,4], что более правильно рассматривать реакции:



Предлагаемые кинетические уравнения реакций (3,4) содержат коэффициенты, для которых в рассмотренной нами литературе не приведены уравнения или методы расчета.

Напротив, в [1] предлагается довольно простое кинетическое уравнение реакции (1) на медьсодержащем катализаторе, поэтому в математической модели мы решили рассматривать реакции (1,2).

Целью данной работы является расчет на основе математической модели распределения температуры и концентрации по длине трубы, а также объема катализатора, необходимый для достижения заданного выхода по метанолу.

Описание математической модели

При разработке модели предположили, что процесс в реакторе протекает в режиме идеального вытеснения, т.е. масштаб отклонений много меньше масштаба реакционной зоны [5]. Рассмотрим процесс в одной трубке сечением S , через которое проходит поток. Координата по направлению потока – длина трубы l . По мере прохождения потока реакционной смеси вследствие химических превращений изменяются концентрации компонентов и температура потока. Одновременно происходит теплообмен через стенку с кипящей в межтрубном пространстве водой. Выделим элементарный объем – слой толщиной dl и объемом $dV = S \cdot dl$. Процесс в выделенном объеме опишем системой уравнений:

$$dn_1 = W_1 \cdot dv \quad (5)$$

$$dn_2 = W_2 \cdot dv \quad (6)$$

$$N \cdot c_p \cdot dT = (Q_1 \cdot dn_1 - Q_2 \cdot dn_2) - \alpha_z \cdot dF_{cm,s} \cdot (T_z - T_{cm,e}) \quad (7)$$

$$\alpha_z \cdot dF_{cm,s} \cdot (T_z - T_{cm,e}) = \frac{\lambda \cdot dF_{cm,s} \cdot (T_{cm,s} - T_{cm,n})}{\delta_{cm}} \quad (8)$$

$$\frac{\lambda \cdot dF_{cm,s} \cdot (T_{cm,s} - T_{cm,n})}{\delta_{cm}} = \alpha_s \cdot dF_{cm,n} \cdot (T_{cm,n} - T_s) \quad (9)$$

где dn_1 – количество метанола, образовавшегося по реакции (1), моль; dn_2 – количество CO_2 , прореагировавшего по реакции (2), моль; W_1 и W_2 – скорости реакций (1) и (2), моль/с; N – количество молей газовой смеси на входе в слой, моль; c_p – теплоемкость газовой смеси, Дж/(моль·К); dT – изменение температуры в слое, К; Q_1 и Q_2 – тепловые эффекты реакций (1) и (2), Дж/моль; α_z – коэффициент теплоотдачи от газовой смеси к стенке трубы, Вт/(м²·К); α_s – коэффициент теплоотдачи от кипящей воды к стенке трубы, Вт/(м²·К); λ – коэффициент теплопроводности материала труб, Вт/(м·К); δ_{cm} – толщина стенки, м; $dF_{cm,s}$ и $dF_{cm,n}$ – внутренняя и наружная поверхности элемента трубы, соответствующего слою катализатора, м²; T_z – температура газовой смеси на входе в слой, К; $T_{cm,e}$ и $T_{cm,n}$ – температуры внутренней и наружной стенок трубы, К; T_s – температура воды, кипящей в межтрубном пространстве, К.

Уравнения (5,6) описывают материальный баланс в слое катализатора, уравнение (7) – тепловой баланс в слое. Уравнения (8,9) описывают перенос тепла от газовой смеси к кипящей в межтрубном пространстве воде. Подобная система уравнений предложена в [6] для адиабатического процесса синтеза метанола в полочном реакторе. Кинетическое уравнение реакций и вырожения для расчета констант равновесия константы при температурах 200-300 °С взято из [1,2,7].

Из уравнений (8,9) следует выражение для $T_{cm,s}$:

$$T_{cm,s} = \frac{B \cdot T_z + T_s}{1 + B}$$

где B – параметр, определяемый уравнением:

$$B = \frac{\alpha_z \cdot F_{cm,s}}{\alpha_s \cdot F_{cm,n}} + \frac{\alpha_z}{\lambda} \cdot \delta_{cm}$$

где $d_{mp,s}$ и $d_{mp,n}$ – внутренний и наружный диаметры труб, м.

При кипении воды коэффициент теплоотдачи определяется по формуле [8]:

$$\alpha_s = 3,14 \cdot q^{0,7} \cdot P_{nn}^{0,15}$$

где P_{nn} – давление насыщенных паров воды, ати; q – удельная тепловая нагрузка, Вт/м², определяемая выражением:

$$q = \frac{Q_1 \cdot dn_1 - Q_2 \cdot dn_2}{dF_{cm,n}}$$

Для вычисления коэффициента теплоотдачи от газа к стенке трубы α_2 на каждом слое требуются громоздкие вычисления, связанные с наличием в газовой смеси 8 различных компонентов. Поэтому для упрощения модели мы воспользовались следующим приемом. С помощью уравнений, предложенных в [8,9], в пакете MathCAD 2000 разработали модель для расчета α_2 . Затем рассчитали α_2 при температурах 240 – 300 °С и аппроксимировали полученные результаты простым уравнением:

$$\alpha_2(t) = 220,338 + 0,5191 \cdot t$$

Для решения системы уравнений (5-9) заменяем дифференциалы конечными разностями.

Алгоритм моделирования процесса

1) Задаем начальные данные: расход (V , м³/час), состав (% об.), температуру (T_0 , К), давление (P , ати) газа на входе в слой; температуру воды в межтрубном пространстве (T_w , К); внутренний ($d_{mp,s}$, м) и наружный ($d_{mp,n}$, м) диаметры, количество (N_{mp}) и материал труб; насыпную плотность катализатора ($\rho_{нас}$, кг/м³).

2) Определяем расход (моль/с) и состав (% мол.) газа на входе в одну трубу:

$$N_0 = \frac{V \cdot 1000}{N_{mp} \cdot 22,4 \cdot 3600}$$

$$n_i = V_i$$

где n_i , V_i – мольная и объемная доли компоненте в газовой смеси.

2) Задаем шаг по длине трубы Δl , м.

3) Определяем геометрические параметры:

$$F_{ст,с} = \pi \cdot d_{mp,с} \cdot \Delta l$$

$$F_{ст,н} = \pi \cdot d_{mp,н} \cdot \Delta l$$

Объем слоя катализатора (м³):

$$v = \frac{\pi}{4} \cdot d_{mp,с}^2 \cdot \Delta l$$

4) Вычисляем Kp_1 , Kp_2 , k_1 , k_2 при температуре T_0 .

5) Рассчитываем парциальные давления реагентов:

$$P_i = n_i \cdot P$$

6) По уравнениям (10,12) рассчитываем r_1 и r_2 .

7) Определяем Δn_1 и Δn_2 :

$$\Delta n_1 = r_1 \cdot v \cdot \rho_{нас}$$

$$\Delta n_2 = r_2 \cdot v \cdot 10^6$$

8) Рассчитываем мольные расходы реагентов (моль/с) на выходе из слоя:

$$N_{CH_3OH} = n_{CH_3OH} \cdot N + \Delta n_1$$

$$N_{CO} = n_{CO} \cdot N - \Delta n_1 + \Delta n_2$$

$$N_{CO_2} = n_{CO_2} \cdot N - \Delta n_2$$

$$N_{H_2} = n_{H_2} \cdot N - 2 \cdot \Delta n_1 - \Delta n_2$$

$$N_{H_2O} = n_{H_2O} \cdot N + \Delta n_2$$

9) Рассчитываем состав газа (% мол.) на выходе из слоя:

$$N_1 = \sum_i N_i$$

$$n_i = \frac{N_i}{N_1}$$

10) Определяем давление насыщенного пара [10] в межтрубном пространстве и удельную тепловую нагрузку:

$$P_{\text{пр}} = 94,2972 - 1,0908 \cdot t_e + 3,4893 \cdot 10^{-3} \cdot t_e^2$$

где t_e – температура воды, кипящей в межтрубном пространстве, °С.

$$q = \frac{Q_1 \cdot \Delta n_1 - Q_2 \cdot \Delta n_2}{F_{\text{см,н}}}$$

Определяем коэффициент теплопроводности материала труб (Вт/(м·К)) при температуре, средней между T_0 и T_e . Например, для стали 12Х18Н12Т [11]:

$$\lambda = 15,00 + 0,011 \cdot t + 6,526 \cdot 10^{-6} \cdot t^2$$

11) Рассчитываем α_e , α_z , B и $T_{\text{см,в}}$ по приведенным выше формулам.

12) Вычисляем теплоемкости компонентов газовой смеси при температуре T_0 по уравнениям $c = f(t)$ из [12] и среднюю теплоемкость смеси по правилу аддитивности.

13) Рассчитываем температуру на выходе из слоя по формуле:

$$T_1 = T_0 + \frac{(Q_1 \cdot \Delta n_1 - Q_2 \cdot \Delta n_2) - \alpha_z \cdot F_{\text{см,в}} \cdot (T_e - T_{\text{см,в}})}{N_0 \cdot c_p}$$

14) Зная состав и температуру газа на выходе из первого слоя, повторяем расчет для следующего слоя, начиная с пункта 4.

15) Рассчитываем количество слоев, необходимое для достижения заданного выхода по метанолу.

Результаты моделирования

Математическая модель реализована на ЭВМ в пакете Microsoft Excel и объединена с моделью материального баланса совместного производства аммиака и метанола.

На рисунках 1,2 приведены профили концентрации метанола в газовой смеси и температуры по длине трубы, полученные в результате моделирования.

Для достижения концентрации метанола на выходе 4,4 % об. (в [13] – 4,0 % об.) необходимый объем катализатора по расчету составляет 44,9 м³. При производительности по метанолу 250 т/сут приведенный объем катализатора составит 0,18 м³ кат-ра/ т метанола в сутки. Согласно [14] эта величина практически для низкотемпературного катализатора фирмы ICI Katalco составляет 0,18–0,19. Как видим, совпадение хорошее.

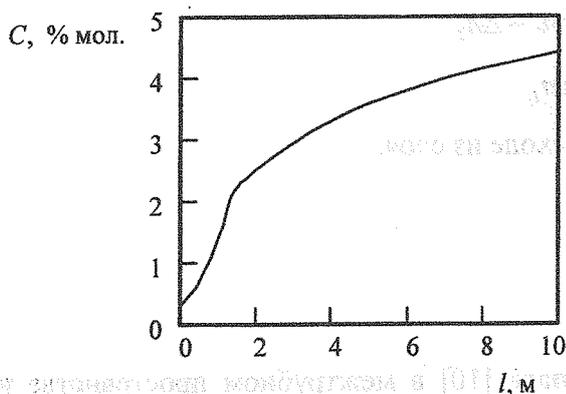


Рис. 1. Профиль концентрации метанола по длине трубы

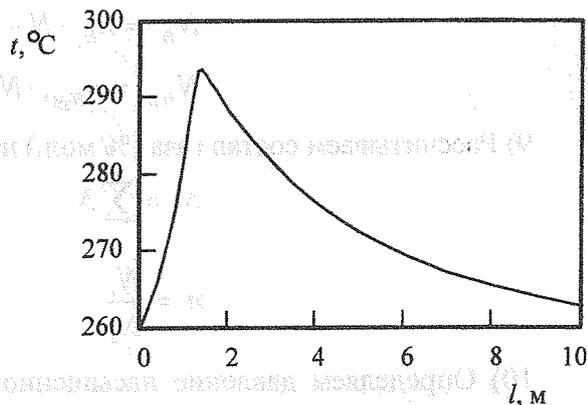


Рис. 2. Профиль температуры по длине трубы

Выводы

Мы полагаем, что разработанная математическая модель позволяет с достаточной точностью предсказывать профили концентраций и температур по высоте слоя катализатора, а также объем катализатора для достижения заданного выхода по метанолу.

Кроме того, модель объединяется с разработанными ранее моделями материального баланса совместного производства и может быть адаптирована к любому катализатору синтеза метанола.

Литература

1. Широков Ю.Г. Теоретические основы технологии неорганических веществ. – Иваново, 2000 г. – 336 с.
2. Технология синтетического метанола / Под ред. М.М. Караваева. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
3. Розовский А.Я. // Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 97.
4. Розовский А.Я., Лендер Ю.В. // Хим. пром., 1990, № 8, с.454.
5. Бесков
6. Селицкий А.П. и др. // Хим. пром., 1980, № 2, с.9.
7. Справочник азотчика. Т.1. – М.: Химия, 1986. – 512 с.
8. Справочник химика. Т.5./ Под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1968. – 974 с.
9. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по курсовому проектированию. / Под ред. Ю.И. Дытнерского. – М.: Химия, 1991. – 496 с.
10. Ривкин С.Л., Александров А.А. Термодинамические свойства воды и водяного пара: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 80 с.
11. Масленков С.Б., Масленкова Е.А. Стали и сплавы для высоких температур. Т.1. – М.: Металлургия, 1991. – 383 с.
12. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей/Пер. с англ. – Л.: Химия, 1982. – 592с.
13. Техническая информация компании ТЕС о совместном производстве аммиака и метанола. – ОАО "Череповецкий "Азот", 1998 г.
14. Техническая информация компании ICI о совместном производстве аммиака и метанола. – ОАО "Череповецкий "Азот", 1998 г.

ЦИРКУЛЯЦИОННЫЙ РЕАКТОР ВОДНО-ЩЕЛОЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

Д.В. Староверов, Е.В. Варламова, Н.А. Корнакова, В.Ф. Швец

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Окисление спиртов и альдегидов кислородом в водно-щелочных растворах на нанесенных благородных металлах является перспективным методом получения чистых реагентов и ПАВ группы эфирикарбоксилатов [1-5]. Эти процессы отличаются экологической чистотой, особенно в сравнении с использованием стехиометрических окислителей, а также высокой селективностью и мягкими условиями проведения.

Одна из основных проблем при их реализации состоит в дезактивации катализатора, которая вызывается различными причинами и может быть обратимой и необратимой. Обратимая дезактивация обусловлена переокислением благородного металла и адсорбционным блокированием его поверхности компонентами реакционной массы. Основными причинами необратимой дезактивации являются агломерация металлических кристаллитов на поверхности носителя, а также перенос металла-катализатора вглубь пор носителя или его выщелачивание в реакционный раствор. Другая проблема, связанная с быстрым выделением теплоты реакции, возникает при окислении спиртов с высокой реакционной способностью.

Ранее было показано, что минимизация обратимого переокисления палладиевого катализатора и обеспечение температурного режима процесса могут быть легко достигнуты при использовании полупериодического циркуляционного узла с вынесенным trickle-bed-реактором – стационарным слоем катализатора с нисходящим потоком водно-щелочной шихты и газа-окислителя [5]. Нами исследованы закономерности окисления спиртов различной природы в циркуляционной установке и предложены принципы математического моделирования этих процессов. В качестве субстратов использовали этиленгликоль, изоамиловый спирт и аддукт изононилфенола с оксидом этилена Неонол АФ9-12, а в качестве катализатора – палладий на углеродистых носителях. Исследовано влияние на производительность катализатора скоростей жидкостного и газового потоков, концентраций жидкофазных реагентов и продуктов окисления, парциального давления кислорода, температуры.

Установлено, что для всех исходных спиртов математическая модель процесса может быть основана на кинетическом описании, включающем, помимо уравнения скорости собственно окисления, уравнения скоростей переокисления катализатора и его реактивации под влиянием восстановительных свойств шихты. Общим для всех исследованных субстратов является пропорциональность скорости окисления текущей равновесной активности катализатора, вытекающей из предположения равенства скоростей переокисления и реактивации.

Особенности моделей для различных исходных спиртов определяются их реакционной способностью и физико-химическими свойствами. Так, для обладающего высокой реакционной способностью этиленгликоля необходимо учитывать лимитирующее влияние на скорость процесса массопереноса кислорода из газовой фазы. В случае окисления мицеллообразующего Неонола АФ9-12 полученная модель адекватна лишь при температурах ниже точки помутнения.

На примере Неонола АФ9-12 исследованы закономерности необратимой дезактивации стационарного слоя Pd/C-катализатора при его длительной эксплуатации в циркуляционной установке. В качестве критерия текущей производительности катализатора использовали наблюдаемую константу скорости окисления, определяемую с помощью вышеупомянутой математической модели. Исследовано влияние различных факторов на скорость снижения наблюдаемой константы в процессе эксплуатации катализатора. Установлено, что сильное влияние на скорость необратимой дезактивации и, соответственно, на срок службы катализатора оказывают температура окисления, свойства носителя и содержание палладия.

Литература:

1. T. Mallat and A. Baiker. *Catal. Today*, 19 (1994) 247.
2. M. Besson and P. Gallezot, *Catal. Today*, 57 (2000) 127.
3. J.H.J. Kluytmans et al. *Catal. Today*, 57 (2000) 143.
4. *Nonionic Surfactants (Surf. Sci. Ser., V. 72)*, N.M. Van Os ed. New York – Basel – Hong-Kong: M. Dekker, 1998. 291.
5. Староверов Д.В. и др., *Хим. пром.* №1 (2000) 58.

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АПКГС-10 В РЕАКТОРАХ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ И АДИАБАТИЧЕСКОЙ КОНСТРУКЦИИ

Т.В. Туркова, В.С. Агаронов, В.Ф. Довганюк,
В.В. Цветков*, Н.Н. Кузнецов**, К.В. Ермизин**

ООО "АЛВИГО-М", Москва

*ОАО "Ангарская НХК", Ангарск

**ОАО "ТНХЗ", Томск

Большая часть установок ЭП-300 в России и странах СНГ оснащена изотермическими реакторами гидрирования ацетилена в этан-этиленовые фракции.

Эта конструкция реакторов была разработана для того, чтобы иметь возможность снимать избыточное тепло, возникающее за счет изотермического процесса гидрирования, с помощью циркулирующей в межтрубном пространстве жидкости, метанола. Все установки работают по технологическому регламенту, разработанному ВНИИОС. Эта конструкция реакторов действительно позволяет в ряде случаев избежать «вспышек» при запуске реактора в работу. Однако, с нашей точки зрения, использование изотермических реакторов обуславливает целый ряд технологических проблем перечисленных ниже:

- изотермический реактор должен быть оснащен технологическим «контуром» для обеспечения циркуляции охлаждающей жидкости и поддержания в ней заданной температуры;
- загрузка и выгрузка катализатора в сравнительно узкие и длинные трубы изотермического реактора сопряжена с трудностями;
- в изотермическом реакторе отсутствует возможность регулировать подачу водорода и температуру процесса в зависимости от качества используемого катализатора и сырья.

Таким образом, изотермические реактора лишены технологической гибкости. Как правило, эти реактора работают при температуре на входе не ниже 70 °С и соотношении водород/ ацетилен – 5/1. В ходе эксплуатации эти показатели повышаются. Такие технологические параметры исключают возможность селективной

работы катализатора независимо от его марки и качества. Имеют место потери этилена за счет неселективного гидрирования, снижается срок службы катализаторов в связи с отравлением их «зеленым маслом».

Следует также отметить, что конструкция изотермических реакторов не позволяет производить окислительную регенерацию катализатора без перегрузки, либо заменять часть катализатора на свежий.

Адиабатические реактора гидрирования ЭЭФ на установках малой мощности имеют малый объем, катализатор загружается на одну полку, однако, предусматривается последовательная работа двух или более реакторов.

На установках высокой мощности (ЭП-300, ЭП-450), в частности на заводе «Этилен» Томского НХК, узлы гидрирования ЭЭФ оборудованы двумя трехполочными адиабатическими реакторами, работающими поочередно. На установке ЭП-300 ТНХК реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат диаметром 2000 мм и высотой 16500 мм с двумя эллиптическими днищами.

Реактор состоит из трех самостоятельных полок, на которых размещается катализатор. Высота катализаторного слоя на каждой полке 1700 мм, снизу и сверху слоя катализатора устанавливаются сетки, и укладывается керамическая насадка. Высота керамики по 150 мм сверху и снизу полки. Для замера температуры по высоте реактора установлены термодпары: на входе в слой; вверху слоя; в середине слоя; в низу слоя; на выходе из слоя. Такое расположение термодпар позволяет фиксировать температурный градиент по высоте слоя.

Для равномерной конверсии ацетилена по полкам реактора предусмотрена секционная (послойная) подача ВСГ.

Для снятия тепла экзотермических реакций предусмотрены выносные холодильники после каждой полки, осуществляющие охлаждение потока перед каждым слоем.

Очевидно, что конструкция трехполочных адиабатических реакторов не исключают возможности «вспышек» при запуске в форсмажорных обстоятельствах. Однако этот тип реактора значительно расширяет возможности технологов по оптимизации процесса. Преимущества заключаются в следующем:

- есть возможность регулировать температуру и концентрацию водорода на входе в каждую секцию в широком интервале;
- есть возможность в случае необходимости заменить часть катализатора, например, лобовой слой, на свежий, не перегружая весь реактор;

– в адиабатических реакторах, как правило, предусматривается возможность проведения окислительной регенерации катализатора.

В последние годы на многих предприятиях принимаются меры по модернизации существующих установок. Производится замена устаревших марок катализаторов на новые, вводятся в строй установки очистки водородсодержащего газа (ВСГ) от примесей оксида углерода, изменяется конструкция реакторов.

В частности, на заводе «Этилен» ТНХК ранее загружался катализатор МА-15, а в августе 2001 г. в один из реакторов загружен и эксплуатируется катализатор АПКГС-10Ш. Катализатор был запущен в работу в условиях повышенных концентраций оксида углерода в ВСГ (до 3,0%). В ноябре 2001 года на этом предприятии был введен в строй узел очистки ВСГ.

Тем не менее, нужно отметить, что на большинстве этиленовых установок России по-прежнему используется ВСГ, содержащий в среднем 1,0% оксида углерода, что не позволяет отказаться от устаревших и дорогостоящих катализаторов типа МА-15. Однако современные экономические условия диктуют необходимость модернизации и оптимизации технологических процессов, особенно крупнотоннажных.

На «Ангарском заводе полимеров» АНХК узел гидрирования ЭЭФ оснащен двумя, работающими параллельно, изотермическими реакторами. С 1999 г. в реакторы загружается смесь катализаторов АПКГС-10 и ПУ.

Нужно отметить, что катализатор АПКГС-10 обеспечивает регламентные требования к очистке ЭЭФ от ацетилена (≤ 10 ppm) как на изотермических реакторах на Ангарском НХК в смеси с катализатором ПУ, так и в адиабатическом реакторе на заводе «Этилен» ТНХК. Однако на ТНХК, после ввода в работу узла очистки ВСГ от СО и паро-воздушной регенерации катализатора, реактор был запущен в работу при температуре на входе в первую зону 36-40 °С. После стабилизации режима реактор в течение двух месяцев работал при температуре 40 °С на входе в каждую зону.

Возможность проведения окислительной регенерации без перегрузки контакта, а также низкие температуры начала эксплуатации позволяют надеяться на более длительный срок службы катализатора. В то время, как смесь катализаторов, выгруженная из трубчатого изотермического реактора, повторному использованию не подлежит.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ CO_2 и H_2S

В.Н. Шарифуллин*, А.В. Шарифуллин

Казанский государственный технологический университет, Казань

**Казанский государственный энергетический университет, Казань*

В некоторых производствах к процессу очистки газов от CO_2 и H_2S предъявляются очень высокие требования, например содержание CO_2 в пирогазе не должно превышать 20 ppm. Такая степень очистки обеспечивается в основном с помощью щелочной хемосорбции. Однако проведение процесса хемосорбции при очень низких концентрациях удаляемого компонента связано с очень низкими скоростями протекания процесса, что требует поиска резервов его интенсификации. Этой проблеме посвящена настоящая работа.

Анализ кинетики процесса хемосорбции по коэффициенту ускорения массопередачи (известные работы Данквертса, Астарита и т.д.) показывает, что в данном случае основными факторами интенсификации процесса являются давление и температура в реакторе, его массообменные характеристики и концентрация активной части абсорбента. Расчет процесса хемосорбции CO_2 щелочными растворами показал, что при очень низких концентрациях углекислого газа (5-50 ppm) область протекания процесса либо кинетическая, либо диффузионно-кинетическая. При этом ускорение собственно химической реакции приводит к значительному повышению эффективности всего процесса. В производственных условиях повышение степени очистки газа чаще всего производится за счет увеличения подачи щелочи сверх стехиометрически необходимого. Большой недостаток этого способа заключается в том, что он приводит к образованию агрессивных щелочных стоков.

Одним из эффективных путей ускорения процесса является применение катализаторов. В практике щелочной очистки газов от CO_2 и H_2S катализаторы еще не использовались. Нами исследованы каталитические свойства некоторых органических и неорганических веществ на примере процесса щелочной очистки воздуха от CO_2 (исходная концентрация 368 ppm, конечная - 10-50 ppm). В качестве катализаторов использованы 1) растворы As_2O_3 , 2) растворы солей хлорноватистой кислоты, 3) твердые сложноокисидные катализаторы. Ускорение процесса составило от 54 до 268%. Недостатки гомогенных катализаторов - значительные концентрации веществ и необходимость постоянного их дозирования в щелочной раствор. Наилучшие эксплуатационные свойства показали твердые катализаторы.

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА (ПА)

М.Р. Яруллин, Г.Г. Гарифзянова, П.Е. Матковский*

Научная организация ООО «Плазмохим», 420045, Казань, ул. Н.Ершова 29,

e-mail: plazma@tnhi.bancorp.ru

**Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.*

Расширение сферы применения ацетиленов в промышленности представляет его полимеризация с получением полиацетиленов, обладающих свойствами полупроводников. Полиацетилен и его производные (поли-N-винилкарбазол и другие) являются органическими полупроводниками, заменителями серебра в кинофотопромышленности, токсичного аморфного селена в ксерографии, графитных щеток для электродвигателей, штанг токосъемников в троллейбусах, свинца в аккумуляторах.

Общим недостатком процесса получения ПА в среде углеводородных растворителей является их высокая энерго- и металлоемкость, сложность технологического оформления и, главное, низкое качество получаемого полиацетиленов. В связи с этим возникает необходимость изучения кинетики и механизма полимеризации ацетиленов в системе $Ti(O-n-C_4H_9)_4-AlR_3$ в среде простых эфиров.

Полимеризацию осуществляли в стеклянной вакуумной установке. После присоединения реактора к установке всю систему откачивали до давления 10^{-3} мм рт. ст., заливали в реактор дегазированный растворитель и после термостатирования насыщали растворитель мономером при перемешивании, а затем вводили компоненты катализатора. Опыты проводили при постоянной скорости вращения мешалки, давление в реакторе поддерживали постоянным с точностью до 1 мм рт. ст. Полученный полимер отмывали этанолом от компонентов отработанного катализатора в атмосфере аргона и сушили в вакууме при 323 К.

Изучено влияние температуры, давления ацетиленов, концентрации катализатора на кинетику расходования ацетиленов при полимеризации его в среде дибутилового эфира в присутствии каталитических систем $Ti(O-n-C_4H_9)_4-Al(C_2H_5)_3$ и $Ti(O-n-C_4H_9)_4-Al(изо-C_4H_9)_3$ в интервале 288-333 К.

При полимеризации ацетилена в среде дибутилового эфира при мольном соотношении $Al : Ti < 10$ скорость полимеризации вначале возрастает, а затем снижается. Изменение скорости во времени является результатом изменений, происходящих в каталитической системе (т.е. образования и гибели активных центров). При мольных соотношениях $Al : Ti > 10$ формирование активных центров протекает довольно быстро и, по-видимому, не лимитирует процесс полимеризации ацетилена, на что указывает отсутствие индукционного периода. Энергия активации составляет 10,9 кДж/моль.

Впервые обоснована возможность полимеризации ацетилена под действием систем $Ti(O-n-C_4H_9)_4-AlR_3$ (1) и $Ti(O-nC_4H_9)_4-(OAlR)$ (2) (R-метил, этил, пропил, изобутил) в среде простых эфиров. Выявлено влияние различных факторов на кинетические закономерности полимеризации ацетилена. Изучена кинетика выделения и состав газообразных продуктов реакций. Методом ЭПР установлено, что в среде растворителей, содержащих гетероатомы, образуются только два парамагнитных комплекса в отличие от углеводородных сред, в которых образуется около десяти парамагнитных комплексов. Выявлен характер влияния природы среды и других факторов на кинетику накопления и расходования этих комплексов. Полученные результаты указывают на то, что один из них включает $Ti(III)$ и две молекулы алюминийорганического соединения, а второй представляет собой радикал с центром на атоме титана, координированный несколькими молекулами растворителя. Последний комплекс является активным центром полимеризации ацетилена. Разработан реактор полимеризации для проведения опытных работ рис. 1.

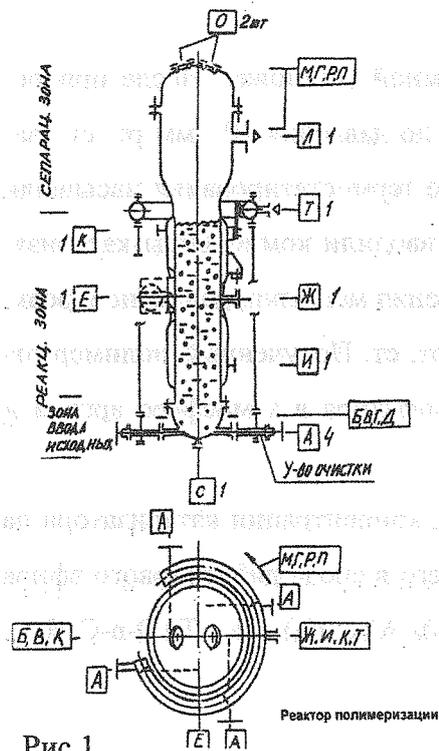


Рис. 1

- А – ввод парогазовой смеси (ПГС)
- Б – для подачи раствора алюминийорганического соединения (АОС)
- В – для подачи суспензии наполнителя
- Г – для подключения импульсной трубки датчика уровня давления
- Д – для подключения импульсной трубки датчика уровня растворителя
- Е – штуцер для выгрузки продуктов
- Ж – штуцер со съемным чехлом для установки датчика температуры
- М – для подключения импульсной трубки датчика уровня давления
- П – для установки предохранительного клапана
- Р – для установки манометра
- С – для слива реакционной массы

Реактор полимеризации оснащен системами подачи растворителя, растворов или суспензии компонентов катализатора, наполнителя, системами перемешивания реакционной массы и теплосъема (холодильник и газоотдувка), а также устройствами поддержания уровня заполнения и разгрузки реактора (шлюзовое устройство). Для полимеризации в реактор непрерывно и с высокой точностью дозируются упомянутые реагенты. Перемешивание реакционной массы в реакторе и отвод тепла полимеризации производится мономером, который циркулирует (прокачивается газодувкой через холодильник). По мере расходования мономера на полимеризацию на вход компрессора подается свежий глубокоочищенный мономер в таком количестве, чтобы давление в циркуляционном контуре и в реакторе поддерживалось постоянно. Скорость циркуляции мономера по контуру определяется тепловым режимом полимеризации, который должен быть изотермическим. При газовой полимеризации, для обеспечения изотермического режима полимеризации на каждый килограмм образующегося полимера через реактор и холодильник с помощью газодувки прокачивается 80-100 кг мономера.

Суспензия полимера из реактора с помощью шлюзового устройства выгружается в дегазатор с мешалкой и рубашкой объемом 50 л. Этот аппарат предназначен для дегазации реакционной массы, содержащей значительное количество растворенного мономера. Эта задача решается путем дросселирования и отдувки азотом мономера на вход в компрессор или в трубу, через которую мономер направляется на утилизацию или на факел.

Из дегазатора суспензия полимера поступает на центрифугу, которая обеспечивает разделение твердой и жидкой фаз. Выделенный из центрифуги полимер подается в промыватель. После промывки полимер поступает в вакуумно-щелочную сушилку, а из нее – с помощью разгружающего шнека гомогенизируется и направляется на расфасовку готового продукта в контейнеры или в мешки.

СПИСОК УЧАСТНИКОВ

Агаронов Виктор Сергеевич

ООО "АЛВИГО-М"

шоссе Энтузиастов, 38

111123 Москва, Россия

Телефон: 095 232 1465

E-mail: turkova_@mtu-net.ru

Акрамов Талгат А.

Башкирский государственный университет

ул. Фрунзе, 32

450074 Уфа, Башкортостан, Россия

Телефон: 347 2 23 67 74

Факс: 347 2 23 66 80

E-mail: akramov@ic.bashedu.ru

Алексеева Ольга Константиновна

РНЦ "Курчатowski институт",

Институт водородной энергетики и

плазменных технологий

пл. Курчатова, 1

123182 Москва, Россия

Телефон: 095 196 9549

Факс: 095 196 9549

E-mail: alex@hepti.kiae.ru

Андреев Всеволод Владимирович

Чувашский государственный университет

Московский пр., 15

428015 Чебоксары, Россия

E-mail: avv@chuvsu.ru

Аншелес Валерий Рудольфович

Институт металлургии и химии ЧГУ,

ОАО «Череповецкий «Азот»

ул. Дзержинского, 30

162602 Череповец, Россия

Телефон: 820 2 59 20 66

Факс: 820 2 59 20 78

E-mail: tech@chazot.ru

Артамонов Евгений Владимирович

Научно-инженерный центр "Цеосит"

ОИК СО РАН

пр. Акад. Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск, Россия

Телефон: 383 2 39 62 51

Факс: 383 2 39 62 51

E-mail: zeosit@batman.sm.nsc.ru

Базанов Анатолий Григорьевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова

СО РАН

пр. Акад. Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск, Россия

E-mail: uu1863@BL1863.spb.edu

Балаев Александр Всеволодович

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и

УНЦ РАН

пр. Октября, 141

450075 Уфа, Башкортостан, Россия

Телефон: 347 2 31 35 44

Факс: 347 2 31 27 50

E-mail: irekmars@mail.ru

Барышева Лариса Васильевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова

СО РАН

пр. Акад. Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск, Россия

Телефон: 383 2 34 49 01

Факс: 383 2 34 18 78

E-mail: barysheva@catalysis.nsk.su

Басова Ирина Алексеевна

Омский филиал института катализа

им. Г.К. Борескова СО РАН

ул. Нефтезаводская, 54

644040 Омск, Россия

Телефон: 381 2 66 43 14

E-mail: bia@incat.okno.ru

Бахонин Алексей Васильевич

Уфимский государственный нефтяной

технический университет,

Стерлитамакский филиал

пр. Октября, 2

453118 Стерлитамак,

Башкортостан, Россия

Телефон: 347 3 43 02 62

Факс: 347 3 24 24 08

E-mail: nshulaev@sfugntu.bashnet.ru

Бахонина Елена Игоревна

Уфимский государственный нефтяной

технический университет,

Стерлитамакский филиал

пр. Октября, 2

453118 Стерлитамак,

Башкортостан, Россия

Телефон: 347 3 24 24 78

Факс: 347 3 24 24 08

E-mail: nshulaev@sfugntu.bashnet.ru

Безворотный Петр Владимирович

ООО "ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез"

ул. Промышленная, 84

614055 Пермь, Россия

Телефон: 342 2 20 25 68

Факс: 342 2 20 22 88

E-mail: pbezvorotnyi@npz.perm.lukoil.com

Белов Геннадий Петрович
Институт проблем химической
физики РАН
142432 Черноголовка, Россия
Телефон: 096 522 2642
Факс: 096 515 5420
E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

Беспалов Владимир Павлович
ОАО НИИ «Ярсинтез»
пр. Октября, 88
150040 Ярославль, Россия
Телефон: 085 2 27 55 48
Факс: 085 2 55 08 78
E-mail: yarsintez@yarooslavl.ru

Быков Валерий Иванович
Красноярский государственный
технический университет
ул. Киренского, 26
660074 Красноярск, Россия
Телефон: 391 2 49 76 38
Факс: 391 2 43 06 92
E-mail: bykov@fvvt.krasn.ru

Величкина Людмила Михайловна
Институт химии нефти СО РАН
пр. Академический, 3
634021 Томск, Россия
Телефон: 382 2 25 94 91
Факс: 382 2 25 84 57
E-mail: dmps@ipc.tsc.ru

Вильданов Азат Фаридович
Всероссийский НИИ
углеводородного сырья
ул. Н. Ершова, 35А
420045 Казань, Татарстан, Россия
Телефон: 843 2 72 17 16
Факс: 843 2 72-40-93
E-mail: VNIIUS@tbit.ru

Ворожбян Михаил Иванович
Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"
ул. Фрунзе, 21
61002 Харьков, Украина
Телефон: 38 0572 40 04 46
E-mail: kobzev@kpi.kharkov.ua

Восмериков Александр Владимирович
Институт химии нефти СО РАН
Академический пр., 3
634021 Томск, Россия
Телефон: 382 2 25 80 21
Факс: 382 2 25 84 57
E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Газизов Марат Хатимович
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
ул. Космонавтов, 1
450062 Уфа, Башкортостан, Россия
E-mail: gama@ufa.ru

Газимзянов Наиль Равилевич
ООО "АЛВИГО-М"
шоссе Энтузиастов, 38
111123 Москва, Россия
Телефон: 095 232 1465
Факс: 095 232 1465
E-mail: N_Gazim@mail.ru

Галанов Сергей Иванович
Томский государственный университет
пр. Ленина, 36
634050 Томск, Россия
Телефон: 383 2 42 03 86
E-mail: galanov@xf.tsu.tomsk.su

Галушин Сергей Анатольевич
Томский политехнический университет
ул. Железнодорожная, 28
634006 Томск, Россия
Телефон: 382 2 41 54 43
Факс: 382 2 41 52 35
E-mail: bird@tpu.ru

Гарифзянов Габдульбар Гарифзянович
ООО "Плазмохим"
ул. Н. Ершова, 29
420045 Казань, Татарстан, Россия
Телефон: 843 2 72 52 13
Факс: 843 2 72 52 13
E-mail: plazma@tnhi.bancorp.ru

Гарифзянова Гюзель Габдульбаровна
ООО "Плазмохим"
ул. Н. Ершова, 29
420045 Казань, Татарстан, Россия
Телефон: 843 2 72 52 13
Факс: 843 2 72 52 13
E-mail: plazma@tnhi.bancorp.ru

Гартман Владимир Леонидович
ОАО Новомосковский институт азотной
промышленности
ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск, Россия
Телефон: 087 625 1027
Факс: 087 623 4364
E-mail: vhart@yandex.ru

Голованов Антон Александрович
ОАО «ТатНИИНефтемаш»
ул. Н. Ершова, 61
420061 Казань, Татарстан, Россия
Телефон: 843 2 72 57 45
E-mail: berkut@bancorp.ru

Горохова Светлана Анатольевна
ООО "ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез"
ул. Промышленная, 84
614055 Пермь, Россия
Телефон: 342 2 20-23-19
Факс: 342 2 20-25-72
E-mail: sgorokhova@npz.perm.lukoil.com

Губайдуллин Ирек Марсович
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и
УНЦ РАН
пр. Октября, 141
450068 Уфа, Башкортостан, Россия
Телефон: 347 2 31 35 44
Факс: 347 2 31 27 50
E-mail: irekmars@mail.ru

Гузев Валентин Васильевич
ФГУП «НИИ Полимеров
им. академика В.А. Каргина»
606000 Дзержинск, Россия
Телефон: 831 3 25 25 25
Факс: 831 3 33 13 18
E-mail: niip@kis.ru

Даминов Рустем Рифович
Уфимский государственный нефтяной
технический университет,
Стерлитамакский филиал
пр. Октября, 2
453118 Стерлитамак,
Башкортостан, Россия
Телефон: 347 3 24 33 88
Факс: 347 3 24 24 08
E-mail: nshulaev@sfugntu.bashnet.ru

Датевич Леонид Борисович
Университет Байрота
ул. Университетская, 30
D-95447 Байрот, Германия
Телефон: +49 921 55 74 32
Факс: +49 921 55 74 35
E-mail: datsevich@uni-bayreuth.de

Джунусова Айкен Амангельдыевна
Омский государственный университет
пр. Мира, 55-А
644077 Омск, Россия
Телефон: 381 2 64 24 85
Факс: 381 2 64 24 10
E-mail: aikend@mail.ru

Добрынкин Николай Михайлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 44 91
Факс: 7 383 2 34 18 78
E-mail: dbn@catalysis.nsk.su

Доломатова Лидия Алексеевна
Уфимский государственный институт
сервиса
ул. Чернышевского, 145
450014 Уфа, Башкортостан, Россия
Телефон: 347 2 28 93 95
E-mail: dolomatov@ufacom.ru

Доронин Владимир Павлович
Омский филиал института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск, Россия
Телефон: 381 2 66 23 65
Факс: 381 2 64 61 56
E-mail: doronin@incat.okno.ru

Дроздов Владимир Анисимович
Омский филиал института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск, Россия
Телефон: 381 2 66 22 16
Факс: 381 2 64 61 56
E-mail: drozdov@incat.okno.ru

Дуплякин Валерий Кузьмич
Омский филиал Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск, Россия
Телефон: 383 2 66 33 32
Факс: 383 2 64 61 56
E-mail: dvk@incat.okno.ru

Дьяконов Сергей Германович
Казанский государственный
технологический университет
ул. К. Маркса, 68
420015 Казань, Татарстан, Россия
Телефон: 843 2 36 75 42
Факс: 843 2 36 75 42
E-mail: rector@cnit.ksu.ras.ru

Ендовин Юрий Петрович
ФГУП ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС
шоссе Энтузиастов, 38
111123 Москва, Россия
Телефон: 095 273 6386
Факс: 095 913 2538
E-mail: eos@eos.incotrade.ru

Ершов Олег Леонидович
ФГУП ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС
шоссе Энтузиастов, 38
111123 Москва, Россия
Телефон: 095 273 7255
Факс: 095 913 2538
E-mail: eos@eos.incotrade.ru

Ечевский Геннадий Викторович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 48 27
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: egv@catalysis.nsk.su

Жукова Ольга Петровна
Институт угля и углехимии СО РАН
ул. Рукавишникова, 21
650610 Кемерово, Россия
Телефон: 391 2 27 86 19
Факс: 7 384 2 21 18 38
E-mail: zhuk@rol.ru

Загоруйко Андрей Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 44 91
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: zagor@catalysis.nsk.su

Замулина Татьяна Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 12 97
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: zam@catalysis.nsk.su

Зиятдинов Набир Низамович
Казанский государственный
технологический университет
ул. К. Маркса, 68
420015 Казань, Татарстан, Россия
Телефон: 843 2 99 02 63
Факс: 843 2 99 00 63
E-mail: ziat@mi.ru

Золотарский Илья Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 44 91
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: zol@catalysis.nsk.su

Иванов Виктор Михайлович
ГНИПИ «Химтехнология»
ул. Вилесова, 1
Северодонецк, Украина
Телефон: 8 064 529 3408
E-mail: tanya@ixt.lg.ua

Иванчина Эмилия Дмитриевна
Томский политехнический университет
ул. Ленина, 30
634034 Томск, Россия
Телефон: 382 2 41 54 43
Факс: 382 2 41 52 35
E-mail: IED@ZMAIL.RU

Иконников Валерий Константинович
ФГУП Российский научный центр
"Прикладная химия"
пр. Добролюбова, 14
197198 Санкт-Петербург, Россия
Телефон: 812 2 38 93 45
Факс: 812 2 38 92 51
E-mail: ikon@smart.spb.ru

Исаева Галина Григорьевна
ОАО "Катализатор"
ул. Тихая, 1
630052 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 33 76 33
E-mail: kvarta2001@mail.ru

Исмагилов Зинфер Ришатович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 12 19
Факс: 383 2 39 73 52
E-mail: zri@catalysis.nsk.su

Касьянова Лилия Зайнулловна
ЗАО «КАУЧУК»
ул. Техническая, 14
453110 Стерлитамак,
Башкортостан, Россия
Телефон: 347 3 29 40 26
Факс: 347 3 24 24 08
E-mail: nshulaev@sfguntu.bashnet.ru

Кислица Ольга Витальевна
Тверской государственный технический
университет
наб. А. Никитина, 22
170026 Тверь, Россия
Телефон: 082 2 44 93 17
Факс: 082 2 44 93 17
E-mail: sulman@online.tver.ru

Кленов Олег Павлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 12 78
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: klen@catalysis.nsk.su

Климов Олег Владимирович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 48 27
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: Aksenov@catalysis.nsk.su

Козловский Иван Анатольевич
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Миусская пл., 9
125047 Москва, Россия
Телефон: 095 978 9554
Факс: 095 978 9554
E-mail: kra@muctr.edu.ru

Козловский Роман Анатольевич
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Миусская пл., 9
125047 Москва, Россия
Телефон: 095 978 9554
Факс: 095 978 9554
E-mail: kra@muctr.edu.ru

Комаров Виталий Федорович
ФНПЦ "Алтай"
ул. Социалистическая, 1
659322 Бийск, Россия
Телефон: 385 4 30 58 05
Факс: 385 4 31 13 09
E-mail: post@frpc.secna.ru

Комаров Станислав Михайлович
ОАО НИИ «Ярсинтез»
пр. Октября, 88
150040 Ярославль, Россия
Телефон: 085 2 27 56 44
E-mail: yarsintez@yarslavl.ru

Копьева Татьяна Ивановна
Казанский государственный
технологический университет
ул. К. Маркса, 68
420015 Казань, Татарстан, Россия
Телефон: 843 2 194 260

Котельников Георгий Романович
ОАО НИИ «Ярсинтез»
пр. Октября, 88
150040 Ярославль, Россия
Телефон: 085 2 27 56 77
Факс: 085 2 55 08 78
E-mail: yarsintez@yarslavl.ru

Кравцов Анатолий Васильевич
Томский политехнический университет
ул. Ленина, 30
634034 Томск, Россия
Телефон: 382 2 41 54 43
Факс: 382 2 41 52 35
E-mail: IED@ZMAIL.RU

Кравцов Андрей Владимирович
Институт угля и углехимии СО РАН
ул. Рукавишниковая, 21
650610 Кемерово, Россия
Телефон: 7 384 2 36 55 61
Факс: 7 384 2 21 18 38
E-mail: chem@kemnet.ru

Кручинин Владимир Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 26 70
Факс: 383 2 39 73 52
E-mail: kruch@catalysis.nsk.su

Кузьмин Алексей Евгеньевич
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
119991 Москва, Россия
Телефон: 095 955 4152
E-mail: kuzmin@ips.ac.ru

Кузьмин Андрей Олегович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 25 63
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: kuzmin@catalysis.nsk.su

Кузьмина Раиса Ивановна
Саратовский государственный
университет
ул. Астраханская, 83
410026 Саратов, Россия
Телефон: 845 2 52 50 07
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

Кустов Андрей Владимирович
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Миусская пл., 9
125047 Москва, Россия
Телефон: 095 978 9554
Факс: 095 978 9554
E-mail: Koustov@muctr.edu.ru

Кучин Игорь Владиславович
Институт угля и углехимии СО РАН
ул. Рукавишникова, 21
650610 Кемерово, Россия
Телефон: 7 384 2 36 55 61
Факс: 7 384 2 21 18 38
E-mail: chem@kemnet.ru

Ламберов Александр Адольфович
Казанский государственный университет
420097 Казань, Татарстан, Россия
Телефон: 843 2 72 03 24
Факс: 843 2 72 03 24
E-mail: lamberov@kstu.ru

Ласкин Борис Михайлович
ФГУП Российский научный центр
"Прикладная химия"
пр. Добролюбова, 14
197198 Санкт-Петербург, Россия
Телефон: 812 238 9945
Факс: 812 238 9505
E-mail: bmlaskin@mail.ru

Лиакумович Александр Григорьевич
Казанский государственный
технологический университет
ул. К. Маркса, 68
420015 Казань, Татарстан, Россия
Телефон: 843 2 36 73 52
Факс: 843 2 36 53 23
E-mail: nevedrova@mail.ru

Лысова Анна Александровна
Международный томографический
центр СО РАН
ул. Институтская, 3а
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 33 35 61
Факс: 383 2 33 13 99
E-mail: lysova@tomo.nsc.ru

Ляпина Нафиса Кабировна
Институт органической химии УНЦ РАН
пр. Октября, 71
450054 Уфа, Башкортостан, Россия
Телефон: 347 2 35 54 08
Факс: 347 2 35 60 66
E-mail: sulfur@anrb.ru

Ляшенко Александр Иванович
Институт органического катализа и
электрохимии имени Д.В. Сокольского
ул. Кунаева, 142
480100 Алматы, Казахстан
Телефон: 327 2 91 58 08
Факс: 327 2 91 57 22
E-mail: orgcat@nursat.kz

Маркелова Ирина Алексеевна
РХО им. Д.И. Менделеева
а/я 170
420029 Казань, Татарстан, Россия
Телефон: 843 2 73 26 61
Факс: 843 2 73 26 61
E-mail: tatchs@iopc.knc.ru

Матвеев Анатолий Владимирович
Международный томографический
центр СО РАН
ул. Институтская, 3а
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 33 35 61
Факс: 383 2 33 13 99
E-mail: matveev@tomo.nsc.ru

Матковский Петр Евгеньевич
Институт проблем химической физики РАН
Семёновский пр., 1
142432 Черноголовка, Россия
Телефон: 095 785 7048
Факс: 096 524 9676
E-mail: pem@icp.ac.ru

Михайленко Елена Леонидовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 37 67
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: milena@catalysis.nsk.su

Мухортов Дмитрий Анатольевич
ФГУП Российский научный центр
"Прикладная химия"
пр. Добролюбова, 14
197188 Санкт-Петербург, Россия
Телефон: 812 534 9286
Факс: 812 115 3061
E-mail: pauelo@mail.ru

Мушина Евгения Ароновна
Институт нефтехимического синтеза РАН
Ленинский пр., 29
119991 Москва, Россия
Телефон: 095 955 4176
Факс: 095 230 2224
E-mail: mushina@ips.ac.ru

Мысов Владислав Михайлович
Научно-инженерный центр "Цеосит" ОИК
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 39 62 51
Факс: 383 2 39 62 51
E-mail: mysov@batman.sm.nsc.ru

Новиков Александр Автономович
Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30
634034 Томск, Россия
Телефон: 382 2 41 54 43
Факс: 382 2 41 52 35
E-mail: tomskaleks@mail.ru

Носков Александр Степанович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 18 78
Факс: 383 2 34 18 78
E-mail: noskov@catalysis.nsk.su

Островский Виктор Ефимович
ГНЦ РФ "НИФХИ им. Л.Я. Карпова"
Воронцово Поле, 10
103064 Москва, Россия
Телефон: 095 932 4788
Факс: 095 975 2450
E-mail: vostrov@cc.nifhi.ac.ru

Павлова Светлана Николаевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 26 72
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: pavlova@catalysis.nsk.su

Павлова Татьяна Леонидовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 12 78
Факс: 383 2 34 12 78
E-mail: vernik@catalysis.nsk.su

Пармон Валентин Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 32 69
Факс: 383 2 34 32 69
E-mail: parmon@catalysis.nsk.su

Парфенова Людмила Вячеславовна
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и
УНЦ РАН
пр. Октября, 141
450075 Уфа, Башкортостан, Россия
Телефон: 347 2 31 35 27
Факс: 347 2 31 27 50
E-mail: irekmars@mail.ru

Патмар Эдисон Святославович
Чувашский государственный университет
им. И.Н. Ульянова
Московский пр., 15
429900 Цивильск, Россия
Телефон: 835 2 49 87 38
Факс: 835 2 42 80 90
E-mail: edi@chuvsu.ru

Пашкевич Дмитрий Станиславович
ФГУП Российский научный центр
"Прикладная химия"
пр. Добролюбова, 14
197188 Санкт-Петербург, Россия
Телефон: 812 238 9949
Факс: 812 238 9807
E-mail: pds@peterlink.ru

Печаткина Светлана Витальевна
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и
УНЦ РАН
пр. Октября, 141
450075 Уфа, Башкортостан, Россия
Телефон: 347 2 31 35 27
Факс: 347 2 31 27 50
E-mail: irekmars@mail.ru

Плехов Владимир Геннадьевич
ООО "ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез"
ул. Промышленная, 84
614055 Пермь, Россия
Телефон: 342 2 20 25 68
Факс: 342 2 20 22 88
E-mail: VPlekhov@npz.perm.lukoil.com

Подольский Юрий Яковлевич
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
119991 Москва, Россия
Телефон: 095 955 4381
Факс: 095 230 2224
E-mail: podolsky@ips.ac.ru

Реутова Ольга Антоновна
Омский государственный университет
просп. Мира, 55-а
644077 Омск, Россия
Телефон: 382 2 64 24 85
E-mail: reutova@univer.omsk.su

Романова Разия Гусмановна
Казанский государственный
технологический университет
ул. К. Маркса, 68
420015 Казань, Татарстан, Россия
Телефон: 843 2 19 42 66
Факс: 843 2 72 03 24
E-mail: rrg@kstu.ru

Романовская Элеонора Сергеевна
Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30
634041 Томск, Россия
Телефон: 8 382 2 41 06 08
Факс: 8 382 2 41 52 35
E-mail: rai72@mail.ru

Рыжкин Владимир Юрьевич
ФГУП Российский научный центр
"Прикладная химия"
пр. Добролюбова, 14
197198 Санкт-Петербург, Россия
Телефон: 812 238 9345
Факс: 812 238 9251
E-mail: ikon@smart.spb.ru

Савенков Анатолий Сергеевич
Харьковский государственный
политехнический университет
ул. Фрунзе, 21
310002 Харьков, Украина
Телефон: 057 2 40 03 85
E-mail: kobzev@kpi.kharkov.ua

Седов Владимир Михайлович
АООТ «ВНИИНефтехим»
Железнодорожный пр., 40
193148 Санкт-Петербург, Россия
Телефон: 812 568 1498
Факс: 812 560 6778
E-mail: VNHI@Newmail.ru

Сиднев Владимир Борисович
ОАО НИИ «Ярсинтез»
пр. Октября, 88
150040 Ярославль, Россия
Телефон: 085 2 27 56 77
Факс: 085 2 55 08 78
E-mail: yarsintez@yarooslavl.ru

Слинько Михаил Гаврилович
ГНЦ РФ "НИФХИ им. Л.Я. Карпова"
Воронцово Поле, 10
103064 Москва, Россия
Телефон: 095 917 7870
Факс: 095 975 2450
E-mail: kerner@cc.nifhi.ac.ru

Смирнов Юрий Юрьевич
ГУП Институт нефтехимпереработки АН РБ
ул. Инициативная, 12
450064 Уфа, Башкортостан, Россия
Телефон: 347 2 42 91 71
Факс: 347 2 42 91 71
E-mail: egast@portal.diaspro.com

Смыкалов Павел Юрьевич
ФГУП Российский научный центр
"Прикладная химия"
пр. Добролюбова, 14
197198 Санкт-Петербург, Россия
Телефон: 812 394 2512
Факс: 812 325 6617
E-mail: smykalov@cisp.spb.ru

Спиридонов Алексей Алексеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 39 73 09
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: pub@catalysis.nsk.su

Староверов Дмитрий Вячеславович
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Миусская пл., 9
125047 Москва, Россия
Телефон: 095 978 9554
Факс: 095 973 3136
E-mail: stardv@muctr.edu.ru

Стефогло Евгений Федорович
Институт угля и углехимии СО РАН
ул. Рукавишникова, 21
650099 Кемерово, Россия
Телефон: 384 2 36 55 61
Факс: 384 2 28 18 38
E-mail: Stefoglo@yandex.ru

Танашев Юрий Юрьевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 45 73
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: tanashev@catalysis.nsk.su

Тихонов Вячеслав Евгеньевич
ФГУП Российский научный центр
"Прикладная химия"
пр. Добролюбова, 14
197198 Санкт-Петербург, Россия
Телефон: 812 328 9539
Факс: 812 325 6617
E-mail: tihonov@cisp.spb.ru

Трубачев Олег Алексеевич
ЗАО "Фирма Риком СПб"
Пискаревский пр., 63, офис 308
195273 Санкт-Петербург, Россия
Телефон: 812 320 1626
Факс: 812 249 7833
E-mail: trubachev@ricomspb.ru

Урманцев Урал Рафаилович
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
ул. Космонавтов, 1
450062 Уфа, Башкортостан, Россия
E-mail: gama@ufa.ru

Хаджиев Саламбек Наирович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
117912 Москва, Россия
Телефон: 095 236 4129
Факс: 095 236 1262
E-mail: ecotek@dol.ru

Хайрулин Сергей Рифович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 26 70
Факс: 383 2 39 73 52
E-mail: sergk@catalysis.nsk.su

Ханаев Валерий Михайлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 39 72 87
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: khan@catalysis.nsk.su

Цыбенкова Светлана Батожаргаловна
Красноярский государственный
технический университет
ул. Киренского, 26
660074 Красноярск, Россия
Телефон: 391 2 49 76 38
E-mail: tsybenova@mail.ru

Чесноков Борис Борисович
ФГУП НИИ "СИНТЕЗ" СКБ
ул. Угрешская, 2
115088 Москва, Россия
Телефон: 095 279 8595
Факс: 095 930 3451
E-mail: olches@olches.ps.msu.su

Четверушкин Борис Николаевич
Институт математического
моделирования РАН
Миусская пл., 4, корп. А
125047 Москва, Россия
Телефон: 095 972 1159
Факс: 095 250 7986
E-mail: chetver@imamod.ru

Чуб Ольга Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск, Россия
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: sumenk@catalysis.nsk.su

Чумаченко Виктор Анатольевич
ОАО "Катализатор"
ул. Тихая, 1
630052 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 56 45
Факс: 383 2 33 22 52
E-mail: vic@katcom.ru

Шариков Юрий Васильевич
ФГУП «Российский научный центр
«Прикладная химия»
пр. Добролюбова, 14
197198 Санкт-Петербург, Россия
Телефон: 812 238 9245
Факс: 812 104 1164
E-mail: Ysharikov@cisp.spb.ru

Шарифуллин Андрей Виленович
Казанский государственный
технологический университет
ул. К. Маркса, 68
420015 Казань, Татарстан, Россия
Факс: 843 2 43 90 31
E-mail: vilen_3@front.ru

Шарифуллин Вилен Насибович
Казанский государственный
энергетический университет
ул. Красносельская, 51
420066 Казань, Россия
Телефон: 843 2 43 90 31
Факс: 843 2 43 90 31
E-mail: vilen_3@front.ru

Швец Валерий Федорович
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Миусская пл., 9
125047 Москва, Россия
Телефон: 095 978 9589
Факс: 095 973 3136
E-mail: shvets@muctr.edu.ru

Шулаев Николай Сергеевич
Уфимский государственный нефтяной
технический университет,
Стерлитамакский филиал
пр. Октября, 2
453118 Стерлитамак,
Башкортостан, Россия
Телефон: 347 3 24 24 78
Факс: 347 3 24 24 08
E-mail: nshulaev@sfugntu.bashnet.ru

Яворский Николай Иванович
 Институт теплофизики СО РАН
 пр. Акад. Лаврентьева, 1
 630090 Новосибирск, Россия
Телефон: 383 2 34 40 60
Факс: 383 2 34 34 80
E-mail: NICK@ITP.NSC.RU

Якушев Ильгизар Алялtdинович
 ОАО «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ»
 ул. Ершова, 29
 420045 Казань, Татарстан, Россия
Телефон: 843 2 76 43 04
Факс: 843 2 76 43 04
E-mail: jakushev@tnhi.bancorp.ru

Яруллин Мансур Рафинатович
 ОАО «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ»,
 ООО "Плазмохим"
 ул. Ершова, 29
 420045 Казань, Татарстан, Россия
Телефон: 843 2 72 52 13
Факс: 843 2 72 52 13
E-mail: plazma@tnhi.bancorp.ru

Яруллин Рафинат Саматович
 ОАО «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ»,
 ул. Ершова, 29
 420045 Казань, Татарстан, Россия
Телефон: 843 2 72 05 45
Факс: 843 2 72 41 74
E-mail: jarullin@tnhi.bancorp.ru

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ *

Агаронов Виктор Сергеевич	341	Дьяконов Сергей Германович	26
Акрамов Талгат А.	223	Ечевский Геннадий Викторович	29, 44, 299
Алексеева Ольга Константиновна	227	Жукова Ольга Петровна	279
Аншелес Валерий Рудольфович	324	Загоруйко Андрей Николаевич	173
Артамонов Евгений Владимирович	3	Зиятдинов Надир Низамович	283
Базанов Анатолий Григорьевич	22	Золотарский Илья Александрович	90, 177
Балаев Александр Всеволодович	230, 323	Иванов Виктор Михайлович	131
Барышева Лариса Васильевна	127, 133	Иванчина Эмилия Дмитриевна	78, 258
Бахонин Алексей Васильевич	262	Иконников Валерий Константинович	287
Бахонина Елена Игоревна	262	Исмагилов Зинфер Ришатович	147, 213, 217
Белов Геннадий Петрович	100	Касьянова Лилия Зайнулловна	230, 234
Беспалов Владимир Павлович	48	Кислица Ольга Витальевна	209
Быков Валерий Иванович	101, 242	Кленов Олег Павлович	137, 140, 291, 295
Величкина Людмила Михайловна	246	Климов Олег Владимирович	29, 44, 299
Вильданов Азат Фаридович	147	Козловский Иван Анатольевич	93
Ворожбян Михаил Иванович	250	Козловский Роман Анатольевич	93
Восмериков Александр Владимирович	246, 254	Комаров Виталий Федорович	213
Газизов Марат Хатимович	181	Комаров Станислав Михайлович	48
Газимзянов Наиль Равилевич	63	Котельников Георгий Романович	48
Галанов Сергей Иванович	66	Кравцов Анатолий Васильевич	74, 310, 315
Галушин Сергей Анатольевич	78, 258	Кравцов Андрей Владимирович	279, 306
Гарифзянов Габдульбар Гарифзянович	29, 44, 299	Кручинин Владимир Николаевич	217
Гарифзянова Гюзель Габдульбаровна	29, 44, 299, 345	Кузьмин Алексей Евгеньевич	33
Гартман Владимир Леонидович	155	Кузьмин Андрей Олегович	197
Голованов Антон Александрович	147	Кузьмина Раиса Ивановна	319
Губайдуллин Ирек Марсович	323	Кучин Игорь Владиславович	279, 306
Гузев Валентин Васильевич	13	Ламберов Александр Адольфович	70
Даминев Рустем Рифович	262, 266	Ласкин Борис Михайлович	22
Дацевич Леонид Борисович	169	Лысова Анна Александровна	123
Джунусова Айкен Амангельдыевна	270	Матвеев Анатолий Владимирович	127, 133, 140
Добрынкин Николай Михайлович	159	Матковский Петр Евгеньевич	188, 345
Доломатова Лидия Алексеевна	274	Мухортов Дмитрий Анатольевич	205
Доронин Владимир Павлович	7, 82, 86	Мушина Евгения Ароновна	52
Дроздов Владимир Анисимович	82, 86	Мысов Владислав Михайлович	36
Дуплякин Валерий Кузьмич	7		

Новиков Александр Автономович	74, 310, 315	Староверов Дмитрий Вячеславович	339
Носков Александр Степанович	17, 127, 137, 140	Стефогло Евгений Федорович	279, 306
Островский Виктор Ефимович	105	Танашев Юрий Юрьевич	193
Павлова Светлана Николаевна	177	Тихонов Вячеслав Евгеньевич	185
Павлова Татьяна Леонидовна	151	Трубачев Олег Алексеевич	287
Пармон Валентин Николаевич	123, 193, 197	Урманцев Урал Рафаилевич	56
Парфенова Людмила Вячеславовна	323	Хайрулин Сергей Рифович	147
Патмар Эдисон Святославович	327	Ханаев Валерий Михайлович	90, 127, 133, 137, 163, 238
Пашкевич Дмитрий Станиславович	201, 205	Цыбенова Светлана Батожаргаловна	113, 242
Печаткина Светлана	323	Чесноков Борис Борисович	97
Плехов Владимир Геннадьевич	303	Четверушкин Борис Николаевич	20
Подольский Юрий Яковлевич	52	Чуб Ольга Владимировна	140
Реутова Ольга Антоновна	117	Чумаченко Виктор Анатольевич	173
Романова Разия Гусмановна	70	Шариков Юрий Васильевич	60, 109
Романовская Элеонора Сергеевна	310	Шарифуллин Андрей Виленович	344
Рыжкин Владимир Юрьевич	287	Шарифуллин Вилен Насибович	283, 344
Савенков Анатолий Сергеевич	250	Швец Валерий Федорович	93
Седов Владимир Михайлович	60	Шулаев Николай Сергеевич	266
Сиднев Владимир Борисович	48	Яворский Николай Иванович	197
Слинько Михаил Гаврилович	97	Якушев Ильгизар Адялтдинович	2
Смирнов Юрий Юрьевич	331	Яруллин Мансур Рафинатович	29, 44, 299, 345
Смыкалов Павел Юрьевич	185	Яруллин Рафинат Саматович	188

*В авторский указатель включены только участники конференции – авторы докладов.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	5
ПЛ-1 Дуплякин В.К., Доронин В.П. ЭВОЛЮЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И РЕАКТОРОВ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ	7
ПЛ-2 Гузеев В.В., Шварёв Е.П., Ключин Е.С. РАЗВИТИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА	13
ПЛ-3 Носков А.С. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ	17
ПЛ-4 Четверушкин Б.Н. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ	20
ПЛ-5 Базанов А.Г., Ласкин Б.М. ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ МАЛОТОННАЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	22
ПЛ-6 Дьяконов С.Г. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КИНЕТИКА ПЕРЕНОСА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ЧАСТИЧНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ	26
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	27
СЕКЦИЯ I, IV	
● Физико-химические и математические основы процессов в химических реакторах в нефтепереработке, нефтехимии и полимеризации и синтезе каучуков.	
● Интенсификация и модернизация процессов нефтепереработки и нефтехимии на основе новых поколений катализаторов и каталитических процессов.	
ПД-I-IV (Пленарный секционный доклад) Ечевский Г.В., Климов О.В., Кихтянин О.В., Аксенов Д.Г., Коденев Е.Г., Яруллин М.Р., Гарифзянова Г.Г., Гарифзянов Г.Г. НОВАЯ ЭНЕРГО - И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ СРЕДНИХ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ – БИМТ	29

УД-I-IV-1

Кузьмин А.Е., Клигер Г.А., Вытнова Л.А., Куркин В.И., Боголепова Е.И., Сливинский Е.В.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА ИСКУССТВЕННЫХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ ПО ФИШЕРУ-ТРОПШУ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ МЕТАЛЛ-ЦЕОЛИТНОГО ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА..... 33

УД-I-IV-2

Мысов В.М., Ионе К.Г.

ПОЛУЧЕНИЕ СОРТНЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ОДНУ ТЕХНОЛОГИЧЕСКУЮ СТАДИЮ 36

УД-I-IV-3

Степанов В.Г., Снытникова Г.П., Ионе К.Г., Артамонов Е.В.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ОСВОЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА АВТОБЕНЗИНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОЦЕССА «ЦЕОФОРМИНГ»..... 40

УД-I-IV-4

Гарифзянов Г.Г., Гарифзянова Г.Г., Яруллин М.Р., Аксенов Д.Г., Кихтянин О.В., Климов О.В., Ечевский Г.В.

ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЙ ПРОЦЕССА БИМТ НА ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКЕ 44

УД-I-IV-5

Котельников Г.Р., Комаров С.М., Сиднев В.Б., Беспалов В.П., Марушак Г.М.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАКТОРНОЙ СИСТЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТИРОЛА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ЭТИЛБЕНЗОЛА 48

УД-I-IV-6

Мушина Е.А., Подольский Ю.Я., Фролов В.М., Антипов Е.М.

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ 52

УД-I-IV-7

Маракаев Т.Т., Урманцев У.Р., Самойлов Н.А., Хлесткин Р.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАСАДОЧНЫХ УСТРОЙСТВ 56

УД-I-IV-8

Шариков Ю.В., Седов В.М., Кабанов Б.С.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА В РЕАКТОРЕ С РАДИАЛЬНЫМ ВВОДОМ РЕАГЕНТОВ..... 60

УД-I-IV-9

Газимзянов Н.Р., Довганюк В.Ф., Елин О.Л., Прокопенко А.В.

ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ГО-15К В ПРОЦЕССЕ ТОНКОЙ ОЧИСТКИ БЕНЗОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НА ЗАВОДЕ «МОНОМЕР» ОАО «САЛАВАТНЕФТЕОРГСИНТЕЗ»..... 63

УД-I-IV-10

Галанов С.И., Сидорова О.И., Курина Л.Н., Головки А.К.
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЦЕТОНИТРИЛА..... 66

УД-I-IV-11

Ламберов А.А., Егорова С.Р., Фарахов М.И., Романова Р.Г., Ситникова Е.Ю.,
Зуев В.П., Васильев И.М., Гильманов Х.Х., Трифонов С.В.
ОБСЛУЖИВАНИЕ И МОДЕРНИЗАЦИЯ РЕАКТОРОВ КАК СОСТАВЛЯЮЩАЯ
ЧАСТЬ ВНЕДРЕНИЯ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ..... 70

УД-I-IV-12

Кравцов А.В., Новиков А.А.
АНАЛИЗ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА
АГРЕГАТА М-750 В ПЕРИОД ЕГО ДОГРУЗКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
НЕСТАЦИОНАРНОЙ МОДЕЛИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА..... 74

УД-I-IV-13

Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Костина Г.В., Галушин С.А.
ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ТЕСТИРОВАНИЕ Pt-
КАТАЛИЗАТОРОВ РЕФОРМИНГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСТАЦИОНАРНОЙ
МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ..... 78

УД-I-IV-14

Дроздов В.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И.
ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО
ГАЗОЙЛЯ И ИЗМЕНЕНИЕ ЕЕ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ..... 82

УД-I-IV-15

Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дроздов В.А., Гуляева Т.И., Шанько Л.А.
ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА ПРИ
ТЕРМОПАРОВЫХ ОБРАБОТКАХ..... 86

УД-I-IV-16

Шмелев А.С., Букреева И.В., Ханаев В.М., Золотарский И.А., Решетников С.И.
ИНФОРМАЦИОННО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА FLOCAS ДЛЯ РАСЧЕТА
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ..... 90

УД-I-IV-17

Козловский Р.А., Козловский И.А., Макаров М.Г., Сучков Ю.П., Зарипов Г.Г.,
Швец В.Ф.
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В
ПРОЦЕССЕ СЕЛЕКТИВНОЙ ГИДРАТАЦИИ ОКСИДА ЭТИЛЕНА..... 93

УД-I-IV-18

Чесноков Б.Б., Дерюгин А.В., Стуль Б.Я., Слинько М.Г.
ЭВОЛЮЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ОКСИ
ЭТИЛЕНА..... 97

УД-I-IV-19

Белов Г.П., Психа Б.Л.

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ЭТИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ
КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ 100**

УД-I-IV-20

Быков В.И., Цыбенова С.Б.

**ПРОГРАММНО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПАРАМЕТРИЧЕСКОГО
АНАЛИЗА БАЗОВЫХ МОДЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ 101**

УД-I-IV-21

Островский В.Е.

**МЕХАНИЗМ, КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ И ОПИСАНИЕ СТАЦИОНАРНЫХ
СКОРОСТЕЙ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА ИЗ ВОДОРОДА И ОКСИДОВ УГЛЕРОДА НА
Cu-Zn-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ В КОНТЕКСТЕ НЕКОТОРЫХ
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА 105**

УД-I-IV-22

Шариков Ю.В., Барабанов В.Г., Николаев А.А.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА СМЕСИ ХЛАДОНОВ
В ТРУБЧАТОМ ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ 109**

УД-I-IV-23

Цыбенова С.Б.

**ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВУМЕРНОЙ
МОДЕЛИ "РЕАКЦИЯ+ДИФфуЗИЯ" 113**

УД-I-IV-24

Реутова О.А., Шиховцова Е.А., Тимошкина И.В.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРИЧИН ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА АП-64
И R-56 УОР: ПОТЕРИ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА, ИЗМЕНЕНИЕ
ТЕКСТУРНЫХ СВОЙСТВ, КОКСООТЛОЖЕНИЕ 117**

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ 121

СЕКЦИЯ II

- **Применение аэро- и гидродинамики для повышения эффективности
химических и каталитических реакторов**

УД-II-1

Коптюг И.В., Лысова А.А., Куликов А.В., Кириллов В.А.,

Сагдеев Р.З., Пармон В.Н.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ТОМОГРАФИИ *IN SITU* ОСОБЕННОСТЕЙ
ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ГРАНУЛЫ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКТОРЕ С
ПРЯМОТОЧНЫМ ДВИЖЕНИЕМ ГАЗА И ЖИДКОСТИ 123**

УД-II-2

Матвеев А.В., Коптюг И.В., Ханаев В.М., Барышева Л.В., Носков А.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ В
РЕАКТОРЕ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ ГРАНУЛ Al_2O_3 И ИССЛЕДОВАНИЯ
ПОТОКОВ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ В КАТАЛИЗЕ МЕТОДОМ
ЯМР ТОМОГРАФИИ 127

УД-II-3

Иванов В.М., Владимиров В.В.
ЗАГРУЗКА КАТАЛИЗАТОРА В ТРУБЧАТУЮ ПЕЧЬ ВОДОРОДНОЙ
УСТАНОВКИ 131

УД-II-4

Барышева Л.В., Ханаев В.М., Матвеев А.В., Коптюг И.В., Сметанин Р.В.
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОТОКА ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ В НЕПОДВИЖНОМ
КАТАЛИТИЧЕСКОМ СЛОЕ 133

УД-II-5

Кузьмина Н.Г., Ханаев В.М., Кленов О.П., Носков А.С.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАГРУЗКИ КАТАЛИЗАТОРА В ХИМИЧЕСКОМ
РЕАКТОРЕ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕ 137

УД-II-6

Борисова Е.С., Чуб О.В., Матвеев А.В., Кленов О.П., Носков А.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ВОЛОКНИСТЫХ
СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛАХ 140

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ 144

СЕКЦИЯ III

- Химические реакторы для решения экологических и энергетических проблем, в т.ч. в нефтепереработке и нефтехимии

УД-III-1

Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р., Керженцев М.А., Голованов А.Н., Голованов А.А., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Тахаутдинов Ш.Ф., Закиев Ф.А.
РЕАКТОР С КИПЯЩИМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ПРЯМОГО
ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В ЭЛЕМЕНТАРНУЮ СЕРУ. ОПЫТ СОЗДАНИЯ
ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ НА БАВЛИНСКОЙ УСО
(РЕСПУБЛИКА ТАТАРСТАН) 147

УД-III-2

Павлова Т.Л., Верниковская Н.В., Чумакова Н.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
САЖЕВЫХ ФИЛЬТРОВ В РЕЖИМЕ ПРОГРАММИРУЕМОГО ПОДЪЕМА
ТЕМПЕРАТУРЫ 151

УД-III-3
Гартман В.Л.
ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ РАБОТЫ АППАРАТА ТОНКОЙ ОЧИСТКИ
ГАЗА ОТ H₂S 155

УД-III-4
Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Елин О.Л., Рахимов Х.Х.
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ЩЕЛОЧНЫХ СУЛЬФИДНЫХ СТОКОВ 159

УД-III-5
Борисова Е.С., Волкова М.В., Лобынцев Е.А., Полухина И.А., Славинская Е.М.,
Ханаев В.М.
ОПТИМИЗАЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ ПО ДЛИНЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
СЛОЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СО 163

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ 167

СЕКЦИЯ V

- **Новые типы химических и каталитических процессов (реакторов), в т.ч. при малых временах контакта и совмещении процессов превращения и разделения**

ПД-V (Пленарный секционный доклад)
Даневич Л.Б., Йесс А., Камбур М.П., Мухортов Д.А.
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ РЕАКТОРНЫЙ БЛОК КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ С УВЕЛИЧЕННОЙ СТЕПЕНЬЮ
БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССА 169

УД-V-1
Загоруйко А.Н., Глотов В.Д., Меняйлов Н.Н., Жуков Ю.Н., Янкилевич В.М.,
Бальжинимаев Б.С., Чумаченко В.А., Попова Т.А., Симонова Л.Г.
ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПЛАТИНОВОГО СТЕКЛОВОЛОКНИСТОГО
КАТАЛИЗАТОРА НА РЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ СЕРНОКИСЛОТНОГО
ПРОИЗВОДСТВА 173

УД-V-2
Павлова С.Н., Садыков В.А., Боброва И.И., Сапутина Н.Ф., Снегуренко О.И.,
Булнина Р.В., Саланов А.Н., Кузьмин В.А., Востриков З.Ю., Золотарский И.А.
СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ ПРИ МАЛЫХ
ВРЕМЕНАХ КОНТАКТА НА БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ 177

УД-V-3
Газизов М.Х., Галимов Ж.Ф., Газизов Х.В.
ТРАНС-РЕАКТОР ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ПРИ
СВЕРХКОРОТКОМ ВРЕМЕНИ РЕАКЦИИ 181

УД-V-4
Купцов А.Ю., Тихонов В.Е., Смыкалов П.Ю.
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА ДИФТОРМЕТАНА
В ПУЛЬС-РЕАКТОРЕ 185

УД-V-5

Матковский П.Е., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Папоян А.Т., Яруллин Р.С.
ТЕХНОЛОГИЯ СУШКИ, АКТИВАЦИИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ И КЛАССИФИКАЦИИ ПО РАЗМЕРУ ЧАСТИЦ
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ГАЗО-ПЛАМЕННЫМ
МЕТОДОМ В АЭРОФОНТАННОМ РЕЖИМЕ 188

УД-V-6

**Пинаков В.И., Стояновский О.И., Пикаревский А.А., Гринберг Б.Е., Дряб В.Н.,
Танашев Ю.Ю., Исупова Л.А., Иванова А.С., Кругляков В.Ю., Харина И.В.,
Марчук А.А., Мороз Э.М., Литвак Г.С., Пармон В.Н.**
ЦЕНТРОБЕЖНЫЙ ФЛАШ-РЕАКТОР (ЦЕФЛАР) ДЛЯ ТЕРМОУДАРНОЙ
ОБРАБОТКИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ 193

УД-V-7

Кузьмин А.О., Пармон В.Н., Правдина М.Х., Яворский А.И., Яворский Н.И.
ВИХРЕВОЙ ЦЕНТРОБЕЖНЫЙ БАРБОТАЖНЫЙ РЕАКТОР (ВЦБР) 197

УД-V-8

Алексеев Ю.И., Пашкевич Д.С.
СИНТЕЗ ТЕТРАФТОРИДА СЕРЫ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАКТОРЕ
С ПАДАЮЩИМ СЛОЕМ 201

УД-V-9

**Пашкевич Д.С., Алексеев Ю.И., Мухортов Д.А., Петров В.Б., Асович В.С.,
Барабанов В.Г.**
СИНТЕЗ ТЕТРАФТОРМЕТАНА ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАКТОРЕ СО
СТАЦИОНАРНЫМ СЛОЕМ ГРАФИТА 205

УД-V-10

Кислица О.В., Усанов А.Е., Сульман Э.М.
ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ВТОРИЧНЫХ
РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ
ГОРЮЧИХ ГАЗОВ 209

УД-V-11

**Комаров В.Ф., Шандаков В.А., Жарков А.С., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А.,
Малахов В.В., Neuwold A.C.**
РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ И РЕАКТОРОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ
УТИЛИЗАЦИИ ЗАРЯДОВ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ
НА ТВЕРДОМ ТОПЛИВЕ 213

УД-V-13

**Кручинин В.Н., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Коротких В.Н., Заборцев Г.М.,
Островский Ю.М., Veringa H.J.**
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА И ГАЗИФИКАЦИИ БИОМАССЫ В
РЕАКТОРАХ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ 217

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	221
СД-1 <u>Акрамов Т.А., Станек В., Ижичный В., Свобода П.</u> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ “OVERSHOOT” В ПРОТИВОТОЧНОЙ КОЛОННЕ	223
СД-2 <u>Алексеева О.К., Алексеев С.Ю., Шапир Б.Л., Амирханов Д.М.</u> ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В МЕМБРАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ	227
СД-3 <u>Балаев А.В., Касьянова Л.З., Баженов Ю.П., Хазипова А.Н.</u> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ α-ПИНЕНА В ЦИС-ПИНАН	230
СД-4 <u>Бокин А.И., Баженов Ю.П., Кутепов Б.И., Касьянова Л.З.</u> ДЕГИДРИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ (МЕТИЛБУТЕНОВ) ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ	234
СД-5 <u>Борисова Е.С., Ханаев В.М.</u> ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ ПО СЛОЮ КАТАЛИЗАТОРА НА УСТОЙЧИВОСТЬ РАБОТЫ РЕАКТОРА	238
СД-6 <u>Быков В.И., Цыбенкова С.Б.</u> НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ	242
СД-7 <u>Величкина Л.М., Восмерилов А.В., Ермаков А.Е., Соколов П.Н.</u> ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕМ ЦЕОЛИТЕ	246
СД-8 <u>Ворожбян М.И., Савенков А.С., Кобзев А.В., Багрова И.В.</u> АНАЛИЗ И ПРЕДПОСЫЛКИ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ NO КИСЛОРОДОМ	250
СД-9 <u>Восмерилов А.В., Восмерилова Л.Н., Коробицына Л.Л., Барбашин Я.Е.</u> АРОМАТИЗАЦИЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ НА ГАЛЛОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	254

СД-10

Галушин С.А., Иванчина Э.Д., Кудаков С.А., Бочина Л.И.
ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ
ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА МЕТОДОМ
МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ 258

СД-11

Даминов Р.Р., Бахонина Е.И., Бахонин А.В.
РЕАКТОР ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОД
ДЕЙСТВИЕМ СВЧ – ИЗЛУЧЕНИЯ 262

СД-12

Даминов Р.Р., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С.
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО
ИЗЛУЧЕНИЯ 266

СД-13

Джунусова А.А., Островский Н.М.
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА С ЦЕЛЬЮ
СОЗДАНИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО ПОМОЩНИКА ТЕХНОЛОГА 270

СД-14

Доломатова Л.А., Доломатов М.Ю.
КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ В СИСТЕМАХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ
РЕАКЦИЙ ПРИ УСЛОВИИ АВТОКАТАЛИЗА И КИНЕТИЧЕСКОГО
КОМПЕНСАЦИОННОГО ЭФФЕКТА 274

СД-15

Жукова О.П., Кравцов А.В., Кучин И.В., Стефогло Е.Ф.
ПРОМЫШЛЕННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ АНЕСТЕЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКИМ
ГИДРИРОВАНИЕМ В РЕАКТОРЕ С МЕШАЛКОЙ 279

СД-16

Зиятдинов Н.Н., Шарифуллин В.Н., Лаптева Т.В.
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ
ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД С УЧЕТОМ ФЛОКУЛ АКТИВНОГО ИЛА ... 283

СД-17

Иконников В.К., Берш А.В., Рыжкин В.Ю., Жуков Н.Н., Трубачев О.А.
ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ГИДРООКСИ АЛЮМИНИЯ И
ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ 287

СД-18

Кленов О.П.
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАРТИНЫ ТЕЧЕНИЯ В РЕАКТОРЕ
ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА АК72 291

СД-19

Кленов О.П., Сенцов И.Г., Постоев А.Г., Постольник А.А.
НОВЫЙ МЕТОД ЗАГРУЗКИ ТРУБЧАТЫХ РЕАКТОРОВ. ОПЫТ
ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ 295

СД-20

Климов О.В., Аксёнов Д.Г., Ечевский Г.В., Яруллин М.Р.,
Гарифзянова Г.Г., Гарифзянов Г.Г.
ТЕХНОЛОГИЯ БИМТ. ИЗМЕНЕНИЕ ВЫХОДОВ И СОСТАВА ТОПЛИВ,
ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНЫХ
ДИСТИЛЛЯТОВ 299

СД-21

Кондрашов С.Н., Плехов В.Г.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ РАСЧЕТА БЛОКА
РЕАКТОРОВ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВКАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
РИФОРМИНГА 303

СД-22

Кравцов А.В., Кучин И.В., Стефогло Е.Ф.
РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИТА НАТРИЯ И
НИТРОЗОДИФЕНИЛАМИНА В ГАЗОЖИДКОСТНЫХ РЕАКТОРАХ ДЛЯ
ПРОИЗВОДСТВА СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 306

СД-23

Кравцов А.В., Новиков А.А., Романовская Э.С.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВ С УЧЕТОМ
КОКСООБРАЗОВАНИЯ 310

СД-24

Кравцов А.В., Новиков А.А., Сайфулин А.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА МЕТАНОЛА
С УЧЕТОМ ДИНАМИКИ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ СО 315

СД-25

Ливенцев В.Т., Карякин В.А., Кузьмина Р.И., Сидоров Г.М.,
Марышев В.Б.
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВОГО КОМПОНЕНТА БЕНЗИНА
ФРАКЦИОНИРОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТА РИФОРМИНГА 319

СД-26

Парфенова Л.В., Губайдуллин И.М., Печаткина С.В., Балаев А.В.,
Халилов Л.М.
МЕХАНИЗМ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КАТАЛИЗАТОРА Sp_2ZrCl_2 323

СД-27

Патмар Э.С., Кольцов Н.И.
АЛГОРИТМ ИССЛЕДОВАНИЯ ЧИСЛА УСТОЙЧИВЫХ СТАЦИОНАРНЫХ
СОСТОЯНИЙ В КИНЕТИКЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ 327

СД-28	
Смирнов Ю.Ю.	
БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ ОЧИСТКИ	
СТОЧНЫХ ВОД И СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ	
ПРОМЫШЛЕННОСТИ	331
СД-29	
Соколов А.Ф., Аншелес В.Р.	
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА В СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА	
СИНТЕЗА МЕТАНОЛА В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ	334
СД-30	
Староверов Д.В., Варламова Е.В., Корнакова Н.А., Швец В.Ф.	
ЦИРКУЛЯЦИОННЫЙ РЕАКТОР ВОДНО-ЩЕЛОЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ	
СПИРТОВ	339
СД-31	
Туркова Т.В., Агаронов В.С., Довганюк В.Ф., Цветков В.В., Кузнецов Н.Н.,	
Ермизин К.В.	
СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО	
ГИДРИРОВАНИЯ АПКГС-10 В РЕАКТОРАХ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ И	
АДИАБАТИЧЕСКОЙ КОНСТРУКЦИИ	341
СД-32	
Шарифуллин В.Н., Шарифуллин А.В.	
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ CO₂ и H₂S	344
СД-33	
Яруллин М.Р., Гарифзянова Г.Г., Матковский П.Е.	
РАЗРАБОТКА ОСНОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА (ПА)	345
Список участников	348
Авторский указатель	358
Содержание	360

**XIV Бэрэвэлдээс хэрэгжүүлж
ХИМБЕКТОР-10**

Энэ үйлдлийг зохион байгуулсан А.С. Прохоров

Хийгээд А.С. Прохоров
Хийгээд А.С. Прохоров

Хийгээд А.С. Прохоров

Хийгээд А.С. Прохоров

Хийгээд А.С. Прохоров

Хийгээд А.С. Прохоров

Хийгээд А.С. Прохоров

Хийгээд А.С. Прохоров

Хийгээд А.С. Прохоров

Хийгээд А.С. Прохоров

Хийгээд А.С. Прохоров

**XIV Всероссийская конференция по
химическим реакторам
ХИМРЕАКТОР-16**

Под редакцией профессора А.С. Носкова

Составители: Т.В. Замулина
Е.Л. Михайленко

Компьютерная обработка: Н.А. Цыганкова

Дизайн обложки: Н.Ф. Потеряева

Подписано в печать 26.05.2003
Печ.л. 46,5

Заказ N 114

Формат 60x84/8
Тираж 250

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5